

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche: Sciences des Matériaux

Structure de Recherche: Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques

Discipline: Chimie

Spécialité: Physico-Chimie des Matériaux

Présentée et soutenue le : 22 / 05 / 2021 par :

Lahcen BOUDAD

**Élaboration, caractérisations physico-chimiques des pérovskites
simples mixtes et de nouvelles doubles pérovskites à base de terres
rares.**

JURY

Lahcen EL AMMARI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Président / Rapporteur
Hassan LASSRI	PES	Faculté des sciences Aïn Chock, Université Hassan II de Casablanca.	Rapporteur/Examineur
Mohamed SAADI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/Examineur
Azzam BELAYACHI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Examineur
Mohammed ABD-LEFDIL	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Examineur
Mohammed SAJIEDDINE	PES	École Nationale des Sciences Appliquées de Khouribga, Université Sultan Moulay Slimane de Béni Mellal	Examineur
M'hamed TAIBI	PES	École Normale Supérieure, Université Mohammed V de Rabat	Directeur de Thèse

Année Universitaire : 2020/2021

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche: Sciences des Matériaux

Structure de Recherche: Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques

Discipline: Chimie

Spécialité: Physico-Chimie des Matériaux

Présentée et soutenue le : 22 / 05 / 2021 par :

Lahcen BOUDAD

**Élaboration, caractérisations physico-chimiques des pérovskites
simples mixtes et de nouvelles doubles pérovskites à base de terres
rares.**

JURY

Lahcen EL AMMARI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Président / Rapporteur
Hassan LASSRI	PES	Faculté des Sciences Aïn Chock, Université Hassan II de Casablanca.	Rapporteur/Examineur
Mohamed SAADI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/Examineur
Azzam BELAYACHI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Examineur
Mohammed ABD-LEFDIL	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Examineur
Mohammed SAJIEDDINE	PES	École Nationale des Sciences Appliquées de Khouribga, Université Sultan Moulay Slimane de Béni Mellal	Examineur
M'hamed TAIBI	PES	École Normale Supérieure, Université Mohammed V de Rabat	Directeur de Thèse

Année Universitaire : 2020/2021

À ma mère

À mon père

En témoignage de ma profonde affection

À mes chers frères et sœurs

*Avec tout mon amour et mon profond
attachement*

À mes amis

À tous ceux qui me sont chers

En témoignage de ma profonde gratitude

À Monsieur le Professeur M'hamed TAIBI

*En témoignage de ma profonde et
respectueuse reconnaissance*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques (LPCMIO) de l'Ecole Normale Supérieure de Rabat, sous la direction de Monsieur le Professeur M'hamed TAIBI.

Si un travail de thèse traduit un effort personnel qui n'est certainement pas négligeable, il ne saurait être réalisé sans les nombreuses personnes qui contribuent, de près ou de loin, à son élaboration. Je tiens donc à exprimer mes remerciements à toutes les personnes autour desquelles j'ai gravité au cours de cette thèse.

Cette thèse ne serait pas l'ombre de ce qu'elle est sans la direction du Professeur M'hamed TAIBI. Il m'est difficile d'exprimer en peu de mots tout ce que je dois pour le grand intérêt qu'il a toujours porté à ce travail et pour la grande expérience dont il a su me faire bénéficier. Ses conseils et ses qualités humaines, qui me seront toujours une référence, ont été pour moi une aide précieuse tout au long de ce travail.

Je suis également très sensible à l'honneur que me fait Monsieur Lahcen EL AMMARI, Professeur à la faculté des Sciences de Rabat, en acceptant de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici également l'expression de mes sincères reconnaissances pour avoir consacré de son temps et de ses compétences, en tant que rapporteur, à juger ce travail.

J'adresse aussi ma reconnaissance à Monsieur Hassan LASSRI, Professeur de la Faculté des Sciences Ain Chock de Casablanca, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant la charge d'être rapporteur. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma très haute estime.

Que Monsieur le Professeur Mohamed SAADI, de la faculté des Sciences de Rabat, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir consacré de son temps et de ses compétences, en tant que rapporteur, à juger ce travail et participer au jury.

Je suis très heureux d'exprimer mes plus vifs et respectueuses remerciements à Monsieur Azzam BELAYACHI, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat. Ses qualités humaines, ses recommandations et ses critiques constructives m'ont été toujours d'une contribution indiscutable tout au long de mon parcours scientifique.

Je sais gré à Monsieur Mohammed ABD-LEFDIL, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'intérêt constant, ses conseils avisés, ses qualités humaines et sa disponibilité tout au long de ce travail. Je lui exprime ici toute ma gratitude.

Je prie le Professeur Mohammed SAJIEDDINE, Directeur de l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées de Khouribga, de bien vouloir accepter le témoignage de ma reconnaissance pour l'honneur de faire partie du jury de thèse, sans oublier l'accueil qu'il m'a réservé au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux à la Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal. Les publications que nous avons co-signées témoignent de notre fructueuse collaboration.

Je tiens également à remercier Monsieur El Kebir HLIL, du laboratoire de magnétisme et supraconductivité de l'institut Louis Néel de Grenoble pour les mesures magnétiques.

Je remercie également la direction de l'Ecole Normale Supérieure de Rabat pour son appui et son aide inconditionnels et constants.

C'est avec une très vive émotion, que j'adresse à tous les Professeurs du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques (LPCMIO) l'expression de mes plus sincères sentiments de gratitude. Il était primordial pour moi de me situer dans un environnement de travail optimal, non seulement de point de vue scientifique mais également relationnel. Je regrette de ne pas pouvoir les remercier tous individuellement.

Que tous ceux qui, de façon directe ou indirecte m'ont aidé à la réalisation de ce travail, ainsi que tous mes camarades du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques (LPCMIO), soient ici remerciés et trouvent mention de plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux.

Résumé

Les résultats présentés dans ce mémoire de thèse s'inscrivent dans le cadre d'un projet de recherche consacré à la synthèse et à la caractérisation de deux familles de matériaux à base de terres rares.

Ces travaux réalisés ont d'abord porté sur l'élaboration et l'étude des propriétés des pérovskites simples $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). En plus des caractérisations structurales, morphologiques, magnétiques et électriques, les premiers résultats d'une étude vibrationnelle, diélectrique, thermique et optique sont également exposés et discutés.

Ce travail de recherche a permis également de synthétiser de nouveaux composés ayant une structure pérovskite double RBaFeTiO_6 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$), ainsi que d'étudier l'effet de la terre rare et des conditions de synthèse sur leurs propriétés structurales, vibrationnelles et morphologiques.

Mots-clefs: *Pérovskites, Doubles pérovskites, Structure, Propriétés diélectriques, Propriétés magnétiques.*

Abstract

The results reported in this thesis are part of a research project devoted to the synthesis and characterization of two families of rare-earth-based materials.

We have first focused on the elaboration and study of simple perovskites $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). Besides the structural, morphological, magnetic and electrical characterizations, the vibrational, dielectric, thermal and optical studies are exposed and discussed for the first time.

Subsequently, this thesis research allowed us to synthesize novel compounds with a double perovskite structure, namely RBaFeTiO_6 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$), as well as to study the effect of rare earth and synthesis conditions on their structural, vibrational and morphological properties.

Keywords: *Perovskites, Double perovskites, Structure, Dielectric properties, Magnetic properties*

Table des matières

Dédicaces	i
Remerciements	iii
Résumé	v
Abstract	vi
Listes des figures	xiii
Liste des tableaux	xx
Introduction générale	1
Chapitre I. Généralités et notions préliminaires	5
I.1 Synthèse par voie solide	6
I.2 Synthèse par voie sol-gel	7
I.3 Structure pérovskite	8
I.3.1 Description de la structure pérovskite	8
I.3.2 Conditions de stabilité de la structure pérovskite	10
I.3.2.1 Ionicté des liaisons anions-cations	10
I.3.2.2 Facteur de tolérance (t)	10
I.3.2.3 Mécanismes de distorsion de la structure pérovskite	11
I.4 Doubles pérovskites	14
I.4.1 Définition	14
I.4.2 Ordre et désordre dans les structures doubles pérovskites	15
I.5 Matériaux diélectriques	17
I.5.1 Définition	17
I.5.2 Polarisation des matériaux diélectriques	17
I.5.3 Mécanismes de polarisation	17
I.6 Les états électriques	19
I.6.1 Paraélectricité	19
I.6.2 Ferroélectricité	20

I.6.2.1	Définition et caractéristiques	20
I.6.2.2	Conditions d'existence	22
I.6.2.2.1	Piézoélectricité	23
I.6.2.2.2	Pyroélectricité	24
I.6.2.2.3	Ferroélectriques relaxeurs	24
I.6.3	Antiferroélectricité	25
I.7	Les états magnétiques	26
I.7.1	Généralités et aperçu historique	26
I.7.2	États magnétiques désordonnés	28
I.7.2.1	Diamagnétisme	28
I.7.2.2	Paramagnétisme	29
I.7.3	États magnétiques ordonnés	30
I.7.3.1	Ferromagnétisme	30
I.7.3.2	Antiferromagnétisme	33
I.7.3.3	Ferrimagnétisme	35
I.7.3.4	Ferromagnétisme faible ou antiferromagnétisme non compensé	36
I.7.4	Frustration magnétique	37
I.8	Multiferroïsme et effet magnétoélectrique	38
I.8.1	Ordres ferroïques	38
I.8.1.1	Ferroélasticité	39
I.8.1.2	Ferrotoroïdité	40
I.8.2	Multiferroïsme	41
I.8.2.1	Définition	41
I.8.2.2	Conditions d'existence	42
I.8.3	Effet magnétoélectrique	43
I.8.3.1	Définition et aperçu historique	43
I.8.3.2	Couplage magnétoélectrique et contrôle mutuel	44
I.8.3.3	Conditions d'existence	45

I.8.4	Multiferroïsme et effet magnétoélectrique dans les systèmes RFeO_3 et RCrO_3	46
I.8.4.1	Cas des systèmes orthoferrites	46
I.8.4.2	Cas des systèmes orthochromites	51
I.8.5	Applications des matériaux multiferroïques	52
	Références	54
Chapitre II. Matériel et techniques d'analyse		63
II.1	Analyse par diffraction des Rayons X sur poudre (DRX)	64
II.2	Affinement par la méthode Rietveld	65
II.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	67
II.4	Microscopie électronique à balayage (MEB)	68
II.5	Analyse dispersive en énergie (EDX)	69
II.6	Spectroscopie UV-visible	69
II.7	Calorimétrie différentielle à balayage	70
II.8	Mesures magnétiques	71
II.8.1	Spectroscopie Mössbauer	71
II.8.1.1	Déplacement isomérique	72
II.8.1.2	Séparation quadripolaire	73
II.8.1.3	Champ hyperfin	74
II.8.2	Mesures magnétiques par magnétomètre BS2	74
II.9	Mesures diélectriques et spectroscopie d'impédance	75
II.9.1	Préparation des échantillons	75
II.9.2	Mesures diélectriques	76
II.9.3	Spectroscopie d'impédance	77
	Références	78
Chapitre III. Élaboration et étude des propriétés structurales, vibrationnelles et morphologiques des pérovskites $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = terre rare)		81
III.1	Synthèse des matériaux pérovskites $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb) ...	82

III.1.1	Produits de départ	82
III.1.2	Conditions de synthèse	82
III.2	Analyse structurale et vibrationnelle des composés $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	83
III.2.1	Étude par diffraction des rayons X (DRX) des composés $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb)	83
III.2.2	Analyse par spectroscopie infrarouge (FT-IR) des pérovskites $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb)	92
III.3	Analyse morphologique et de composition	95
III.3.1	Caractérisation par MEB des composés $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)	95
III.3.2	Analyse élémentaire par EDX des échantillons $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)	97
III.4	Conclusion du chapitre	99
	Références	100
Chapitre IV.	Caractérisation magnétique et optique des composés $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	102
IV.1	Étude magnétique des systèmes $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	103
IV.1.1	Évolution thermique de l'aimantation des systèmes $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = Nd, Eu, Gd)	103
IV.1.2	Évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour les systèmes $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = Nd, Eu, Gd)	105
IV.1.3	Étude par spectroscopie Mössbauer des composés $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = Pr, Nd, Eu, Gd)	107
IV.1.4	Mesures des cycles d'hystérésis	110
IV.2	Caractérisation optique des pérovskites $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = Pr, Nd, Eu, Gd)	111
IV.3	Conclusion du chapitre	113
	Références	114
Chapitre V.	Étude diélectrique et thermique des pérovskites $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	117
V.1	Étude diélectrique des systèmes $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)	118

V.1.1	Étude de la constante diélectrique et du facteur de dissipation en fonction de la fréquence	118
V.1.2	Évolution thermique de la constante diélectrique et du facteur de dissipation.....	123
V.1.3	Étude de la conductivité électrique	131
V.1.4	Analyse par spectroscopie d'impédance	134
V.2	Analyse thermique des échantillons $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)	143
V.3	Conclusion du chapitre	145
	Références	147
 Chapitre VI. Synthèse et étude structurale, vibrationnelle et morphologique des nouvelles doubles pérovskites RBaFeTiO_6 (R = terre rare)		
		150
VI.1	Synthèse des doubles pérovskites RBaFeTiO_6 (R = La, Pr, Nd, Eu)	151
VI.1.1	Synthèse des phases RBaFeTiO_6 (R = La, Eu) par voie solide	151
VI.1.1.1	Produits de départ	151
VI.1.1.2	Conditions de synthèse	151
VI.1.2	Synthèse des phases RBaFeTiO_6 (R = Pr, Nd) par la méthode sol-gel	153
VI.1.2.1	Produits de départ	153
VI.1.2.2	Conditions de synthèse	153
VI.2	Étude structurale des phases RBaFeTiO_6	155
VI.2.1	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	155
VI.2.2	Étude vibrationnelle	159
VI.3	Étude morphologique et analyse compositionnelle des systèmes RBaFeTiO_6	162
VI.3.1	Étude morphologique	162
VI.3.2	Analyse compositionnelle	163
VI.4	Conclusion du chapitre	165
	Références	166
Conclusions générales et perspectives		168
Références générales		172
Liste des publications scientifiques et communications		193

Liste des figures

Figure I.1 : Schématisation des différentes étapes du procédé sol-gel [1]	8
Figure I.2 : Représentation des arrangements atomiques à l'intérieur de la maille pérovskite [4]	9
Figure I.3 : Schéma des compositions étudiées	10
Figure I.4 : Représentation des A) Octaèdres non inclinés, B) Octaèdres inclinés en phase suivant [001] ; C) Octaèdres inclinés en antiphase suivant [001] [12]	12
Figure I.5 : Diagramme représentant les différentes rotations possibles proposées par Howard et Stokes. Les lignes en pointillés indiquent les transitions de groupe à sous-groupe de 1 ^{er} ordre [13].....	13
Figure I.6 : Déplacement des cations B suivants: a) un axe d'ordre 2, b) d'ordre 4, c) d'ordre 3 [14]	13
Figure I.7 : a) niveaux énergétiques des atomes isolés, b) déplacement des niveaux énergétiques dû au potentiel électrostatique, c) Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet du champ cristallin octaédrique, d-e) effet Jahn-Teller au sein d'un édifice octaédrique [15]	14
Figure I.8 : Modes d'arrangement cationiques dans les structures doubles pérovskites. a, b et c (d, e, f) représentent les arrangements en couches, en mode NaCl et en colonnes des cations A et A' (B et B') [16]	15
Figure I.9 : Mécanisme de polarisation électronique [22]	18
Figure I.10 : Mécanisme de polarisation ionique [22]	18
Figure I.11 : Mécanisme de polarisation dipolaire [22]	19
Figure I.12 : Mécanisme de polarisation interfaciale [22]	19
Figure I.13 : Schématisation du mécanisme de polarisation des matériaux paraélectriques et la variation de leur polarisation en fonction du champ électrique	20
Figure I.14 : Cycle d'hystérésis ($\vec{P} - \vec{E}$) ferroélectrique [25]	21

Figure I.15 : Variation thermique de la polarisation spontanée, la constante diélectrique (ϵ') et de son inverse ($1/\epsilon'$) pour les matériaux ferroélectriques	22
Figure I.16 : Classes cristallines et propriétés électriques	23
Figure I.17 : Effet piézoélectrique (a) direct et (b) inverse	23
Figure I.18 : Effet pyroélectrique: (a) mesure de la polarisation spontanée à température constante et (b) mesure de la polarisation lors d'une augmentation de température [30] ...	24
Figure I.19 : Comparaison entre les ferroélectriques classiques et ceux relaxeurs [31] ...	25
Figure I.20 : Cycle d'hystérésis ($\vec{P} - \vec{E}$) antiferroélectrique	26
Figure I.21 : Représentation d'un atom avec les orbites électroniques	27
Figure I.22 : Effet du champ magnétique extérieur sur les matériaux diamagnétiques	28
Figure I.23 : (a) Variation de l'aimantation des matériaux diamagnétiques en fonction du champ externe. (b) variation thermique de la susceptibilité diamagnétique	29
Figure I.24 : Illustration de l'effet du champ magnétique extérieur sur les matériaux paramagnétiques	29
Figure I.25 : (a) Variation de l'aimantation des matériaux paramagnétiques en fonction du champ externe. (b) variation thermique de la susceptibilité paramagnétique ($T' > T$) ..	30
Figure. I.26 : (a) Organisation des domaines magnétiques pour les matériaux ferromagnétiques et (b) arrangement des domaines de Weiss en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué (H)	31
Figure. I.27 : Schématisation du cycle d'hystérésis caractéristique des matériaux ferromagnétiques [46]	32
Figure I.28 : Cycles d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques (a) durs et (b) doux...	32
Figure I.29 : Évolution thermique de l'aimantation et de la susceptibilité magnétique des matériaux ferromagnétiques	33
Figure I.30 : Schémas représentatifs de l'arrangement des moments magnétiques dans les systèmes antiferromagnétiques [49]	34

Figure I.31 : Évolution de la susceptibilité magnétique (χ) et de son inverse ($1/\chi$) en fonction de la température pour les matériaux antiferromagnétiques [51]	35
Figure I.32 : Évolution de l'aimantation, la susceptibilité magnétique (χ) et son inverse ($1/\chi$) en fonction de la température pour les matériaux ferrimagnétiques	35
Figure I.33 : Représentation de la légère inclinaison des moments magnétiques dans un domaine antiferromagnétique	36
Figure I.34 : (a) Plaquette carrée frustrée (b), réseaux damier et (c) modèle J_1 – J_2 sur réseau carré [58]	37
Figure I.35 : Exemples de réseaux avec une frustration géométrique. (a) plaquettes triangulaire représentant le concept de la frustration géométrique, Les traits en pointillés représentent les interactions non satisfaites. (b) réseau de kagome [61], (c) réseau de pyrochlore [62] et (d) réseau triangulaire [63]	38
Figure I.36 : Cycle d'hystérésis ferroélastique (déformation-contrainte) [67]	39
Figure I.37 : (a) Moment toroïdal (T) généré par un courant électrique qui s'enroule autour d'un solénoïde ayant la forme d'un tore. (b) exemple de vortex gauchers et droitiers produisant un moment toroïdal respectivement hors et dans le plan. (c) illustration d'une structure en domaines ferrotoroïdiques. (d) effet magnétoélectrique dans les matériaux ferrotoroïdaux	40
Figure I.38 : Comportement d'inversion temporelle et spatiale des différents ordres ferroïques primaires [69]	41
Figure I.39 : Couplage des trois ordres ferroïques primaires [72]	42
Figure I.40 : Couplage entre les degrés de liberté magnétiques et électriques et relation entre les multiferroïques et les magnétoélectriques [89]	45
Figure I.41 : Schématisation de la configuration de spins des matériaux RFeO_3 (et RCrO_3)	47
Figure I.42 : Configurations de spin des ions Fe et Gd en absence (a) et sous l'effet d'un champ magnétique variable (b-d) (Les cercles en pointillés rouges correspondent au déplacement des ions Gd le long de l'axe c par rapport à leur position initiale) [98]	49

Figure II.1 : Schéma représentant la géométrie de l'analyse par DRX en mode Bragg-Brentano (θ - 2θ) [1].....	65
Figure II.2 : Principaux modes de vibrations des liaisons [5]	67
Figure II.3 : Schéma explicatif du microscope électronique à balayage [6]	68
Figure II.4 : Schématisation du dispositif des mesures DSC [11]	71
Figure II.5 : Schématisation du spectromètre Mössbauer [15]	72
Figure II.6 : Exemple de spectres Mössbauer représentant le déplacement isomérique (δ) (pour Fe^{3+}), ainsi que les plages des valeurs de δ pour les différents états d'oxydation du fer [18,19]	73
Figure II.7 : Séparation quadripolaire d'un spectre Mössbauer	73
Figure II.8 : Séparation hyperfine des niveaux énergétiques de ^{57}Fe (pour les ions Fe^{3+}) et spectre Mössbauer correspondant [18,19]	74
Figure II.9 : Schéma du magnétomètre à extraction BS2 [20]	75
Figure II.10 : Schématisation du montage de la cellule de mesure	76
Figure II.11 : Tracé possible de la réponse d'impédance	77
Figure III.1 : Organigramme de synthèse des composés $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	82
Figure III.2 : Spectres de diffraction des rayons X des systèmes $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$)	83
Figure III.3 : Variation des paramètres de maille (a , b , c et V) et du facteur de tolérance des systèmes $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ en fonction du rayon ionique des terres rares	85
Figure III.4 : Affinement Rietveld du profil de diffraction des rayons X de la phase $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et positions de Wyckoff correspondantes ;.....	87
Figure III.5 : Structure et distorsions octaédriques de la pérovskite simple $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ visualisées à l'aide du logiciel VESTA [11]	88
Figure III.6 : Spectres de diffraction des rayons X à hautes températures des phases $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$)	90

Figure III.7 : Évolution des paramètres de maille pour les systèmes $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = Pr, Nd, Eu) en fonction de la température	91
Figure. III.8 : Spectres infrarouges des systèmes $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	93
Figure III.9 : Micrographies MEB en surface des échantillons $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	96
Figure III.10 : Spectres EDX des phases pérovskites $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	98
Figure IV.1 : Variation thermique de l'aimantation des pérovskites $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = Nd, Eu, Gd)	104
Figure IV.2 : Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique ($1/\chi$) en fonction de la température.....	106
Figure IV.3 : Spectres Mössbauer à température ambiante des composés $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R=Pr, Nd, Eu, Gd)	108
Figure IV.4 : Schéma illustrant l'alignement antiparallèle des moments magnétiques des ions Fe^{3+} avec différents angles de canting (θ)	109
Figure IV.5 : Cycles d'hystérésis corrigés des composés $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{SmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Les cycles bruts sont représentés en insert	111
Figure IV.6 : Courbes de Tauc représentant l'évolution de $(F(R)h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) pour les différents systèmes $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	112
Figure V.1 : Dépendance en fréquence de (a) la constante diélectrique et (b) du facteur des pertes pour les pérovskites $\text{PrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Les tracés d'Arrhenius de la fréquence de relaxation sont représentés en insert	121
Figure V.2 : Dépendance en fréquence de (a) la constante diélectrique et (b) du facteur des pertes pour les pérovskites $\text{SmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{EuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Les tracés d'Arrhenius de la fréquence de relaxation sont représentés en insert	122
Figure V.3 : Dépendance en fréquence de (a) la constante diélectrique et (b) du facteur des pertes pour la pérovskite $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Les tracés d'Arrhenius de la fréquence de relaxation sont représentés en insert	123

Figure V.4 : Variation thermique de (a) la constante diélectrique et (b) du facteur des pertes pour le composé $\text{PrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	125
Figure V.5 : Variation thermique de (a) la constante diélectrique et (b) du facteur des pertes pour les composés $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{SmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	126
Figure V.6 : Variation thermique de (a) la constante diélectrique et (b) du facteur des pertes pour les composés $\text{EuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	127
Figure V.7 : Variation de la température T_{CE} en fonction des rayons des terres rares (en coordinence 8) pour les différentes fréquences de mesures	129
Figure V.8 : Représentation de la structure cristalline des composés $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Les flèches indiquent le déplacement présumé des cations	130
Figure V.9 : Dépendance en fréquence angulaire de la conductivité (σ) des pérovskites $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes températures.....	132
Figure V.10 : Tracé complexe d'impédance (Z'' vs. Z') pour la phase $\text{PrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes températures	135
Figure V.11 : Tracé complexe d'impédance (Z'' vs. Z') pour le composé $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes températures	136
Figure V.12 : Tracé complexe d'impédance (Z'' vs. Z') pour le composé $\text{SmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes températures	136
Figure V.13 : Tracé complexe d'impédance (Z'' vs. Z') pour le composé $\text{EuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes températures	137
Figure V.14 : Tracé complexe d'impédance (Z'' vs. Z') pour le composé $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes températures	138
Figure V.15 : Schéma du circuit équivalent utilisé pour l'ajustement des données d'impédance	139
Figure V.16 : Variation en fonction de la fréquence de (a) la partie réelle (Z') et (b) imaginaire (Z'') de l'impédance des systèmes $\text{PrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes températures.....	142

Figure V.17 : Variation en fonction de la fréquence de (a) la partie réelle (Z') et (b) imaginaire (Z'') de l'impédance des systèmes $\text{SmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{EuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes températures.....	142
Figure V.18 : Variation en fonction de la fréquence de (a) la partie réelle (Z') et (b) imaginaire (Z'') de l'impédance des systèmes $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes températures.....	143
Figure V.19 : Thermogrammes DSC des phases $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ obtenus par DSC.....	144
Figure VI.1 : Organigramme de synthèse de la phase LaBaFeTiO_6	152
Figure VI.2 : Organigramme de synthèse du composé EuBaFeTiO_6	152
Figure VI.3 : Schématisation du protocole de synthèse des doubles pérovskites NdBaFeTiO_6	154
Figure VI.4 : Schématisation du protocole de synthèse de la double pérovskite PrBaFeTiO_6	154
Figure VI.5 : Profil de diffraction des rayons X sur poudre et affinement Rietveld des échantillons RBaFeTiO_6 (R=La, Pr, Nd et Eu)	156
Figure VI.6 : Représentation de la structure cristallographique des systèmes RBaFeTiO_6	158
Figure VI.7 : Spectres infrarouges des systèmes RBaFeTiO_6	160
Figure VI.8 : Microphotographie par MEB des systèmes RBaFeTiO_6	163
Figure VI.9 : Cartographies et compositions élémentaires correspondantes des doubles pérovskites RBaFeTiO_6	164

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Evolution des distorsions structurales en fonction de la valeur du facteur de Goldschmidt (t) [11]	11
Tableau I.2 : Exemples de couplages ferroïques	43
Tableau I.3 : Conditions de coexistence des ordres électriques et magnétiques dans les matériaux multiferroïques	44
Tableau III.1 : Paramètres cristallins des composés $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$	87
Tableau III.2 : Tailles moyennes estimées des cristallites pour les échantillons $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb$) synthétisés	92
Tableau III.3 : Attribution des bandes d'absorption infrarouges des composés $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$	94
Tableau III.4 : Tailles moyennes des grains des échantillons $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$	95
Tableau III.5 : Composition élémentaire des échantillons $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ estimée par l'EDX	97
Tableau IV.1 : Paramètres hyperfins à température ambiante	110
Tableau V.1. Données correspondant à l'interpolation linéaire des températures de Néel $T_N(x)$ de la solution solide $RCr_{1-x}Fe_xO_3$	124
Tableau V.2 : Variation des exposants S_1 et S_2 en fonction de la température	134
Tableau V.3 : Paramètres d'impédance obtenus par l'ajustement des mesures expérimentales d'impédance à différentes températures.....	140
Tableau VI.1 : Résultats de l'affinement Rietveld des données de diffraction par rayons X des composés $RBaFeTiO_6$	158
Tableau VI.2 : Fréquences infrarouges caractéristiques des doubles pérovskites $RBaFeTiO_6$. Les modes de vibration affirmés expérimentalement sont désignés par des Δ	162

Introduction générale

Les matériaux pérovskites, de structure générale ABO_3 , figurent parmi les familles des matériaux les plus étudiées en physico-chimie de l'état solide [1]. En effet, les pérovskites présentent une variété de propriétés physico-chimiques fondamentalement attrayantes. Elles sont susceptibles de manifester des structures électroniques allant de l'isolant au métallique ou même au semi-métallique [2,3], des ordres magnétiques variant de l'antiferromagnétisme au ferri- et ferromagnétisme [4] et même des frustrations magnétiques sans ordre apparent à long terme [5,6]. Ces matériaux peuvent également présenter d'autres caractères intéressants tels que la supraconductivité [7], la ferroélectricité [8], la magnétorésistance colossale [9] etc. De plus, les pérovskites peuvent réunir plusieurs de ces propriétés, permettant ainsi de nouvelles propriétés combinées, telles que la magnétoélectricité [10], la multiferroïcité [11], l'effet magnétocalorique [12] etc. Par conséquent, les matériaux pérovskites présentent également un grand intérêt technologique, avec une large gamme d'applications envisageables telles que les dispositifs électroniques et les capteurs [1], le stockage de données et de mémoire non volatile [13], les piles à combustible [14], les cellules photovoltaïques [15], la photocatalyse [16], pour n'en citer que quelques-uns.

Cette diversité de propriétés attrayantes découle en grande partie de l'exceptionnelle flexibilité caractérisant la structure pérovskite [17]. En plus de la flexibilité compositionnelle qui leur permet d'accueillir presque tous les éléments du tableau périodique, les structures pérovskites sont dotées d'une flexibilité structurale importante. En effet, dans ces structures, les octaèdres BO_6 sont susceptibles de s'étendre, se contracter ou s'incliner afin de compenser les rapports de taille ionique non idéaux. Cependant et dans le cas d'instabilités électroniques, ces octaèdres ont tendance à se déformer et les cations peuvent se déplacer par rapport à leur position idéale (centre des octaèdres). De surcroît, les matériaux pérovskites offrent également la possibilité d'effectuer des substitutions partielles sur le site A et/ou B à des degrés divers, permettant d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques [18,19].

Toutefois, durant les dernières années, un intérêt particulier a été porté aux matériaux pérovskites semi-substitués sur le site A et/ou B. De telles substitutions ont donné naissance, dans le cas de cations suffisamment différents en taille et/ou en charge, à une autre famille de matériaux appelée doubles pérovskites, de formules générales $A_2BB'O_6$,

$AA'B_2O_6$ ou $AA'BB'O_6$. Ces matériaux et grâce à leur diversité de modes d'arrangement cationique [20], représentent une complexité et une flexibilité plus importante par rapport aux pérovskites simples. À titre d'exemple, la coexistence de deux cations différents sur le site B permet une variété de combinaisons, allant des métaux de transition (3d, 4d ou 5d) aux éléments du groupe principal, en passant par les lanthanides et les actinides et avec différents états d'oxydation. Étant donné que les cations du site B régissent généralement les propriétés les plus intéressantes des pérovskites, telles que la conductivité électrique et l'ordre magnétique, cette diversité en termes de combinaisons d'éléments et d'arrangement cationiques ouvre la possibilité de développer un large éventail de nouveaux matériaux à propriétés et applications prometteuses.

Le présent travail s'articule autour de deux parties principales, à savoir une première partie consacrée à l'étude des pérovskites simples à base des terres rares et à cation B mixte $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb$), suivie d'une deuxième partie portant sur la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle famille de doubles pérovskites de formule chimique $RBaFeTiO_6$ ($R = La, Pr, Nd, Eu$).

Ce mémoire comporte six chapitres. Le premier chapitre est un aperçu général sur les différentes notions nécessaires à la compréhension et l'interprétation des résultats obtenus. Le second chapitre concerne la présentation des différentes techniques expérimentales utilisées. Il expose les différents dispositifs et techniques de caractérisation mis en œuvre au cours de ce travail. Le chapitre III porte sur la synthèse et l'étude des propriétés structurales, vibrationnelles et morphologiques des pérovskites $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$. Les propriétés magnétiques et optiques sont présentées au Chapitre IV. Le chapitre V est consacré à l'étude du caractère diélectrique et thermique de ces pérovskites simples.

Par ailleurs, le dernier chapitre rapporte l'étude des nouvelles doubles pérovskites $RBaFeTiO_6$ ($R = La, Pr, Nd, Eu$). Dans ce chapitre nous présentons les protocoles de synthèse utilisés pour l'élaboration de ces composés, ainsi que les résultats de l'étude de leurs propriétés structurales, vibrationnelles et morphologiques.

Finalement, une conclusion générale synthétisera l'essentiel des résultats issus des travaux présentés dans ce mémoire et établira les principales perspectives qui en émergent.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [1] A. S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, “The perovskite structure — a review of its role in ceramic science and technology”, *Materials research innovations*, 4(1) (2000) 3-26.
- [2] L. M. Rodriguez-Martinez, J. P. Attfield, “Cation disorder and the metal-insulator transition temperature in manganese oxide perovskites”, *Physical Review B*, 58(5) (1998) 2426.
- [3] K. W. Lee, W. E. Pickett, “Compensated half-metallicity in the trigonally distorted perovskite NiCrO_3 ”, *Physical Review B*, 83(18) (2011) 180406.
- [4] R. J. Tilley, “Perovskites: structure-property relationships”, John Wiley & Sons (2016).
- [5] C. Moure, O. Peña, “Magnetic features in REMeO_3 perovskites and their solid solutions (RE= rare-earth, Me= Mn, Cr)”, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 337 (2013) 1-22.
- [6] C. Zhong, X. Jiang, H. Yu, Q. Jiang, J. Fang, Z. Li, “First-principles studies of the magnetic structure and exchange interactions in the frustrated multiferroic YMnO_3 ”, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 321(9) (2009) 1260-1265.
- [7] S. Guldal, “Superconducting magnetic hysteresis behaviors in ABO_3 -type Perovskites”. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(1) (2020) 171-178.
- [8] W. Kinase, K. Harada, “Ferroelectricity of Perovskite (ABO_3) Type Crystals”, *Ferroelectrics*, 283(1) (2003) 39-47.
- [9] A. P. Ramirez, “Colossal magnetoresistance”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(39) (1997) 8171.
- [10] I. H. Lone, J. Aslam, N. R. Radwan, A. H. Bashal, A. F. Ajlouni, A. Akhter, “Multiferroic ABO_3 Transition Metal Oxides: a Rare Interaction of Ferroelectricity and Magnetism”, *Nanoscale research letters*, 14(1) (2019) 1-12.
- [11] H. Liu, X. Yang, “A brief review on perovskite multiferroics”, *Ferroelectrics*, 507(1) (2017) 69-85.
- [12] A. Barman, S. Kar-Narayan, D. Mukherjee, “Caloric Effects in Perovskite Oxides”, *Advanced Materials Interfaces*, 6(15) (2019) 1900291.
- [13] A. Roy, R. Gupta, A. Garg, “Multiferroic memories”. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2012 (2012).
- [14] I. R. De Larramendi, N. Ortiz-Vitoriano, I. B. Dzúl-Bautista, T. Rojo, “Designing perovskite oxides for solid oxide fuel cells. In *Perovskite Materials-Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*”, IntechOpen, 2016.

- [15] A. M. Rappe, P. K. Davies, J. E. Spanier, I. Grinberg, D. V. West, "Semiconductor ferroelectric compositions and their use in photovoltaic devices", U.S. Patent No. 9,484,475. (2016).
- [16] P. Kanhere, Z. Chen, "A review on visible light active perovskite-based photocatalysts", *Molecules*, 19(12) (2014) 19995-20022.
- [17] C. Li, K. C. K. Soh, P. Wu, "Formability of ABO_3 perovskites", *Journal of alloys and compounds*, 372(1-2) (2004) 40-48.
- [18] R. H. Mitchell, "Pérovskites: moderne et ancienne", Thunder Bay: Almaz Press Inc. 2000.
- [19] P. M. Woodward, "Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations", *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 53(1) (1997) 32-43.
- [20] G. King, P. M. Woodward, "Cation ordering in perovskites", *Journal of Materials Chemistry*, 20(28) (2010) 5785-5796.

Chapitre I. Généralités et notions préliminaires

Ce chapitre présente un rappel sur les généralités qui permettent aux lecteurs de bien comprendre les différentes notions abordées dans ce manuscrit. Nous présentons d'abord un aperçu général sur les techniques de synthèse utilisées au cours de ce travail, à savoir la synthèse par voie solide et le procédé sol-gel, suivie d'une description détaillée des structures pérovskites simples et doubles. Par la suite, nous faisons un rappel des différents ordres magnétiques et électriques dans les matériaux et leurs notions relatives, avant d'aborder quelques notions sur les ordres ferroïques, le multiferroïsme, ainsi que le couplage magnétoélectrique. A la fin de cette partie, nous présentons ainsi une brève revue sur le multiferroïsme et l'effet magnétoélectrique dans les orthoferrites (RFeO_3) et orthochromites (RCrO_3), sans oublier de citer les différentes applications des matériaux multiferroïques magnétoélectriques.

I.1 Synthèse par voie solide

La synthèse par voie solide, est une méthode de synthèse basée sur la réaction à l'état solide d'un mélange de poudres (oxydes ou carbonates) en quantités stœchiométriques et en l'absence de solvants. Au cours de ce protocole de synthèse, le mélange est porté à des températures de calcination et/ou de recuit suffisamment élevées pour permettre la diffusion des ions et l'obtention de produits stables. Cette technique présente un ensemble d'avantages tel que la diminution des quantités de déchets toxiques, la facilité de reproductibilité à grande échelle, la réduction des coûts etc. Toutefois, l'obtention de phases homogènes nécessite parfois de multiples traitements thermiques à haute température et plusieurs broyages intermédiaires. Le protocole de synthèse par voie solide peut être résumé en quatre étapes principales:

- **Choix et préparation des précurseurs** : généralement, le choix des précurseurs dépend des conditions de réaction et de la nature prévue du produit souhaité. Dans certains cas et avant d'être pesés, les réactifs doivent être soigneusement séchés afin d'éliminer l'humidité.
- **Mélange de précurseurs** : cette étape permet l'homogénéisation du mélange, ainsi que la diminution de la taille des grains et l'augmentation de leurs réactivités. Généralement, le broyage des poudres s'effectue soit à l'aide d'un mortier soit en utilisant des appareils mélangeurs de laboratoire.

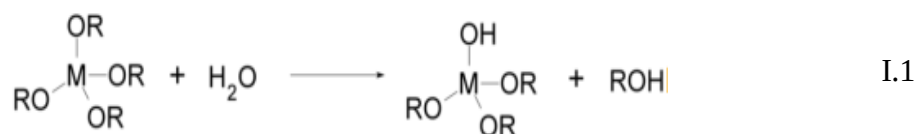
- **Mise en forme** : dans certains cas et afin de favoriser la réactivité des précurseurs, la poudre est mise sous forme de pastille. Les presses hydrauliques uniaxiales sont souvent utilisées lors de cette étape.
- **Traitement thermique** : il consiste à soumettre le mélange à un cycle thermique au cours duquel, les réactifs réagissent par des phénomènes de diffusion en phase solide pour former la phase désirée. Le traitement thermique dépend essentiellement de la forme et de la réactivité des réactifs.

I.2 Synthèse par voie sol-gel

Lors de ce procédé de synthèse, le sol est préparé par la dissolution des précurseurs dans des solvants appropriés composés d'un solvant organique, d'eau et généralement d'un catalyseur [21]. Des sels métalliques ayant des ligands inorganiques (nitrates, sulfates, chlorures) ou des alkoxydes dont les ligands sont des groupements alcool, sont généralement utilisés comme précurseurs. Ces derniers, par des réactions de polymérisation, forment une substance solide, semi-rigide formée d'un réseau de polymères ou colloïdes hautement condensés et ramifiés, appelée gel.

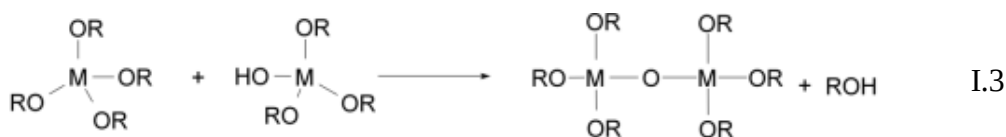
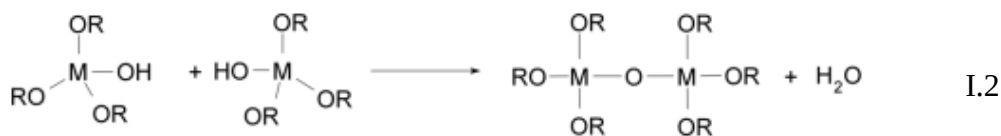
Ces réactions de polymérisation se déroulent en deux étapes successives, à savoir l'hydrolyse et la condensation (ou polycondensation) (figure I.1).

En effet, les précurseurs réagissent d'abord avec l'eau contenue dans la solution, permettant ainsi aux groupes hydroxyles de se lier aux atomes de métal via la réaction d'hydrolyse [22]:



Où M est un métal, R un radical alkyl et OR un groupement alkoxyde.

Les molécules partiellement hydrolysées sont alors reliées entre elles par des réactions de condensation (oxolation (équation I.2) ou alcoxydation (équation I.3)), pour former des liaisons M-O-M. Ces réactions se produisent en continu et conduisent à la formation de chaînes polymères (M-O)_n (polycondensation) [22].



Au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation, les polymères inorganiques se développent et se ramifient progressivement jusqu'à percolation, formant un réseau (gel) constitué de chaînes $(\text{M}-\text{O})_n$ avec des groupes alkoxy ou hydroxyle n'ayant pas réagi à l'extrémité de la chaîne.

Le gel est ensuite séché pour produire un xérogel, puis calciné à des températures relativement basses pour obtenir le produit souhaité.

En plus de la variété des formes de ces matériaux produits (aérogels, céramiques, couches minces ...) [21], le procédé sol-gel présente un ensemble d'avantages par rapport aux méthodes de traitement à hautes températures tels que la température de synthèse plus basse, la grande pureté et les faibles dépenses énergétiques. Cependant, ce procédé reste coûteux et difficile à mettre en œuvre.

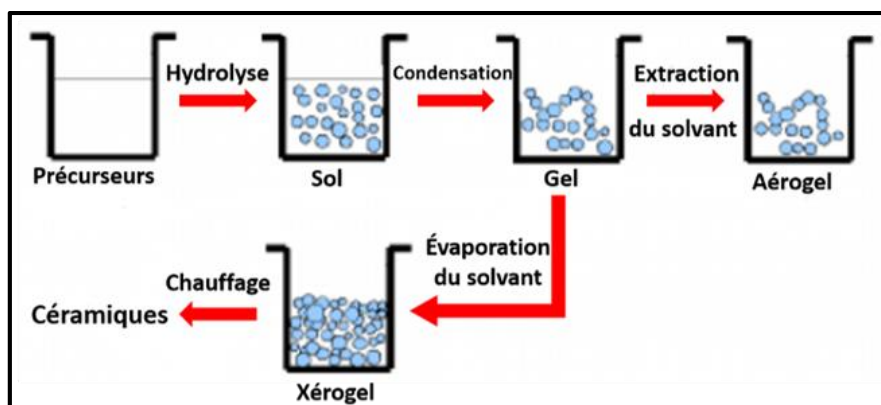


Figure I.1. Schématisation des différentes étapes du procédé sol-gel [21].

I.3 Structure pérovskite

I.3.1 Description de la structure pérovskite

Les structures pérovskites, dont l'appellation a été attribuée en honneur du célèbre minéralogiste russe Lev Aleksevich Von Perovski [23], sont des structures ayant la formule générale ABX_3 où A et B sont des cations, alors que X est un anion oxygène ou halogénure. Dans ces structures, les espèces B occupant les huit sommets du cube forment avec les anions

X des octaèdres BX_6 réguliers liés par leurs sommets, tandis que les espèces A occupant le centre de ce cube avec une coordination cuboctaédrique (coordination 12) par rapport aux huit octaèdres BX_6 (figure I.2) [24].

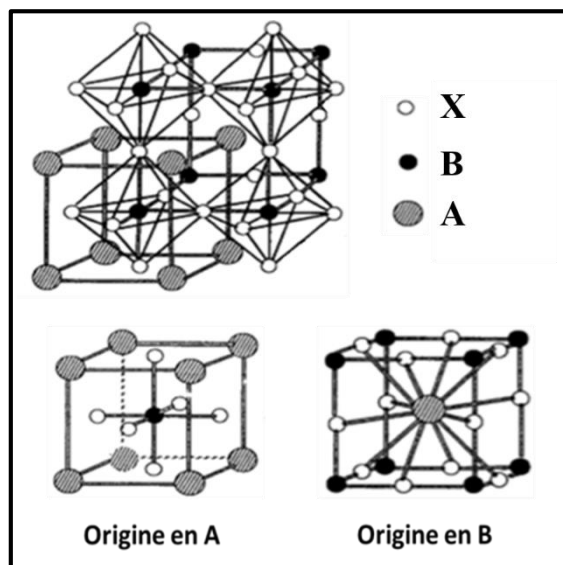


Figure I.2. Représentation des arrangements atomiques à l'intérieur de la maille pérovskite [24].

Vu le grand nombre de combinaisons cationiques possibles, les structures pérovskites présentent une variété de compositions dont la somme des valences doit être égale à la charge totale des anions afin de permettre l'électroneutralité du composé. Ainsi, trois types d'oxydes ternaires peuvent être formés : $A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$, $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ et $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$ où le cation A est monovalent, bivalent ou trivalent, respectivement [25,26].

Généralement, on distingue deux types de pérovskites :

- Les pérovskites simples, où les sites A et B sont occupés par un seul type d'ions.
- Les pérovskites mixtes, dans lesquelles un ou chacun des sites A et B est occupé par deux ou plusieurs ions différents.

Ces différentes substitutions sur les sites A et B affectent la symétrie de la maille pérovskite qui devient dépendante de la nature chimique de ces cations. Par conséquent, très peu de pérovskites possèdent cet arrangement idéal (décrit ci-dessus) et la majorité de ces systèmes présentent des structures déformées. On parle alors de structures pérovskites distordues.

La première partie de cette thèse se focalise sur l'étude de quelques structures pérovskites complexes à bases des terres-rares, comme détaillé dans la figure I.3.

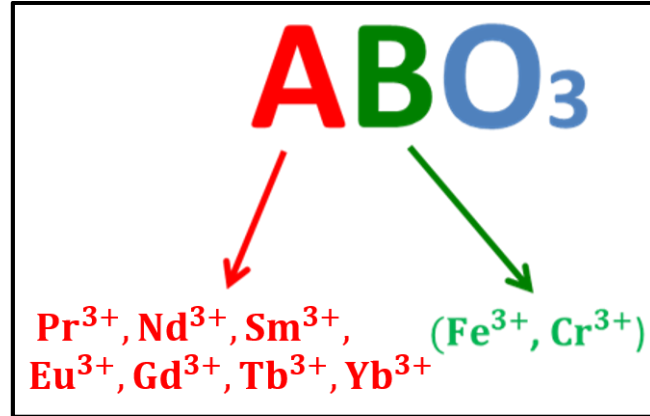


Figure I.3. Schéma des compositions étudiées.

I.3.2 Conditions de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité des systèmes pérovskites dépend principalement de deux facteurs: l'ionicté des liaisons anions-cations et le facteur de tolérance 't'.

I.3.2.1 Ionicté des liaisons anions-cations

La symétrie des structures ioniques est influencée par l'ionicté des liaisons anions-cations. En réalité, les propriétés ioniques des systèmes ABO₃ peuvent être quantifiées en fonction de la différence d'électronégativité donnée par l'échelle de Pauling [27]:

$$\Delta E = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad \text{I. 4}$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} correspondent respectivement aux différences d'électronégativité entre les éléments A et O, B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable lorsque les liaisons, en présence, présentent un fort caractère ionique.

I.3.2.2 Facteur de tolérance (t)

Dans une structure pérovskite idéale, tous les ions sont tangents entre eux et les octaèdres [BO₆] parfaitement alignés forment un réseau tri-dimensionnel de symétrie cubique. La relation géométrique liant les différents rayons ioniques s'écrit alors sous forme du rapport [28,29]:

$$\frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} = 1 \quad \text{I. 5}$$

Où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques respectifs des éléments A, B et O.

À partir de cette expression, V. M. Goldschmidt a défini un facteur « t » appelé facteur de tolérance ou critère de Goldschmidt [29], qui renseigne sur le degré des déformations de la structure pérovskite en tenant compte de la taille des ions suivant la relation:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad \text{I.6}$$

Expérimentalement, la structure pérovskite est stable pour des valeurs de t comprises entre 0,75 et 1,06, offrant une grande variété de substitutions sur les sites A et B [30]. En effet, tout écart de la valeur du facteur t par rapport à l'unité implique une déformation par rapport à la structure idéale cubique. Ces déformations peuvent être prédéfinies en fonction de la valeur du facteur 't' comme indiqué dans le tableau I.1:

Tableau I.1. Evolution des distorsions structurales en fonction de la valeur du facteur de Goldschmidt (t) [31].

t<0.75 Ilménite	0,75 < t < 1,06 Pérovskite			t>1.06 Hexagonale
	0,75 < t < 0.95 Distorsion orthodromique	0,96 < t < 0.99 Distorsion rhomboédrique	0,99 < t < 1,06 Cubique	

I.3.2.3 Mécanismes de distorsion de la structure pérovskite

Comme déjà évoqué, les distorsions des structures pérovskites sont dues à l'évolution du réseau cristallin vers une nouvelle symétrie (décentrage du cation B, changement de paramètre de maille...) et/ou la rotation des octaèdres BO_6 .

- **Inclinaison et rotation des octaèdres**

Généralement, la distorsion des structures pérovskites se manifeste par une légère inclinaison des octaèdres autour des axes de symétrie ou rotation le long des axes x, y et z. Ce genre de distorsions s'illustre souvent dans les matériaux où les cations A sont trop petits pour s'adapter à la structure idéale. Cette inclinaison contribue donc à réduire légèrement la taille de la cavité du site A.

Selon Glazer [32], il existe 23 modes de rotation possibles identifiés par des notations symboliques descriptives (a, b et c) associées aux axes de rotation. Chacun de ces symboles est associé à l'un des exposants « 0 », « + » ou « - ». Alors que l'exposant « 0 » reflète l'absence de rotation, les symboles « + » et « - » désignent respectivement la rotation des octaèdres en phase ou en antiphase (les uns par rapport aux autres) suivant l'axe correspondant. De plus, la lettre est répétée pour des rotations d'amplitudes identiques (figure I.4).

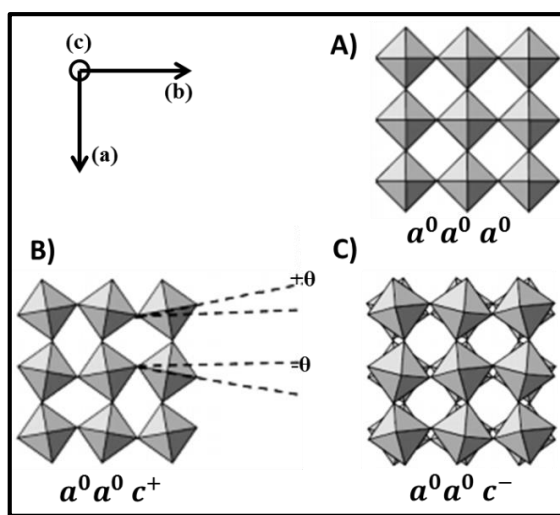


Figure I.4. Représentation des A) Octaèdres non inclinés, B) Octaèdres inclinés en phase suivant [001] ; C) Octaèdres inclinés en antiphase suivant [001] [32].

Des années plus tard, des études cristallographiques ont abouti à la réduction du nombre de rotations possibles proposées par Glazer à quinze. En effet, Howard et Stockes ont établi 15 groupes d'espace symétriquement distincts via les rotations octaédriques [33]. Ils ont découvert que toutes les structures pérovskites connues présentent des distorsions d'inclinaison appartenant à l'un de ces 15 groupes d'espace. Les relations de groupe à sous-groupe entre ces différentes structures sont schématisées sur la figure I.5.

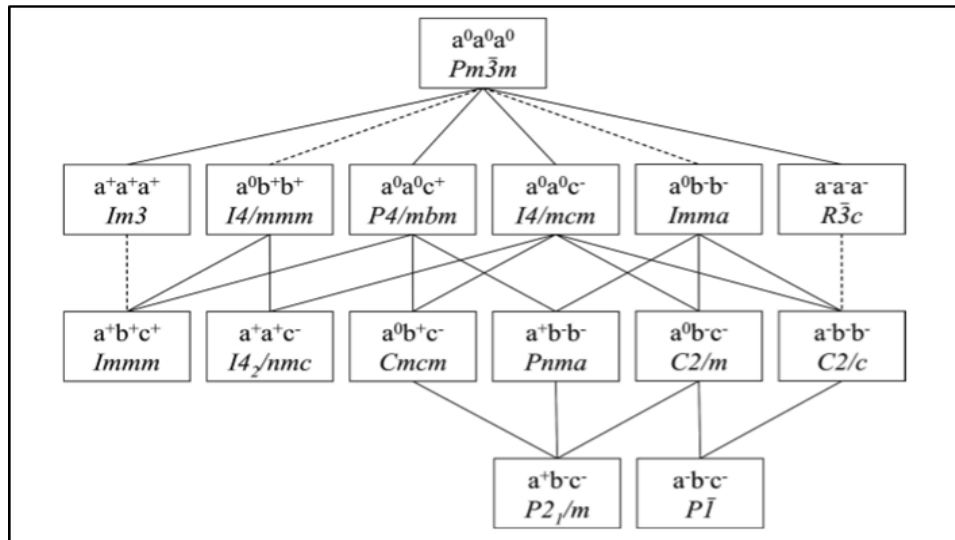


Figure I.5. Diagramme représentant les différentes rotations possibles proposées par Howard et Stokes. Les lignes en pointillés indiquent les transitions de groupe à sous-groupe de 1^{er} ordre [33].

- **Déplacement des cations B à l'intérieur des octaèdres**

Le déplacement des cations métalliques du barycentre des octaèdres est associé à l'effet Jahn-Teller de second ordre. Ce mécanisme se manifeste dans des molécules non linéaires ayant un état fondamental électronique non dégénéré d^0 .

Afin de maintenir une symétrie de degré maximal, ce déplacement cationique s'effectue toujours suivant l'un des axes de symétrie de l'octaèdre, comme illustré dans la figure I.6. Un tel déplacement affecte fortement la longueur des liaisons cation-anion (B-O), ainsi que les propriétés diélectriques des matériaux pérovskites [34].

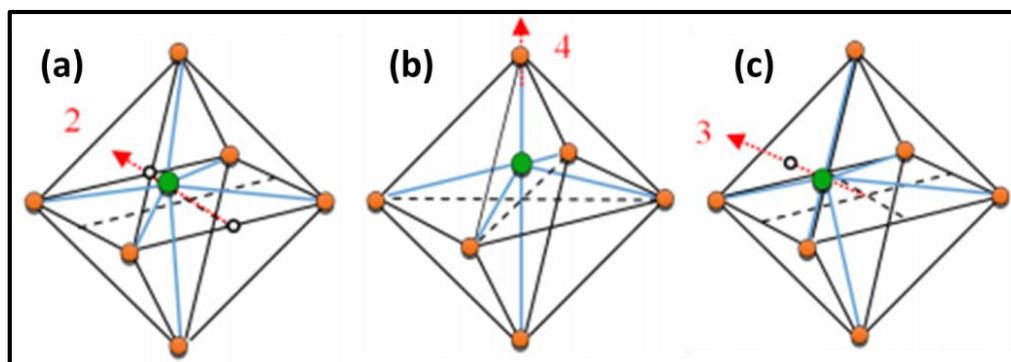


Figure I.6. Déplacement des cations B suivants: a) un axe d'ordre 2, b) d'ordre 4, c) d'ordre 3 [34].

- **Distorsions octaédriques**

Les distorsions octaédriques peuvent être expliquées par des perturbations internes (déformation de Jahn-Teller de premier ordre) ou externes (déformation épitaxiale). Selon

le théorème de Jahn-Teller, toute molécule présentant un état fondamental électronique dégénéré subit une déformation pour lever cette dégénérescence et minimiser son énergie [35]. Cela implique que les pérovskites contenant des ions ayant des couches électroniques (d), seront plus stables lorsqu'elles sont situées dans un environnement octaédrique distordu.

En raison de la répulsion coulombienne entre les électrons des orbitales d'oxygène (p) et ceux des cations (d), l'énergie de ces derniers s'accroît (figure I.7(a-b)). Le champ cristallin généré par les octaèdres d'oxygène fait donc apparaître les cinq orbitales (d) dégénérées en deux paires symétriques pointant directement suivant l'axe des liaisons B–O; une paire symétrique triplement dégénérée désignée par t_{2g} (d_{xy}, d_{xy}, d_{xy}) et une paire antisymétrique supérieurement doublement dégénérée marquée e_g ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$).

Un étirement ou une compression de l'octaèdre (figure I.7(d-e)) permet d'éliminer la dégénérescence en fractionnant davantage les groupes t_{2g} et e_g , présentant une deuxième levée de dégénérescence liée à l'effet Jahn-Teller.

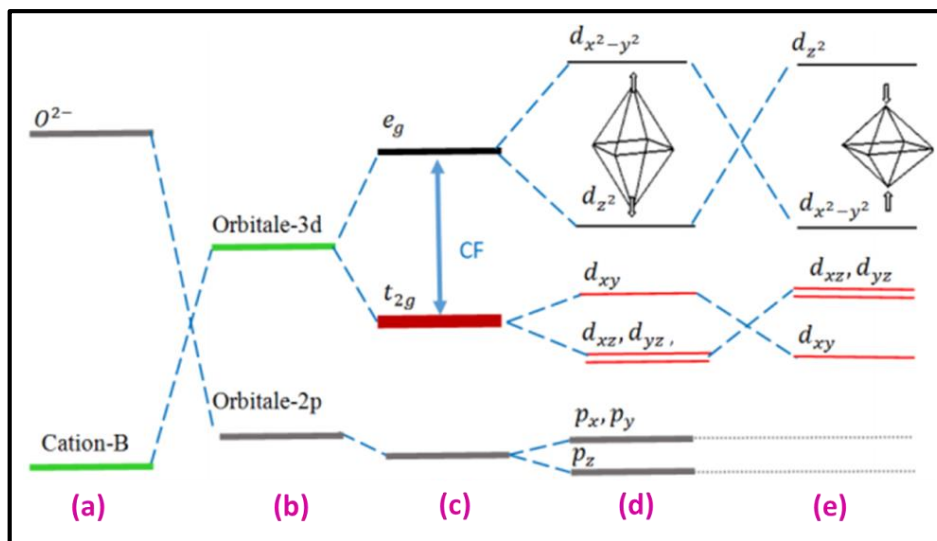


Figure I.7. a) niveaux énergétiques des atomes isolés, b) déplacement des niveaux énergétiques dû au potentiel électrostatique, c) Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet du champ cristallin octaédrique, d-e) effet Jahn-Teller au sein d'un édifice octaédrique [35].

I.4 Doubles pérovskites

I.4.1 Définition

La structure pérovskite peut être élargie sur les deux sites A et B, de sorte que ces derniers sont susceptibles d'être occupés par deux cations différents. Cependant et même

avec la substitution partielle des différents cations sur le même site, les structures pérovskites peuvent encore être stabilisées. Cela entraîne le dédoublement de la structure pérovskite, dont la nomenclature devient formulée comme $A_2BB'O_6$, $AA'B_2O_6$ ou $AA'BB'O_6$. Cette famille de matériaux est donc désignée par le terme de ‘doubles pérovskites’.

Cette flexibilité de composition donne naissance à une grande variété de structures, dont les propriétés dépendent de leurs ions constituants et de leurs interactions mutuelles.

I.4.2 Ordre et désordre dans les structures doubles pérovskites

L’ordre (ou désordre) cationique sur les sites A et B est également considéré comme un facteur clé définissant les propriétés physiques des doubles pérovskites.

En effet, il existe trois modes d’ordre simples qui peuvent être envisagés au niveau de la distribution cationique sur le site A ou B. Le plus symétrique est l’ordre dit de type NaCl, où le schéma des cations B et B' (ou A et A') est équivalent aux positions des anions et des cations. En plus du mode de type NaCl, les cations peuvent s'ordonner en couches ou en colonnes, comme le représente la figure I.8 [36].

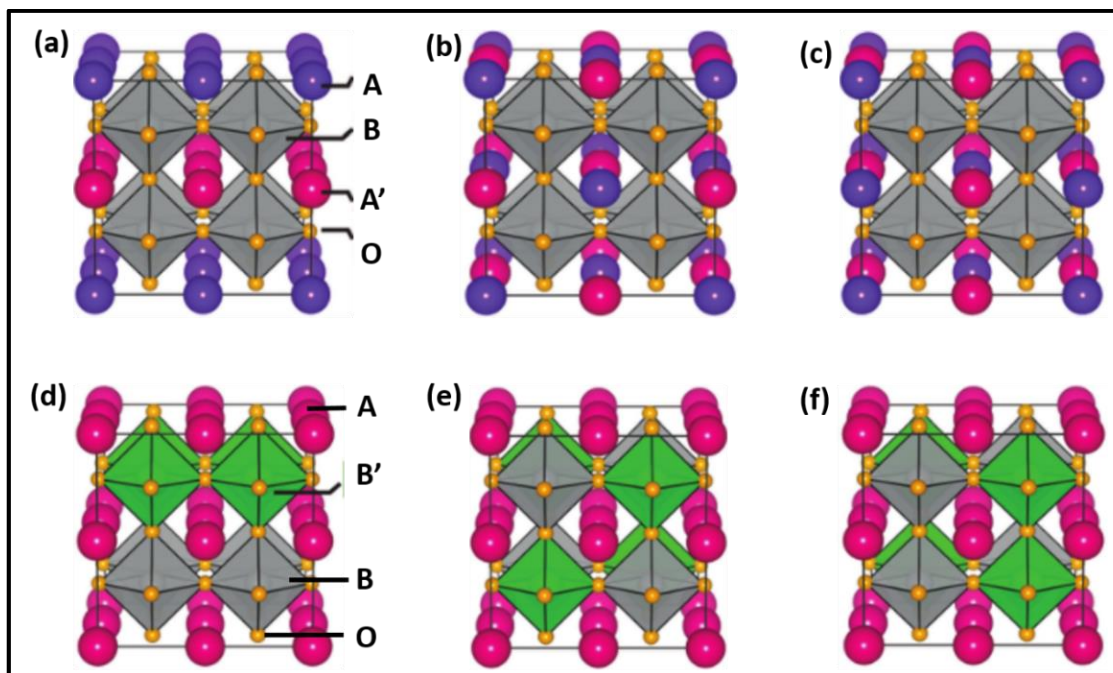


Figure I.8. Modes d’arrangement cationiques dans les structures doubles pérovskites. a, b et c (d, e, f) représentent les arrangements en couches, en mode NaCl et en colonnes des cations A et A' (B et B') [36].

Dans le cas de la configuration de type NaCl, les couches des cations du site B sont ordonnées suivant des plans alternés perpendiculaires à la rangée [111], de telle sorte que les octaèdres BO_6 sont complètement isolés par ceux des cations B' . Pour un arrangement en couches, l'ordre du site B apparaît sous forme de couches alternées de cations B et B' dans le plan a-b, permettant la connectivité des octaèdres BO_6 suivant deux dimensions. Cependant, dans le cas d'un arrangement en colonnes, les octaèdres BO_6 sont arrangés de sorte que la connectivité des octaèdres BO_6 ne soit possible que suivant une seule dimension. Des configurations similaires sont susceptibles d'être envisagées pour la distribution cationiques sur le site A, comme le schématise la figure I.8.

Par ailleurs, la différence en charges représente un facteur important gouvernant l'ordre cationique sur le site B [36-38]. De manière générale, dans le cas où les charge des cations B et B' sont largement différentes (supérieure à deux), la double pérovskite est généralement ordonnée et un arrangement en mode NaCl est souvent rencontré. Cette préférence est expliquée de point de vue électrostatique par le fait que ce mode permet une séparation maximale des cations les plus fortement chargés. En conséquence, la distribution cationique en colonnes est le second ordre approprié, tandis que l'arrangement en couches présente la situation électrostatique la moins favorable. Cependant, si la différence en charges entre les cations est faible (inférieure à deux), la double pérovskite est donc désordonnée. Alors que pour une différence de charges égale à deux, la double pérovskite peut être soit ordonnée, partiellement ordonnée, ou désordonnée. L'ordre cationique dans ce cas dépend alors d'autres facteurs influençant l'ordre cationique, tels que la taille des cations et les conditions thermiques de synthèse.

D'un autre côté, l'ordre cationique est beaucoup moins rencontré sur le site A que sur le site B. En effet, la majorité des systèmes $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_6$ et $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$ sont désordonnés sur le site A. Généralement, la différence d'état d'oxydation est considérée comme l'un des facteurs principaux qui y contribuent. Alors que la différence d'états d'oxydations entre les cations B/ B' peut atteindre sept (comme pour le système $\text{Sr}_2\text{LiReO}_6$), la différence d'états d'oxydations entre les cations A/ A' est généralement limitée à deux ou moins.

Il est à noter que les doubles pérovskites adoptent des mécanismes de distorsions similaires à ceux des pérovskites simples [39], à savoir, la distorsion d'inclinaison octaédrique (gouvernée par les cations du site A), la distorsion coopérative de Jahn-Teller de premier ordre et la distorsion de Jahn-Teller de deuxième ordre.

Récemment, l'attention s'est orientée vers la classe $AA'BB'O_6$, relativement inexplorée par rapport à ses consœurs $A_2BB'O_6$ et $AA'B_2O_6$. En effet, le premier composé synthétisé de cette classe a été le $NaLaMgWO_6$ en 1984, dont la maille unitaire présente une géométrie monoclinique [40]. Dans cette étude on s'intéressera à la synthèse et l'étude de quelques doubles pérovskites de type $AA'BB'O_6$, à savoir les systèmes $RBaFeTiO_6$ (où R est un élément de terre rare).

I.5 Matériaux diélectriques

I.5.1 Définition

Les diélectriques sont une catégorie de matériaux isolants ayant la particularité de se polariser lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique externe.

Macroscopiquement, les matériaux diélectriques sont considérés comme des matériaux isolants non susceptibles de conduire l'électricité en raison de l'absence des charges libres dans leur structure. Microscopiquement et sous l'influence d'un champ électrique, les charges positives et négatives se déplacent les unes par rapport aux autres créant ainsi des dipôles électriques et provoquant la polarisation des matériaux [41].

I.5.2 Polarisation des matériaux diélectriques

La polarisation est un phénomène physique résultant de l'application d'un champ électrique sur des charges électriques liées. Elle correspond à des changements dans la répartition des charges électriques, suite au déplacement des charges et à la réorientation des dipôles électriques. Sous l'effet du champ électrique, les barycentres des charges positives et négatives initialement confondues se séparent, entraînant la formation de dipôles électriques. Ceux-ci tendent à s'aligner dans la direction du champ électrique et changent d'orientation afin de suivre les variations du champ [41].

I.5.3 Mécanismes de polarisation

La polarisation est un phénomène dépendant de la fréquence et dont l'apparition découle de plusieurs mécanismes. Généralement, la réponse diélectrique est subdivisée en quatre mécanismes principaux: polarisation électronique (P_{elec}), polarisation ionique (P_{ion}), polarisation dipolaire (P_{dip}) et polarisation interfaciale (P_{int}). La polarisation totale (P_t) résultant de la contribution de ces différents mécanismes s'écrit [42]:

$$P_t = P_{elec} + P_{ion} + P_{dip} + P_{int} \quad \text{I.7}$$

- **Polarisation électronique** : provoquée par le déplacement relatif du nuage d'électrons chargé négativement par rapport au noyau positif de l'atome polarisée (figure I.9).

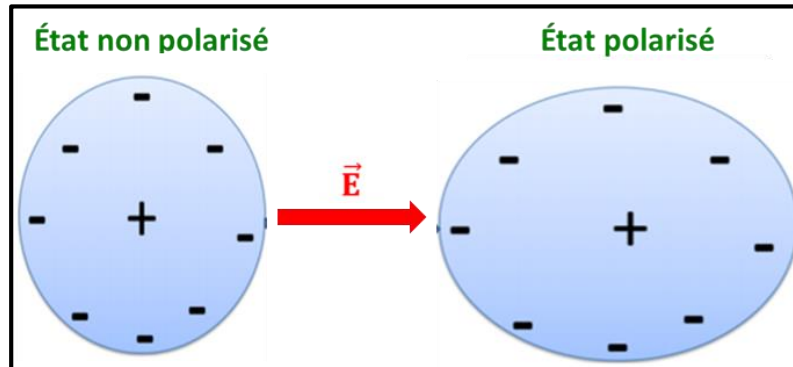


Figure I.9. Mécanisme de polarisation électronique [42].

- **Polarisation ionique** : due au déplacement relatif des cations (chargés positivement) et des anions (chargés négativement) sous l'effet d'un champ électrique externe (figure I.10).

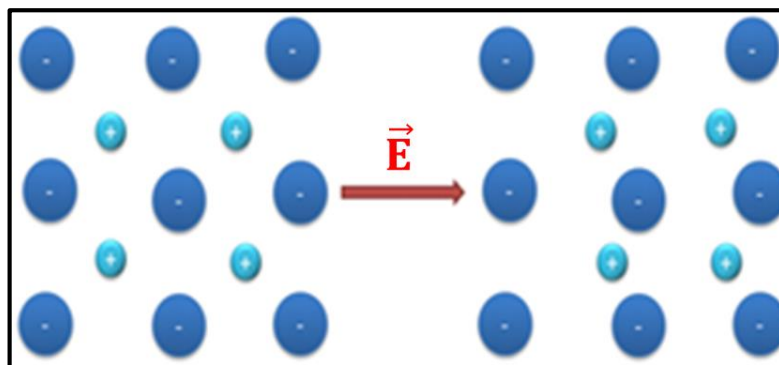


Figure I.10. Mécanisme de polarisation ionique [42].

- **Polarisation dipolaire (d'orientation)** : décrivant la polarisation des éléments possédant des moments dipolaires permanents. À travers ce mécanisme, l'orientation des dipôles (dépendants de la fréquence du champ électrique) est gouvernée par le champ électrique appliqué. À hautes fréquences, ces dipôles cessent de suivre la variation rapide de champ alternatif, donnant ainsi lieu à un phénomène de relaxation dans le matériau (figure I.11).

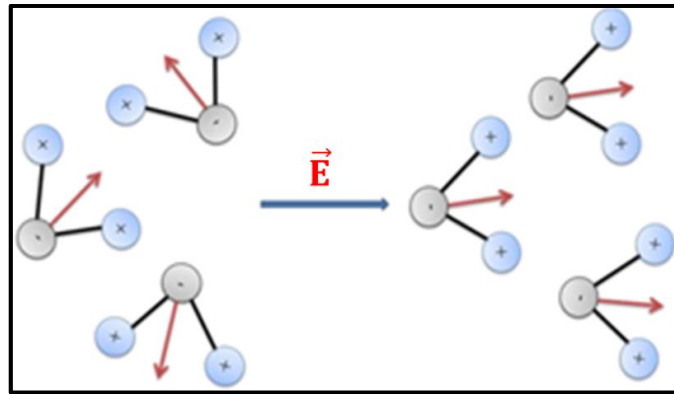


Figure I.11. Mécanisme de polarisation dipolaire [42].

- **Polarisation interfaciale ou du type Maxwell-Wagner** : ce type de polarisation se manifeste dans les matériaux hétérogènes, où elle résulte de l'accumulation des charges aux interfaces entre les différentes phases constituant les matériaux en raison de leurs permittivités et conductivités différentes (figure I.12).

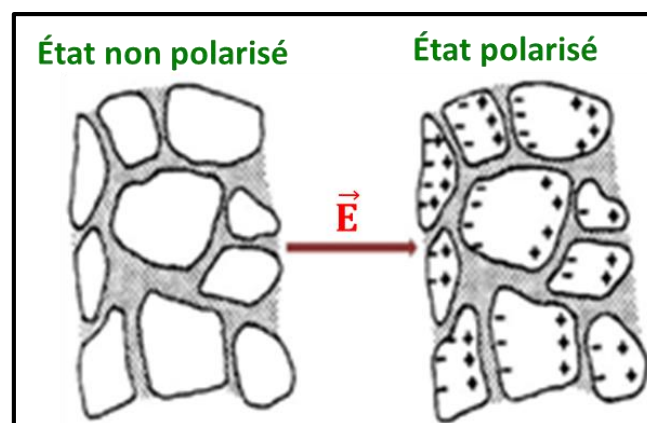


Figure I.12. Mécanisme de polarisation interfaciale [42].

I.6 Les états électriques

I.6.1 Paraélectricité

Dans un matériau paraélectrique et sous l'action d'un champ électrique externe, les charges positives et négatives se déplacent les unes par rapport aux autres, formant ainsi des dipôles électriques orientés parallèlement au champ appliqué. Une fois ce champ électrique est supprimé, les charges déplacées reviennent à leurs positions d'équilibre et la polarisation disparaît (figure I.13) [43].

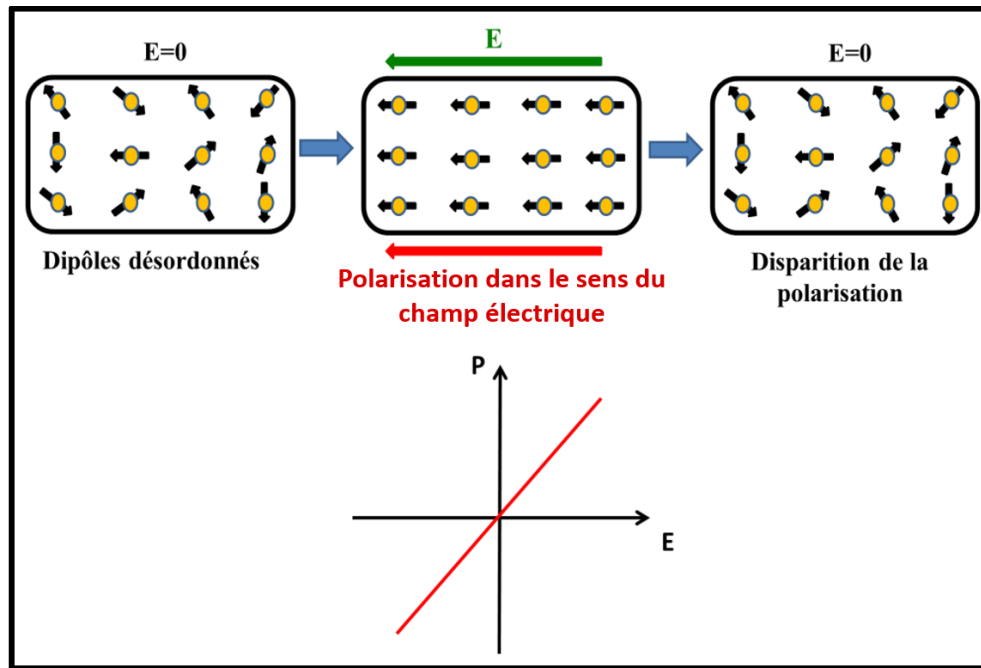


Figure I.13. Schématisation du mécanisme de polarisation des matériaux paraélectriques et la variation de leur polarisation en fonction du champ électrique.

I.6.2 Ferroélectricité

I.6.2.1 Définition et caractéristiques

La ferroélectricité est la propriété permettant à certains matériaux de présenter une polarisation spontanée, issue de l'alignement des moments dipolaires, même en absence du champ électrique extérieur. À l'échelle microscopique, les matériaux ferroélectriques sont formés d'un ensemble de régions à polarisation uniforme, appelées domaines ferroélectriques, dans lesquels tous les dipôles électriques sont alignés suivant la même direction. Ces domaines différemment polarisés sont séparés par des interfaces appelées parois de domaines.

Sous l'effet du champ électrique, les matériaux ferroélectriques présentent un cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique ($\vec{P} - \vec{E}$), qui représente le principal critère expérimental de la ferroélectricité (figure I.14) [44]. Si le matériau n'est pas polarisé, aucune polarisation nette ne peut être observée (l'origine du cycle). Cependant, lorsqu'un champ électrique est appliqué, la polarisation augmente de façon non linéaire jusqu'à l'état de saturation, où tous les dipôles et les domaines sont alignés suivant la direction du champ appliqué. Lorsque ce dernier est supprimé, la polarisation diminue lentement jusqu'à atteindre une polarisation résiduelle résultant de l'orientation des domaines à champ nul. Si

un champ électrique négatif est appliqué, la polarisation continue à diminuer jusqu'à devenir nulle sous un certain champ appelé champ coercitif. En appliquant un champ électrique négatif plus important, la polarisation continue à diminuer jusqu'à atteindre un état de saturation "négatif", où tous les dipôles et domaines deviennent orientés dans la direction opposée à celle qu'ils avaient à l'origine. Lorsque le champ électrique est complètement supprimé, ces matériaux présentent une polarisation résiduelle "négative", pouvant être supprimée par l'application d'un champ électrique positif.

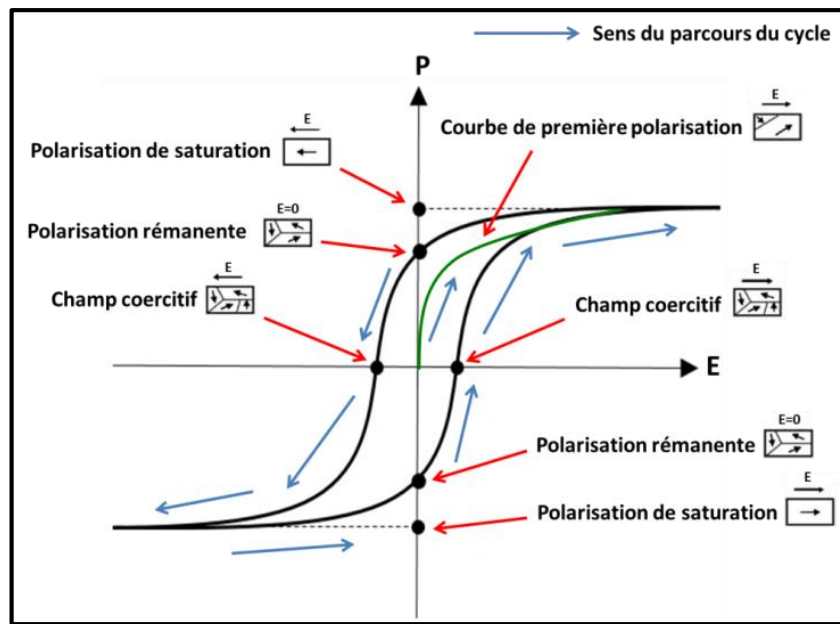


Figure I.14. Cycle d'hystérésis ($\vec{P} - \vec{E}$) ferroélectrique [45].

La variation thermique de la polarisation des matériaux ferroélectriques est caractérisée par une température T_c , au niveau de laquelle ces matériaux changent de comportement électrique (figure I.15). En dessous de T_c , les moments dipolaires ont tendance à s'aligner même en absence de champ électrique appliqué et une polarisation spontanée (P_s) s'établit. Alors qu'au-dessus de T_c , les propriétés ferroélectriques disparaissent et le matériau passe à l'état paraélectrique où la constante diélectrique (ϵ') évolue suivant la loi de Curie-Weiss [46]:

$$\epsilon' = \frac{C}{T - T_c} \quad \text{I. 8}$$

avec C la constante de Curie.

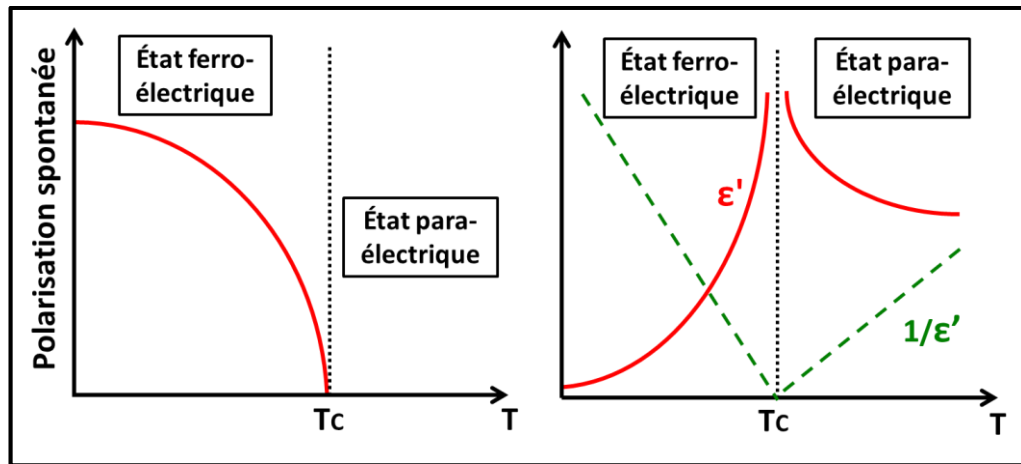


Figure I.15. Variation thermique de la polarisation spontanée, la constante diélectrique (ϵ') et de son inverse ($1/\epsilon'$) pour les matériaux ferroélectriques.

I.6.2.2 Conditions d'existence

L'existence d'un moment dipolaire permanent (spontané) exige la non coïncidence du centre de gravité des charges positives avec celui de ceux négatives et par conséquent la non-centrosymétrie du matériau, même en absence de champ électrique externe. Cette condition est toutefois nécessaire mais pas suffisante pour engendrer le caractère ferroélectrique (figure I.16). Des considérations de la symétrie cristalline permettent de prédire que sur les 32 classes de symétrie, 21 d'entre elles comportent un ou plusieurs axes polaires. À l'exception de la classe 432, toutes les classes non-centrosymétriques représentent un comportement piézoélectrique, mais seules dix d'entre elles possèdent un seul axe polaire. Lorsque les matériaux 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 cette polarisation peut être inversé par application d'un champ électrique approprié le matériau est alors dit ferroélectrique.

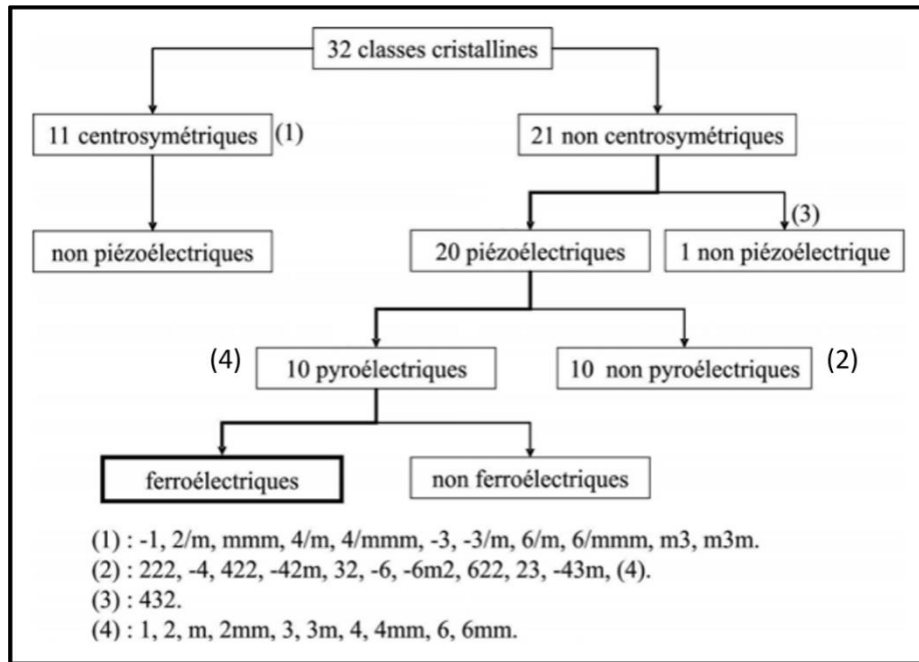


Figure I.16. Classes cristallines et propriétés électriques.

I.6.2.2.1 Piézoélectricité

Les piézoélectriques, dont le nom provient du mot grec «piézein» qui signifie presser ou appuyer, sont des matériaux ayant la particularité de transformer une énergie mécanique appliquée en énergie électrique et inversement (figure I.17) [47,48]. Autrement dit, ces matériaux sont susceptibles de se polariser électriquement lorsqu'on leur applique une contrainte mécanique (effet direct) et réciproquement de se déformer sous l'action d'un champ électrique appliqué (effet inverse). Ces deux effets sont réversibles et indissociables [47,49].

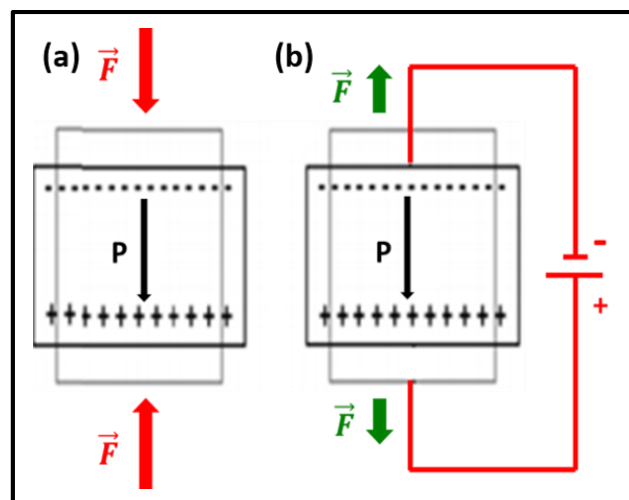


Figure I.17. Effet piézoélectrique (a) direct et (b) inverse.

I.6.2.2.2 Pyroélectricité

La pyroélectricité est un phénomène physique qui caractérise les matériaux dans lesquels un changement de température provoque une variation de polarisation électrique et donc la création d'un courant électrique (figure I.18) [50]. En effet, lorsque de tels matériaux sont chauffés ou refroidis, des charges électriques se forment sur les côtés opposés de la matière minérale, ce qui est exploité en tant que courant électrique en plaçant des électrodes sur les surfaces cristallines. Ce courant électrique circule dans une direction lorsque la température augmente et dans la direction opposée en cas de baisse de la température [50].

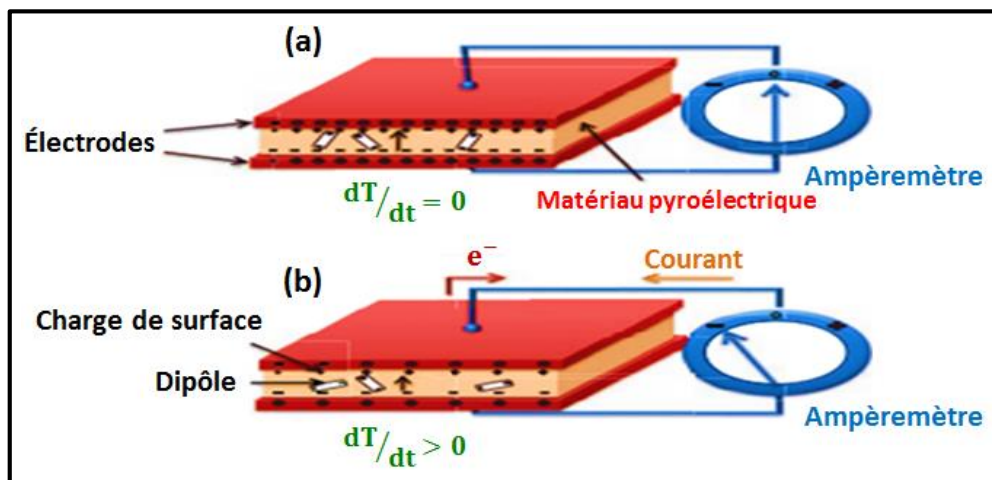


Figure I.18. Effet pyroélectrique: (a) mesure de la polarisation spontanée à température constante et (b) mesure de la polarisation lors d'une augmentation de température [50].

I.6.2.2.3 Ferroélectriques relaxeurs

Le comportement relaxeur se manifeste généralement dans les matériaux où il existe au moins un site cristallographique occupé par des cations de valences différentes [51].

D'un côté et contrairement aux systèmes ferroélectriques classiques, les matériaux relaxeurs représentent une permittivité diélectrique réelle (ϵ') qui n'obéit pas à la loi de Curie-Weiss au-dessus de T_C . D'un autre côté, l'évolution thermique de cette grandeur ($\epsilon' = f(T)$) illustre des anomalies plus larges, avec une température de transition dépendante de la fréquence de mesure. De plus, la polarisation des ferroélectriques relaxeurs s'étend après la valeur de T_C , tandis qu'elle est totalement nulle au-delà de cette température dans le cas des ferroélectriques classiques. Une autre différence majeure réside au niveau de l'aspect microscopique de ces deux types de matériaux. En effet, dans le cas des relaxeurs les

domaines ferroélectriques sont distribués de façon plus aléatoire, résultant ainsi des valeurs de polarisation de saturation plus faibles par rapport à ceux des ferroélectriques ordinaires (figure I.19) [51].

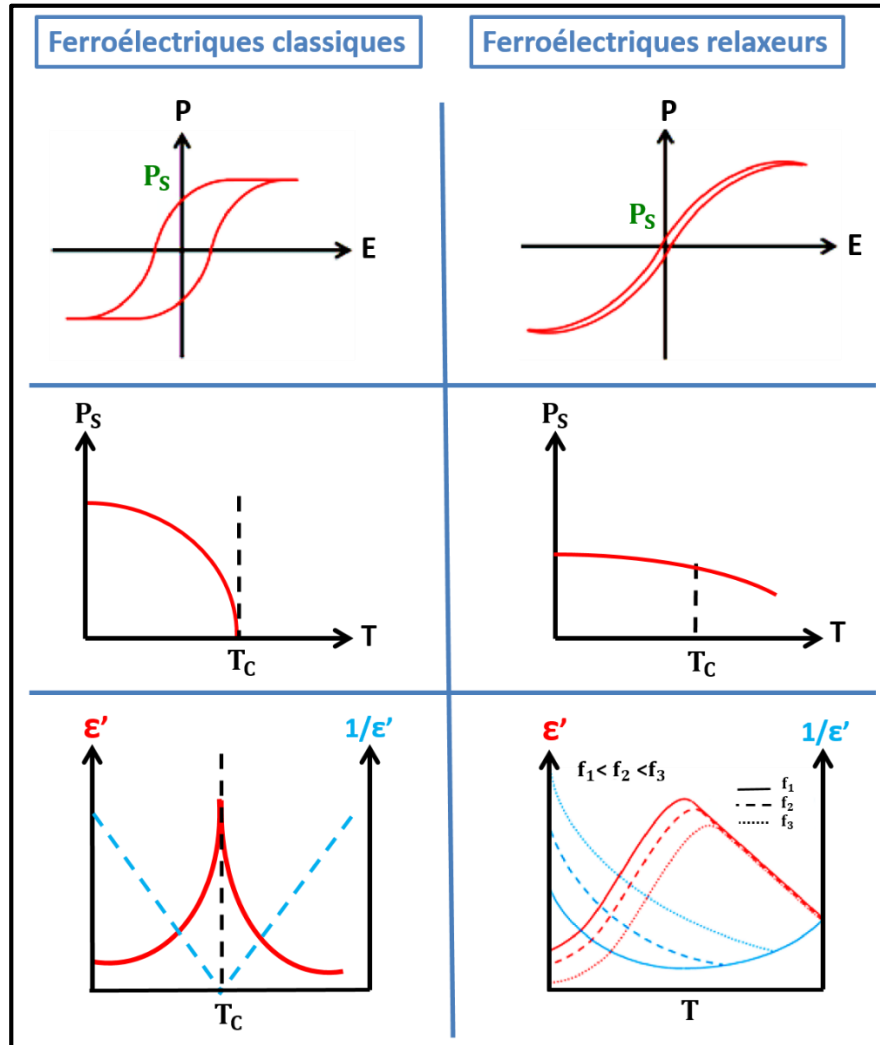


Figure I.19. Comparaison entre les ferroélectriques classiques et ceux relaxeurs [51].

I.6.3 Antiferroélectricité

Les matériaux antiferroélectriques, dont le concept a été proposé par Kittel en 1951 [52], sont des matériaux caractérisés par des dipôles électriques alignés de manière antiparallèle et par conséquent une polarisation résultante nulle [53]. Contrairement aux matériaux paraélectriques, la variation de la polarisation en fonction du champ électrique suit un comportement non linéaire et présente une double courbe d'hystérésis ($\vec{P} - \vec{E}$) comme illustré dans la figure I.20 [54].

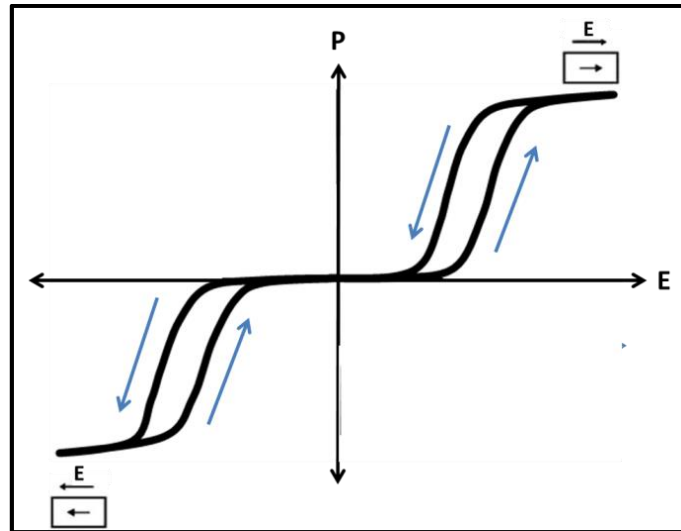


Figure I.20. Cycle d'hystérésis ($\vec{P} - \vec{E}$) antiferroélectrique.

I.7 Les états magnétiques

I.7.1 Généralités et aperçu historique

Le magnétisme est connu depuis l'Antiquité, lorsque l'être humain a observé que certaines pierres de la région de Magnésie en Asie mineure (d'où provient le nom du magnétisme), avaient la capacité d'attirer des objets métalliques [55].

En 1820, des expériences menées par le physicien et chimiste danois Hans Christian Ørsted [56], ont permis la mise en évidence de la corrélation du magnétisme avec les phénomènes électriques, en générant des champs magnétiques à partir du courant électrique. L'étude de cette interaction électricité-magnétisme a également été menée par d'autres chercheurs tels que M. Faraday et N. Tesla qui ont conduit à la formulation des équations de Maxwell, représentant les postulats de base de l'électromagnétisme [57].

Cependant, la compréhension de la nature fondamentale du magnétisme et de son origine n'a été aboutie qu'à travers la théorie quantique. En effet, il s'est révélé que l'aspect magnétique des matériaux provient des électrons et que la configuration électronique des ions qui composent le matériau est à la base de son caractère magnétique. D'autre part, l'interaction électromagnétique provient de deux sources de magnétisme, à savoir le magnétisme d'origine orbitale dû au mouvement des électrons autour du noyau produisant le moment magnétique orbital et le magnétisme intrinsèque dû aux mouvements de rotation des électrons sur eux-mêmes induisant le moment magnétique de spin. Les contributions

magnétiques de ces moments angulaires orbital (μ_L) et de spin (μ_S) sont exprimées suivant les équations I.9 et I.10 [58]:

$$\vec{\mu}_L = -\frac{g_L \mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad \text{I. 9}$$

$$\vec{\mu}_S = -\frac{g_S \mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad \text{I. 10}$$

Où g_L et g_S sont les facteurs gyromagnétiques d'orbite et de spin, $\vec{L}$ et $\vec{S}$ des opérateurs de moment angulaire orbital et de spin, respectivement. μ_B est le magnéton de Bohr et $\hbar$ la constante de Planck réduite.

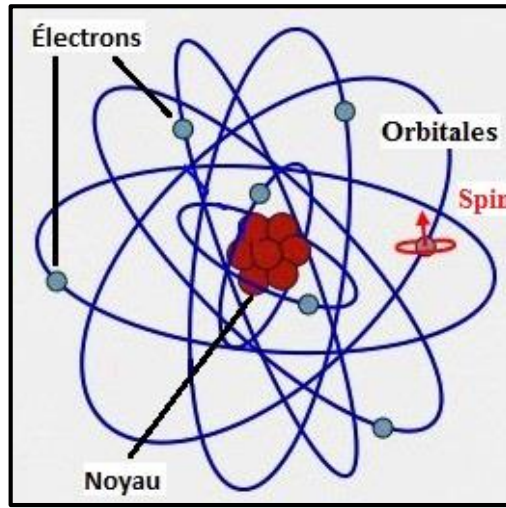


Figure I.21. Représentation d'un atome avec les orbites électroniques.

Dans les matériaux comportant un ou plusieurs atomes magnétiques, la direction et parfois même le module des moments magnétiques dépendent de plusieurs facteurs tels que la nature et l'environnement des ions magnétiques, la température ainsi que le champ magnétique appliqué. Par conséquent, les matériaux peuvent être classés en fonction de leur réponse sous l'action d'un champ magnétique externe. Cette réponse est évaluée à travers une grandeur χ appelée susceptibilité magnétique [59]:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad \text{I. 11}$$

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad \text{I. 12}$$

Où M est l'aimantation, H est le champ magnétique et χ est la susceptibilité magnétique.

I.7.2 États magnétiques désordonnés

I.7.2.1 Diamagnétisme

Dans le cas des matériaux diamagnétiques, le nuage électronique réagit par rapport au champ magnétique extérieur de façon opposée, induisant une aimantation de faible amplitude et opposée au champ appliqué (H) (figure I.22) [60]. Par conséquent, la susceptibilité des matériaux diamagnétiques est négative. En effet, sous l'action d'un champ magnétique extérieur, de tels matériaux réagissent faiblement en modifiant leurs orbites électroniques de sorte que le champ interne s'oppose aux variations du champ magnétique extérieur. Une fois ce champ magnétique cesse, son action disparaît et les orbites électroniques reviennent à leur état initial.

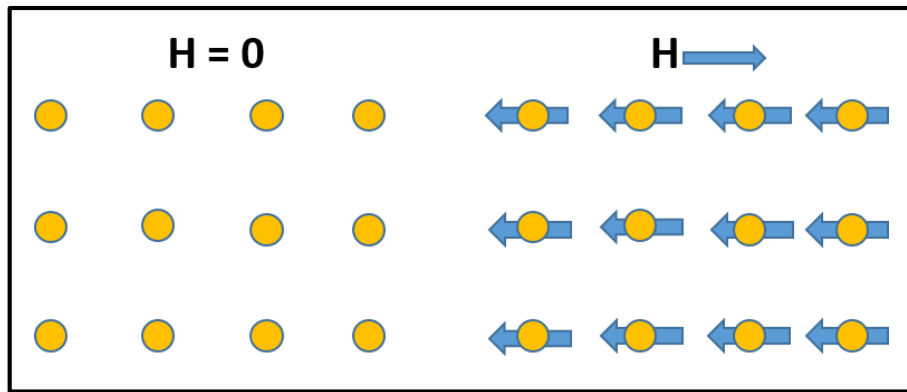


Figure I.22. Effet du champ magnétique extérieur sur les matériaux diamagnétiques.

Étant donné que son origine provient de la déformation des orbites électroniques sous l'action d'un champ extérieur, le caractère diamagnétique est bien présent dans tous les matériaux. Cependant, la composante diamagnétique des matériaux magnétiques est généralement faible en comparaison avec les composantes des autres ordres magnétiques. De surcroît, la susceptibilité des matériaux diamagnétiques présente un caractère indépendant de la température (figure I.23) [61].

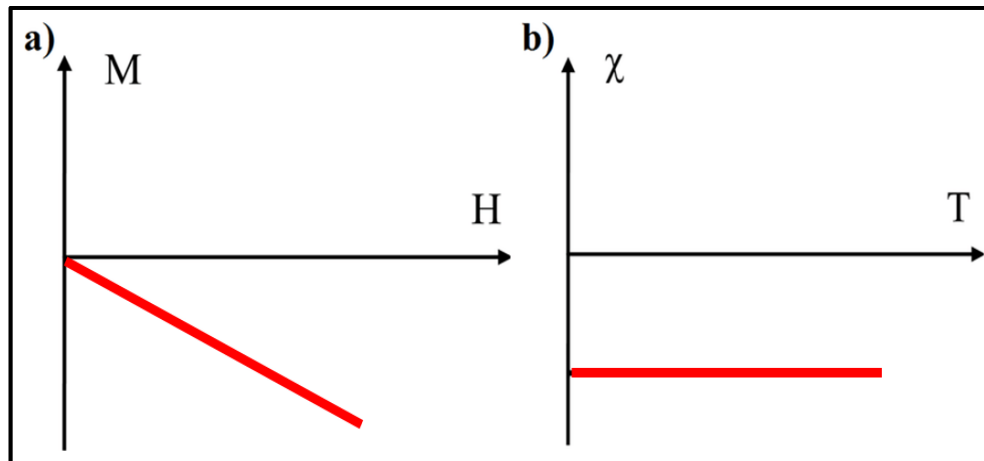


Figure I.23. (a) Variation de l'aimantation des matériaux diamagnétiques en fonction du champ externe. (b) variation thermique de la susceptibilité diamagnétique.

I.7.2.2 Paramagnétisme

Le paramagnétisme est un caractère magnétique qui se manifeste dans les matériaux dont les ions magnétiques ne présentent aucune interaction mutuelle. En plus de leurs moments magnétiques orientés aléatoirement dans toutes les directions, les matériaux paramagnétiques sont caractérisés par leur aimantation macroscopique résultante nulle [62].

Sous l'action d'un champ extérieur et contrairement aux matériaux diamagnétiques, l'aimantation des matériaux paramagnétiques s'oriente dans la même direction du champ appliqué, induisant une augmentation de celui-ci. Lorsque le champ d'excitation est annulé, ces moments magnétiques retrouvent leur désordre et se compensent en moyenne, de sorte que l'aimantation totale redevient nulle (figure I.24) [60].

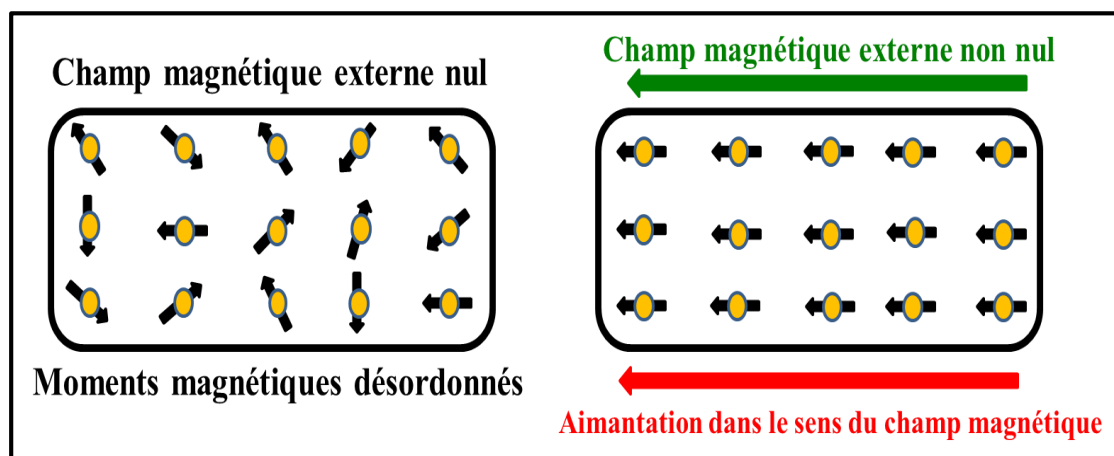


Figure I.24. Illustration de l'effet du champ magnétique extérieur sur les matériaux paramagnétiques.

D'autre part, lorsque la température augmente, l'agitation thermique a tendance à désaligner les moments, réduisant la susceptibilité magnétique (χ) du matériau (figure I.25). Cet effet de température s'exprime pour les matériaux paramagnétiques par la loi de Curie [63]:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{I.13}$$

Où C est la constante de Curie

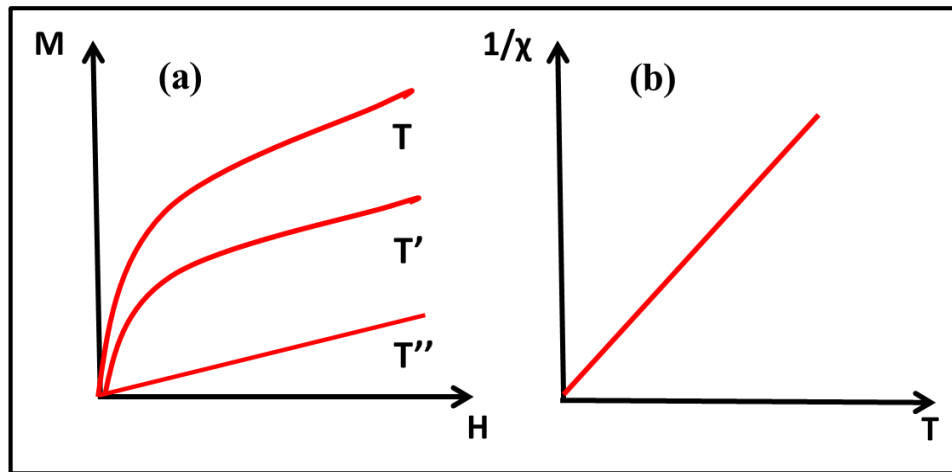


Figure I.25. (a) Variation de l'aimantation des matériaux paramagnétiques en fonction du champ externe. (b) variation thermique de la susceptibilité paramagnétique ($T'' > T' > T$).

I.7.3 États magnétiques ordonnés

Dans certains matériaux, le caractère magnétique provient des effets coopératifs dus aux interactions entre les moments magnétiques des ions. Ainsi, l'aimantation macroscopique résulte du couplage collectif des spins qui définit la forme coopérative de l'ordre magnétique.

I.7.3.1 Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques sont caractérisés par l'existence d'une aimantation spontanée (M_s), susceptible de s'orienter suivant la direction d'un champ magnétique appliqué et de se manifester même en l'absence de celui-ci [64].

À l'échelle microscopique, les milieux ferromagnétiques sont structurés en domaines à aimantation uniforme, appelés domaines de Weiss, séparés par des parois de Bloch [65]. L'aimantation totale est donnée par la somme des aimantations des différents

domaines. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, ces domaines de Weiss changent progressivement d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, de sorte que les domaines dont l'aimantation est orientée dans la direction du champ appliqué s'accroissent au détriment des autres domaines (figure I.26).

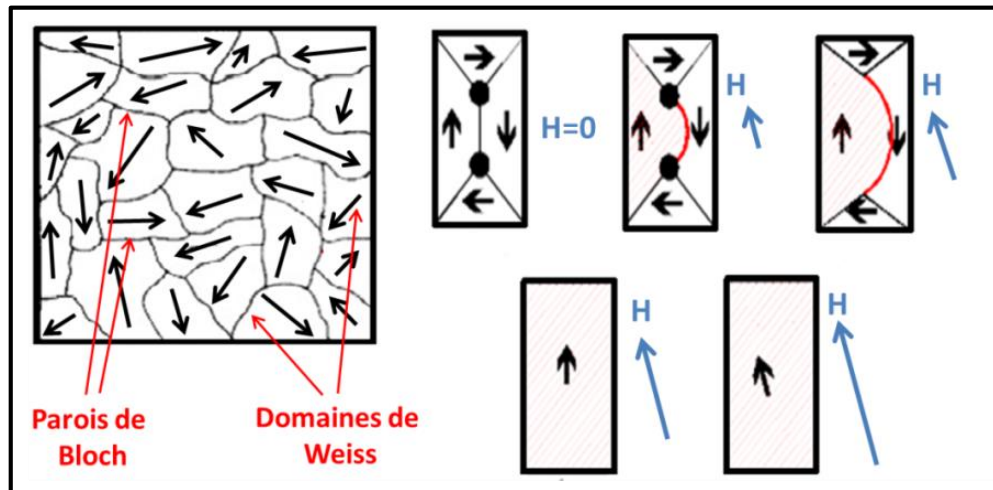


Figure. I.26. (a) Organisation des domaines magnétiques pour les matériaux ferromagnétiques. (b) arrangement des domaines de Weiss en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué (H).

L'application d'un champ magnétique (H) oriente progressivement les moments dans la direction du champ, induisant un comportement hystérétique de l'aimantation en fonction du champ H [66]. Lorsque tous les domaines sont orientés, l'aimantation à saturation (M_s) est alors obtenue. Une fois que 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. En appliquant un champ magnétique opposé suffisamment fort, l'aimantation ne suit plus le chemin initial et représente un comportement hystérétique en fonction du champ extérieur (figure I.27).

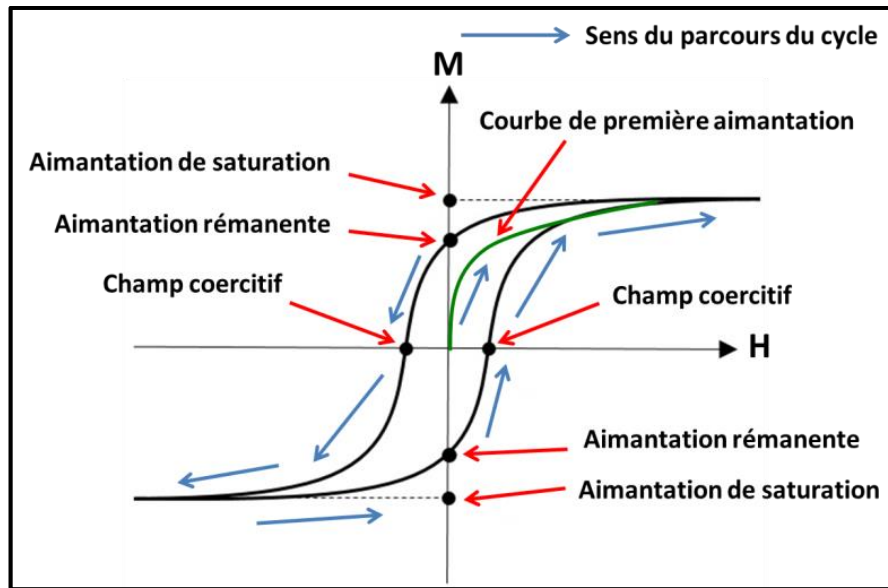


Figure. I.27. Schématisation du cycle d'hystérésis caractéristique des matériaux ferromagnétiques [66].

On distingue deux sous-groupes de matériaux ferromagnétiques (figure I.28) [67]:

- Matériaux ferromagnétiques doux : possédant la capacité de réagir à un champ magnétique extérieur de faible intensité. En plus de leur cycle d'hystérésis très étroit, ces matériaux se distinguent par leur aimantation rémanente (M_r), leurs pertes par hystérésis et leur excitation coercitive (H_c) faibles.
- Matériaux ferromagnétiques durs : contrairement aux matériaux magnétiques doux, les cycles d'hystérésis des matériaux durs sont extrêmement larges. Par ailleurs, leur aimantation rémanente (M_r), leur excitation coercitive (H_c) et leurs pertes par hystérésis sont importantes.

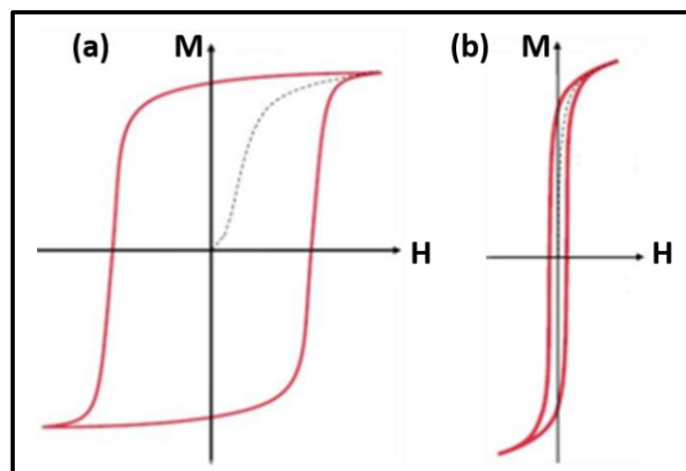


Figure I.28. Cycles d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques (a) durs et (b) doux [67].

Lorsque la température augmente, l'agitation thermique désordonne les moments magnétiques et l'aimantation spontanée décroît. Au-dessus d'une certaine température appelée température de Curie (T_c), l'aimantation ferromagnétique spontanée (M_s) devient nulle et le matériau passe vers l'état paramagnétique (figure I.29). La susceptibilité magnétique suit ainsi la loi de Curie-Weiss [68]:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad \text{I. 14}$$

Où C est la constante de Curie.

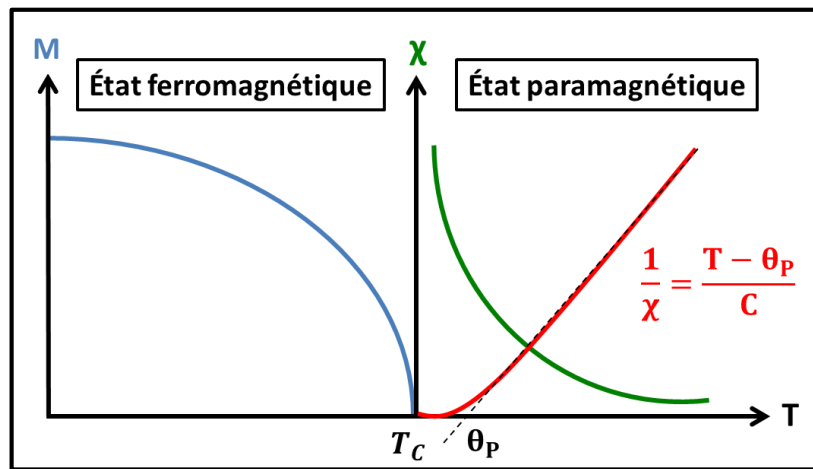


Figure I.29. Évolution thermique de l'aimantation et de la susceptibilité magnétique des matériaux ferromagnétiques.

I.7.3.2 Antiferromagnétisme

Dans les matériaux antiferromagnétiques, les moments interagissent entre eux de manière à avoir un alignement antiparallèle les uns par rapport aux autres et donc un moment magnétique global nul. En effet, les matériaux antiferromagnétiques sont considérés comme étant formés de deux sous-réseaux couplés S_1 et S_2 qui, par des interactions d'échange négatives, sont orientés de manière antiparallèle [61,62]. Selon le nombre de voisins parallèles (F) et antiparallèles (AF) de chaque spin, on distingue trois modes d'ordre antiferromagnétique (figure I.30) [69]:

- Ordre antiferromagnétique de type A (AF-A) : dont le couplage intraplanaire est parallèle, tandis que le couplage interplanaire est antiparallèle. Chaque spin est entouré de 4 voisins F et 2 voisins AF.

- Ordre antiferromagnétique de type C (AF-C) : dans lequel les atomes présentent un couplage antiparallèle suivant le même plan et parallèle entre deux plans. De ce fait, chaque spin possède 2 voisins F et 4 voisins AF.
- Ordre antiferromagnétique de type G (AF-G) : dont les couplages inter et intraplanaires sont tous les deux antiparallèles. Par conséquent, chaque spin est entouré de six voisins antiparallèles.

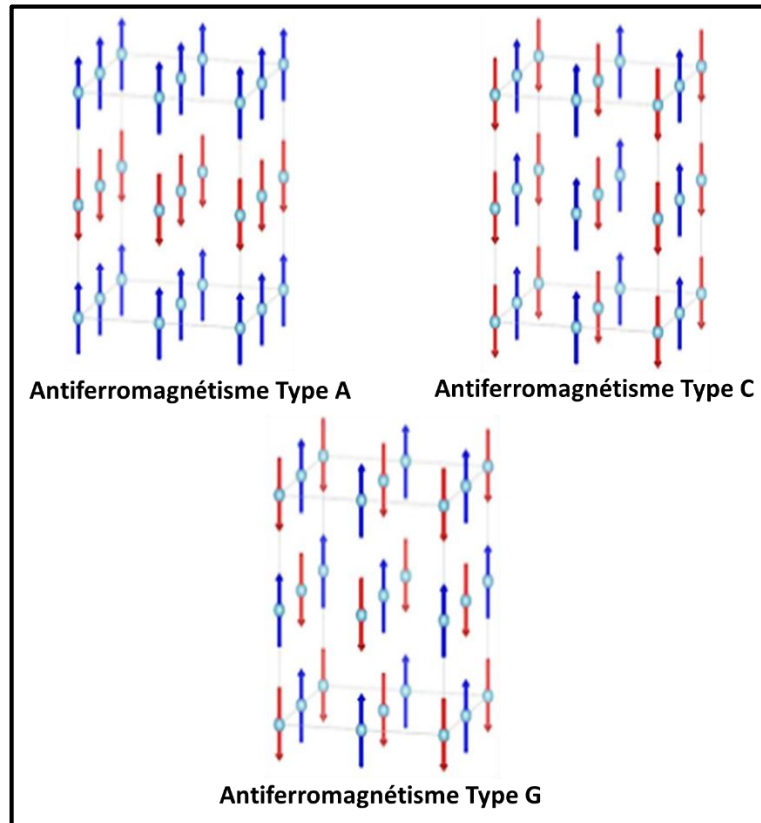


Figure I.30. Schémas représentatifs de l'arrangement des moments magnétiques dans les systèmes antiferromagnétiques [69].

À son tour, le caractère magnétique des systèmes antiferromagnétiques est influencé par la température (figure I.31) [70]. En fait, le caractère antiparallèle se manifeste jusqu'à une certaine température critique, dite température de Néel (T_N), au-dessus de laquelle les moments magnétiques deviennent désordonnés et le matériau devient paramagnétique. Dans cet état paramagnétique, la susceptibilité magnétique suit la loi de Curie-Weiss [71]:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad \text{I. 15}$$

Avec C la constante de Curie et θ une constante de température inférieure à T_N .

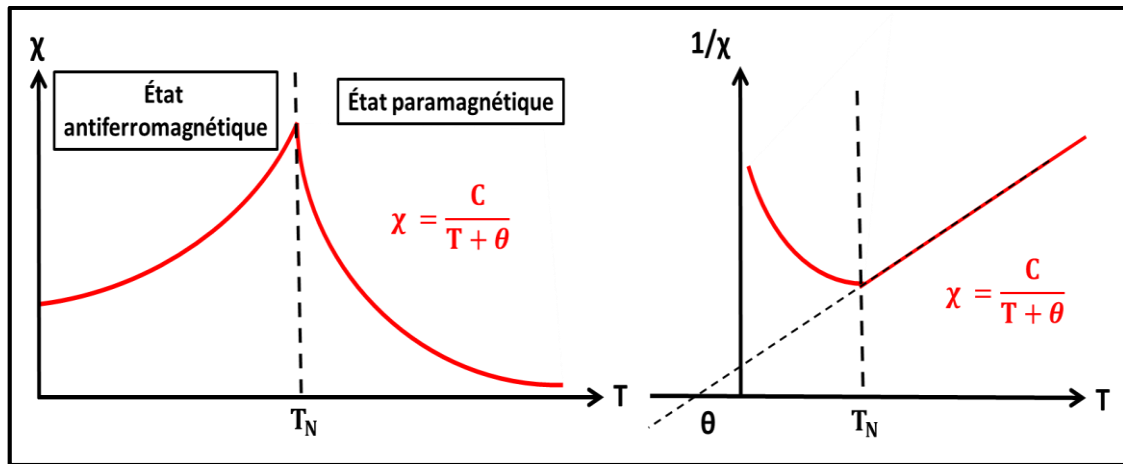


Figure I.31. Evolution de la susceptibilité magnétique (χ) et de son inverse ($1/\chi$) en fonction de la température pour les matériaux antiferromagnétiques [71].

I.7.3.3 Ferrimagnétisme

Similairement aux systèmes antiferromagnétiques, les matériaux ferrimagnétiques se caractérisent par l'existence de deux sous-réseaux d'aimantations antiparallèles, mais de moments magnétiques non égaux. Cette non-compensation des moments magnétiques induit une aimantation spontanée, conférant à ces matériaux un comportement très proche de celui des matériaux ferromagnétiques [60,71].

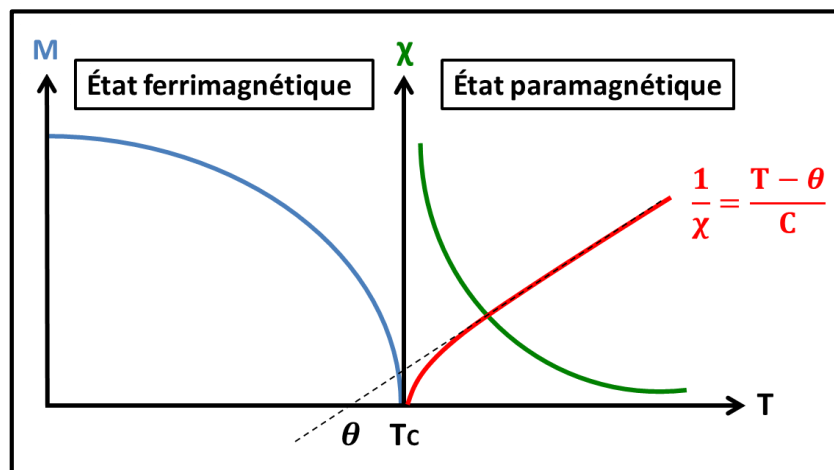


Figure I.32. Évolution de l'aimantation, la susceptibilité magnétique (χ) et son inverse ($1/\chi$) en fonction de la température pour les matériaux ferrimagnétiques.

Cet alignement antiparallèle se manifeste jusqu'à une température critique correspondante à la température de Curie T_C , au niveau de laquelle les fluctuations thermiques détruisent l'arrangement des spins et le matériau transite vers la phase paramagnétique (figure I.32). Au-delà de T_C , les matériaux ferrimagnétiques présentent une

susceptibilité magnétique dont la variation thermique suit la loi de Curie-Weiss exprimée par l'équation [72]:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{I.16}$$

C étant la constante de Curie, T la température et θ la température de Weiss.

I.7.3.4 Ferromagnétisme faible ou antiferromagnétisme non compensé

Il existe certains matériaux antiferromagnétiques où les moments magnétiques des deux sous-réseaux A et B ne sont pas parfaitement antiparallèles et l'angle entre les vecteurs d'aimantations $\vec{M}_A$ et $\vec{M}_B$ présente une légère inclinaison par rapport à π (figure I.33). Il en résulte l'apparition d'une faible aimantation spontanée. Un tel comportement magnétique est appelé ferromagnétisme faible ou héliamagnétisme.

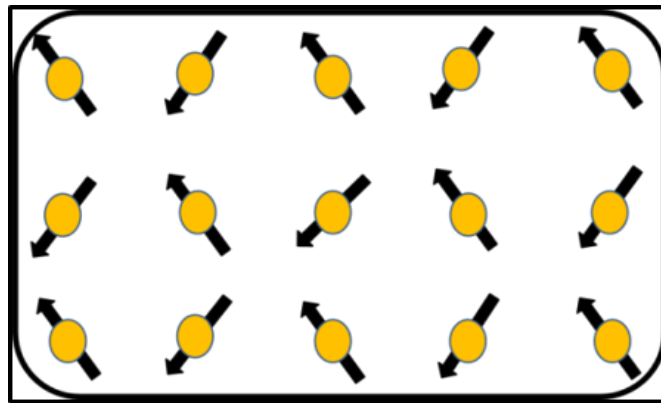


Figure I.33. Représentation de la légère inclinaison des moments magnétiques dans un domaine antiferromagnétique.

Bien que L. Néel ait expliqué l'apparition de ce phénomène par la présence des défauts de stœchiométrie ou d'impuretés ferromagnétiques, cette hypothèse a été définitivement abandonnée après avoir observé un moment ferromagnétique dans des matériaux de stœchiométrie contrôlée. Des années plus tard, Guiot et al. [73] ont proposé une explication fondée sur la présence d'imperfections dans le réseau cristallin, qui provoquent l'apparition d'une faible aimantation spontanée. Quelques mois après et en reprenant cette hypothèse, Dzyaloshinskii a construit un modèle pour décrire le ferromagnétisme faible [74]. En se basant sur les symétries, il a introduit un terme asymétrique appelé plus tard l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, dont le nom Moriya a été associé lorsque ce dernier a découvert que le mécanisme de cette interaction est en partie basé sur le couplage spin-orbite [74,75].

Dans ce modèle, l'hamiltonien représentant les interactions magnétiques entre les premiers proches voisins s'écrit suivant l'équation [76]:

$$H = -2J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j + \vec{D}_{ij}(\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad \text{I. 17}$$

Où $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$ donne l'orientation des spins voisins et le vecteur $\vec{D}_{ij}$ est normale au plan contenant les spins $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$. Alors que le premier terme de cette équation représente l'échange symétrique, le second terme décrit le couplage d'échange asymétrique appelé interaction de Dzyaloshinskii-Moriya.

I.7.4 Frustration magnétique

La frustration, de manière très générale dans un système donné, correspond au cas où certains spins ne peuvent pas arranger leurs orientations de telle sorte qu'ils profitent des interactions avec leurs voisins [77]. Bien que la configuration d'énergie la plus faible est obtenue par les alignements parallèles ou antiparallèles des spins voisins pour les systèmes ferromagnétiques et antiferromagnétiques, la minimisation de l'énergie pour toutes les interactions entre paires voisines de moments atomiques est impossible dans le cas des systèmes magnétiques frustrés. Cette incapacité peut avoir différentes origines. L'une des origines de la frustration réside dans les interactions concurrentes: On parle alors de frustration d'interaction. La figure I.34(a) en illustre un exemple. Quatre spins d'Ising identiques sont disposés sur un réseau carré dans lequel trois liaisons sont ferromagnétiques et la quatrième est antiferromagnétique [78]. Une liaison insatisfaite sera donc présente quelle que soit la disposition du quatrième spin.

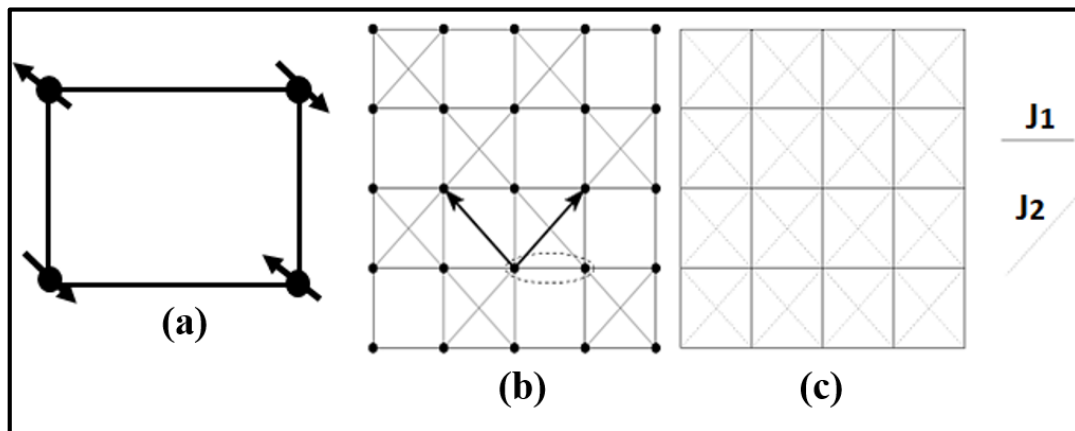


Figure I.34. (a) Plaquette carrée frustrée, (b) réseaux damier et (c) modèle J_1 – J_2 sur réseau carré [78].

Les réseaux de damier et le modèle J_1 - J_2 font aussi partie des cas les plus rencontrés dans les systèmes présentant ce type de frustration d'interactions [79]. Ces deux modes sont modélisés en partant d'un réseau carré antiferromagnétique et en ajoutant par exemple des couplages seconds voisins également antiferromagnétiques. Ainsi, la frustration apparaît dans ces systèmes à cause de la compétition des interactions entre premiers et seconds voisins.

La frustration géométrique est une autre classe d'effets de frustration, qui résulte de la contradiction entre l'ordre magnétique à longue portée et la géométrie du réseau. La frustration géométrique est souvent rencontrée dans les géométries à base de triangle avec des spins d'Ising en interactions antiferromagnétiques [80]. La figure I.35 en illustre quelques exemples.

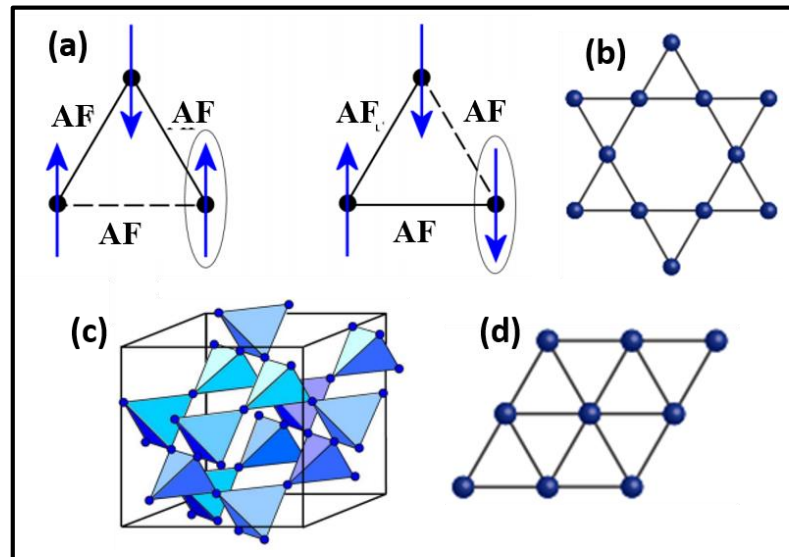


Figure I.35. Exemples de réseaux avec une frustration géométrique. (a) plaquettes triangulaire représentant le concept de la frustration géométrique, Les traits en pointillés représentent les interactions non satisfaites. (b) réseau de kagome [81], (c) réseau de pyrochlore [82] et (d) réseau triangulaire [83].

I.8 Multiferroïsme et effet magnétoélectrique

I.8.1 Ordres ferroïques

Les ordres ferroïques, dont le terme «ferroïque» a été introduit formellement par Aizu en 1970 [84], désignent les matériaux présentant la particularité d'avoir au moins deux orientations (domaines) stables qui persistent en l'absence d'excitation externe. En

conséquence, cette classe de matériaux manifeste des réponses hystérétiques aux stimuli extérieurs.

En plus des ordres ferromagnétiques et ferroélectriques déjà décrits dans les sections précédentes, deux autres ordres ferroïques ont été mis en évidence, à savoir la ferroélasticité et ferrotoroïdité [85,86].

I.8.1.1 Ferroélasticité

Un matériau est dit ferroélastique lorsqu'il subit, sous l'effet d'une contrainte extérieure, une déformation mécanique caractérisée par un cycle d'hystérésis «déformation-contrainte» qui permet d'induire une déformation réversible (figure I.36) [87]. Ces matériaux sont alors considérés comme étant l'extension mécanique des propriétés non linéaires des ferroélectriques ou ferromagnétiques.

Macroscopiquement, les matériaux ferroélastiques sont formés de domaines analogues à ceux de Weiss ferromagnétiques séparés par des parois planes et dont la résultante des déformations représente la déformation globale de l'échantillon. L'application d'une contrainte mécanique provoque l'évolution de la structure en domaines et la variation de la déformation globale. La ferroélasticité est ainsi caractérisée par une température de Curie T_c au-dessus de laquelle la déformation spontanée (e_s) s'annule, le cycle d'hystérésis disparaît et le matériau devient paraélastique [88].

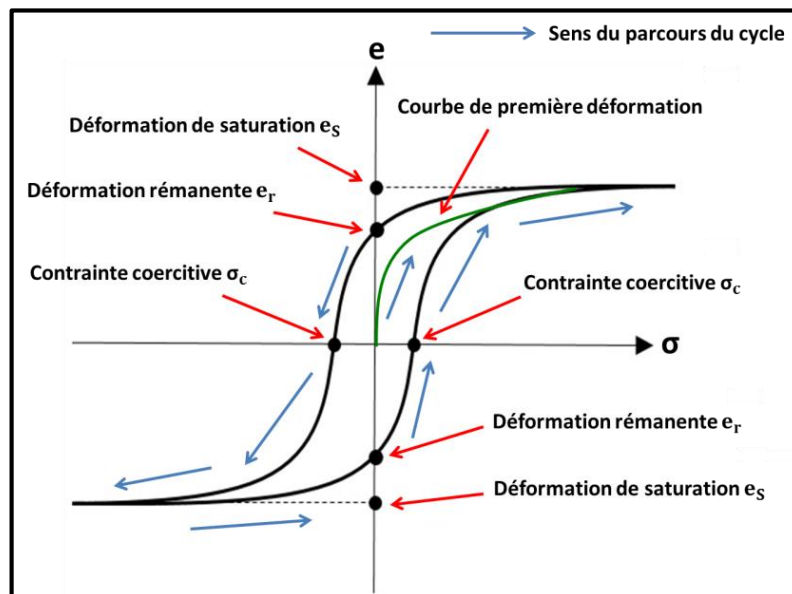


Figure I.36. Cycle d'hystérésis ferroélastique (déformation-contrainte) [87].

I.8.1.2 Ferrotoroïdité

La ferrotoroïdité désigne les états magnétiques caractérisés par un alignement spontané des moments toroïdaux [86,89]. Elle a été observée pour la première fois dans l'orthophosphate de lithium et cobalt LiCoPO_4 par B. B. Van Aken et al. [86].

Un moment toroïdal spontané est associé à un arrangement de moments magnétiques ou de boucles de courants électriques sur un tore régulier [86,89]. En effet, le courant induit un champ magnétique circulaire dans la bobine, engendrant un moment toroïdal (T) perpendiculaire à ce champ (Figure I.37a). L'état ferrotoroïdique peut donc être considéré comme un réseau de vortex de moments magnétiques généralement associés à une disposition circulaire ou en forme d'anneau des spins, qui s'ordonnent uniformément de façon gauche ou droite.

Ces caractéristiques permettent aux matériaux ferrotoroïdiques de se magnétiser spontanément à travers l'application d'un champ électrique $\vec{E}$ ($\vec{M} = \alpha \vec{E}$) et même de présenter une polarisation spontanée sous l'effet d'un champ magnétique extérieur H ($\vec{P} = \alpha \vec{H}$). En conséquence, cet ordre peut également être lié à un effet magnétoélectrique asymétrique ($\alpha_{ij} \neq \alpha_{ji}$) [90]. Cette notion d'effet magnétoélectrique sera développée dans les sections suivantes.

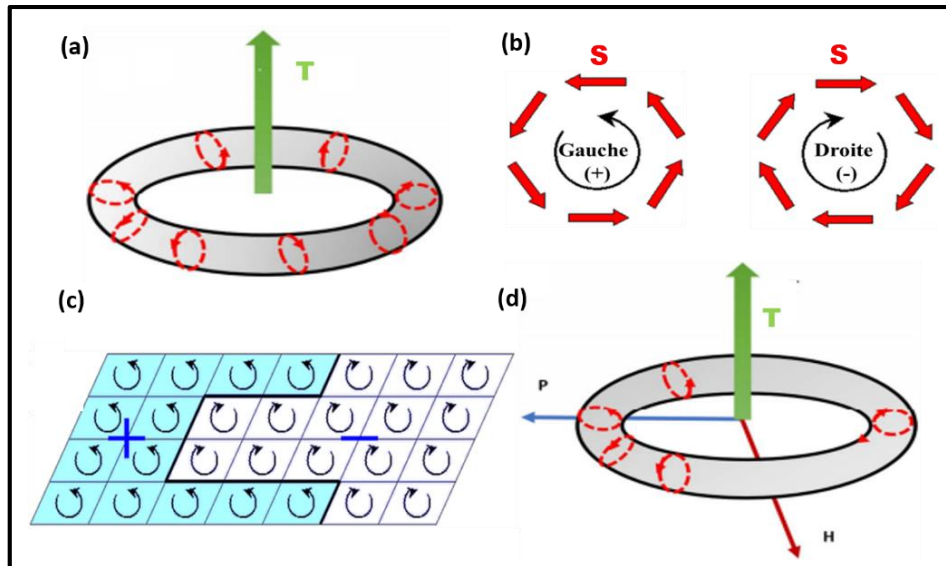


Figure I.37. (a) Moment toroïdal (T) généré par un courant électrique qui s'enroule autour d'un solénoïde ayant la forme d'un tore. (b) exemple de vortex gauchers et droitiers produisant un moment toroïdal respectivement hors et dans le plan. (c) illustration d'une structure en domaines ferrotoroïdiques. (d) effet magnétoélectrique dans les matériaux ferrotoroïdaux.

Un moment toroïdal magnétique est représenté par un vecteur polaire qui change de signe en cas d'inversion de l'espace et du temps. Cette particularité rend son existence presque obligatoire du point de vue de la symétrie. Ceci est expliqué par la figure I.38 montrant la symétrie des quatre ordres ferroïques primaires par rapport aux inversions spatiales et temporelles, dont la ferrotoroïdité qui rompt à la fois les symétries d'inversion spatiale et temporelle [89].

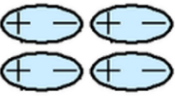
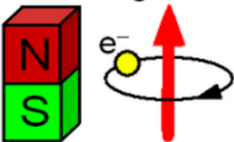
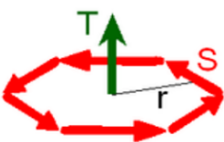
temps \ espace	invariant	change
	invariant	change
invariant	ferroelastic 	ferroelectric 
change	ferromagnetic 	ferrotoroidic 

Figure I.38. Comportement d'inversion temporelle et spatiale des différents ordres ferroïques primaires [89].

I.8.2 Multiferroïsme

I.8.2.1 Définition

Le terme «multiferroïsme», attribué la première fois par H. Schmid en 1994 [91], désigne la famille des matériaux présentant simultanément deux ou plusieurs ordres ferroïques (primaires): ferromagnétisme, ferroélectricité et/ou ferroélasticité [92]. L'intérêt continu et croissant accordé aux matériaux multiferroïques, a donné lieu à la découverte d'un quatrième ordre ferroïque appelé ferrotoroïdité [86] et même d'autres ordres magnétiques ordonnés (l'antiferromagnétisme, le ferrimagnétisme et l'hélimagnétisme) [93-95].

La principale motivation générée par ces matériaux est liée à l'existence de plusieurs états et la possibilité de passage de l'un à l'autre par l'application de contraintes extérieures. Cette particularité de passage mutuel entre les ordres ferroïques est définie par le terme « couplage ». Une variété de couplages accessibles a été mise en évidence au fur et à mesure des découvertes (figure I.39). Le tableau I.2 illustre quelques exemples de couplages ferroïques.

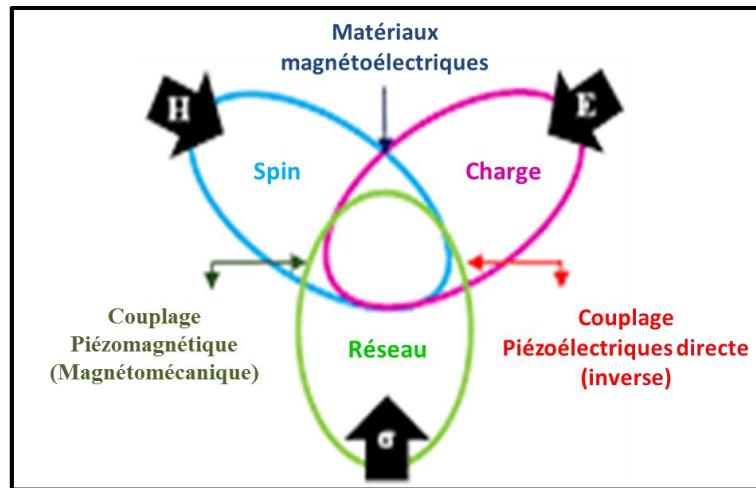


Figure I.39. Couplage des trois ordres ferroïques primaires [92].

Tableau I.2. Exemples de couplages ferroïques

Couplage	Description
Piézoélectrique	Le changement de la polarisation en fonction de la contrainte appliqué [96].
Piézoélectrique inverse	Variation de la contrainte en fonction du champ électrique appliqué [97].
Piézomagnétique	La variation de la déformation sous l'effet du champ magnétique appliqué [98].
Magnétomécanique	Variation de la susceptibilité magnétique en présence de contraintes mécaniques dans le matériau [99].
Magnétoélectrique	Influence d'un champ magnétique (électrique) sur la polarisation électrique (magnétisation). [100].

I.8.2.2 Conditions d'existence

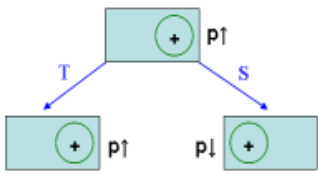
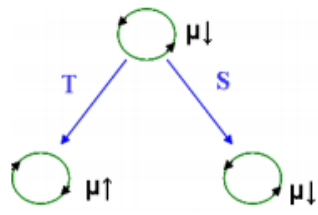
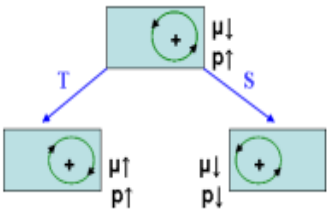
Bien que ces ordres ferroïques se partagent le caractère spontané et la formation de domaines, ces ordres présentent des transformations distinctes selon les opérations de symétrie de l'inversion spatiale et temporelle (figure I.38) [89].

Pour les matériaux ferroélectriques, le signe de la polarisation spontanée change sous l'opérateur d'inversion spatiale mais reste invariant sous celui d'inversion temporelle. Par contre, le signe de l'aimantation spontanée des ordres ferromagnétiques ou antiferromagnétiques change sous l'opérateur d'inversion temporelle mais reste invariant sous l'opérateur d'inversion spatiale. L'ordre ferroélastique, à son tour, est caractérisé par

une déformation spontanée pour laquelle l'inversion spatiale et l'inversion temporelle sont toutes les deux symétriques. Par ailleurs, les inversions spatiales et temporelles peuvent changer le signe du moment toroïdal. Par conséquent, la coexistence de deux propriétés dans les multiferroïques nécessite des transformations bien définies.

La coexistence des ordres électriques et magnétiques dans les multiferroïques, à titre d'exemple, implique que le produit de l'aimantation et la polarisation électrique change sous chacune des opérations de symétrie (tableau I.3).

Tableau I.3. Conditions de coexistence des ordres électriques et magnétiques dans les matériaux multiferroïques [89].

Propriété	Symétrie d'inversion	Spatiale (S)	Temporelle (T)
Ferroélectricité		Variant	Invariant
Ferromagnétisme		Invariant	Variant
Multiferroïcité		Invariant	Invariant

I.8.3 Effet magnétoélectrique

I.8.3.1 Définition et aperçu historique

L'effet magnétoélectrique décrit la particularité que possèdent certains matériaux de modifier leur aimantation via l'application d'un champ électrique, ou inversement, leur polarisation électrique sous l'effet d'un champ magnétique [101].

Historiquement et bien que l'effet magnétoélectrique a été mentionné par P. Curie et W. Röntgen vers la fin du 19^{ème} siècle [102, 103], il a fallu attendre jusqu'à 1960, quand

D.N. Astrov a réussi à mesurer l'aimantation induite par un champ électrique appliqué sur un échantillon de Cr_2O_3 [104]. Un an plus tard, V.J. Folen parvient à son tour à mesurer la polarisation du même matériau par l'application d'un champ magnétique [105]. En effet, le mécanisme de couplage du Cr_2O_3 est lié à la répartition des ions Cr^{3+} , qui, lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique, se déplacent par rapport à l'un des sous-réseaux antiferromagnétiques, modifiant ainsi l'aimantation résultante du matériau.

I.8.3.2 Couplage magnétoélectrique et contrôle mutuel

Sous l'action d'un champ électrique ($\vec{E}$) et magnétique ($\vec{H}$), l'énergie libre d'un système magnétoélectrique s'écrit suivant l'équation [106]:

$$F(\vec{H}, \vec{E}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ij} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k \quad \text{I.18}$$

Où F_0 est l'énergie de l'état fondamental, P_i^S et M_i^S sont respectivement la polarisation électrique et l'aimantation spontanées, ε_0 et μ_0 correspondent à la permittivité électrique et la perméabilité magnétique dans le vide, ε_{ij} et μ_{ij} sont des tenseurs de second ordre de la perméabilité magnétique et électrique respectivement, β et γ sont des coefficients de couplage magnétoélectrique bilinéaire, alors que α_{ij} est un tenseur décrivant l'effet magnétoélectrique linéaire du matériau.

L'expression de l'aimantation et de la polarisation du système peut être déduite de l'équation de l'énergie libre via les équations suivantes [106]:

$$P(\vec{H}, \vec{E}) = -\frac{\partial F}{\partial E} = P_i^S + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \dots \quad \text{I.19}$$

$$M(\vec{H}, \vec{E}) = -\frac{\partial F}{\partial H} = M_i^S + \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \dots \quad \text{I.20}$$

Ces équations (I.18), (I.19) et (I.20) démontrent clairement que le champ magnétique (ou électrique) ne peut induire une polarisation (ou une magnétisation) que si le coefficient de couplage magnétoélectrique (α) existe dans le système multiferroïque. De ce fait, le caractère multiferroïque d'un matériau n'implique pas qu'il y ait un effet magnétoélectrique [107].

I.8.3.3 Conditions d'existence

La multiferroïcité n'implique pas qu'il y ait un effet magnétoélectrique et, inversement, les effets magnétoélectriques peuvent se produire dans une classe de matériaux beaucoup plus large que celle des multiferroïques [108]. La figure I.40 schématise le couplage entre l'ordre ferroïque électrique et magnétique dans les matériaux. D'une part, le chevauchement entre l'effet magnétoélectrique et la multiferroïcité existe dans certains matériaux présentant un comportement ferroélectrique/ferromagnétique, où la polarisation et l'aimantation spontanées sont commutables sous l'effet d'un champ magnétique et électrique, respectivement (figure I.40). D'autre part et comme déjà évoqué, les matériaux magnétoélectriques ne sont pas forcément multiferroïques étant donné que ceux-ci doivent rompre l'inversion spatiale et temporelle de la symétrie.

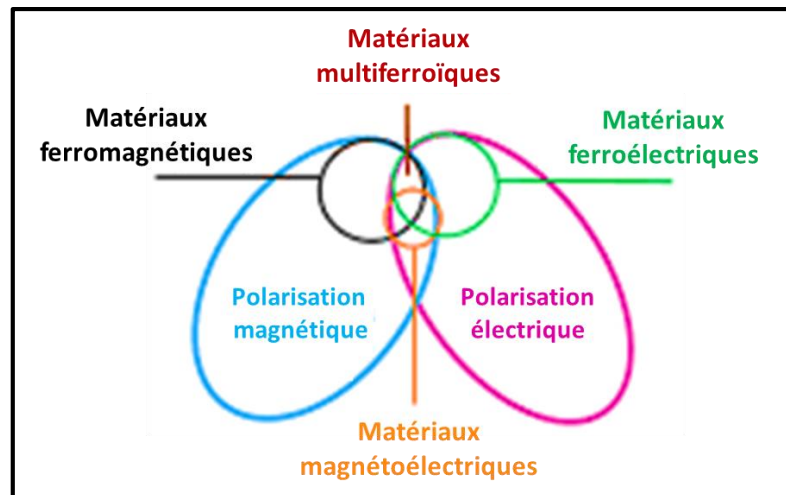


Figure I.40. Couplage entre les degrés de liberté magnétiques et électriques et relation entre les multiferroïques et les magnétoélectriques [109].

Dans la matière solide, les propriétés électriques et magnétiques sont souvent considérées comme indépendantes en raison de leurs ordres différents. L'ordre électrique est le produit de l'ordre des dipôles électriques, tandis que l'ordre magnétique provient des interactions d'échange entre les dipôles magnétiques (spins). Toutefois, cette indépendance se révèle parfois enfreinte, ce qui induit un couplage croisé de l'aimantation et de la polarisation par rapport à leurs champs conjugués $\vec{E}$ et $\vec{H}$. On parle alors de l'effet magnétoélectrique (ME). Cependant, il est difficile de trouver des matériaux présentant un fort couplage entre ces deux ordres ferroïques. La première restriction évidente est que les matériaux ferroélectriques doivent être des isolants pour maintenir la polarisation, alors que la plupart des matériaux ferromagnétiques sont des conducteurs électriques. La seconde

contrainte est la différence de nature microscopique des ordres magnétiques et électriques. En effet et tandis que le magnétisme nécessite des ions possédant des sous-couches (d^n) partiellement remplies, le caractère ferroélectrique nécessite la présence d'éléments de transition ayant une configuration électronique (d^0) sur le site cationique illustrant ce comportement ferroélectrique [108,110].

I.8.4 Multiferroïsme et effet magnétoélectrique dans les systèmes $RFeO_3$ et $RCrO_3$

I.8.4.1 Cas des systèmes orthoferrites

Les orthoferrites $RFeO_3$, où R est un ou plusieurs éléments des terres rares, cristallisent dans une structure pérovskite déformée orthorhombiquement ayant le groupe d'espace $Pbnm$ (ou $Pnma$) [111]. Dans cette classe de matériaux, le sous-système d'ions de fer présente trois types de structures de spin antiferromagnétiques, à savoir Γ_1 ($A_x G_y C_z$), Γ_2 ($F_x C_y G_z$) et Γ_4 ($G_x A_y F_z$) [112], où G_x , A_y et F_z correspondent aux composantes des spins suivant les directions cristallographiques a, b et c respectivement (figure I.41). Les notations F, G, C et A, établies par Bertaut, désignent l'alignement des moments magnétiques suivant les séquences +++, +-+, ++- et +--, respectivement [113]. En outre et alors que la configuration Γ_1 ne présente aucun moment magnétique net, les modes Γ_2 et Γ_4 présentent un faible moment ferromagnétique dans les directions x et z, respectivement [112, 113]. Il est à noter que les orthoferrites de terres rares (R) non magnétiques ne présentent que la structure de spin de type Γ_4 pour les différentes températures [112, 113].

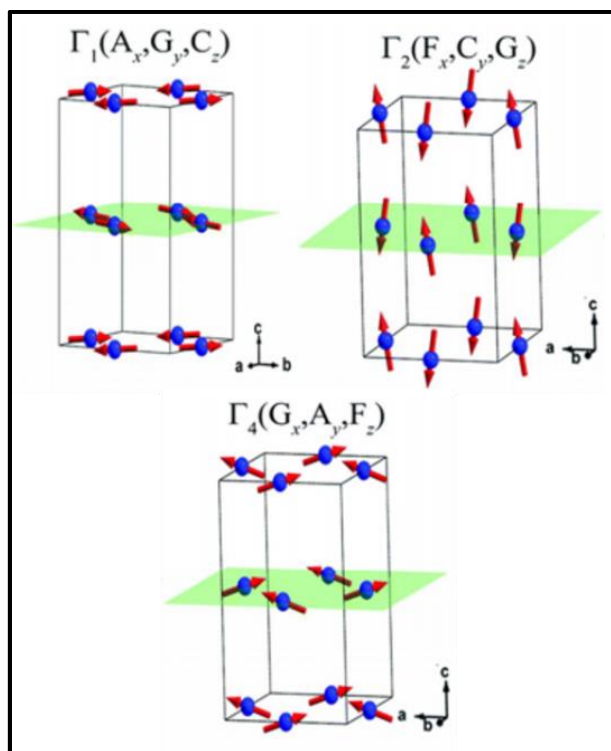


Figure I.41. Schématisation de la configuration de spins des matériaux $RFeO_3$ (et $RCrO_3$).

Les orthoferrites manifestent une variété d'interactions d'échange de spin magnétiques, notamment R–R, R–Fe et Fe–Fe. L'échange Fe–Fe, étant le plus fort parmi ceux-ci, conduit à un ordre antiferromagnétique incliné du sous-réseau de fer caractérisé par une haute température d'ordre magnétique ($T_N = 600-750$ K) [114, 115]. Cette température de Néel montre une augmentation avec le rayon cationique R des terres rares, associée à la diminution des distorsions structurales qui se traduisent par l'augmentation des angles de liaison Fe–O–Fe. Ces derniers tendant vers des valeurs proches de la valeur idéale de 180° au fur et à mesure de l'augmentation du rayon ionique des terres rares [114].

Cependant, les interactions mixtes R–Fe relativement faibles provoquent la polarisation du sous-réseau R dans le champ d'échange des moments Fe faiblement ferromagnétiques [116]. La nature anisotrope des moments R et Fe entraîne deux phénomènes magnétiques à basses températures [112]. En plus de la réorientation du spin à travers laquelle la composante antiferromagnétique (type G) change de direction d'un axe cristallographique à l'autre, ces interactions d'échange mixtes induisent une inversion de l'aimantation en dessous d'un point de compensation, où le moment des terres rares et le faible moment ferromagnétique du sous-réseau de Fe sont couplés de manière antiferromagnétique [117].

Par ailleurs, à très basses températures (< 10 K), les interactions R-R présentent une transition magnétique menant à un arrangement antiferromagnétique des ions de terres rares [112].

Bien que les composés $RFeO_3$ fassent partie de la famille des ferrites centrosymétriques, le caractère ferroélectrique a été rapporté dans plusieurs d'entre eux. Parmi cette classe d'orthoferrites ferroélectriques, le gadolinium ferrite $GdFeO_3$ manifestant un ferromagnétisme faible et une polarisation ferroélectrique spontanée ($0.12 \mu C \cdot cm^{-2}$ à 2 K), au-dessous de sa température de Néel en absence de champ magnétique externe [118]. En effet, les moments de Gd^{3+} adoptent un ordre antiferromagnétique en dessous de $T_N = 2,5$ K, où leur configuration de spin passe de l'état $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ non polaire à une phase $\Gamma_5(G_x A_y)$ polaire ayant une symétrie de point magnétique $m'm'2$ qui permet l'établissement d'une polarisation spontanée sur l'axe c.

Un tel mécanisme de ferroélectricité peut être interprété en terme du phénomène de magnétostriction se présentant dans cette pérovskite, où les configurations antiferromagnétiques des spins des ions Gd^{3+} et Fe^{3+} sont de type G. Pour de telles configurations, la contrainte d'échange des ions Fe sur les ions Gd est annulée. Au fur et à mesure de la mise en ordre des ions Gd, cette annulation cesse et la force magnétostrictive agissant sur les ions Gd^{3+} entraîne un déplacement le long de la direction de l'axe c perpendiculaire au plan miroir, donnant ainsi lieu à la polarisation.

Cet effet du champ magnétique sur la polarisation a été étudié par Tokunaga et al. [118], en analysant la variation de la polarisation sous l'effet de la direction et l'intensité du champ magnétique appliqué. En appliquant un champ magnétique ($5 < H < 20$ kOe) le long de la direction a, la structure magnétique des sites Fe et Gd évolue vers la configuration $\Gamma_2(F_x C_y G_z)$ et $\Gamma_7(G_z)$ respectivement (figure I.42(b)), entraînant la suppression de la polarisation. L'application d'un champ magnétique supplémentaire ($H > 20$ kOe) le long de la même direction (a) entraîne le maintien de la structure de spin du Fe (Γ_2) et le passage du moment Gd de G_z à F_x , induisant ainsi la suppression de la force de contrainte d'échange des spins Fe adjacents et par conséquent la disparition de l'état polaire, comme le montre la (figure I.42(c)). Par contre et sous l'effet d'un champ magnétique appliqué le long de la direction c, le sous-réseau de Fe conserve la structure de spin Γ_4 , mais les spins Gd évoluent de $G_x A_y$ (Γ_5) à F_z (figure I.42(d)), faisant disparaître la force magnétostrictive appliquée sur les ions Gd et résultant en un état non ferroélectrique.

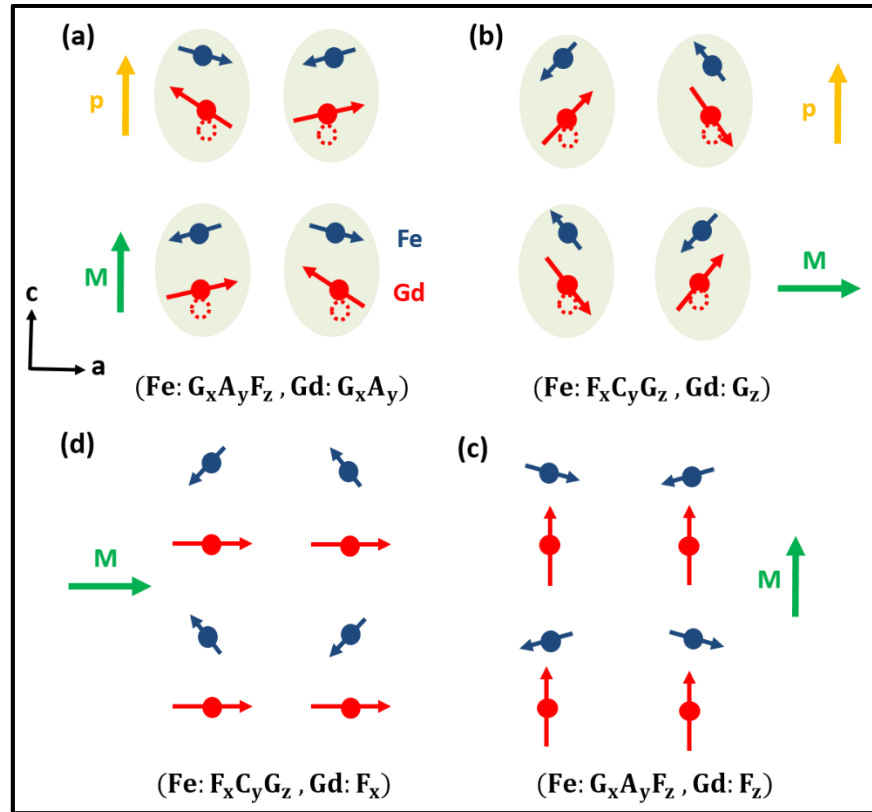


Figure I.42. Configurations de spin des ions Fe et Gd en absence (a) et sous l'effet d'un champ magnétique variable (b-d) (Les cercles en pointillés rouges correspondent au déplacement des ions Gd le long de l'axe c par rapport à leur position initiale) [118].

Contrairement au $GdFeO_3$, il existe d'autres orthoferrites où la polarisation ne peut se présenter qu'en présence d'excitation magnétique externe, comme c'est le cas de l'orthoferrite de dysprosium $DyFeO_3$.

Similairement au $GdFeO_3$, le dysprosium ferrite $DyFeO_3$ est caractérisé par une haute température d'ordre liée aux ions Fe^{3+} ($T_N = 645$ K) [114]. Au-dessous de cette température, la configuration de spin Γ_4 permet la présence d'un ferromagnétisme faible dû à l'interaction de Dzyaloshinskii–Moriya le long de la direction $\vec{c}$. Cependant, en abaissant la température, deux transitions magnétiques ont été distinguées: [119] i) Une première transition vers 37 K à travers laquelle la composante de spin antiferromagnétique des ions Fe^{3+} subit un changement de direction de l'axe a vers l'axe b , aboutissant à l'établissement d'une structure magnétique Γ_1 . ii) une deuxième transition observée à des températures plus basses (à 4 K), au niveau de laquelle les moments des ions Dy^{3+} antiferromagnétiquement ordonnés présentent une configuration Γ_5 ($G_x A_y$) avec une symétrie magnétique non polaire ($m'm'm'$). Ces symétries non polaires (Γ_1 et Γ_5) empêchent par conséquent le $DyFeO_3$ de présenter une polarisation ferroélectrique spontanée en l'absence de champ magnétique.

Toutefois, sous l'effet d'un champ magnétique suffisamment élevé, la configuration Γ_1 du sous-réseau des ions Fe^{3+} évolue vers celle de Γ_4 avec un ferromagnétisme faible le long de la direction c. Ainsi, les sous-réseaux Fe^{3+} et Dy^{3+} (ayant des configurations Γ_4 et Γ_5 respectivement) adoptent un groupe de points polaires ($m'm'2$) permettant la polarisation spontanée le long de la direction $\vec{c}$ [120].

Bien que le phénomène de magnétostriction permette d'expliquer l'apparition de la ferroélectricité dans les systèmes orthoferrites, des recherches récentes sur les systèmes SmFeO_3 (sous forme de monocristaux) ont révélé que ces derniers sont susceptibles de présenter une polarisation ferroélectrique à la température d'ordre magnétique du sous réseau des ions Fe^{3+} (670 K) [121]. De tels résultats ont été considérés comme ahurissants étant donné que les moments de terres rares s'ordonnent à des températures basses (<10 K) [112] et donc le mécanisme d'échange magnétostrictif, tel que discuté ci-dessus, peut ne pas expliquer directement l'origine de la polarisation à des températures aussi élevées.

Tout comme pour les systèmes GdFeO_3 et DyFeO_3 , la structure magnétique des sous-réseaux de Fer dans le système SmFeO_3 présente une configuration Γ_4 avec un faible moment ferromagnétique le long de l'axe c [122]. En abaissant la température, la composante de type G présente une réorientation de spin (de l'axe a vers c) à $T_{\text{SR}}=480$ K, résultant un passage vers la configuration Γ_2 [122]. Par conséquent et à cause de leurs structures magnétiques non polaires ($(m'm'm)$ et $(mm'm')$ pour Γ_4 et Γ_2 respectivement), les ions magnétiques (Fe^{3+}) empêchent la génération de la polarisation dans ces systèmes [123].

Plusieurs interprétations ont été développées afin d'expliquer un tel comportement inusuel. Cependant, l'explication de cette caractéristique et le rôle des ions terres rares dans ce système reste imprécis. En effet, des calculs théoriques par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) réalisés par Lee et al. [121] ont révélé que l'ordre antiferromagnétique incliné entre deux paires de spin non équivalentes est responsable de cette polarisation et que l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya inverse domine sur le mécanisme de restriction d'échange dans la manifestation de la ferroélectricité impropre. Cependant, Zhang et al. [124] estiment que l'apparition de la ferroélectricité est liée à la structure $\text{Pna}2_1$ non centrosymétrique du matériau. L'origine de l'état polaire dans le SmFeO_3 est également expliquée sur la base du mécanisme d'échange magnétostrictif entre les spins des ions de fer voisins, qui est susceptible d'abaisser la symétrie du matériau [125].

I.8.4.2 Cas des systèmes orthochromites

Durant les dernières décennies, les orthochromites RCrO_3 (où R est un élément de terre rare) ont suscité un intérêt considérable de la part des chercheurs en raison de leurs nouvelles propriétés physiques, dont la magnétoélectricité et le multiferroïsme, qui font de ces matériaux des candidats potentiels pour plusieurs applications technologiques [126-128].

En plus de leurs propriétés structurales similaires, les matériaux orthochromites présentent un caractère magnétique analogue à celui des orthoferrites. En effet, la structure magnétique des orthochromites est représentée par des configurations de type G ($\Gamma_1(A_x, G_y, C_z)$, $\Gamma_2(F_x, C_y, G_z)$ et $\Gamma_4(G_x, A_y, F_z)$) gouvernées par les interactions $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}\text{-R}^{3+}$ et $\text{R}^{3+}\text{-R}^{3+}$, dont la contribution est thermiquement activée (figure I.40) [113,127]. Les matériaux orthochromites sont susceptibles de présenter des phénomènes de réorientation de spin (à des températures plus basses que celles des systèmes RFeO_3) dont l'occurrence dépend directement de l'aspect magnétique des ions de terres rares (R^{3+}). Dans le cas des ions R^{3+} magnétiques et en raison de l'interaction anisotrope entre leurs moments magnétiques et ceux des ions Cr^{3+} , les systèmes RCrO_3 manifestent une réorientation du spin à travers laquelle leur configuration magnétique passe d'un état Γ_4 (ou Γ_2) vers un autre état Γ_2 (ou Γ_1) [123]. Par contre, aucune réorientation du spin ne peut se produire pour les systèmes avec des ions terres rares non magnétiques, où les moments Cr^{3+} restent faiblement ferromagnétiques (Γ_4) [123].

Les orthochromites présentent une polarisation ferroélectrique qui coïncide avec la température d'ordre magnétique du sous-réseau de Cr. En revanche, les systèmes RCrO_3 présentent un effet magnétoélectrique intense en raison de la forte dépendance de leur polarisation par rapport au champ magnétique appliqué [129].

Malgré les différents travaux de recherches réalisés le long des dernières décennies, l'origine de la ferroélectricité dans la famille RCrO_3 reste encore débattue. Bien que l'on ait suggéré que cette caractéristique est due à une forte interaction d'échange entre les ions R^{3+} magnétiques et ceux Cr^{3+} faiblement ferromagnétiques [129,130], des études Raman ont toutefois révélé que la forte corrélation spin-phonon et le déplacement de l'ion R conduisent à l'apparition de la polarisation dans les composés RCrO_3 [131]. Des explications analogues ont été adoptés pour les systèmes HoCrO_3 et GdCrO_3 [132,133]. Ces matériaux présentent une transition structurale près de la température de l'apparition de l'ordre polaire, à travers

laquelle, ils passent d'un groupe d'espace centrosymétrique $P6mm$ (à haute température) vers celui non centrosymétrique $P6_3/m2$ (à basse température). Ainsi, les rotations octaédriques et les déplacements des ions Ho^{3+} et Gd^{3+} dans cette structure non centrosymétrique ($P6_3/m2$) sont considérés comme étant responsables de la génération de la ferroélectricité dans le $HoCrO_3$ et $GdCrO_3$, respectivement. Par ailleurs, Amrani et al. [134] ont suggéré, à travers leurs études sur l'orthochromite de samarium $SmCrO_3$, que le caractère ferroélectrique est induit par le déplacement des cations par rapport à leur position centrale dans les polyèdres d'oxygène.

I.8.5 Applications des matériaux multiferroïques

Les matériaux multiferroïques suscitent actuellement un intérêt majeur vu les nouvelles perspectives d'applications industrielles qu'ils offrent, notamment dans les domaines de spintronique [135], d'énergie photovoltaïque [136], de photocatalyse [137] et des capteurs [138] etc. De plus, les composés multiferroïques ont ouvert de nouvelles perspectives en termes d'applications dans le domaine de stockage de données et de mémoires non volatiles, où ils ont permis la conception de nouveaux dispositifs de mémoire dont on cite:

- Les mémoires ferroélectriques Fe-RAM (Ferroelectric Random Access Memories) fabriquées par l'insertion d'un matériau ferroélectrique entre deux électrodes conductrices et dont le principe est basé sur le contrôle de la polarisation et donc des bits (0 ou 1) par application d'une tension électrique [139,140]. Ces mémoires présentent un ensemble d'avantages par rapport aux mémoires flash ordinaires tels que la faible consommation d'électricité, la rapidité de lecture et d'écriture, ainsi que la possibilité d'être effacées et réécrites plusieurs fois davantage. Toutefois, l'utilisation des mémoires ferroélectriques présente un ensemble d'inconvénients dont le prix, le coût de fabrication élevée et la limite du nombre de cycles à cause du phénomène de fatigue lié aux matériaux ferroélectriques.
- Les Mémoires magnétiques M-RAM (Magnetic Random Access Memories) dans lesquelles le stockage des données utilise les orientations magnétiques au lieu des charges électriques utilisées par la mémoire vive dynamique (D-RAM) [141]. Le principe de fonctionnement des mémoires magnétiques repose sur l'utilisation d'une paire de couches métalliques ferromagnétiques (une toujours magnétisée et l'autre ayant une polarité modifiable par le champ externe afin de stocker la mémoire)

séparées par une fine couche isolante permettant aux électrons de passer d'une plaque à l'autre par effet tunnel [142]. L'ampleur du tunnelage et la résistance électrique de la jonction tunnel magnétique dépendent des états d'aimantation des deux plaques. En conséquence, un faible courant reflète l'état antiparallèle tandis qu'un fort courant indique l'état parallèle. Les états « 0 » et « 1 » des bits binaires correspondent aux états d'aimantation parallèles et antiparallèles. Bien que ces mémoires, présentent un ensemble de d'avantages tels que, la non-volatilité de l'information, la consommation énergétique plus faible grâce à l'absence de pertes thermiques due à la résistance des matériaux aux mouvements des électrons, la commercialisation de cette technologie reste restreinte en raison de la concurrence des mémoires flash et des mémoires vives dynamiques D-RAM.

- Les mémoires multiferroïques MF-RAM (Multiferroic Random Access Memories) envisagées par l'insertion des matériaux multiferroïques dans des dispositifs de mémoire magnétiques M-RAM. Ces dispositifs permettent ainsi la combinaison des phénomènes d'électrorésistance et de magnétorésistance et la possibilité de modifier l'intensité du courant traversant la couche multiferroïque, à travers l'application de champs électrique et magnétique [143]. Les propriétés spécifiques de la couche multiferroïque non magnétoélectrique offrent la possibilité d'inverser indépendamment sa polarisation et son aimantation par l'application d'un champ électrique et magnétique, respectivement. Par conséquent, quatre états de résistance peuvent être définis grâce aux propriétés ferromagnétiques/ferroélectriques du matériau multiferroïque, à partir de la combinaison des deux directions de polarisation de la couche multiferroïque avec les aimantations relatives des électrodes magnétiques [144].
- Les mémoires Magnétoélectriques ME-RAM (Magnetoelectric Random Access Memories) combinant à la fois les avantages des mémoires magnétiques (M-RAM) et celles ferroélectriques (Fe-RAM) [145]. Les mémoires magnétoélectriques ME-RAM présentent en conséquence un caractère non destructif de la lecture, ainsi qu'une réduction des phénomènes de fatigue et des coûts énergétiques pour l'écriture. Cependant, le développement de ces mémoires reste restreint vue la rareté des matériaux magnétoélectriques, accentuée par la rareté des matériaux magnétoélectriques d'ordre magnétique à température ambiante.

Références

- [21] C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic press, (2013).
- [22] J. Livage, C. Sanchez, "Sol-gel chemistry", Journal of Non-Crystalline Solids, 145 (1992) 11-19.
- [23] J. P. Attfield, P. Lightfoot, R. E. Morris, "Perovskites", Dalton Transactions, 44(23) (2015) 10541-10542.
- [24] R. J. Tilley, "Perovskites: structure-property relationships", John Wiley & Sons, (2016).
- [25] R. Ward, "mixed metal oxides", Clarendon Press, Oxford, (1966).
- [26] A. F. Wels, "Structural inorganic chemistry", Clarendon Press, Oxford (1962).
- [27] L. Pauling, "Nature of chemical bonds", Cornell University Press, New-York, (1960).
- [28] V. M. Goldschmidt, "The laws of crystal chemistry", Naturwissenschaften, 14(21) (1926) 477-485.
- [29] C. J. Bartel, C. Sutton, B. R. Goldsmith, R. Ouyang, C. B. Musgrave, L. M. Ghiringhelli, M. Scheffler, "New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides", Science advances, 5(2) (2019) eaav0693.
- [30] H. Yakel, "On the structures of some compounds of the perovskite type", Acta Crystallographica, 8(7) (1955) 394-398.
- [31] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. S. Brandt, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal, "Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6 ($A = Sr, Ba, \text{ and } Ca$)", Physical Review B, 68(14) (2003) 144431.
- [32] A. M. Glazer, "The classification of tilted octahedra in perovskites", Acta Crystallographica Section B, 28(11) (1972) 3384-3392.
- [33] C. J. Howard, H. T. Stokes, "Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites", Acta Crystallographica Section B, 54(6) (1998) 782-789.
- [34] J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, M. T. Fernandez-Diaz, "Evolution of the Jahn–Teller distortion of MnO_6 octahedra in $RMnO_3$ perovskites ($R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y$): a neutron diffraction study", Inorganic chemistry, 39(5) (2000) 917-923.
- [35] I. B. Bersuker, "The Jahn-Teller and pseudo Jahn-Teller effect in materials science", In Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing, 833 (1) (2017) 012001.

- [36] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor, K. R. Poeppelmeier, “B-cation arrangements in double perovskites”, *Progress in solid state chemistry*, 22(3) (1993) 197-233.
- [37] P. W. Barnes, M. W. Lufaso, P. M. Woodward, “Structure determination of $A_2M^{3+}TaO_6$ and $A_2M^{3+}NbO_6$ ordered perovskites: octahedral tilting and pseudosymmetry”, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 62(3) (2006) 384-396.
- [38] P. Woodward, R. D. Hoffmann, A. W. Sleight, “Order-disorder in $A_2M^{3+}M^{5+}O_6$ perovskites”, *Journal of Materials Research*, 9(8) (1994) 2118-2127.
- [39] S. Vasala, M. Karppinen, “ $A_2B'B''O_6$ perovskites: a review”, *Progress in solid state chemistry*, 43(1-2) (2015) 1-36.
- [40] T. Sekiya, T. Yamamoto, Y. Torii, "Cation ordering in $(NaLa)(MgW)O_6$ with the perovskite structure", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 57(7) (1984) 1859-1862.
- [41] R. E. Smallman, R. J. Bishop, “Modern physical metallurgy and materials engineering”, Elsevier, (1999).
- [42] A. K. Bain, P. Chand, “Ferroelectrics: Principles and applications”, John Wiley & Sons, (2017).
- [43] L. Eyraud, “Diélectriques solides, anisotropes et ferroélectricité“, Gauthier-Villars, (1967).
- [44] M. E. Lines, A. M. Glass, “Principles and applications of ferroelectrics and related materials”, Oxford university press, (2001).
- [45] E. Fatuzzo, W. J. Merz, “Ferroelectricity”, North-Holland Publishing Company, (1967).
- [46] M. Trainer, “Ferroelectrics and the Curie-Weiss law”, *European Journal of Physics*, 21(5) (2000) 459.
- [47] K. Spanner, B. Koc, “Piezoelectric motors, an overview”, In *Actuators. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 5(1) (2016) 6.
- [48] A. Arnau, “Piezoelectric transducers and applications”, Heidelberg: Springer, Vol. 2004, (2004).
- [49] M. Brissaud, “Matériaux piézoélectriques: caractérisation, modélisation et vibration”, PPUR presses polytechniques, 2007.
- [50] G. Rangarajan, “Materials science”, Tata McGraw-Hill Education, 2004.
- [51] G. A. Samara, “Ferroelectricity revisited—advances in materials and physics”, In *Solid State Physics*, Academic press, 56 (2001) 239-458.

- [52] C. Kittel, "Theory of Antiferroelectric Crystals", *Physical Review*, 82(5) (1951) 729-732.
- [53] X. Tan, C. Ma, J. Frederick, S. Beckman, K. G. Webber, "The antiferroelectric $\leftrightarrow$ ferroelectric phase transition in lead-containing and lead-free perovskite ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 94(12) (2011) 4091-4107.
- [54] G. H. Haertling, "Ferroelectric ceramics: history and technology", *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4) (1999) 797-818.
- [55] P. Pinet, "Petite histoire des remèdes magnétiques", *Revue d'Histoire de la Pharmacie*, 95(360) (2008) 469-482.
- [56] H. C. Ørsted, "Selected Scientific Works of Hans Christian Ørsted", Princeton University Press, Vol. 398, (2014).
- [57] P. G. Huray, "Maxwell's equations", John Wiley & Sons, (2011).
- [58] B. Barbara, Y. Imry, G. Sawatzky, P. C. E. Stamp, "Quantum magnetism", Springer Science & Business Media, (2008).
- [59] J. M. Coey, "Magnetism and magnetic materials", Cambridge university press, (2010).
- [60] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley Publishing, 4th Edition, New York, (1971).
- [61] M. Cyrot, E. D. T. de Lacheisserie, L. Néel, "Magnétisme", Presses universitaires de Grenoble, (1999).
- [62] K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, "Physics of magnetism and magnetic materials", New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, Vol. 7, (2004).
- [63] R. L. Carlin, A. J. van Duyneveldt, "Paramagnetism: The Curie Law. In: Magnetic Properties of Transition Metal Compounds", *Inorganic Chemistry Concepts*, Springer, Berlin, Heidelberg, vol. 2, (1977).
- [64] T. Miyazaki, H. Jin, "The physics of ferromagnetism", Springer Science & Business Media, Vol. 158, (2012).
- [65] A. Goldman, "Handbook of modern ferromagnetic materials", Springer Science & Business Media, Vol. 505, (2012).
- [66] D. A. D. C. Jiles, D. Atherton, "Ferromagnetic hysteresis", *IEEE Transactions on magnetics*, 19(5) (1983) 2183-2185.
- [67] L. Solymar, D. Walsh, R. R. Syms, "Electrical properties of materials", Oxford university press, (2014).

- [68] A. Aharoni, “Introduction to the Theory of Ferromagnetism”, Clarendon Press, Vol. 109, (2000).
- [69] A. Y. Hu, H. Y. Wang, “The exchange interaction values of perovskite-type materials EuTiO_3 and EuZrO_3 ”, *Journal of Applied Physics*, 116(19) (2014) 193903.
- [70] S. F. Kettle, “Physico-chimie inorganique: Une approche basée sur la chimie de coordination”, De Boeck Supérieur, 1999.
- [71] L. Néel, “Antiferromagnetism and ferrimagnetism”, *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(11) (1952) 869.
- [72] J. S. Smart, “The Néel theory of ferrimagnetism”, *American Journal of Physics*, 23(6) (1955) 356-370.
- [73] G. Guiot-Guillain, H. Forestier, “Les ferrites des terres rares : influence de l’ion de terre rare sur la température de curie”, In *Colloque national de magnétisme commémoratif de l’œuvre de Pierre Weiss*, CNRS=Centre National de la Recherche Scientifique, (1958) 233.
- [74] I. Dzyaloshinsky, “A thermodynamic theory of ‘weak’ ferromagnetism of antiferromagnetics”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 4(4) (1958) 241-255.
- [75] T. Moriya, “Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism”, *Physical Review*, 120(1) (1960) 91.
- [76] T. Moriya, "New mechanism of anisotropic superexchange interaction", *Physical Review Letters*, 4(5) (1960) 228.
- [77] C. Lacroix, P. Mendels, F. Mila, “Introduction to frustrated magnetism: materials, experiments, theory”, *Springer Science & Business Media*, Vol. 164, (2011).
- [78] H. T. Diep, “Frustrated spin systems”, *World Scientific*, 2013.
- [79] A. Harman-Clarke, “Topological constraints and ordering in model frustrated magnets/Contraintes topologiques et ordre dans les systèmes modèle pour le magnétisme frustré”, *Doctoral dissertation*, UCL (University College London), 2012.
- [80] S. Yamashita, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, R. Kato, “Gapless spin liquid of an organic triangular compound evidenced by thermodynamic measurements”, *Nature communications*, 2 (2011) 275.
- [81] J. S. Helton, K. Matan, M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, Y. Yoshida, Y. Takano, A. Suslov, Y. Qiu, J. H. Chung, D. G. Nocera, “Spin dynamics of the spin-1/2 kagome lattice antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ ”. *Physical review letters*, 98(10) (2007) 107204.

- [82] A. M. Hallas, A. M. Arevalo-Lopez, A. Z. Sharma, T. Munsie, J. P. Attfield, C. R. Wiebe, G. M. Luke, “Magnetic frustration in lead pyrochlores”, *Physical Review B*, 91(10) (2015) 104417.
- [83] S. Nakatsuji, Y. Nambu, H. Tonomura, O. Sakai, S. Jonas, C. Broholm, H. Tsunetsugu, Y. Qiu, Y. Maeno, “Spin disorder on a triangular lattice”, *Science*, 309(5741) (2005) 1697-1700.
- [84] K. Aizu, “Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals”, *Physical Review B*, 2(3) (1970) 754.
- [85] K. Aizu, “Phenomenological lattice-dynamical theory of ferroelasticity”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(8) (1971) 1959-1969.
- [86] B. B. Van Aken, J. P. Rivera, H. Schmid, M. Fiebig, “Observation of ferrotoroidic domains”, *Nature*, 449(7163) (2007) 702-705.
- [87] S. C. Abrahams, “Ferroelasticity”, *Materials Research Bulletin*, 6(10) (1971) 881-890.
- [88] B. Kramer, “Advances in solid state physics”, Springer, Vol. 42, (2007).
- [89] A. Gruverman, D. Wu, H. J. Fan, I. Vrejoiu, M. Alexe, R. J. Harrison, J. F. Scott, “Vortex ferroelectric domains”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(34) (2008) 342201.
- [90] N. A. Spaldin, M. Fiebig, M. Mostovoy, “The toroidal moment in condensed-matter physics and its relation to the magnetoelectric effect”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43) (2008) 434203.
- [91] H. Schmid, “Multi-ferroic magnetoelectrics”, *Ferroelectrics*, 162(1) (1994) 317-338.
- [92] H. Schmid, “The Dice-Stone, der Würfelstein: some personal souvenirs around the discovery of the first ferromagnetic ferroelectric”, *Ferroelectrics*, 427(1) (2012) 1-33.
- [93] M. B. Holcomb, L. W. Martin, A. Scholl, Q. He, P. Yu, C. H. Yang, S. Y. Yang, P. A. Glans, M. Valvidares, M. Huijben, J. B. Kortright, “Probing the evolution of antiferromagnetism in multiferroics”, *Physical Review B*, 81(13) (2010) 134406.
- [94] S. Cao, K. Sinha, X. Zhang, X. Zhang, X. Wang, Y. Yin, J. Wang, D. J. Keavney, T. R. Paudel, Y. Liu, X. Cheng, “Electronic structure and direct observation of ferrimagnetism in multiferroic hexagonal YbFeO_3 ”, *Physical Review B*, 95(22) (2017) 224428.
- [95] J. R. Sahu, C. R. Serrao, N. Ray, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, “Rare earth chromites: a new family of multiferroics”, *Journal of Materials Chemistry*, 17(1) (2007) 42-44.
- [96] H. Hojo, K. Oka, K. Shimizu, H. Yamamoto, R. Kawabe, M. Azuma, “Development of bismuth ferrite as a piezoelectric and multiferroic material by cobalt substitution”, *Advanced Materials*, 30(33) (2018) 1705665.

- [97] Z. Tang, B. Yang, J. Chen, Q. Lu, S. Zhao, “Strong magnetoelectric coupling of Aurivillius phase multiferroic composite films with similar layered perovskite structure”, *Journal of Alloys and Compounds*, 772 (2019) 298-305.
- [98] A. Eshghinejad, W. I. Liang, Q. N. Chen, F. Ma, Y. Liu, S. Xie, Y. H. Chu, J. Li, “Piezoelectric and piezomagnetic force microscopies of multiferroic $\text{BiFeO}_3\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ heterostructures”, *Journal of Applied Physics*, 116(6) (2014) 066805.
- [99] A. Ouaddi, O. Hubert, J. Furtado, D. Gary, S. He, “Comportement magnétomécanique: approche expérimentale et modélisation multiéchelle”, In *Colloque National Mecamat*, 2020.
- [100] S. Matteppanavar, S. Rayaprol, K. Singh, V. R. Reddy, B. Angadi, “Evidence for magneto-electric and spin-lattice coupling in $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ through structural and magneto-electric studies”, *Journal of Materials Science*, 50(14) (2015) 4980-4993.
- [101] N. A. Spaldin, R. Ramesh, “Advances in magnetoelectric multiferroics”, *Nature materials*, 18(3) (2019) 203.
- [102] W. C. Röntgen, “Ueber die durch Bewegung eines im homogenen electrischen Felde befindlichen Dielectricums hervorgerufene electrodynamische Kraft”, *Annalen der Physik*, 271(10) (1888) 264-270.
- [103] P. Curie, “Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique”, *Journal de physique*, tome III, (1894).
- [104] D. N. Astrov, “The magnetoelectric effect in antiferromagnetics”, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 11(3) (1960) 708-709.
- [105] V. J. Folen, G. T. Rado, E. W. Stalder, “Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 ”, *Physical Review Letters*, 6(11) (1961) 607.
- [106] M. Fiebig, “Revival of the magnetoelectric effect”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(8) (2005) R123.
- [107] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials”, *Nature*, 442(7104) (2006) 759-765.
- [108] W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott, N. D. Mathur, “Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures”, *Nature materials*, 6(5) (2007) 348-351.
- [109] L. W. Martin, S. P. Crane, Y. H. Chu, M. B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C. H. Yang, N. Balke, R. Ramesh, “Multiferroics and magneto-electrics: thin films and nanostructures”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43) (2008) 434220.
- [110] A. N. Spaldin, M. Fiebig, “The renaissance of magnetoelectric multiferroics”, *Science* 309(5733) (2005) 391–392.

- [111] M. K. Warshi, V. Mishra, A. Sagdeo, V. Mishra, R. Kumar, P. R. Sagdeo, “Structural, optical and electronic properties of RFeO_3 ”, *Ceramics International* 44(7) (2018) 8344-8349.
- [112] R. White, “Review of recent work on the magnetic and spectroscopic properties of the rare-earth orthoferrites”, *Journal of Applied Physics*, 40(3) (1969) 1061-1069.
- [113] E. F. Bertaut, G. T. Rado, H. Suhl, “Magnetism III”, Academic Press Inc., New York, 1963.
- [114] M. Eibschütz, S. Shtrikman, D. Treves, “Mössbauer Studies of Fe^{57} in Orthoferrites”, *Physical review*, 156(2) (1967) 562–577.
- [115] S. C. Parida, S. K. Rakshit, Z. Singh, “Heat capacities, order-disorder transitions, and thermodynamic properties of rare-earth orthoferrites and rare-earth iron garnets”, *Journal of Solid State Chemistry*, 181(1) (2008) 101–121.
- [116] A. K. Zvezdin A. A. Mukhin, “Magnetoelectric interactions and phase transitions in a new class of multiferroics with improper electric polarization”, *Journal of Experimental and Theoretical Physics letters*, 88(8) (2008) 505-510.
- [117] E. E. Zubov, V. Markovich, I. Fita, A. Wisniewski, R. Puzniak, “Magnetic order in ErFeO_3 single crystals studied by mean-field theory”, *Physical Review B*, 99(18) (2019) 184419.
- [118] Y. Tokunaga, N. Furukawa, H. Sakai, Y. Taguchi, T. H. Arima, Y. Tokura, “Composite domain walls in a multiferroic perovskite ferrite”, *Nature materials*, 8(7) (2009) 558-562.
- [119] G. Gorodetsky, B. Sharon, S. Shtrikman, “Magnetic properties of an antiferromagnetic orthoferrite”, *Journal of Applied Physics*, 39(2) (1968) 1371-1372.
- [120] Y. Tokunaga, S. Iguchi, T. Arima, Y. Tokura, “Magnetic-field-induced ferroelectric state in DyFeO_3 ”, *Physical review letters*, 101(9) (2008) 097205.
- [121] J. H. Lee, Y. K. Jeong, J. H. Park, M. A. Oak, H. M. Jang, J. Y. Son, J. F. Scott, “Spin-Canting-Induced Improper Ferroelectricity and Spontaneous Magnetization Reversal in SmFeO_3 ”, *Physical review letters*, 107(11) (2011) 117201.
- [122] L. G. Marshall, J. G. Cheng, J. S. Zhou, J. B. Goodenough, J. Q. Yan, D. G. Mandrus, “Magnetic coupling between Sm^{3+} and the canted spin in an antiferromagnetic SmFeO_3 single crystal”. *Physical Review B*, 86(6) (2012) 064417.
- [123] T. Yamaguchi, K. Tsushima, “Magnetic symmetry of rare-earth orthochromites and orthoferrites”, *Physical Review B*, 8(11) (1973) 5187.

- [124] C. Zhang, M. Shang, M. Liu, T. Zhang, L. Ge, H. Yuan, S. Feng, “Multiferroicity in SmFeO_3 synthesized by hydrothermal method”, *Journal of Alloys and Compounds*, 665 (2016) 152-157.
- [125] J. H. Lee, Y. K. Jeong, J. H. Park, M. A. Oak, H. M. Jang, J. Y. Son, J. F. Scott, “Lee et al. Reply”, *Physical Review Letters*, 108(21) (2012) 219702.
- [126] L. H. Yin, J. Yang, P. Tong, X. Luo, C. B. Park, K. W. Shin, W. H. Song, J. M. Dai, K. H. Kim, X. B. Zhu, Y. P. Sun, “Role of rare earth ions in the magnetic, magnetocaloric and magnetoelectric properties of RCrO_3 (R= Dy, Nd, Tb, Er) crystals”, *Journal of Materials Chemistry C*, 4(47) (2016) 11198-11204.
- [127] Y. Bai, S. W. Wang, X. Zhang, Z. K. Zhao, Y. P. Shao, R. Yao, M. M. Yang, Y. B. Gao, “Negative magnetization, dielectric and magnetodielectric properties of EuCrO_3 ”, *Materials Research Express*, 6(2) (2018) 026101.
- [128] G. N. P. Oliveira, A. L. Pires, P. Machado, A. M. Pereira, J. P. Araújo, A. M. L. Lopes, “Effect of chemical pressure on the magnetocaloric effect of perovskite-like RCrO_3 (R-Yb, Er, Sm and Y)”, *Journal of Alloys and Compounds*, 797 (2019) 269-276.
- [129] B. Rajeswaran, D. I. Khomskii, A. K. Zvezdin, C. N. R. Rao, A. Sundaresan, “Field-induced polar order at the Neel temperature of chromium in rare-earth orthochromites: interplay of rare-earth and Cr magnetism”, *Physical Review B*, 86(21) (2012) 214409.
- [130] H. J. Zhao, L. Bellaiche, X. M. Chen, J. Íñiguez, “Improper electric polarization in simple perovskite oxides with two magnetic sublattices”, *Nature communications*, 8(1) (2017) 1-11.
- [131] V. S. Bhadram, B. Rajeswaran, A. Sundaresan, C. Narayana, “Spin-phonon coupling in multiferroic RCrO_3 (R-Y, Lu, Gd, Eu, Sm): A Raman study”, *EPL (Europhysics Letters)*, 101(1) (2013) 17008.
- [132] A. Ghosh, A. Pal, K. Dey, S. Majumdar, S. Giri, “Atypical multiferroicity of HoCrO_3 in bulk and film geometry”, *Journal of Materials Chemistry C*, 3(16) (2015) 4162-4167.
- [133] S. Mahana, B. Rakshit, R. Basu, S. Dhara, V. Joseph, U. Manju, S. D. Mahanti, D. Topwal, “Local inversion symmetry breaking and spin-phonon coupling in the perovskite GdCrO_3 ”, *Physical Review B*, 96(10) (2017) 104106.
- [134] M. El Amrani, M. Zaghrioui, V. T. Phuoc, F. Gervais, N. E. Massa, “Local symmetry breaking and spin-phonon coupling in SmCrO_3 orthochromite”, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 361 (2014) 1-6.
- [135] H. Béa, M. Gajek, M. Bibes, A. Barthélémy, “Spintronics with multiferroics”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43) (2008) 434221.

- [136] C. M. Hung, C. S. Tu, W. D. Yen, L. S. Jou, M. D. Jiang, V. H. Schmidt, "Photovoltaic phenomena in BiFeO₃ multiferroic ceramics", *Journal of Applied Physics*, 111(7) (2012) 07D912.
- [137] X. Wang, Y. Lin, Z. C. Zhang, J. Y. Bian, "Photocatalytic activities of multiferroic bismuth ferrite nanoparticles prepared by glycol-based sol-gel process", *Journal of sol-gel science and technology*, 60(1) (2011) 1-5.
- [138] A. K. Zvezdin, A. S. Logginov, G. A. Meshkov, A. P. Pyatakov, "Multiferroics: promising materials for microelectronics, spintronics, and sensor technique", *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 71(11) (2007) 1561-1562.
- [139] M. Yamamura, "Method of storing data in ferroelectric memory device", Seiko Epson Corp, U.S. Patent No. 6,940,742. (2005).
- [140] K. Natori, "Ferroelectric memory device", Toshiba Corp, U.S. Patent 5,198,994. (1993).
- [141] M. Yoshikawa, T. Nagase, E. Kitagawa, H. Yoda, T. Kishi, M. Nakayama, "Magnetoresistive element and magnetic memory device", Toshiba Corp, U.S. Patent Application 11/551,868. (2007).
- [142] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, "Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions", *Physical review letters*, 74(16) (1995) 3273.
- [143] A. Roy, R. Gupta, A. Garg, "Multiferroic memories", *Advances in Condensed Matter Physics*, Vol. 2012, (2012).
- [144] J. F. Scott, "Multiferroic memories", *Nature materials*, 6(4) (2007) 256-257.
- [145] M. Bibes, A. Barthélémy, "Towards a magnetoelectric memory", *Nature materials*, 7(6) (2008) 425-426.

Chapitre II.
Matériel et techniques
d'analyse

Ce chapitre consiste à présenter de manière succincte les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons pérovskites simples et doubles synthétisés, à savoir la diffraction par rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), la spectroscopie UV-visible, la calorimétrie différentielle à balayage, ainsi que les mesures magnétiques et diélectriques.

II.1 Analyse par diffraction des Rayons X sur poudre (DRX)

L'identification des phases en présence dans les produits obtenus est effectuée par la diffraction des rayons X sur poudre. L'analyse à température ambiante est faite à l'aide d'un diffractomètre de type Siemens D5000 (Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux, Faculté des Sciences de Rabat) et diffractomètre de type PANalytical X'Pert PRO MPD (Laboratoire de Diffraction de Rayons-X, UATRS, CNRST), utilisant une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$).

Les spectres DRX à hautes températures sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type Shimadzu LabXRD-6100. Ce diffractomètre équipé d'un contrôleur de température allant de l'ambiante jusqu'à 1200 °C, utilise également la raie $K\alpha$ du cuivre. Les échantillons ont été chauffés de 298 K à 753 K avec une vitesse de chauffage de 10 K/min. Les analyses ont été enregistrées à 298, 363, 453, 553, 753 K, tout en maintenant la température pour une durée de 20 min lors de chaque enregistrement.

Ces deux diffractomètres de géométrie Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$ sont munis d'une source de rayonnement X utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre (figure II.1). L'intensité diffractée par l'échantillon est mesurée à l'aide d'un détecteur ponctuel à scintillation qui se déplace de manière concertée avec l'échantillon et capte l'intensité diffractée par les cristallites en réflexion. Lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ , le détecteur tourne d'un angle 2θ de façon à être toujours en position de Bragg vis à vis des plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon et donc de recueillir les rayons diffractés par ces derniers [146].

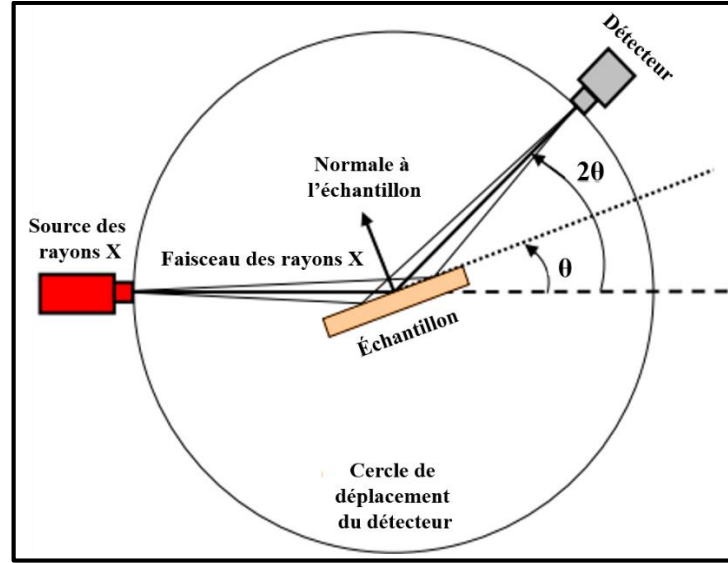


Figure II.1. Schéma représentant la géométrie de l'analyse par DRX en mode Bragg-Brentano (θ - 2θ) [146].

II.2 Affinement par la méthode Rietveld

La méthode de Rietveld en diffractométrie de rayons X (ou de neutrons), permet l'affinement de la structure cristalline de l'échantillon analysé. Des programmes informatiques sont utilisés pour ajuster le modèle de diffraction mesuré de l'échantillon en effectuant des calculs cycliques dans le but de minimiser la différence entre un modèle de structure donné et les données expérimentales. Lors d'un affinement Rietveld, plusieurs variables sont ajustées telles que les caractéristiques de l'instrument, le bruit de fond, la forme du profil, les paramètres de maille, les positions atomiques, les facteurs d'occupation etc.

La qualité d'un affinement Rietveld peut être évaluée par le calcul des facteurs désignés par «R», tel que le facteur de profil (R_p), le facteur de profil pondéré (R_{wp}) [147]:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i^{obs} - y_i^{cal}|}{\sum_i y_i^{obs}} \quad \text{II. 1}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}} \quad \text{II. 2}$$

Où y_i^{obs} est l'intensité mesurée pour chaque point du diagramme de diffraction, w_i le poids attribué au point i tel que $w_i = 1/\sigma_i^2$ avec σ_i^2 est la variance correspondante à y_i^{obs} . Le

paramètre y_i^{cal} est l'intensité résultante (en nombre) de la somme des contributions des réflexions de Bragg en un point mesuré i tel que [147]:

$$y_i^{cal} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_i^{back} \quad \text{II. 3}$$

Où S est le facteur d'échelle

k sont les réflexions de Bragg dont les indices de Miller (hkl) contribuent à l'intensité au point i.

L_k est le facteur de Lorentz, de polarisation et de multiplicité,

F_k est le facteur de structure correspondant à la réflexion de Bragg k,

Φ est une fonction décrivant le profil,

P_k est le facteur d'orientation préférentielle,

A est un facteur d'absorption,

y_i^{back} est l'intensité du bruit de fond au point i.

De plus, La qualité d'un affinement Rietveld peut être ainsi évaluée à travers les facteurs de Bragg (R_B) et le facteur de forme (R_F) [147]:

$$R_B = \sum_{hkl} |I_{hkl}(obs) - I_{hkl}(calc)| / \sum_{hkl} |I_{hkl}(obs)| \quad (\text{II. 4})$$

$$R_F = \sum_{hkl} |F_{hkl}(obs) - F_{hkl}(calc)| / \sum_{hkl} |F_{hkl}(obs)| \quad (\text{II. 5})$$

Où F_{hkl} est le facteur de structure et $I_{hkl} = mF_{hkl}^2$ (où m est la multiplicité).

Dans ce travail, les affinements Rietveld ont été réalisés à l'aide du programme FullProf [148]. L'objectif est d'affiner les structures cristallines des systèmes étudiés (paramètres de maille, positions ioniques, ordres ioniques etc.), ainsi d'effectuer des analyses quantitatives dans les cas de présence de plus d'une phase dans les échantillons analysés [149].

II.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique qui étudie l'interaction entre un rayonnement infrarouge et la matière, en se reposant sur le phénomène d'absorption du rayonnement infrarouge par l'échantillon à étudier (gazeux, solide ou liquide). En raison de l'aspect moins énergétique de la lumière infrarouge (par rapport à la lumière ultraviolette (UV) ou visible), l'énergie absorbée par le matériau ne permet pas le passage des électrons d'un niveau électronique à un autre, mais par contre, permet de faire vibrer les liaisons entre les atomes. Cette absorption se produit d'une manière sélective, en fonction des vibrations excitées dans l'échantillon. En effet, chaque liaison possède une fréquence d'oscillation propre à elle appelée fréquence de résonance. Lorsque cette liaison interagit avec une onde électromagnétique ayant la même fréquence, la liaison absorbe la radiation et vibre, permettant ainsi l'étude des différentes liaisons présentes dans le matériau. On différencie entre deux principaux modes de vibrations (figure II.2) [150]:

- Vibrations d'élongation : s'effectuant suivant l'axe de la liaison.
- Vibrations de déformation : perpendiculaires à l'axe de la liaison.

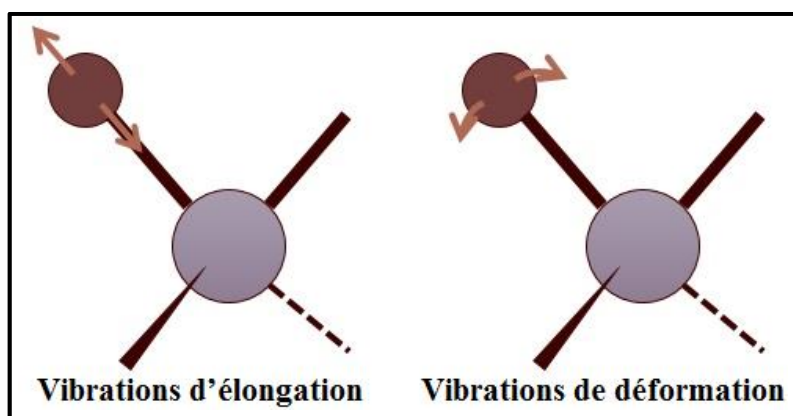


Figure II.2. Principaux modes de vibrations des liaisons [150].

L'analyse infrarouge (IR) des différents échantillons étudiés a été effectuée par l'intermédiaire d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type Bruker Platinum-ATR apparatus fonctionnant en mode transmittance, avec une gamme spectrale de mesure s'étendant de 400 à 4000 cm^{-1} .

II.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse permettant l'étude de la microstructure des matériaux (à l'état poudre ou massif): forme, porosité, ainsi que la taille, la distribution et la microfissuration des grains.

Le fonctionnement de ce microscope repose essentiellement sur les interactions électrons-matière, en utilisant les électrons secondaires provenant des chocs inélastiques entre les électrons liés appartenant aux atomes de la cible et les électrons incidents libérés par un canon d'électrons à travers une émission thermo-ionique (figure II.3). En effet, un faisceau d'électrons est généré par une source appropriée, en l'occurrence un filament de tungstène ou un canon d'électrons. Ce faisceau d'électrons accéléré par une haute tension, passe à travers un système d'ouvertures et de lentilles pour produire un mince faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon. Les électrons émis par ce dernier sont collectés par un détecteur placé de manière appropriée. Le couplage du signal de ces électrons secondaires libérés avec le balayage du faisceau, permet l'analyse topographique de la cible (objet à étudier) [151].

L'appareillage utilisé est un microscope électronique à balayage de marque JEOL-6300F, utilisant une tension de 15 kV.

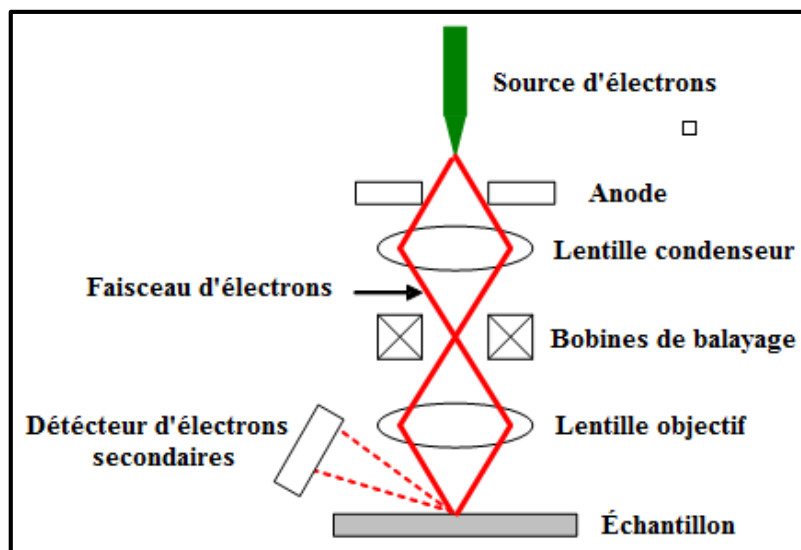


Figure II.3. Schéma explicatif du microscope électronique à balayage [151].

II.5 Analyse dispersive en énergie (EDX)

La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (également appelée EDS, EDX ou EDXA) est une technique d'analyse de surface permettant la détermination de la composition élémentaire d'un échantillon étudié. L'EDX repose sur la détection des rayons X émis par l'échantillon lors du bombardement par un faisceau d'électrons pour caractériser la composition élémentaire du volume analysé. En effet, lors de ce bombardement, des électrons sont éjectés des atomes constituant la surface de l'échantillon. Les vides électroniques qui en résultent sont comblés par des électrons d'un état supérieur et un rayon X est émis pour équilibrer la différence d'énergie entre les états des deux électrons. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément d'où ils ont été émis [152].

Le détecteur de rayons X mesure l'abondance relative des rayons X émis par rapport à leur énergie. Lorsqu'un rayon X incident frappe le détecteur, il crée une impulsion de charge qui est proportionnelle à l'énergie du rayon X. L'impulsion de charge est convertie en une impulsion de tension par l'intermédiaire d'un préamplificateur sensible à la charge. Le signal est ensuite envoyé à un analyseur à multicanaux où les impulsions sont triées par tension. L'énergie déterminée à partir de la mesure de la tension pour chaque rayon X incident, est envoyée à un ordinateur pour affichage et évaluation des données. Le spectre de l'énergie des rayons X en fonction des comptages est évalué pour déterminer la composition élémentaire du volume échantillonné [153,154].

L'analyse élémentaire des phases synthétisées a été effectuée à l'aide d'un spectromètre EDX associé au MEB décrit dans la partie (II.4) de ce chapitre.

II.6 Spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie (UV-Vis-PIR) est une technique d'analyse quantitative, permettant d'étudier les propriétés optiques (absorbance, transmittance et réflectance) et d'observer les transitions vibrationnelles, rotationnelles et électroniques des liquides et des solides.

Afin de mesurer la réflectance globale d'un échantillon solide, ce dernier est placé derrière la sphère d'intégration. La lumière provenant de la source est réfléchiée par l'échantillon puis par la surface interne de la sphère d'intégration, avant d'atteindre le détecteur. Ce processus permet ainsi de mesurer la réflectance diffuse de l'échantillon. De

plus, la réflectance spéculaire peut être à son tour obtenue à partir des données de réflectance globale et diffuse [155]:

$$R_{\text{diffuse}} = R_{\text{global}} - R_{\text{spéculaire}} \quad \text{II. 6}$$

Les spectres ont été enregistrés en mode réflectance par rapport aux longueurs d'onde à température ambiante, dans le but d'estimer la nature et la valeur de la bande interdite E_g des différents matériaux synthétisés.

Les spectres optiques des échantillons, préparés sous forme de pastilles, ont été enregistrés à température ambiante en utilisant un spectrophotomètre de type Jasco V-670, équipé d'une sphère d'intégration 150 mm de type ILN-925 (Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologies et Environnement, Faculté des Sciences de Rabat).

II.7 Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique de caractérisation qui consiste à suivre le comportement thermique d'un matériau donné, en étudiant la quantité de chaleur dégagée ou absorbée lorsque celui-ci subit des transformations physiques ou chimiques.

La méthode DSC consiste à déterminer la variation d'enthalpie d'un échantillon, en mesurant le flux de chaleur nécessaire pour conserver l'égalité entre sa température et celle d'un matériau référence inerte, dont les propriétés physiques ne subissent pas de changements brutaux le long du domaine de température étudié (figure II.4). Par conséquent, ces variations de flux de chaleur correspondent aux variations de la chaleur spécifique de l'échantillon [156].

Les mesures DSC sont réalisées en utilisant un appareil de type Setaram121 apparatus. Les thermogrammes ont été enregistrés sous atmosphère d'argon dans une plage de températures comprise entre 25 et 800 °C, avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10 °C/min.

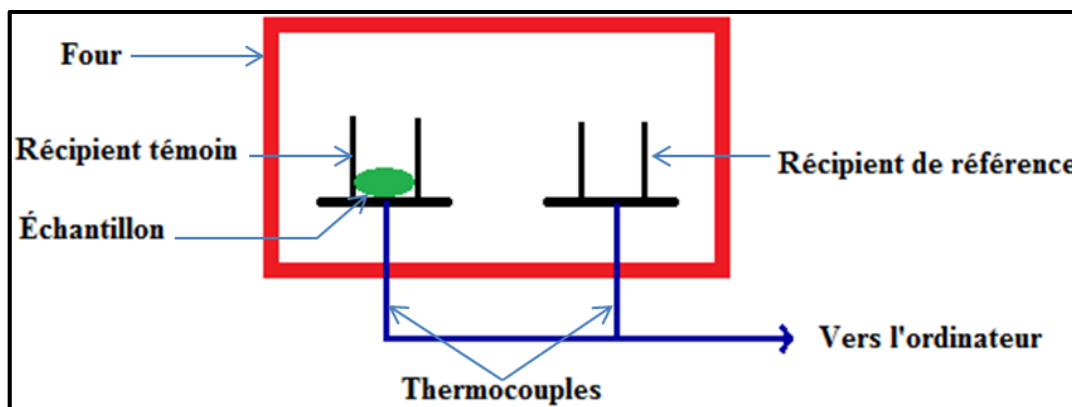


Figure II.4. Schématisation du dispositif des mesures DSC [156].

II.8 Mesures magnétiques

II.8.1 Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique expérimentale qui fournit des informations sur l'environnement chimique des atomes, leur coordinence, ainsi que leurs états de valence au sein des phases solides, en examinant l'excitation nucléaire d'un atome par des rayons gamma (γ). En effet, cette spectroscopie repose sur l'effet Mössbauer, qui est l'absorption résonnante sans recul des rayons γ par les noyaux d'un solide. Bien que cette technique soit souvent connue pour l'étude de l'environnement du fer dans les matériaux ferreux, elle représente une technique puissante pour une variété d'éléments chimiques présentant un spin nucléaire non nul comme l'étain (Sn), l'antimoine (Sb) l'euprium (Eu) etc. [157,158].

Dans une expérience de Mössbauer conventionnelle, la source radioactive contient l'isotope de Mössbauer à l'état excité, tout comme le ^{57}Fe produit à état excité en utilisant une source de ^{57}Co dans une matrice de rhodium (Rh). Cette source se déplace par rapport à un absorbeur (échantillon) contenant des noyaux de ^{57}Fe à l'état fondamental. Si la source de noyaux émetteurs se déplace à une vitesse v par rapport à l'absorbeur, l'énergie des photons γ émise subira un décalage Doppler de $\Delta E = v/c$, où v est la vitesse de la source [159].

La figure II.5 illustre le schéma de fonctionnement du spectromètre Mössbauer. La source générant les rayons gamma est connectée à un pilote, qui déplace continuellement la source par rapport à l'échantillon. Les rayons gamma traversent alors l'échantillon solide et le rayonnement transmis qui en résulte atteint le détecteur qui mesure l'intensité du faisceau lors de l'interaction avec l'échantillon [160].

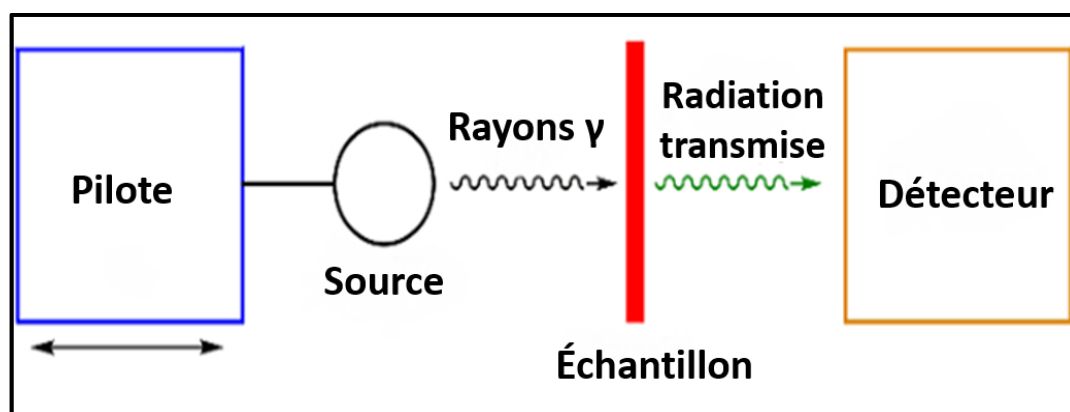


Figure II.5. Schématisation du spectromètre Mössbauer [140].

Le spectre Mössbauer ainsi obtenu consiste en un tracé de l'intensité du rayonnement γ transmis à travers l'absorbeur, en fonction de la vitesse de la source. Trois paramètres caractéristiques sont généralement définis à partir de ce spectre: le déplacement isomérique, la séparation quadripolaire et le champ hyperfin [161].

Les spectres Mössbauer de transmission ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre standard (Wissel GmbH) avec une source de 25 mCi ^{57}Co (Laboratoire de Physique des Matériaux, Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal), fonctionnant en mode d'accélération constante à température ambiante. Le calcul des spectres et l'estimation des valeurs des paramètres hyperfins ont été réalisés à l'aide du programme d'ajustement Mössbauer NORMOS [162].

II.8.1.1 Déplacement isomérique

Le déplacement isomérique (δ , mm/s) permet de déterminer l'état d'oxydation de l'atome de fer en mesurant l'énergie de résonance nucléaire. Expérimentalement, ce déplacement correspond à la valeur énergétique à mi-chemin entre les pics du spectre (figure II.6). Les domaines typiques du déplacement isomérique pour les différents états d'oxydation et de spin du Fer sont également regroupés dans figure II.8. Généralement, la valeur de ce paramètre évolue entre 0,2 et 0,5 mm/s pour les ions Fe^{3+} , tandis que pour les Fe^{2+} , elle varie entre 0,7 et 1,5 mm/s.

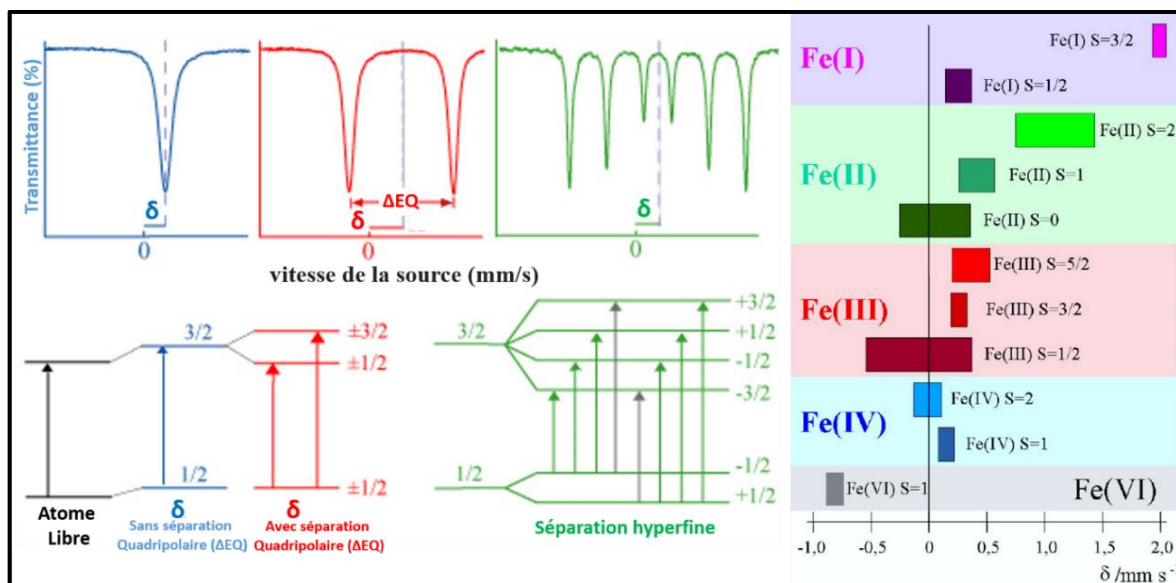


Figure II.6. Exemple de spectres Mössbauer représentant le déplacement isomérique (δ) (pour Fe^{3+}), ainsi que les plages des valeurs de δ pour les différents états d'oxydation du fer [163,164].

II.8.1.2 Séparation quadripolaire

La séparation quadripolaire (ΔE_Q , mm/s) est une grandeur reflétant l'effet du gradient du champ électrique et de la densité de charge électronique au voisinage de l'atome. Ainsi, la valeur de ce paramètre est liée à l'état de spin et la symétrie de la densité électronique autour de l'atome. Expérimentalement, la séparation quadripolaire correspond à la différence d'énergie entre les deux pics du spectre (figure II.7).

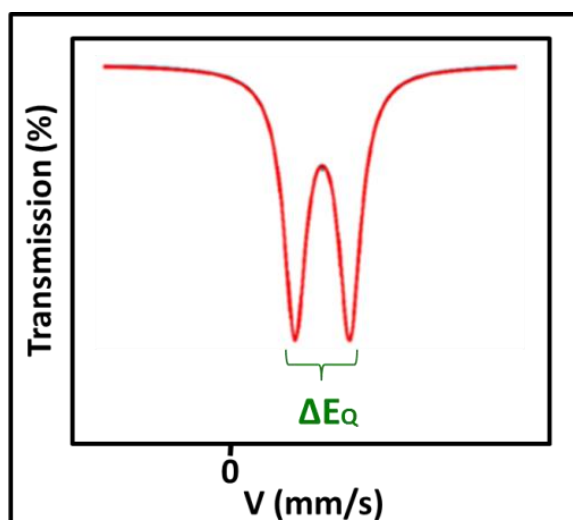


Figure II.7. Séparation quadripolaire d'un spectre Mössbauer.

II.8.1.3 Champ hyperfin

Le champ hyperfin (B_{hyp}) exprimé en Tesla (T), résulte de l'interaction entre le noyau et tout champ magnétique environnant. Généralement, un noyau dont le spin (s) se divise en $(2s + 1)$ sous niveaux énergétique en présence d'un champ magnétique. Ainsi, pour un noyau ayant un état de spin $s = 3/2$ se divisera en 4 sous-états non dégénérés avec des valeurs m_s de $+3/2$, $+1/2$, $-1/2$ et $-3/2$. Chacune de ces séparations est hyperfine avec une énergie de l'ordre de 10^{-7} eV. La règle de sélection des dipôles magnétiques signifie que les transitions entre l'état excité et l'état fondamental ne peuvent se produire que lorsque m_s change de 0, 1 ou -1, impliquant 6 transitions possibles pour une transition de $3/2$ à $1/2$ [163]. Par conséquent et dans la majorité des cas, seuls 6 pics peuvent être détectés pour un spectre défini par une séparation hyperfine (figure II.8).

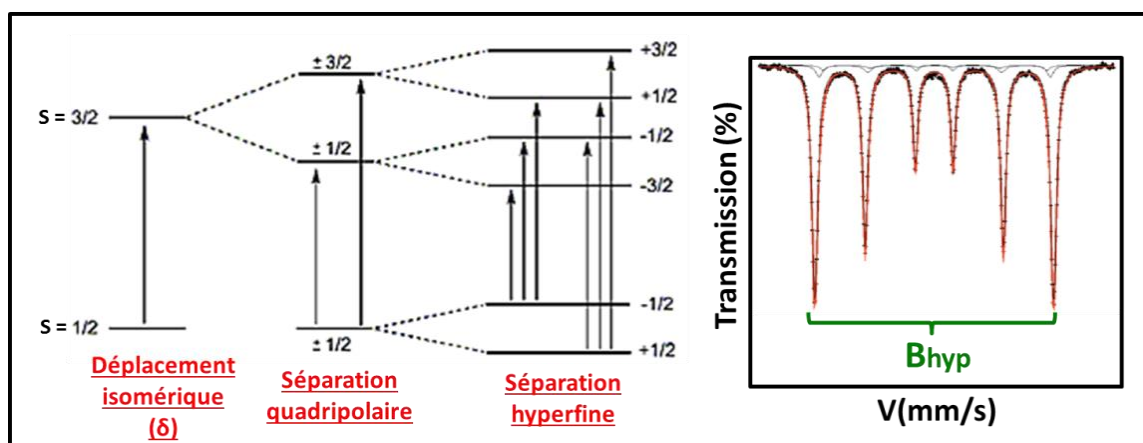


Figure II.8. Séparation hyperfine des niveaux énergétiques de ^{57}Fe (pour les ions Fe^{3+}) et spectre Mössbauer correspondant [163,164].

II.8.2 Mesures magnétiques par magnétomètre BS2

Les mesures d'aimantation $M(H, T)$ sont effectuées à l'aide d'un magnétomètre à extraction BS2 de l'Institut de Néel de Grenoble [165,166]. Cet instrument, permettant également la détermination de l'anisotropie et la susceptibilité magnétiques, est contrôlé à l'aide d'un système informatique permettant l'enregistrement des données numériques pour chacune des mesures successives. Lors de la mesure de l'aimantation, l'échantillon est déplacé dans un champ magnétique homogène entre deux bobines de détection. Le champ magnétique est produit à l'aide d'une bobine supraconductrice en Nb-Ti permettant d'atteindre un champ de 10 T. La mesure est basée sur la détection de la variation du flux magnétique induit par un brusque déplacement de l'échantillon parallèlement au champ

magnétique présent entre les bobines. Cette variation de flux, proportionnelle au moment magnétique par unité massique de l'échantillon, engendre une force électromotrice intégrée sur tout le déplacement de l'échantillon. Le schéma du magnétomètre BS2 est illustré sur la figure II.9.

Les mesures magnétiques sont effectuées à basses températures dans un intervalle allant de 1.5 à 300 K. L'échantillon en poudre est placé dans un porte échantillon en plastique ($\sim 0,5 \text{ cm}^3$) et sa température est régulée grâce à la circulation d'hélium gazeux contrôlé en température.

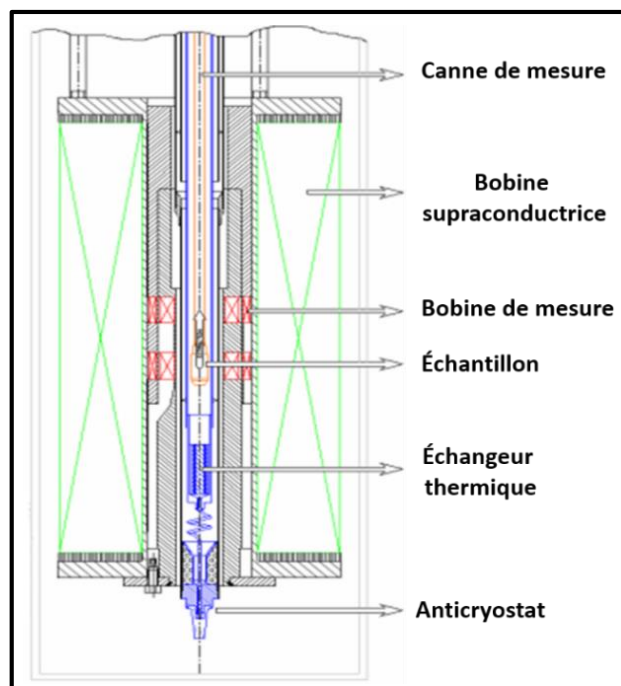


Figure II.9. Schéma du magnétomètre à extraction BS2 [165].

II.9 Mesures diélectriques et spectroscopie d'impédance

II.9.1 Préparation des échantillons

Chacun des échantillons a été comprimé à l'aide d'une presse hydraulique sous forme de pastille, frittée ensuite à une température de 1000 °C. Les faces planes opposées de l'échantillon sont recouvertes de couches conductrices de laque d'argent afin de réaliser un condensateur plan et d'assurer le contact électrique.

La pastille séchée est placée entre deux électrodes en platine, liées à des fils de même nature assurant la continuité électrique jusqu'à l'extérieure de la cellule (figure II.10).

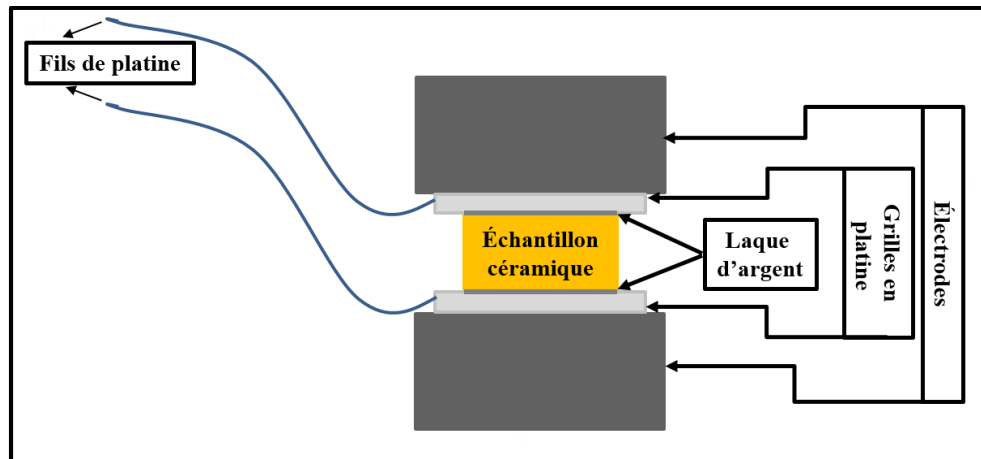


Figure II.10. Schématisation du montage de la cellule de mesure.

II.9.2 Mesures diélectriques

La cellule de mesures diélectriques comporte un pont de mesure Hewlett Packard 4284A (HP4284A), un four et un thermocouple.

Ce pont de mesure caractérisé par sa large gamme de fréquence (20 Hz à 1 MHz), permet la mesure d'une très large plage de valeurs de capacités variant du pF à plusieurs centaines de nF tout en maintenant une bonne précision.

Les mesures diélectriques ont été effectuées dans une large plage de fréquences et l'évolution thermique des grandeurs diélectriques a été suivie pour des températures comprises entre 25 et 525 °C à trois fréquences différentes 10 kHz, 100 kHz et 1 MHz.

Les mesures de la capacité (C) et du facteur de dissipation ($\tan(\delta)$) permettent la détermination des valeurs de la constante diélectrique, appelée ainsi permittivité relative (ϵ'_r) et de la conductivité électrique (σ).

La capacité C affichée sur le pont de mesure est la somme de la capacité propre de l'échantillon C_e et celle de la cellule à vide C_0 [167,168]:

$$C = C_e + C_0 \quad \text{II. 7} \quad \text{soit :} \quad C_e = C - C_0 \quad \text{II. 8}$$

$$\text{d'autre part :} \quad C_e = \epsilon_0 \cdot \epsilon'_r \cdot \frac{S}{e} \quad \text{II. 9}$$

$$\text{d'où :} \quad \epsilon'_r = \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{e}{S} \cdot (C - C_0) \quad \text{II. 10} \quad \text{et} \quad \sigma = 2\pi \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'_r \cdot \tan(\delta) \quad \text{II. 11}$$

Où f est la fréquence de mesure, ε_0 est la permittivité diélectrique du vide, alors que S et e sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon (pastille).

II.9.3 Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance (IS) est une technique expérimentale permettant d'étudier les caractéristiques électriques des matériaux (monocristallins, polycristallins ou amorphes). Les données expérimentales contiennent trois variables, à savoir la composante réelle et imaginaire de la composante électrique et les fréquences, ainsi que quatre formalismes de réponse électrique interdépendants: impédance (Z^*), admittance (Y^*), permittivité relative (ε^*) et module électrique (M^*) [169]. Par conséquent, les données peuvent être présentées sous de nombreux formats qui mettent en évidence les différentes caractéristiques électriques d'un échantillon. L'approche générale consiste à appliquer une tension sur l'échantillon et mesurer le courant de réponse correspondant au fur et à mesure que la fréquence est balayée.

La réponse d'impédance d'un matériau s'illustre généralement sous forme d'arcs séparés lorsque sa partie réelle (Z') est tracée par rapport à celle imaginaire (Z'') (figure II.11). Ces arcs représentent les différents aspects électriques de l'échantillon de sorte que l'arc à basses fréquences reflète la réponse des joints des grains, alors que celui à hautes fréquences représente la réponse des grains. Dans certains cas, un autre arc, généralement attribué aux électrodes, s'illustre dans le domaine des basses fréquences. Il est à noter que dans de nombreux matériaux, la réponse électrique des grains et celle des joints des grains apparaissent sous forme d'arcs chevauchés. Les arcs dans le diagramme de réponse d'impédance peuvent également être modélisés avec des circuits équivalents. Cela peut donner des valeurs numériques pour les différents aspects électriques d'un matériau [170].

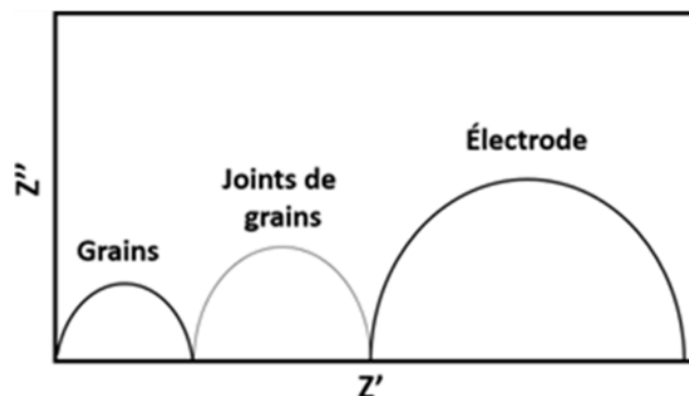


Figure II.11. Tracé possible de la réponse d'impédance.

Références

- [146] M. A. S. Rivera, "Operating the Siemens XRD Diffraktometer D5000".
- [147] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, P. Scardi, "Rietveld refinement guidelines", *Journal of Applied Crystallography*, 32(1) (1999) 36-50.
- [148] J. Rodríguez-Carvajal, "Introduction to the program FULLPROF: refinement of crystal and magnetic structures from powder and single crystal data", Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS): Saclay, France, 2001.
- [149] J. W. Reid, J. A. Hendry, "Rapid, accurate phase quantification of multiphase calcium phosphate materials using Rietveld refinement", *Journal of applied crystallography*, 39(4) (2006) 536-543.
- [150] D. F. Shriver, M. P. W. Atkins, "Chimie inorganique", De Boeck Supérieur, 2001.
- [151] R. F. Egerton, "Physical principles of electron microscopy", New York: Springer, 2005.
- [152] L. Pawlowski, "Dépôts physiques: techniques, microstructures et propriétés", PPUR presses polytechniques, 2003.
- [153] A. G. Fitzgerald, B. E. Storey, D. J. Fabian, "Quantitative microbeam analysis", CRC Press, 40, 1993.
- [154] C. Esnouf, "Caractérisation microstructurale des matériaux: Analyse par les rayonnements X et électronique", PPUR Presses polytechniques, 2011.
- [155] A. Höpe, "Diffuse reflectance and transmittance. In *Experimental Methods in the Physical Sciences*", Academic Press, 46 (2014) 179-219.
- [156] G. Höhne, W. F. Hemminger, H. J. Flammersheim, "Differential scanning calorimetry", Springer Science & Business Media, 2013.
- [157] J. C. Jumas, F. Robert, L. Aldon, E. Skordevaa, "Mössbauer spectroscopy as a powerful tool to study local electronic structure", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7(1) (2005) 177-184.

- [158] S. Klenner, L. Heletta, R. Pöttgen, “Diluting europium spins—a magnetic and ^{151}Eu Mössbauer spectroscopic investigation of the solid solution $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PtIn}_2$ ”, Dalton Transactions, 48(11) (2019) 3648-3657.
- [159] Y. Yoshida, G. Langouche, “Mössbauer spectroscopy”, Mössbauer Spectroscopy: Tutorial Book, 2013.
- [160] R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, Y. Yoda, T. Mitsui, F. Iga, M. Seto, “Synchrotron radiation-based Mössbauer spectra of ^{174}Yb measured with internal conversion electrons”, Applied Physics Letters, 104(8) (2014) 082411.
- [161] G. J. Long, F. Grandjean, “Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry”, Springer Science & Business Media, 3 2013.
- [162] R. A. Brand, “Normos Mössbauer fitting program”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 28 (1987) 398–416.
- [163] P. Gütlich, C. Schröder, “Mössbauer spectroscopy”, Bunsen-Magazin, 12(1) (2010) 4-22.
- [164] B. Fultz, “Mössbauer spectrometry”, Characterization of materials (2002) 1-21.
- [165] M. L. Hneda, “Effets de basse dimensionnalité et de la frustration magnétique dans les composés du type AB_2O_6 ”, 2016.
- [166] L. V. B. Diop, “Structure et propriétés physiques de composés magnétiques de type RT_{12}B_6 et $(\text{Hf},\text{Ta})\text{Fe}_2$ et leur dépendance en fonction de la pression (physique ou chimique) (R= élément de terre rare et T= élément de transition 3d)”, Doctoral dissertation, Grenoble, 2014.
- [167] M. Gerl, J. P. Issi, “Physique des matériaux”, PPUR presses polytechniques, 8, 1997.
- [168] D. Gignoux, J. C. Peuzin, “Physique des diélectriques”, EDP Sciences, 2020.
- [169] A. Lasia, “Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications”, 2014.

- [170] J. R. Macdonald, E. Barsoukov, "Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications", *History*, 1(8) (2005) 1-13.

Chapitre III.

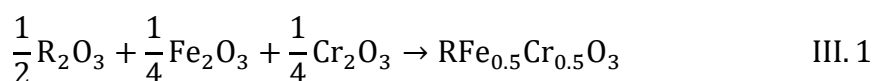
***Élaboration et étude des
propriétés structurales,
vibrationnelles et
morphologiques des pérovskites
 $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (R = terres rares)***

Après avoir exposé les différents protocoles de synthèse chimique des différentes pérovskites simples $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, nous visons à travers ce chapitre à étudier l'effet de la terre rare (R) sur les propriétés structurales, vibrationnelles et morphologiques de ces oxydes synthétisés. Les résultats présentés dans ce chapitre sont obtenus en utilisant différentes techniques expérimentales, à savoir la diffractions par les rayons X à température ambiante et à hautes températures, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Une analyse de composition est ainsi effectuée par l'intermédiaire de la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X.

III.1 Synthèse des matériaux pérovskites $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb}$)

III.1.1 Produits de départ

Les composés $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb}$) sont obtenus par réaction entre l'oxyde de terre rare R_2O_3 (Sigma-Aldrich titrant au moins 99.5% de pureté), l'oxyde de fer Fe_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.9%) et l'oxyde de chrome Cr_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.9%), suivant la réaction chimique:



III.1.2 Conditions de synthèse

Les matériaux étudiés ont été synthétisés par réaction chimique à l'état solide (figure III.1). Le mélange en proportions stœchiométriques des produits de départ est bien homogénéisé par broyage dans un mortier en agate en présence d'éthanol, afin de favoriser l'homogénéité du mélange et parfaire la réaction de synthèse. Le mélange est ensuite introduit dans un creuset en platine pour être fritté à 1150 °C pendant 24 h.

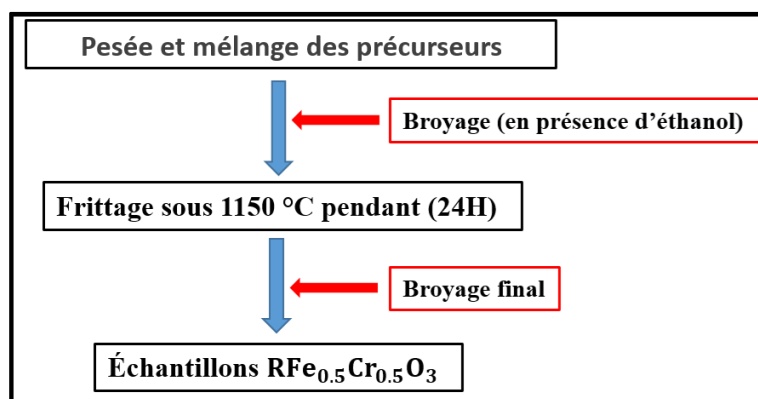


Figure III.1. Organigramme de synthèse des composés $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$.

III.2 Analyse structurale et vibrationnelle des composés $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ III.2.1 Étude par diffraction des rayons X (DRX) des composés $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$
($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb}$)

Les spectres de diffraction X des systèmes $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ sont rassemblés dans la figure III.2. L'indexation de ces spectres a montré que tous les échantillons synthétisés cristallisent dans une structure pérovskite avec une déformation orthorhombique ayant le groupe d'espace Pbnm (en isotypie avec la pérovskite $GdFeO_3$). Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature [171-173]. De plus, l'absence de pics supplémentaires sur les diffractogrammes prouve l'absence d'éventuelles impuretés dans la limite de détection de la diffraction par rayons X.

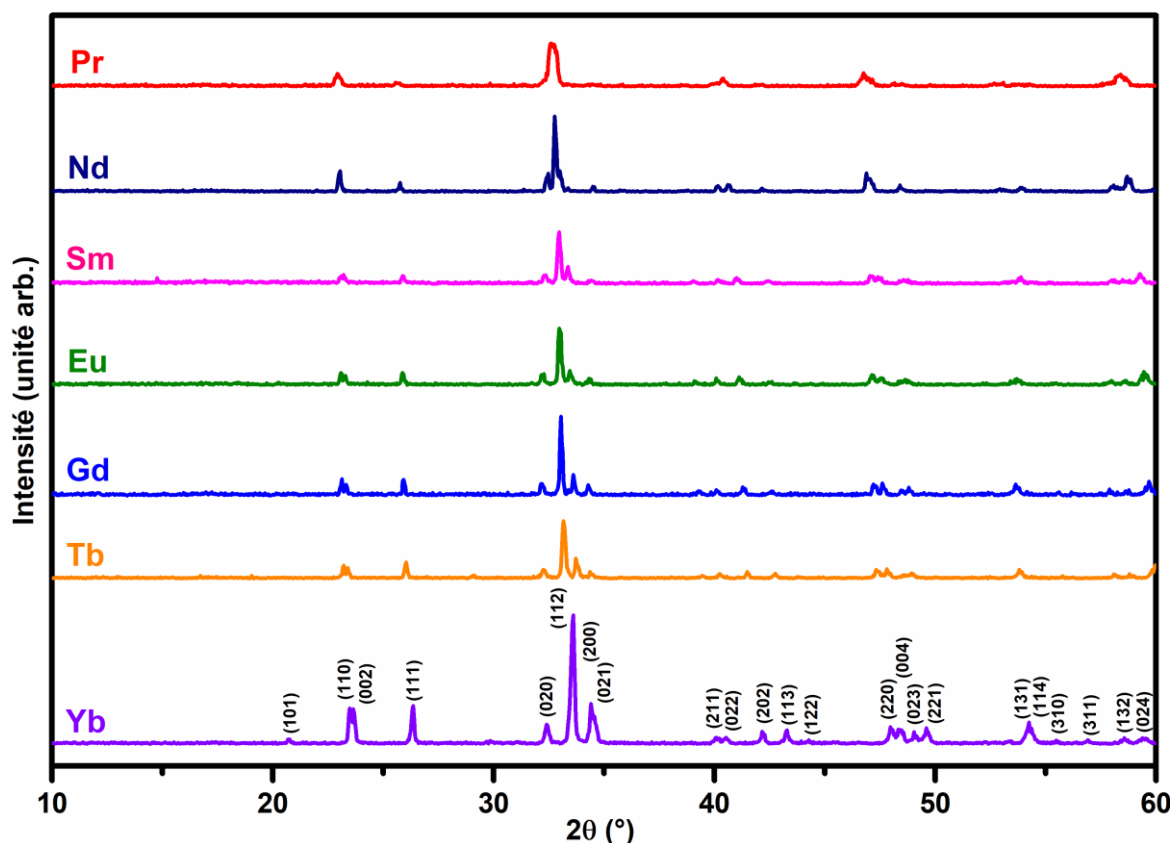


Figure III.2. Spectres de diffraction des rayons X des systèmes $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$
($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb}$).

Une observation attentive des spectres des rayons X révèle un léger déplacement des raies de diffraction vers des valeurs plus élevées de θ , en passant du praséodyme (Pr) vers l'ytterbium (Yb). Une telle tendance est en accord avec la contraction lanthanidique

reflétée par la décroissance du rayon ionique le long de la série des lanthanides (du La au Lu) [174], qui provoque la réduction du volume de la maille élémentaire.

En vue de mieux comprendre l'effet de la terre rare sur les propriétés structurales de la famille $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, nous rapportons sur le tableau III.1 les paramètres cristallins calculés à partir des diffractogrammes enregistrés (Figure III.2), puis affinés numériquement par la méthode des moindres carrés (programme AFMPOU). De telles valeurs de paramètres de mailles sont en accord avec celles rapportées dans la littérature [171-173,175,176]. Les rayons ioniques utilisés sont tirés des tables de Shannon [177], avec une coordinence 6 pour les ions Fe^{3+} et Cr^{3+} et une coordinence 8 pour les ions R^{3+} , vu qu'aucune information n'est rapportée sur certains ions trivalents des terres rares en coordinence 12 dans ces tables. Les facteurs de tolérance de Goldschmidt 't' des différentes phases sont calculés suivant la relation [178]:

$$t = \frac{r_{R^{3+}} + r_{O^{2-}}}{\sqrt{2}(r_{Fe^{3+},Cr^{3+}} + r_{O^{2-}})} \quad \text{III. 2}$$

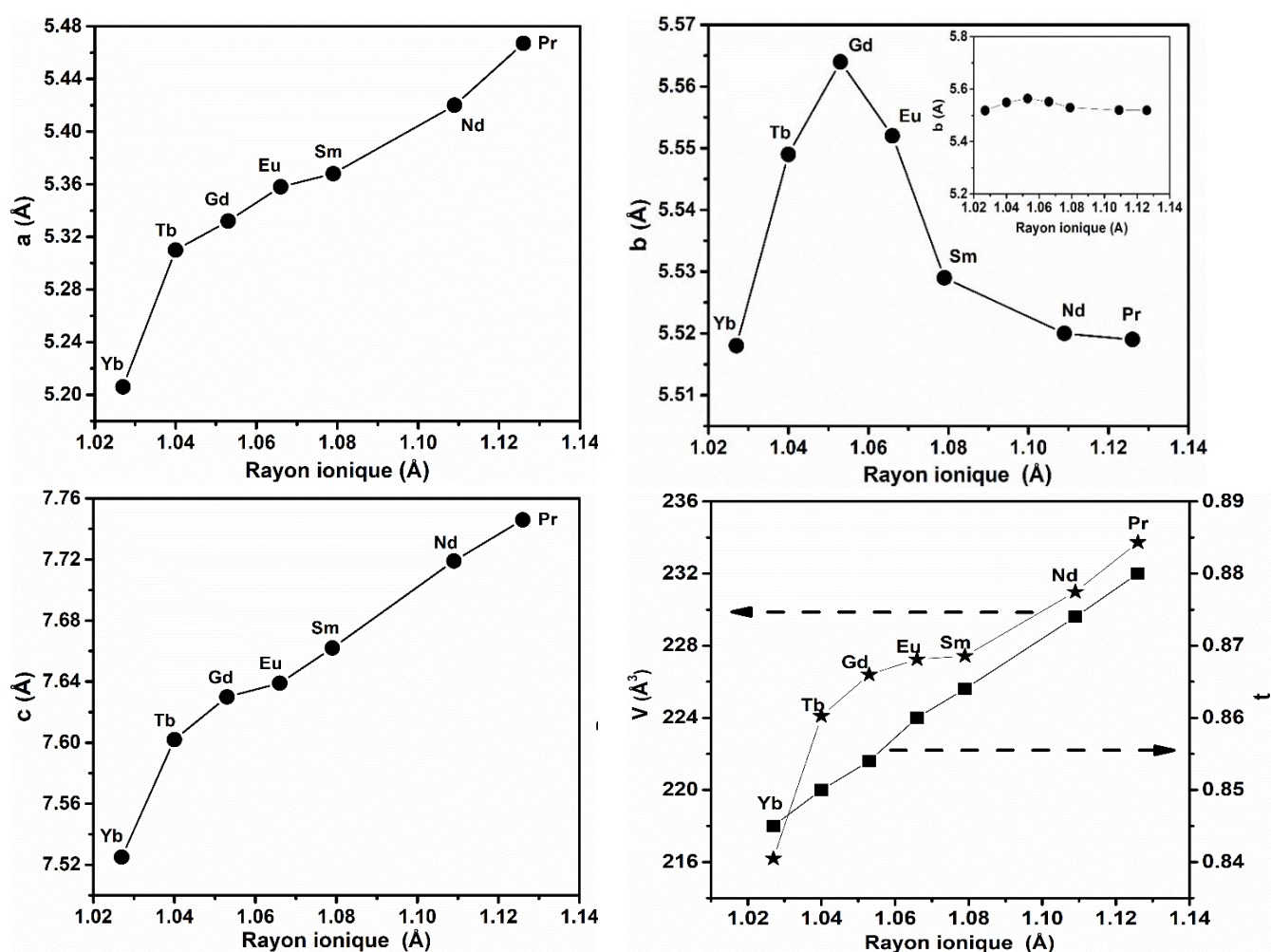
$$\text{Avec :} \quad r_{(Fe^{3+},Cr^{3+})} = 0.5 \times (r_{Fe} + r_{Cr}) \quad \text{III. 3}$$

Où $r_{R^{3+}}$, $r_{Cr^{3+}}$, $r_{Fe^{3+}}$ et $r_{O^{2-}}$ représentent les rayons ioniques des ions de terres rares, de fer ($r_{Fe^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$), de chrome ($r_{Cr^{3+}} = 0.615 \text{ \AA}$) et d'oxygène ($r_{O^{2-}} = 1.4 \text{ \AA}$). Les valeurs de 't' ainsi obtenues sont conformes avec la distorsion orthorhombique mise en évidence dans ces composés ($0.75 < t < 0.95$). Pour une meilleure illustration de la distorsion tout au long de la série, nous portons sur la figure III.3 l'évolution des paramètres cristallins en fonction des rayons ioniques des différentes terres rares.

Les résultats obtenus montrent une augmentation du facteur de tolérance (t) accompagnée d'une évolution graduelle des paramètres de maille en relation avec l'augmentation du rayon ionique des terres rares. Cette tendance reflète la progression de la stabilité structurale et l'établissement d'arrangements de symétries supérieures.

Tableau III.1. Paramètres cristallins des composés $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$.

R	r (R^{3+})	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	t
Pr	1.126	5.467 ± 0.003	5.519 ± 0.005	7.746 ± 0.004	233.7 ± 0.5	0.880
Nd	1.109	5.420 ± 0.003	5.520 ± 0.004	7.719 ± 0.003	230.9 ± 0.4	0.874
Sm	1.079	5.368 ± 0.002	5.529 ± 0.003	7.662 ± 0.004	227.4 ± 0.3	0.864
Eu	1.066	5.358 ± 0.003	5.552 ± 0.003	7.639 ± 0.004	227.2 ± 0.4	0.860
Gd	1.053	5.332 ± 0.004	5.564 ± 0.005	7.630 ± 0.006	226.4 ± 0.5	0.854
Tb	1.040	5.310 ± 0.002	5.549 ± 0.002	7.602 ± 0.003	224.1 ± 0.3	0.850
Yb	1.027	5.206 ± 0.002	5.518 ± 0.002	7.525 ± 0.003	216.2 ± 0.2	0.845

Figure III.3. Variation des paramètres de maille (a, b, c et V) et du facteur de tolérance des systèmes $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ en fonction du rayon ionique des terres rares.

Contrairement aux paramètres a et c qui diminuent au fur et à mesure de la diminution de $r(R^{3+})$, le paramètre b ne suit pas globalement l'évolution du rayon ionique des terres rares R^{3+} et augmente du praséodyme au gadolinium avant de diminuer après jusqu'au ytterbium.

Alors que la décroissance des valeurs des paramètres a et c est cohérente avec la contraction lanthanidique qui provoque la réduction de la maille élémentaire, la variation particulière du paramètre b met en évidence la mise en place d'un mécanisme de distorsion complexe dans ces composés.

Cette évolution est une caractéristique commune de la variation des paramètres cristallins pour les deux familles mères $RFeO_3$ et $RCrO_3$ à travers la série des terres rares [179,180]. L'anomalie observée pour le paramètre b a été expliquée par Marezio et al. [180,181] en résolvant les structures cristallines de quelques orthoferrites de terres rares $RFeO_3$ (R = La-Lu). Ces auteurs ont expliqué ce comportement anormal en considérant l'effet de la variation de la taille des cations R^{3+} sur leurs environnements en atomes d'oxygène.

Dans la structure pérovskite cubique ABO_3 , la coordinence idéale des ions A^{3+} est 12. Cependant pour la distorsion orthorhombique, les cations A^{3+} et les ions oxygène se trouvent déplacés de leur position cubique de sorte que les 12 distances A-O varient largement et que la distorsion des polyèdres d'oxygène entourant les cations A est plus importante que celle des polyèdres autour des cations B. Cela rend donc difficile de décider du nombre d'ions oxygène entourant les cations A^{3+} . Toutefois, ces 12 anions d'oxygène peuvent être ainsi classés en deux groupes : huit premiers proches voisins et quatre seconds proches voisins [180,181]. Si la taille de la terre rare augmente, la distance moyenne avec ses huit premiers proches voisins R—O augmente, en même temps, la distance moyenne avec leurs seconds atomes d'oxygène les plus proches diminuent. Par conséquent, le paramètre b augmente en allant de Yb à Gd car dans cette région, le premier effet est prédominant, alors que de Gd à La, le second effet serait prédominant.

Il est à noter que la faible variation du paramètre 'b' par rapport à 'a' et 'c' révèle que les distorsions s'établissent principalement suivant les directions $\vec{a}$ et $\vec{c}$.

Par ailleurs, la variation non monotone des paramètres cristallins avec l'augmentation du rayon de la terre rare est attribuée à la distribution aléatoire des ions $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ dans le site B d'une autre part [178].

Afin de mieux décrire la structure cristallographique de ces matériaux, on s'est référé au concept des positions de Wyckoff. La figure III.4 montre le spectre DRX de la phase $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ affiné à l'aide du logiciel Fullprof [182], où le diagramme en noir représente les données expérimentales, le diagramme en rouge est associée au spectre simulé, et la ligne bleue correspond la différence entre les spectres théorique et expérimental. Ce spectre a été enregistré avec un pas de mesure de 0.04° et un temps de comptage de 40 secondes par pas. Les positions de Wyckoff caractéristiques de cette phase sont également indiquées dans la figure III.4.

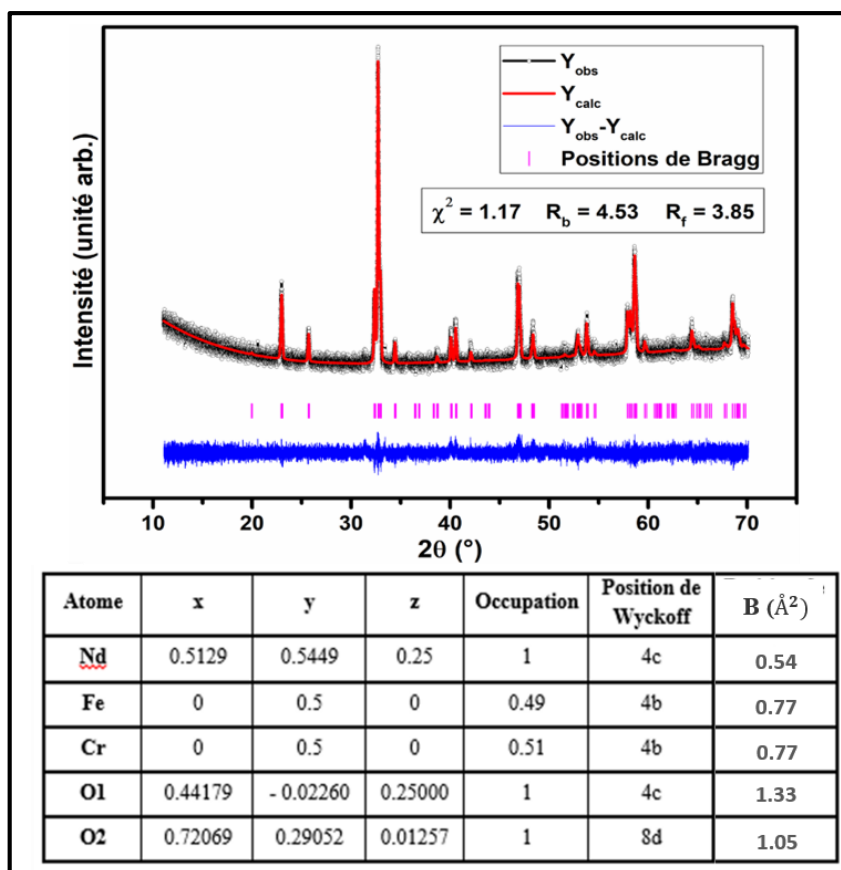


Figure III.4. Affinement Rietveld du profil de diffraction des rayons X de la phase $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et positions de Wyckoff correspondantes.

Au sein de cette maille orthorhombique, huit atomes d'oxygène sont situés dans le plan ab, correspondant aux positions de Wyckoff 8d, en plus de quatre atomes d'oxygène situés le long de l'axe $\vec{c}$ dans des positions de Wyckoff 4c. Cette séparation des atomes

d'oxygène en deux positions de Wyckoff différentes prouve l'existence d'une distorsion structurale qui engendre le passage d'une phase cubique $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ vers la phase orthorhombique Pbnm . En effet, les atomes d'oxygène dans une phase cubique occupent une seule position de Wyckoff suffisante pour définir la structure cristalline.

En notation de Glazer, l'inclinaison octaédrique associée aux systèmes Pbnm est exprimée par la notation $a^-a^-c^+$. Celle-ci est définie par l'inclinaison en phase des octaèdres suivant l'axe $\vec{c'}$ et en antiphase le long des axes $\vec{a'}$ et $\vec{b'}$ [183]. a' , b' et c' correspondent aux dimensions de la maille pseudo-cubiques. Ces distorsions sont illustrées sur les figures III.5(a) et III.5(b) donnant la représentation de la structure cristalline de la pérovskite $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ dans les plans cristallographiques $(\vec{a}, \vec{c})$ et $(\vec{a}, \vec{b})$, respectivement. Il est à noter que les octaèdres $(\text{Fe/Cr})\text{O}_6$ représentent un arrangement désordonné dans les systèmes $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

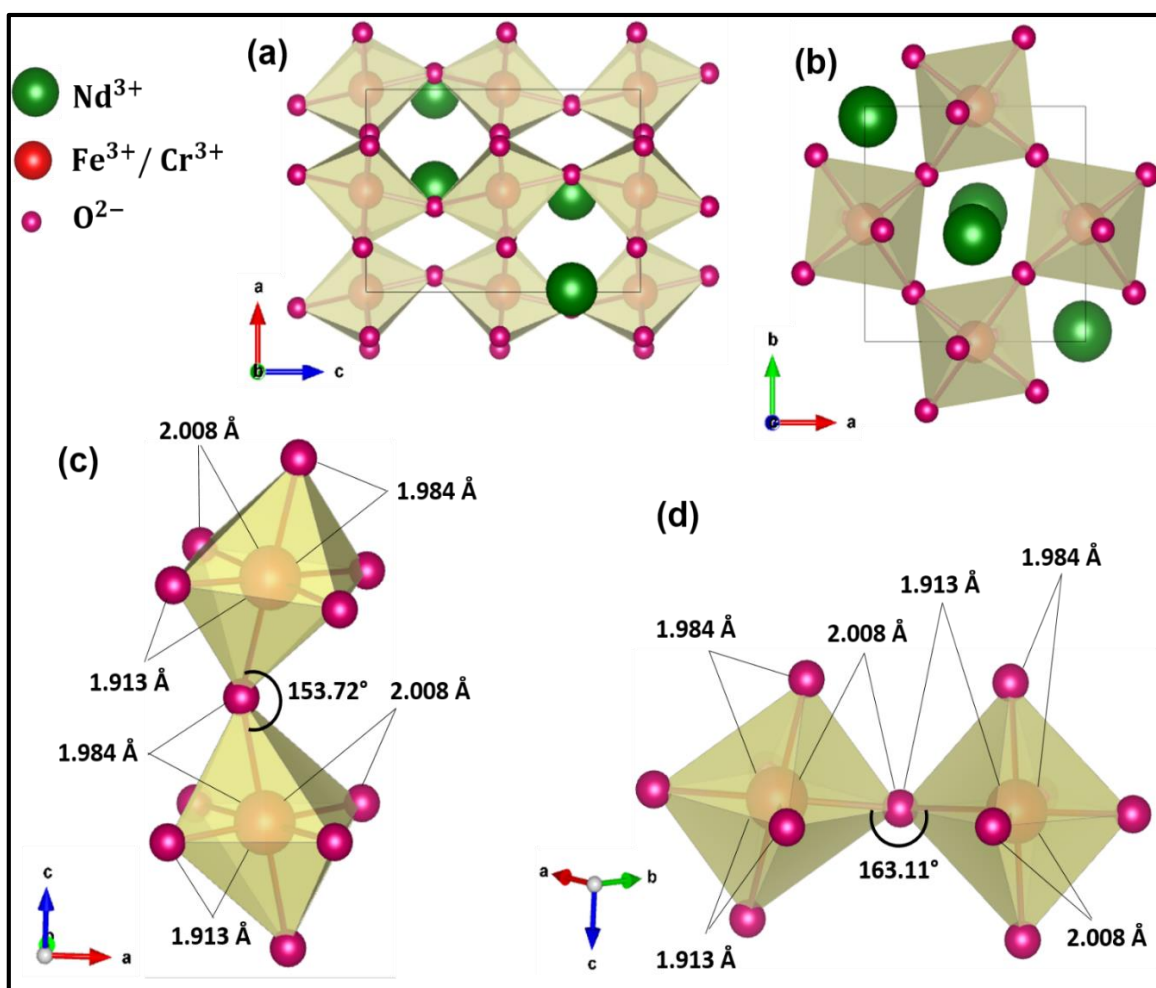


Figure III.5. Structure et distorsions octaédriques de la pérovskite simple $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ visualisées à l'aide du logiciel VESTA [184].

La forme irrégulière des octaèdres peut être examinée à partir des figures III.5(c) et III.5(d). Ces figures montrent clairement que les distances entre les cations Cr^{3+}/Fe^{3+} et les anions O^{2-} adoptent des valeurs différentes le long des axes octaédriques, à savoir 1,984 Å entre (Fe/Cr)-O(1), d'une part, et 1,913 Å et 2,008 Å entre (Fe/Cr)-O(2), d'autre part. Cette symétrie octaédrique est liée la différence entre les positions de Wyckoff des anions O(1) et O(2) indiquées dans la figure III.4.

L'analyse par diffraction des rayons X à hautes températures a été réalisée en vue à la fois de suivre l'évolution thermique des propriétés structurales des systèmes étudiés et d'examiner la stabilité des différentes phases. La figure III.6 présente les profils obtenus pour les trois échantillons analysés à hautes températures. Les résultats obtenus montrent clairement que ces échantillons conservent une phase orthorhombique pure sans aucun pic d'impureté, ce qui affirme la stabilité thermique de la phase cristalline pour les différents échantillons.

Par ailleurs, le déplacement des raies vers des positions d'angle 2θ plus basses au fur et à mesure du réchauffement indique l'expansion de la maille cristalline pour les trois échantillons. Un tel caractère est affirmé par l'évolution des paramètres cristallins en fonction de la température (figure III.7). Nous assumons que cette expansion est principalement provoquée par la création progressive de vides d'oxygène et la réduction simultanée des métaux de transition. Cette réduction provoque l'augmentation du rayon ionique des ions Fe et Cr en fonction de la température ($r_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = 0,645/0,78$ Å et $r_{(Cr^{3+}/Cr^{2+})} = 0,615/0,73$ Å), ce qui entraîne l'élargissement des mailles cristallines.

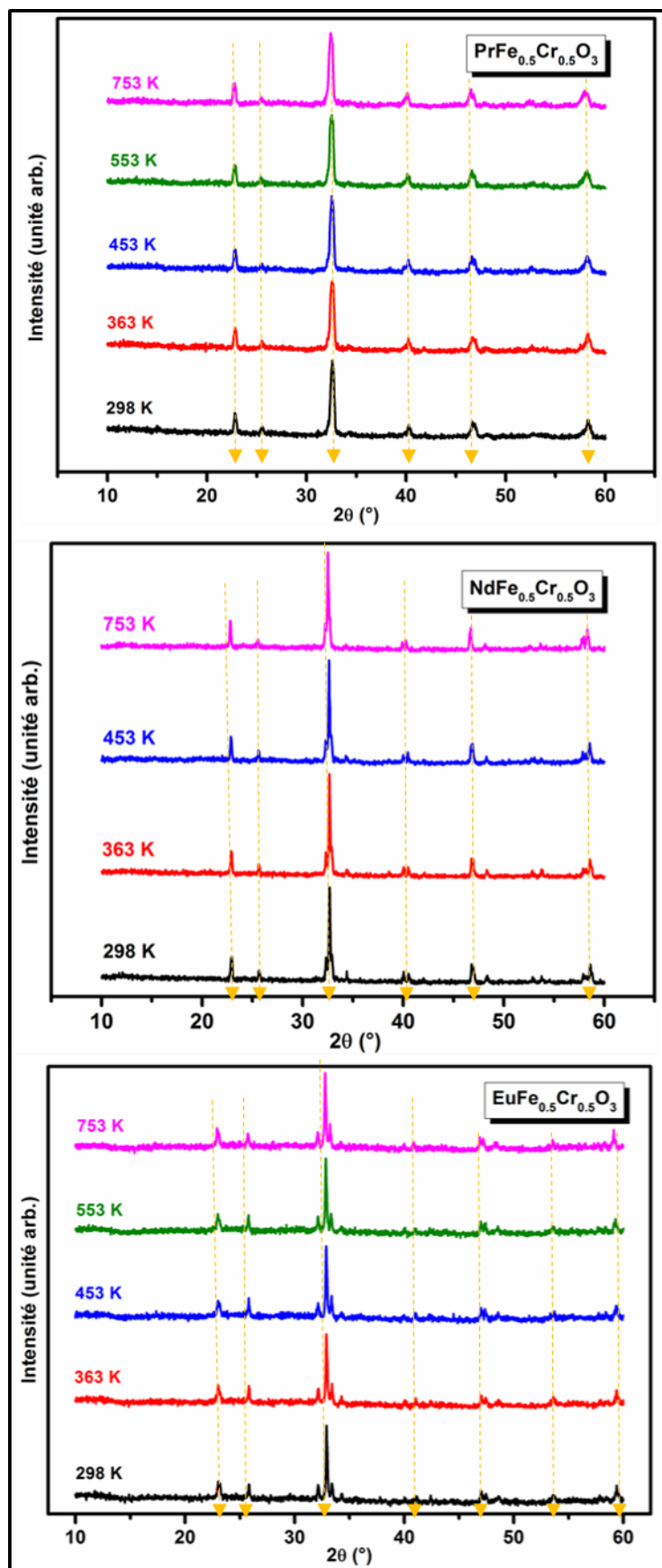


Figure III.6. Spectres de diffraction des rayons X à hautes températures des phases $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = Pr, Nd, Eu).

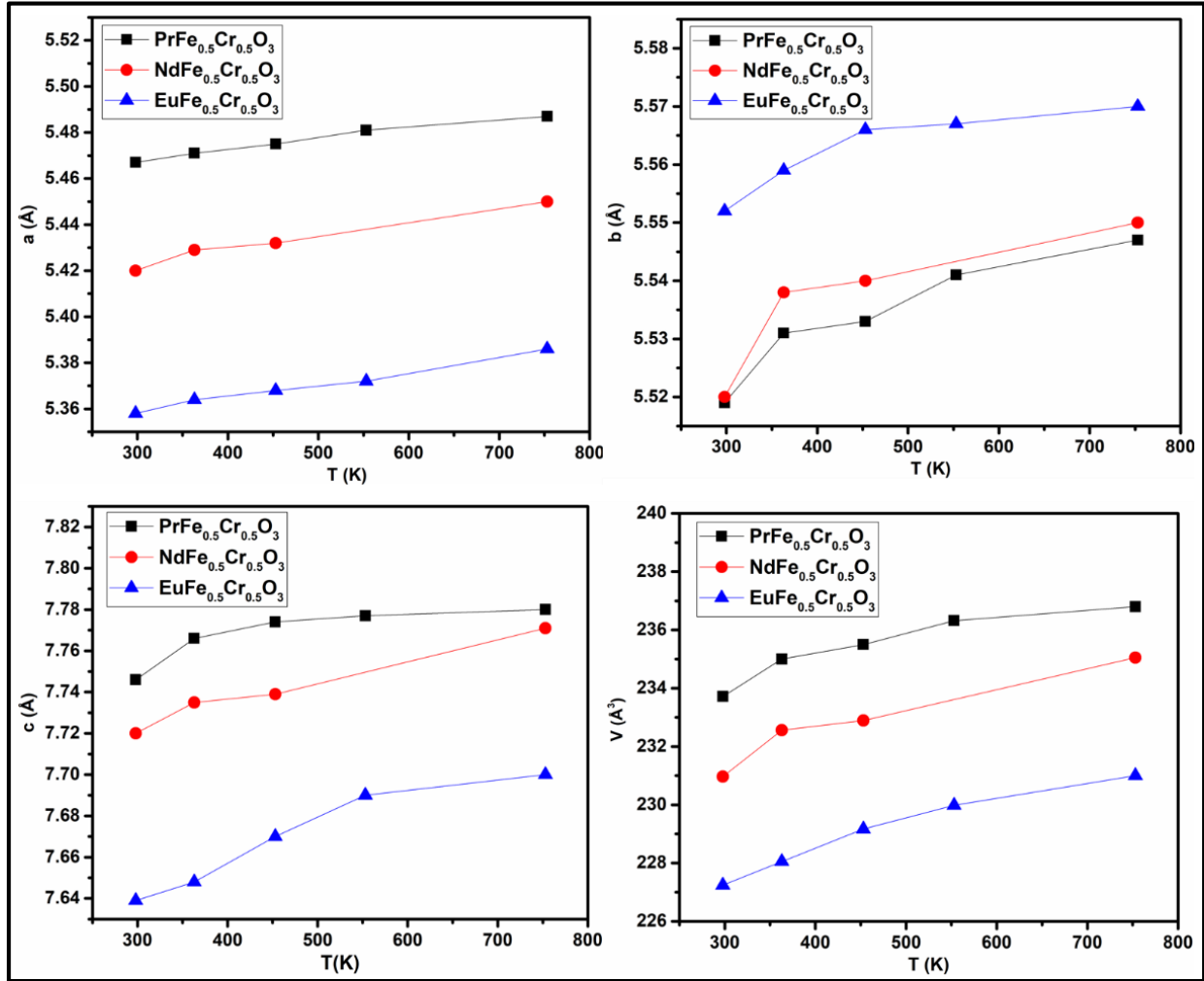


Figure III.7. Évolution des paramètres de maille pour les systèmes $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Eu}$) en fonction de la température.

Les données enregistrées par la DRX ont été aussi exploitées pour étudier la microstructure des composés synthétisés. En effet, les tailles moyennes des cristallites formants ces différents échantillons ont été estimées à partir de la largeur de la raie de diffraction la plus intense (112), en utilisant la formule de Scherrer [185]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{III. 4}$$

Où D_{hkl} , λ , K , β et θ sont respectivement la taille moyenne des cristallites, la longueur d'onde du faisceau des rayons X, la constante de Scherrer ($K=0.9$), la largeur à mi-hauteur des raies et l'angle de Bragg.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.2. Nous constatons que la taille des cristallites ne suit pas la variation du rayon ionique de la terre rare R^{3+} . En effet, elle présente une taille de 32 nm pour le $\text{PrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ avant d'atteindre une valeur de 77 nm pour la pérovskite $\text{PrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

Tableau III.2. Tailles moyennes estimées des cristallites pour les échantillons $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb}$) synthétisés.

Échantillon $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Yb
D_{hkl} (nm)	32	59	52	60	63	68	77

Par ailleurs, la variation non monotone observée peut s'expliquer par la présence éventuelle d'un ensemble de facteurs antagonistes. Nous assumons que la distribution aléatoire des ions $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ (désordre cationique) contribue au profil observé et induit par conséquent un écart par rapport à la variation du rayon ionique des terres rares. De plus, nous pensons que cette allure peut ainsi être liée aux conditions de synthèse, vu que les cristallites sont formées durant le processus de refroidissement.

III.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge (FT-IR) des pérovskites $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb}$)

Les spectres FT-IR des composés $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ sont représentés sur la figure III.8. Le tableau III.3 résume les valeurs de bandes révélées de ces différents spectres. L'évolution des spectres en fonction de la terre rare affirme l'effet de la distorsion entraîné par les cations R^{3+} . En passant du praséodyme (Pr) vers l'ytterbium (Yb), nous constatons un déplacement significatif des différentes bandes vers des nombres d'ondes plus grands. De tels résultats affirment l'influence des cations de la terre rare sur les propriétés vibrationnelles de ces pérovskites. En effet, la diminution de la taille de la terre rare provoque la réduction du volume de la maille, au cours de laquelle les ions $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ se déplacent vers ceux d'oxygène induisant l'augmentation de la constante de force des liaisons métal-oxygène ($\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$)— O^{2-} qui se traduit par l'accroissement de la fréquence des vibrations. De tels résultats s'accordent de manière très cohérente avec ceux obtenus par la diffraction des rayons X.

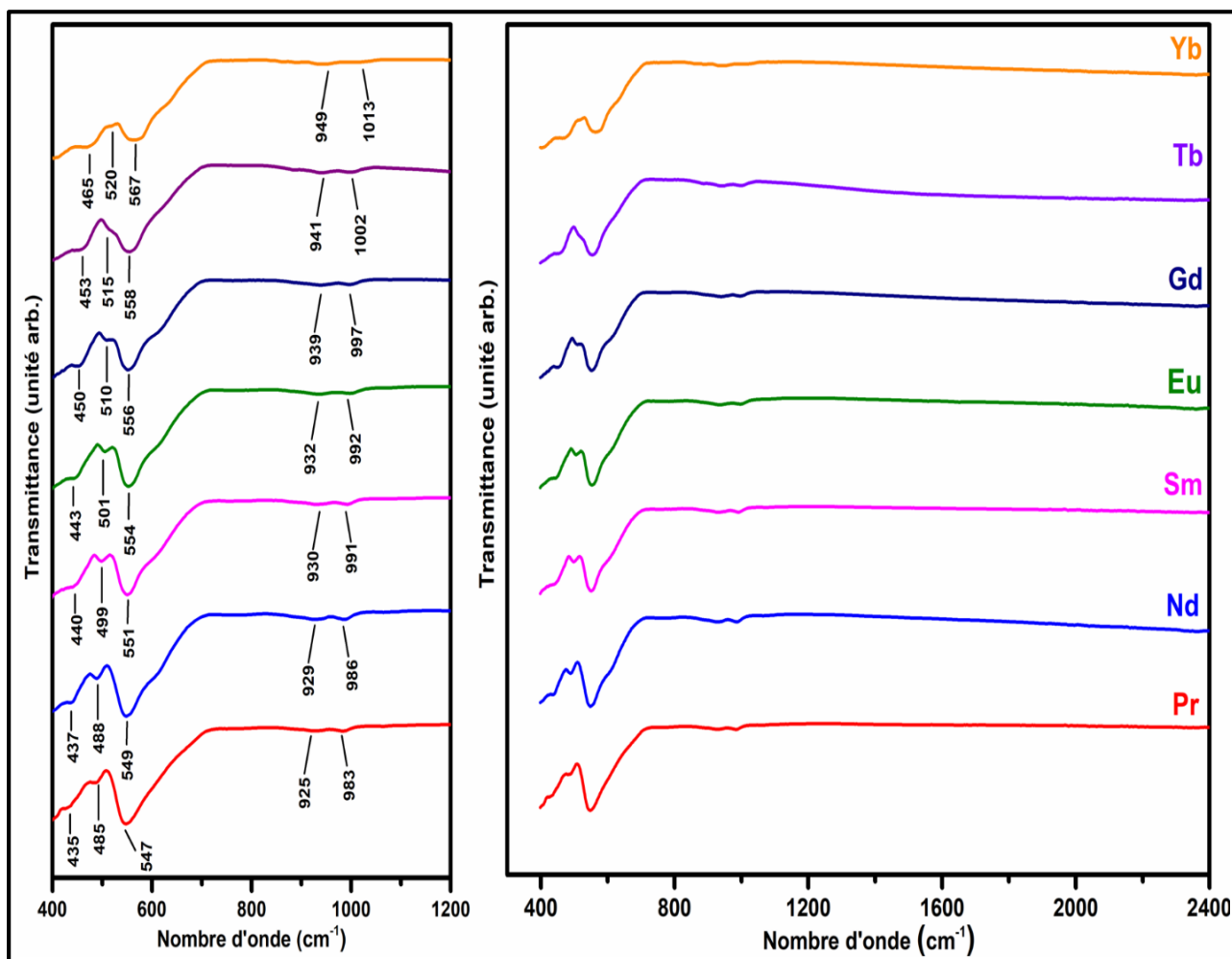


Figure. III.8. Spectres infrarouges des systèmes $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

Cependant, la dominance du comportement spectroscopique par les modes de déformation des octaèdres FeO_6 et CrO_6 est cohérente avec le caractère vibrationnel des liaisons $\text{RE(III)}-\text{O}$, étant donné que les bandes associées aux vibrations de ces derniers apparaissent généralement sur un domaine de nombres d'ondes plus faibles que celui balayé lors de cette étude ($250\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) [186]. Un tel caractère est apparemment expliqué par la dépendance inverse de la fréquence de vibration par rapport à la masse des atomes, de sorte que les atomes les plus lourds vibrent à des fréquences plus basses [187].

Tableau III.3. Attribution des bandes d'absorption infrarouges des composés $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

Composé	Bandes observées (cm^{-1})	Vibrations correspondantes
$\text{PrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	435	O—Fe—O FeO_6 ^[188]
	485	Cr—O ^[186]
	547	Fe—O du groupe FeO_6 ^[186,188,189]
	925	Cr—O ^[190]
	983	Cr—O ^[190]
$\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	437	O—Fe—O FeO_6 ^[188]
	488	Cr—O ^[186]
	549	Fe—O du groupe FeO_6 ^[186,188,189]
	929	Cr—O ^[190]
	986	Cr—O ^[190]
$\text{SmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	440	O—Fe—O FeO_6 ^[188]
	499	Cr—O ^[186]
	551	Fe—O du groupe FeO_6 ^[186,188,189]
	930	Cr—O ^[190]
	991	Cr—O ^[190]
$\text{EuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	443	$\text{O—Fe—O [FeO}_6]$ ^[188]
	501	Cr—O ^[186]
	554	Fe—O du groupe FeO_6 ^[186,188,189]
	932	Cr—O ^[190]
	992	Cr—O ^[190]
$\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	450	$\text{O—Fe—O [FeO}_6]$ ^[188]
	510	Cr—O ^[186]
	556	Fe—O du groupe FeO_6 ^[186,188,189]
	939	Cr—O ^[190]
	997	Cr—O ^[190]
$\text{TbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	453	$\text{O—Fe—O [FeO}_6]$ ^[188]
	515	Cr—O ^[186]
	558	Fe—O du groupe FeO_6 ^[186,188,189]
	941	Cr—O ^[190]
	1002	Cr—O ^[190]
$\text{YbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	465	$\text{O—Fe—O [FeO}_6]$ ^[188]
	520	Cr—O ^[186]
	567	Fe—O du groupe FeO_6 ^[186,188,189]
	949	Cr—O ^[190]
	1013	Cr—O ^[190]

III.3 Analyse morphologique et de composition

III.3.1 Caractérisation par MEB des composés $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été effectuée afin d'estimer la taille des grains des échantillons polycristallins synthétisés et étudier leur aspect morphologique.

Les micrographies MEB prises à température ambiante sont représentées sur la figure III.9. Les images enregistrées montrent que la texture granuleuse des poudres est formée d'une distribution irrégulière de grains agglomérés ayant des tailles différentes. En outre, la forme régulière des grains reflète l'homogénéité des échantillons. Le tableau III.4 rassemble les tailles moyennes des grains observés pour les différents échantillons. Nous remarquons que les tailles observées montrent une évolution similaire à celle des cristallites.

Ces résultats sont expliqués par le fait que chaque grain observé par le MEB est constitué d'une agglomération de nombreuses cristallites dont la taille et l'orientation sont différentes, ce qui présente la principale caractéristique des matériaux polycristallins. De plus, nous assumons que la durée de broyage effectué pour ces échantillon joue à son tour un rôle primordial dans le résultat observé.

Tableau III.4. Tailles moyennes des grains des échantillons $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$.

Échantillon $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Taille moyenne des grains (nm)	280	560	405	605	790

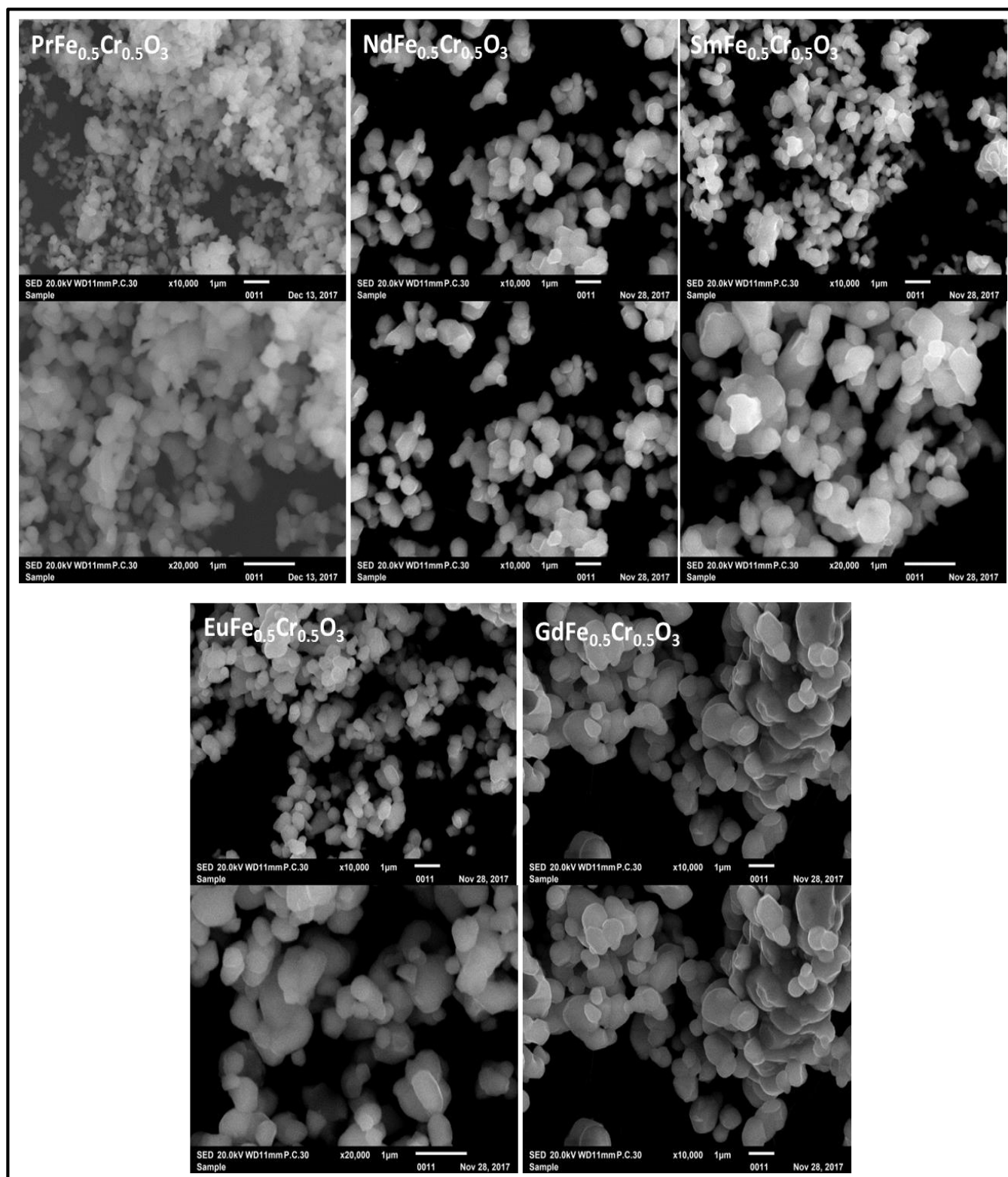


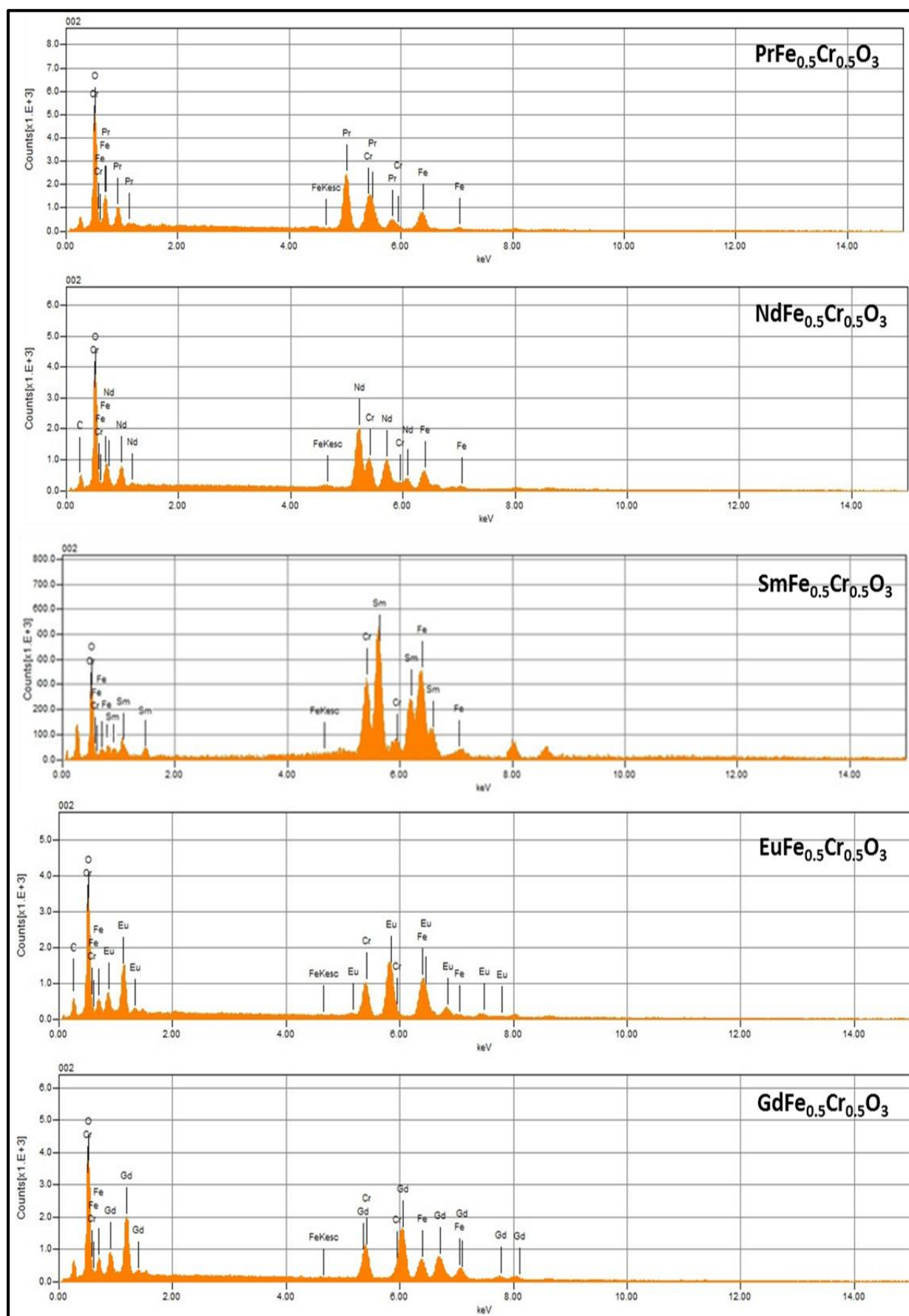
Figure III.9. Micrographies MEB en surface des échantillons $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

III.3.2 Analyse élémentaire par EDX des échantillons $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$)

La spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X est effectuée afin de vérifier la stœchiométrie et de s'assurer de l'absence d'éventuelles impuretés dans les différentes phases synthétisées. Les spectres EDX sont mesurés dans l'intervalle d'énergie de 0 à 15 keV, comme illustré sur la figure III.10. Les pourcentages atomiques des différents éléments sont listés dans le tableau III.5. Les résultats obtenus confirment la présence en quantités stœchiométriques de tous les éléments, à savoir les éléments des terres rares (R), le fer (Fe), le chrome (Cr) et l'oxygène (O), affirmant ainsi la composition chimique des échantillons. De plus, l'absence de traces de tout élément d'impureté prouve la pureté des échantillons synthétisés. La faible présence de carbone dans les spectres EDX est due à la bande de carbone utilisée lors des analyses.

Tableau III.5. Composition élémentaire des échantillons $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ estimée par l'EDX

	Pourcentage atomique theorique des éléments (%)			
	R	Fe	Cr	O
	20	10	10	60
Échantillon	Pourcentage atomique experimental des éléments (%)			
	R	Fe	Cr	O
PrFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃	18.36	8.21	9.94	63.49
NdFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃	19.17	8.67	10.66	61.50
SmFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃	19.65	10.52	10.24	59.39
EuFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃	17.84	11.09	10.99	60.08
GdFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃	20.21	8.59	10.15	61.05

Figure III.10. Spectres EDX des phases pérovskites $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

III. 4 Conclusion du chapitre

Les pérovskites simples $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb$) ont été synthétisées avec succès par l'intermédiaire du procédé de réaction à l'état solide.

L'indexation des spectres de diffraction des rayons X a montré que toutes ces phases représentent une structure orthorhombique commune (groupe d'espace $Pbnm$). Les résultats obtenus ont révélé également l'influence de la terre rare sur les propriétés structurales de ces pérovskites, de sorte que la distorsion de ces derniers dépend fortement des ions R^{3+} .

La pureté et la composition chimique des différents échantillons $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ sont confirmées par l'intermédiaire de la spectroscopie à dispersion en énergie.

L'affinement Rietveld du diffractogramme de la phase $NdFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ enregistré à la température ambiante a permis de fournir une description de la structure cristallographique de cette famille de pérovskites simples et d'affirmer le désordre cationique des ions Fe^{3+} et Cr^{3+} sur les sites octaédriques.

Les spectres de diffraction des rayons X enregistrés à hautes températures ont montré que les systèmes $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ conservent leur symétrie orthorhombique, avec une dilatation de la maille cristalline au fur et à mesure de l'augmentation de la température. Comportement assumé correspondre à la réduction des métaux de transition.

Bien que les spectres infrarouges enregistrés sont dominés par les modes de vibration des liaisons $Fe^{3+}-O^{2-}$ et $Cr^{3+}-O^{2-}$, il s'est avéré que les propriétés vibrationnelles de ces pérovskites dépendent fortement de la taille des terres rares. En effet, la diminution de la taille des rayons ioniques des terres rares provoque l'affaiblissement des liaisons métal-oxygène ($Fe^{3+}/Cr^{3+})-O^{2-}$ le long de la série des lanthanides utilisés (du Pr au Yb).

L'étude de la microstructure a été à son tour suivie au moyen de la microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que par la diffraction des rayons X à travers le calcul de la taille des cristallites.

Références

- [171] Y. Qiao, Y. Zhou, S. Wang, L. Yuan, Y. Du, D. Lu, G. Che, H. Che, “Composition Dependent Magnetic and Ferroelectric Properties of Hydrothermally Synthesized $GdFe_{1-x}Cr_xO_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) Perovskites”, Dalton Transactions, 46(18) (2017) 5930–5937.
- [172] L. H. Yin, Y. Liu, S. G. Tan, B. C. Zhao, J. M. Dai, W. H. Song, Y. P. Sun, “Multiple temperature-induced magnetization reversals in $SmCr_{1-x}Fe_xO_3$ system”, Materials Research Bulletin, 48(10) (2013) 4016-4021.
- [173] H. M. T. Widatallah, M. Al-Shahumi, Z. Klencsar, M. Pekala, A. M. Gismelseed, I. A. Al-Omari, A. D. Al-Rawas, D. Seifu, “Structural, magnetic and ^{151}Eu Mössbauer studies of mechanosynthesized nanocrystalline $EuCr_{1-x}Fe_xO_3$ particles”, Acta materialia, 61(12) (2013) 4461-4473.
- [174] M. Seitz, A. G. Oliver, K. N. Raymond, “The lanthanide contraction revisited”, Journal of the American Chemical Society, 129(36) (2007) 11153-11160.
- [175] M. P. Sharannia, S. De, R. Singh, A. Das, R. Nirmala, P. N. Santhosh, “Observation of magnetization and exchange bias reversals in $NdFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 430 (2017) 109-113.
- [176] L. H. Yin, J. Yang, P. Tong, X. Luo, W. H. Song, J. M. Dai, X. B. Zhu, Y. P. Sun, “Magnetocaloric effect and influence of Fe/Cr disorder on the magnetization reversal and dielectric relaxation in $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ systems”, Applied Physics Letters, 110(19) (2017) 192904.
- [177] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography, 32(5) (1976) 751-767.
- [178] V. M. Goldshmidt, “Geochemische Verteilungsgesetze de Element VII, VIII”, (1927/1928).
- [179] K. D. Singh, R. Pandit, R. Kumar, “Effect of rare earth ions on structural and optical properties of specific perovskite orthochromates; $RCrO_3$ ($R = \text{La, Nd, Eu, Gd, Dy, and Y}$)”, Solid State Sciences, 85 (2018) 70-75.

- [180] M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, “The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites”, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 26(12) (1970) 2008-2022.
- [181] M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, “Rare earth orthogallates”, *Inorganic Chemistry*, 7(7) (1968) 1337-1340.
- [182] J. Rodríguez-Carvajal, “Introduction to the program FULLPROF: refinement of crystal and magnetic structures from powder and single crystal data”, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS): Saclay, France, 2001.
- [183] A. M. Glazer, “The classification of tilted octahedra in perovskites”, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 28(11) (1972) 3384-3392.
- [184] K. Momma, F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *Journal of applied crystallography*, 44(6) (2011) 1272-1276.
- [185] U. Holzwarth, N. Gibson, “The Scherrer equation versus the Debye-Scherrer equation”, *Nature nanotechnology*, 6(9) (2011) 534-534.
- [186] G. V. S. Rao, C. N. R. Rao, J. R. Ferraro, “Infrared and Electronic Spectra of Rare Earth Perovskites: Ortho-Chromites, -Manganites and -Ferrites”, *Applied Spectroscopy*, 24(4) (1970) 436-445.
- [187] J. Rychlewski, “On Hooke's law. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*”, 48(3) (1984) 303-314.
- [188] P. C. Sati, M. Arora, S. Chauhan, M. Kumar, S. Chhoker, “Structural, magnetic, vibrational and impedance properties of Pr and Ti codoped $BiFeO_3$ multiferroic ceramics”, *Ceramics International*, 40(6) (2014) 7805-7816.
- [189] W. Kaczmarek, A. Graja, “Lattice dynamics study of the solid solution $(Bi_{1-x}La_x)FeO_3$ by IR spectroscopy”, *Solid State Communications*, 17(7) (1975) 851-853.

- [190] S. Vahur, A. Teearu, I. Leito, “ATR-FT-IR spectroscopy in the region of 550–230 cm^{-1} for identification of inorganic pigments”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75(3) (2010) 1061–1072.

Chapitre IV.

***Caractérisation magnétique et
optique des composés***

$RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = \text{terres rares}$)

Le présent chapitre est consacré à l'étude de la structure magnétique des systèmes $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ et son évolution par rapport à la température et au champ appliqué. À cette fin, différentes techniques de caractérisation sont utilisées, à savoir les mesures de l'aimantation en fonction de la température et du champ appliqué, ainsi que la spectroscopie Mössbauer réalisée à température ambiante. Au terme de ce chapitre, nous nous intéresserons à présenter les résultats de la caractérisation optique des différents composés synthétisés.

IV.1 Étude magnétique des systèmes $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$

IV.1.1 Évolution thermique de l'aimantation des systèmes $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = \text{Nd, Eu, Gd}$)

Le comportement magnétique des pérovskites $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ provient des interactions mutuelles entre les sous-réseaux de chrome, de fer et de terres rares. En plus de l'effet des terres rares, la présence du désordre cationique dans le site B entraîne la coexistence de trois types d'interactions magnétiques, à savoir les interactions $Cr^{3+}-O^{2-}-Cr^{3+}$, $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ et $Cr^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$.

Alors que les interactions de superechange homogènes $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ et $Cr^{3+}-O^{2-}-Cr^{3+}$ adoptent un ordre antiferromagnétique, les interactions mixtes $Cr^{3+}-O-Fe^{3+}$ en favorisent un ordre ferromagnétique. En effet et selon les règles de Goodenough-Kanamori, ces interactions mixtes ne peuvent être antiferromagnétiques que si l'angle de superéchange est parfaitement linéaire [191]. Par ailleurs, les superéchanges $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ et $Cr^{3+}-O^{2-}-Cr^{3+}$ induisent un faible ferromagnétisme dû aux interactions antisymétriques de Dzyaloshinskii-Moriya [192,193].

L'étude thermique de la variation de l'aimantation des composés $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R=\text{Nd, Eu, Gd}$) a été effectuée dans un intervalle de température allant de 5 K jusqu'à 300 K, sous un champ magnétique appliqué de 500 Oe. La figure IV.1 montre les courbes d'aimantation enregistrées. Ces mesures d'aimantation mettent en évidence des comportements magnétiques qui dépendent non seulement de la température mais aussi de la nature des ions des terres rares R^{3+} .

Aux basses températures, l'aimantation présente une diminution progressive au fur et à mesure de l'augmentation de la température. Cette tendance est attribuée à la contribution paramagnétique des moments des ions R^{3+} , qui devient moins prédominante avec

l'augmentation de la température [194,195]. Ensuite, les courbes d'aimantation des systèmes $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{EuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ présentent une inflexion au-dessus de laquelle elles manifestent une augmentation continue pour atteindre une valeur maximale à 245 ± 3 K et 180 ± 3 K, respectivement. Toutefois, pour le système $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, cette tendance se présente comme un léger épaulement assez aplati centré à 225 ± 3 K. Bien que la réalisation de mesures magnétiques supplémentaires en fonction de l'intensité et de la direction du champ appliqué puisse l'affirmer, l'observation de ce comportement particulier pour la phase $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ suggère que cette augmentation de l'aimantation semble être liée à un éventuel phénomène de réorientation du spin se produisant dans le matériau. Ce phénomène est rapporté dans plusieurs systèmes orthochromites RCrO_3 [193], orthoferrites RFeO_3 [196], où même mixtes $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ [197,198]. En effet et alors que la réorientation du spin serait induite spontanément et sous de faibles champs appliqués pour les deux phases mères Nd(Eu)FeO_3 et Nd(Eu)CrO_3 [196,199], celle-ci ne peut être induite dans le système GdFeO_3 que par l'application d'un champ magnétique supérieur à 6T le long de l'axe a [196,200].

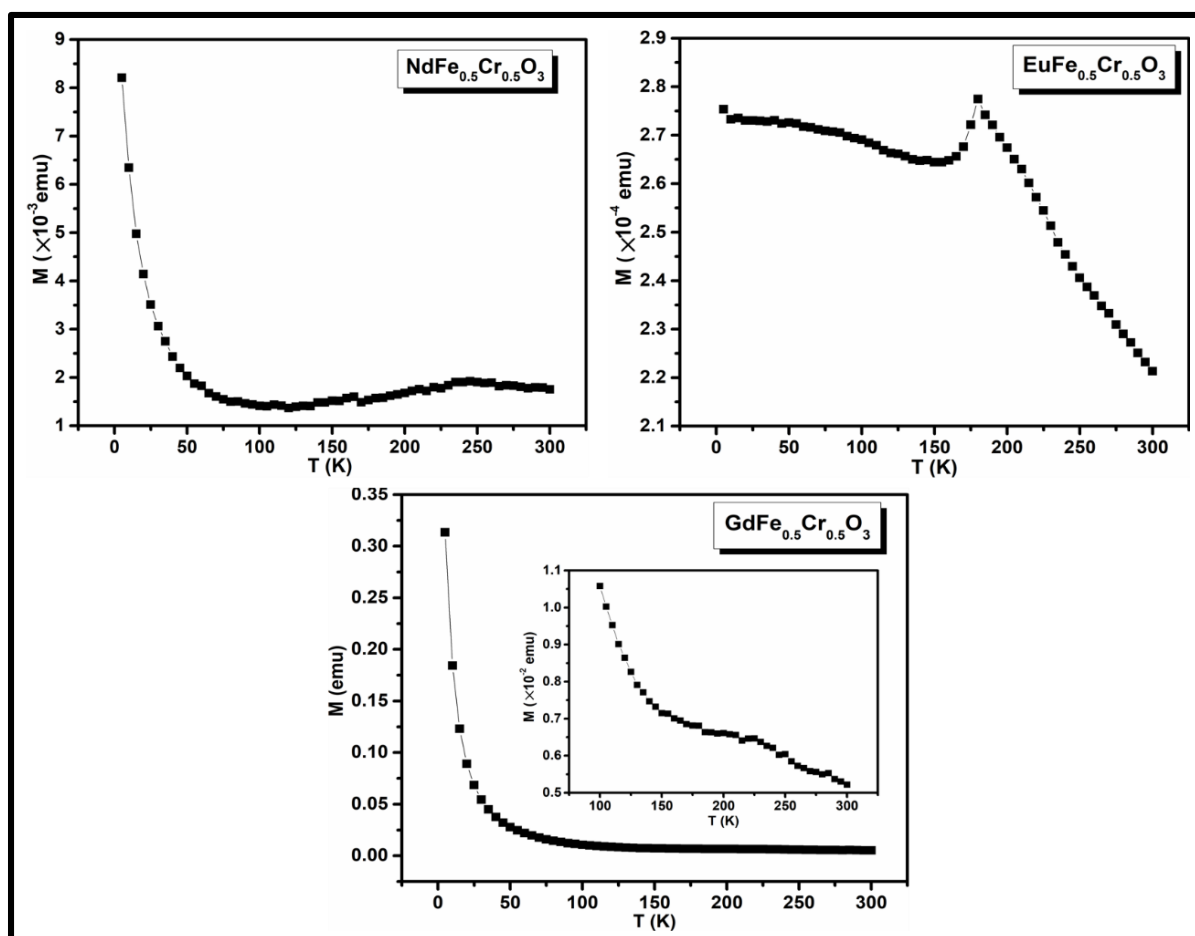


Figure IV.1. Variation thermique de l'aimantation des pérovskites $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = Nd, Eu, Gd).

Par la suite, l'augmentation de la température induit une diminution continue de l'aimantation, attribuée à l'apparition du paramagnétisme dans ces matériaux. Nous développerons ce point, en corrélation avec la variation thermique de la susceptibilité inverse, plus loin.

IV.1.2 Évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour les systèmes $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = \text{Nd, Eu, Gd}$)

La figure IV.2 donne la variation de l'inverse de la susceptibilité ($1/\chi$) en fonction de la température. Nous constatons que les courbes obtenues révèlent une variation quasi linéaire au-dessus d'une certaine température caractéristique, soulignant l'établissement du paramagnétisme dans ces systèmes et donc la cessation des interactions mutuelles entre les moments magnétiques.

Nous supposons donc que la température d'ordre des systèmes $NdFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, $EuFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ et $GdFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ sont respectivement 260 ± 3 K, 240 ± 3 K, 265 ± 3 K. Ces températures sont en accord avec celles rapportées dans la littérature [194,195,201].

La variation de l'inverse de la susceptibilité inverse en fonction de la température dans la région paramagnétique a été analysée en terme de loi de Curie-Weiss [202] :

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} \quad \text{IV. 1}$$

Où C et θ sont respectivement la constante de Curie et la température de Curie-Weiss. Les moments magnétiques effectifs expérimentaux (μ_{eff}^{exp}) des échantillons ont été calculés à partir des valeurs de C obtenues par l'ajustement de Curie-Weiss en utilisant la relation:

$$C = \frac{N_A(\mu_{eff}^{exp})^2}{3k_B} \quad \text{IV. 2}$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro et k_B est la constante de Boltzmann. Le moment théorique correspondant a été calculé à travers la relation [194,198]:

$$\mu_{eff}^{Th} = \sqrt{\mu_R^2 + 0.5\mu_{Fe}^2 + 0.5\mu_{Cr}^2} \quad \text{IV. 3}$$

Où μ_R , μ_{Fe} , μ_{Cr} représentent les moments magnétiques des ions R^{3+} , Fe^{3+} et Cr^{3+} , respectivement.

Les moments magnétiques effectifs déduits de l'ajustement de Curie-Weiss à hautes températures sont respectivement égaux à $5.43 \mu_B$, $3.98 \mu_B$ et $7.86 \mu_B$ pour les composés $NdFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, $EuFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, $GdFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$. Cependant, les moments théoriques μ_{eff}^{Th} calculés pour ces composés sont respectivement de $6.17 \mu_B$, $5 \mu_B$ et $9.38 \mu_B$. Cette différence entre les valeurs de μ_{eff}^{Th} et μ_{eff}^{exp} témoigne de l'écart par rapport à la loi de Curie-Weiss et la complexité du comportement magnétique de ces matériaux.

Un tel comportement est déjà rapporté dans un ensemble de systèmes mixtes $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ [194, 203-205], où cette déviation est attribuée au phénomène de frustration responsable de l'établissement d'un ordre à courte distance dans ces matériaux.

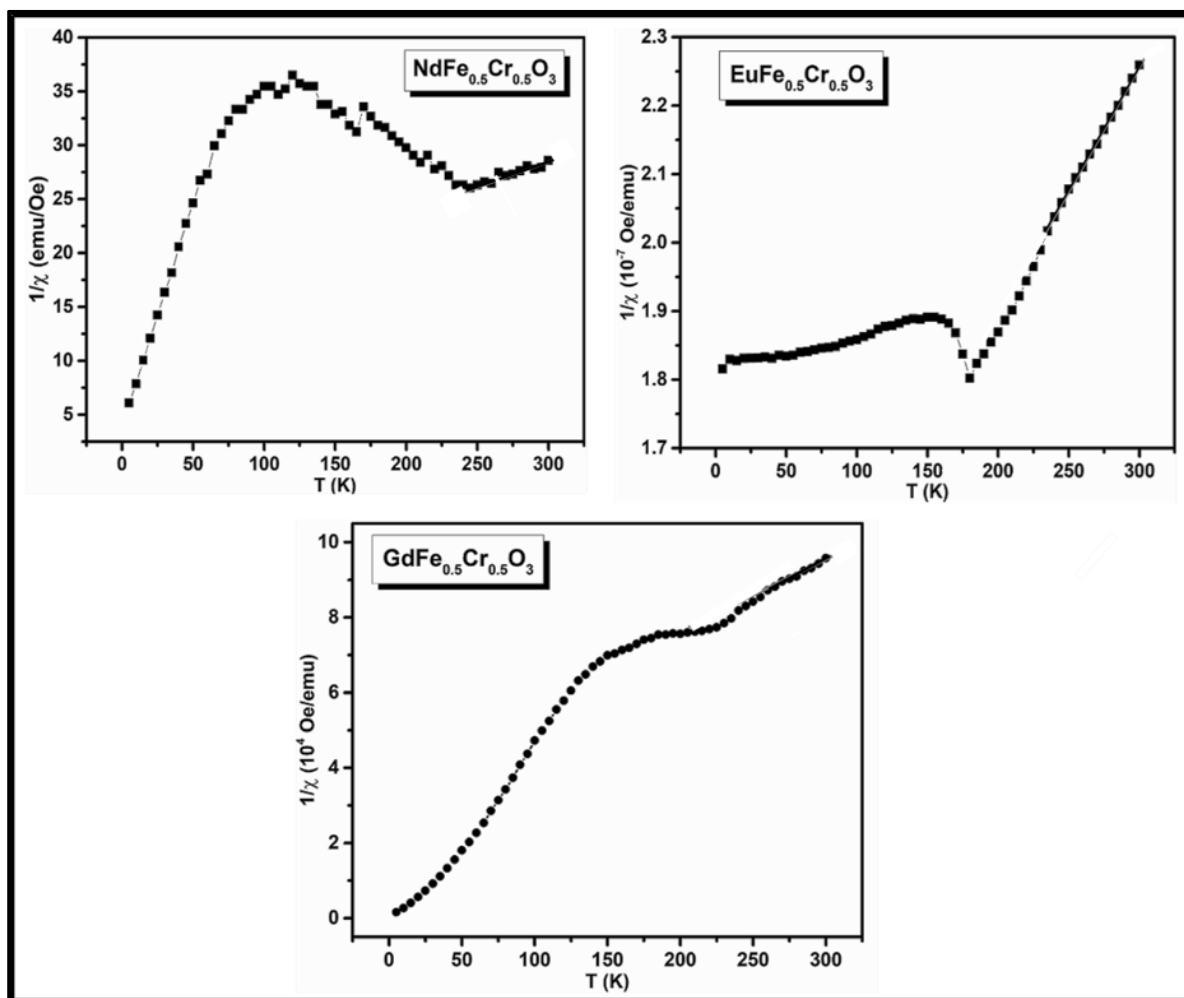


Figure IV.2. Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique ($1/\chi$) en fonction de la température.

En vue de vérifier ces évidences et donc la mise en place de ce comportement dans les différents systèmes étudiés, nous avons recouru à des mesures magnétiques

supplémentaires, à savoir la spectroscopie Mössbauer et les mesures de l'aimantation en fonction du champ externe (cycles M-H). Les résultats obtenus seront représentés ci-après dans ce chapitre.

IV.1.3 Étude par spectroscopie Mössbauer des composés $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Eu, Gd}$)

La figure IV.3 illustre les spectres Mössbauer des composés $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Eu, Gd}$), enregistrés à température ambiante. Les données enregistrées sont indiquées par des symboles "+", tandis que les spectres calculés par ajustement sont représentés par des lignes continues. Tous les spectres ont été ajustés avec trois composantes : deux sous-spectres magnétiques (sextuplets) et un doublet paramagnétique, révélant la similarité du comportement magnétique global de ces matériaux.

Si l'apparition du doublet paramagnétique prouve l'existence du paramagnétisme à température ambiante, la présence de la fraction magnétique laisse présumer que la température de l'ordre total est supérieure à 300 K. Ce résultat confirme l'existence du phénomène de frustration magnétique responsable de l'écart par rapport à la loi de Curie-Weiss paramagnétique [194, 203, 204].

Ces évidences prouvent que le régime paramagnétique dans ces systèmes s'établit progressivement et que la transition magnétique s'étend sur un large intervalle de températures. Des preuves similaires ont été rapportées pour les solutions solides $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ et $LaFe_{1-x}Cr_xO_3$ [203, 206].

Nous considérons que le désordre cationique joue un rôle important dans l'établissement du comportement observé. En effet, la distribution aléatoire des cations Fe^{3+} et Cr^{3+} occupant le même site engendre un désordre cationique qui provoque la formation de clusters de spins. Lors de la transition magnétique, la croissance de ces clusters à basses températures conduit leur coalescence et finalement la création de clusters infinis [207].

Nous envisageons donc que la transition vers l'état paramagnétique s'établit progressivement suivant un processus thermiquement activé. Au cours de celui-ci, le passage de l'état d'ordre à longue distance vers l'état paramagnétique est marqué par une phase intermédiaire caractérisée par l'établissement progressif d'un ordre à courte distance responsable de l'écart constaté par rapport à la loi de Curie-Weiss. Pour ces raisons, nous

pensons que la détermination de la température de l'ordre magnétique nécessite des caractérisations magnétiques supplémentaires.

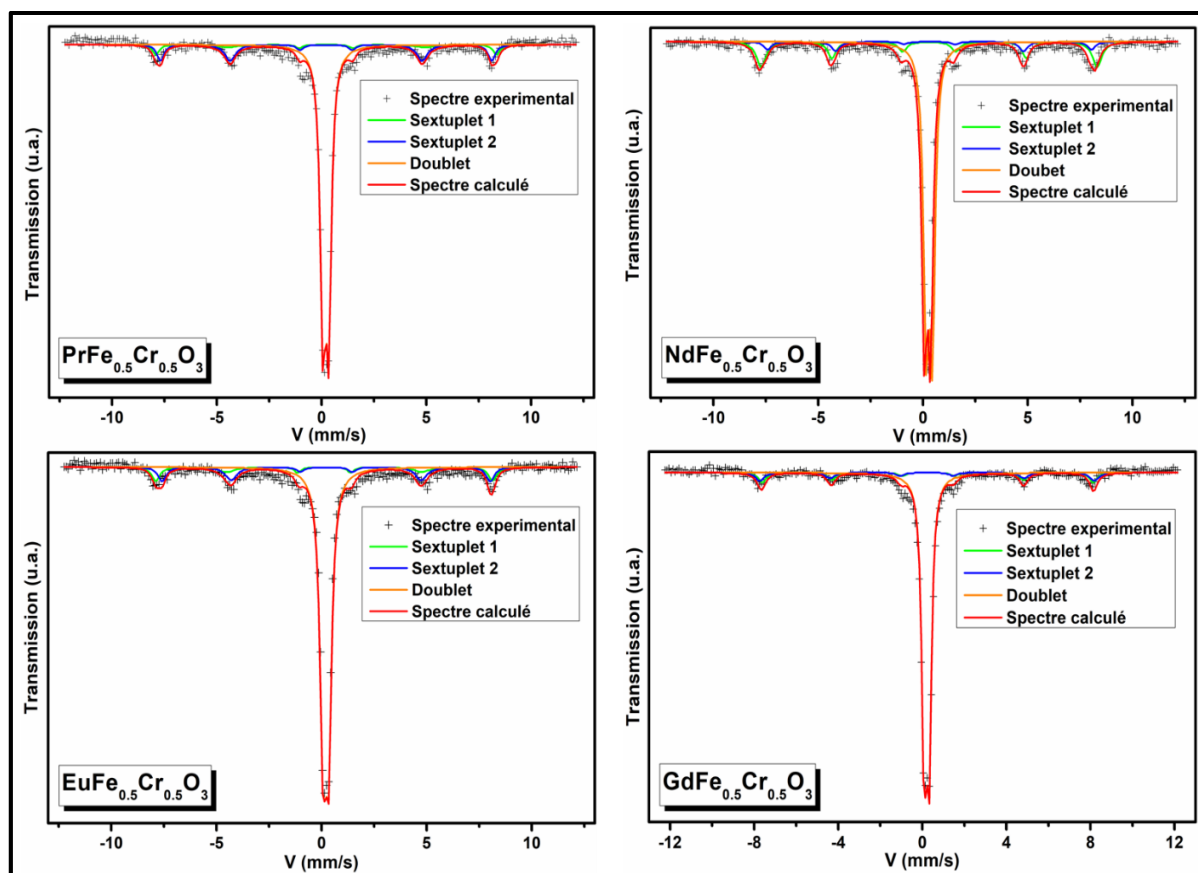


Figure IV.3. Spectres Mössbauer à température ambiante des composés $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Eu, Gd}$)

De plus, nous considérons que la compétition entre les interactions entre les premiers et seconds proches voisins peut également contribuer en partie à l'établissement du phénomène de frustration magnétique [208]. En effet, les cations Fe^{3+} et Cr^{3+} occupant les sites octaédriques sont couplés par des interactions de superéchange avec leurs 6 premiers et 12 seconds proches voisins.

Par ailleurs, la superposition des deux sextuplets magnétiques prouve l'existence de deux comportements différents des ions de fer. On assume que ce caractère est attribué à la différence entre les environnements cationiques entourant les ions de fer, qui engendre une distribution des angles de canting gouvernée par la concentration locale des ions du fer et du chrome (figure IV.4.) [203].

Les paramètres déduits des spectres calculés sont rapportés dans le tableau IV.1, où B_{hyp} est le champ hyperfin, δ le déplacement isomérique, ΔE_Q la séparation quadripolaire, et A la surface d'absorption spectrale. Les valeurs obtenues du déplacement isométrique reflètent l'existence des ions de fer dans un environnement octaédrique avec l'état de valence "+3", en cohérence avec les résultats de la caractérisation structurale et la stœchiométrie globale de ces phases synthétisées.

Tableau IV.1. Paramètres hyperfins à température ambiante.

Échantillon	Composante	δ (mm/s)	ε (mm/s)	B_{Hyp} (T)	A(%)
$\text{PrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	Doublet	0.36	0.28	-----	75
	Sextuplet1	0.38	-----	50.51	8
	Sextuplet2	0.38	-----	49.10	17
$\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	Doublet	0.37	0.30	-----	70
	Sextuplet1	0.36	-----	49.80	22
	Sextuplet2	0.38	-----	48.00	8
$\text{EuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	Doublet	0.36	0.27	-----	74
	Sextuplet1	0.28	-----	49.73	11
	Sextuplet2	0.38	-----	48.50	15
$\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	Doublet	0.27	0.24	-----	81
	Sextuplet1	0.42	-----	49.42	10
	Sextuplet2	0.38	-----	48.91	9

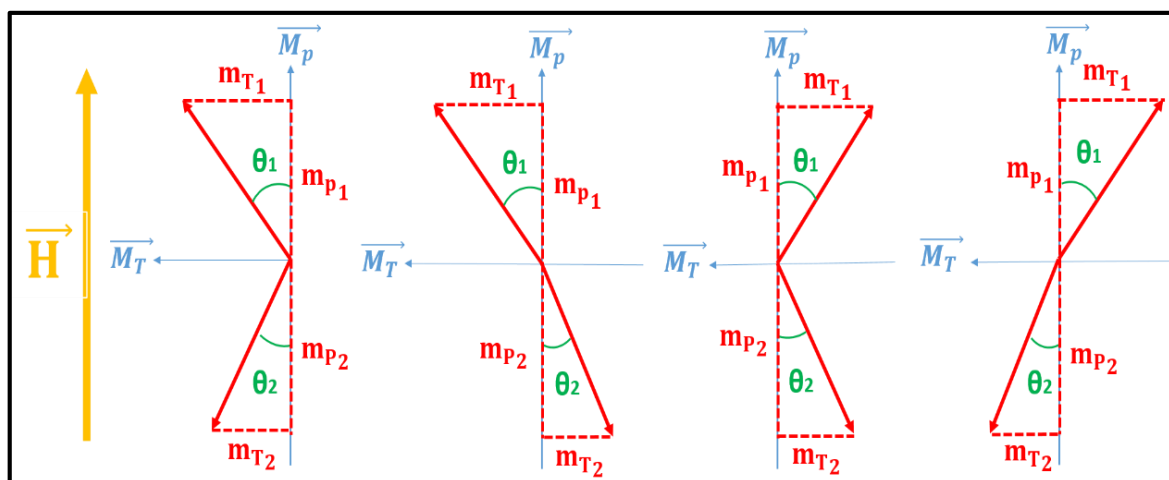


Figure IV.4. Schéma illustrant l'alignement antiparallèle des moments magnétiques des ions Fe^{3+} avec différents angles de canting (θ).

IV.1.4 Mesures des cycles d'hystérésis

Les cycles d'hystérésis ont été mesurés afin de vérifier la présence du mécanisme mis en évidence ci-dessus et comprendre davantage le comportement magnétique de ces composés. À titre d'exemple, nous représentons sur la figure IV.5 la variation de l'aimantation en fonction du champ pour les composés $NdFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ et $SmFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$.

Les résultats obtenus montrent que les courbes brutes (insert de la figure IV.5) forment une boucle fermée et symétrique autour du point zéro, témoignant la présence d'un ordre ferromagnétique faible à température ambiante, en très bon accord avec les résultats déjà rapportés dans ce chapitre. Cette constatation est plus manifeste dans les cycles d'hystérésis corrigés obtenus par la soustraction de la composante linéaire en remplaçant les points (H, M) par $(H, M - \chi_L H)$, où la susceptibilité linéaire (χ_L) correspond à la pente de l'isotherme $M(H)$.

Par ailleurs, il apparaît que l'aimantation évolue de manière linéaire et continue pour les champs magnétiques relativement élevés et faibles. Un comportement similaire a déjà été observé dans leurs homologues $YFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ et $LaFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ [206,207,209]. Cependant et bien que la contribution linéaire ait été attribuée à la présence d'un composant antiferromagnétique dans ces matériaux, nous pensons que la composante paramagnétique contribue également à cette augmentation linéaire de l'aimantation.

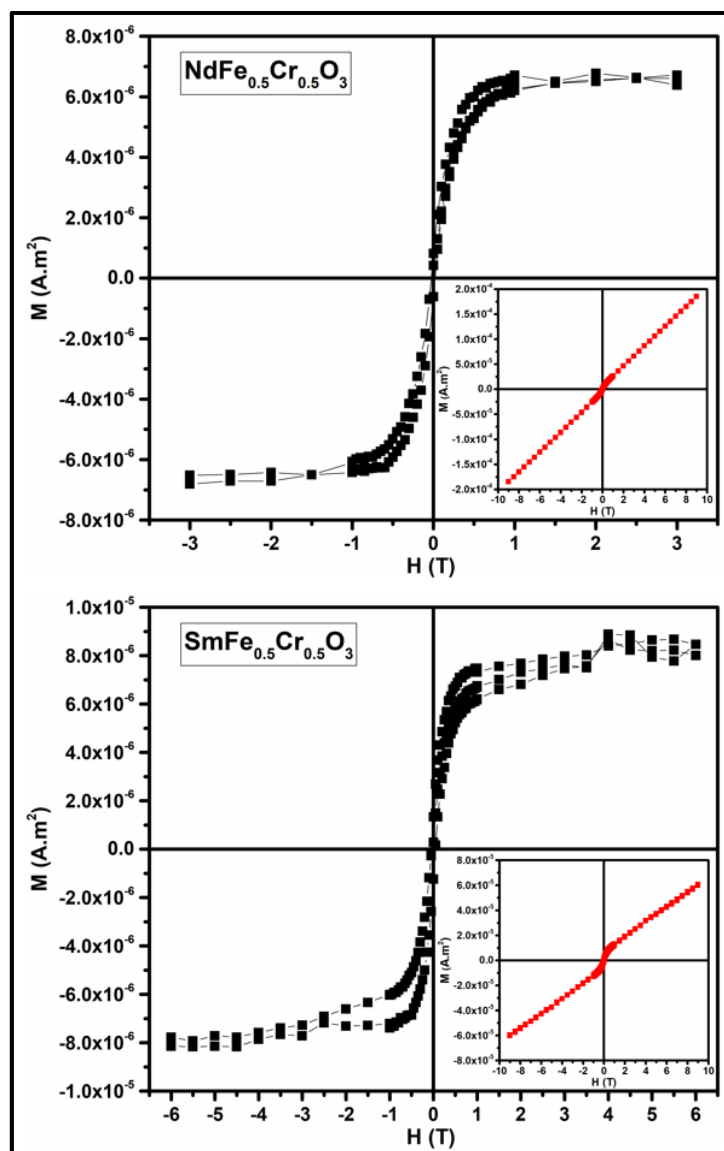


Figure IV.5. Cycles d'hystérésis corrigés des composés $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{SmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Les cycles bruts sont représentés en insert.

IV.2 Caractérisation optique des pérovskites $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Eu, Gd}$)

Les gaps optiques des matériaux $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ont été déterminés à l'aide des mesures de réflectance optique.

Le coefficient d'absorption optique (α) est calculé à partir des données de réflectance selon l'équation de Kubelka-Munk [210]:

$$F(R) = \alpha = (1 - R)^2 / 2R \quad \text{IV.4}$$

Où R est la réflectance diffuse et $F(R)$ est la fonction de Kubelka-Munk. L'énergie de la bande optique interdite (E_g) est liée à la fonction $F(R)$ suivant la relation de Tauc [211]:

$$(F(R) \times hv)^n = A(hv - E_g) \quad \text{IV.5}$$

Où A est une constante et hv est l'énergie du photon incident. L'exposant « n » reflète la nature du processus de transition électronique entre les bandes de valence et de conduction. La valeur de cet exposant est égale à 2 des transitions permises directes et 1/2 dans le cas des transitions permises indirectes.

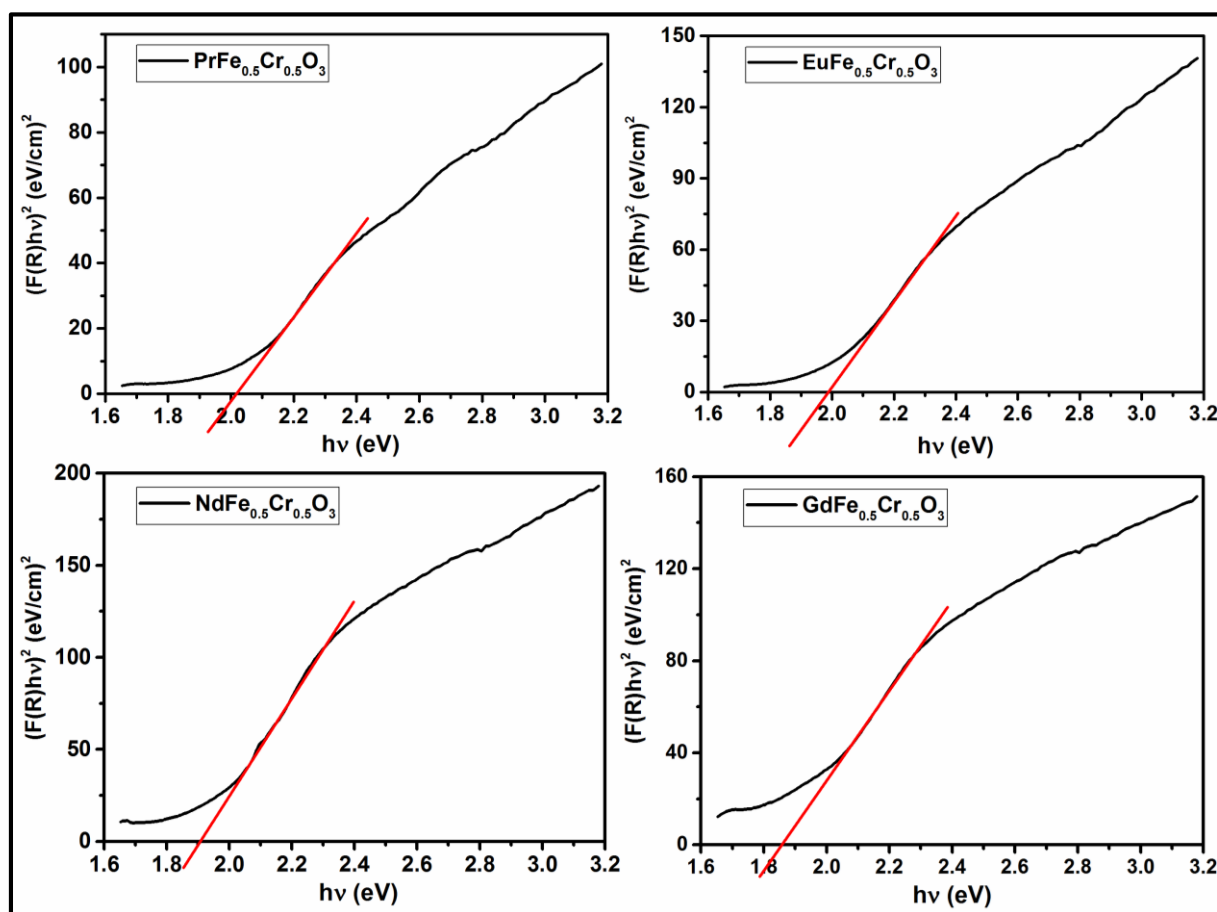


Figure IV.6. Courbes de Tauc représentant l'évolution de $(F(R)hv)^2$ en fonction de l'énergie (hv) pour les différents systèmes $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$

Les énergies de la bande optique interdite sont déterminées par l'extrapolation de la partie linéaire du tracé $(\alpha hv)^n$ jusqu'à $hv = 0$ (figure IV.6). Les résultats obtenus indiquent que le processus de transition au niveau de ces systèmes se produit via des transitions directes. Les énergies de gap obtenues sont de 2.02, 1.90, 1.98, 1.86 pour $PrFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, $NdFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, $EuFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ et $GdFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, respectivement. De telles énergies

affirment le comportement semi-conducteur de ces matériaux. De surcroît, les résultats obtenus offrent la possibilité d'application dans un ensemble de domaines. En plus de leur éventuelle candidature pour l'application dans le domaine de conversion de l'énergie solaire photovoltaïque [212, 213], les valeurs d'énergie de gap révélées sont proches de celles de la famille des matériaux à large bande interdite (2 eV - 4 eV) ce qui suggère donc la possibilité d'applications de ces pérovskites dans plusieurs domaines technologiques tel que les domaines d'optoélectronique et de détection [214, 215].

IV.3 Conclusion du chapitre

Les mesures magnétiques menées dans ce chapitre nous ont permis de mettre en évidence le comportement magnétique complexe des pérovskites $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Ces matériaux manifestent une transition magnétique progressive conduisant à l'établissement de l'état paramagnétique. Le passage de l'ordre à longue distance aux basses températures vers cet état paramagnétique se produit à travers une phase intermédiaire induite par le phénomène de frustration, et qui est caractérisée par l'établissement d'un ordre à courte distance responsable de l'écart constaté par rapport à la loi de Curie-Weiss.

Ce phénomène de frustration est expliqué par le désordre cationique des ions Fe^{3+} et Cr^{3+} qui engendre une distribution des angles de canting régie par la concentration locale de ces ions. De plus, nous considérons que la compétition engendrée par les interactions entre les premiers et seconds proches voisins peut également contribuer en partie à l'établissement du phénomène de frustration magnétique.

La caractérisation optique par spectroscopie de réflectance diffuse a montré que les pérovskites $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = Pr, Nd, Eu, Gd) présentent un comportement semi-conducteur avec des gaps directs ayant des énergies situées dans le domaine 1.86 - 2.02 eV.

Références

- [191] J. B. Goodenough, “Goodenough-Kanamori rule”, Scholarpedia, 3(10) (2008) 7382.
- [192] Z. Zhou, L. Guo, H. Yang, Q. Liu, F. Ye, “Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites”, Journal of alloys and compounds, 583 (2014) 21-31.
- [193] A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, J. M. Wesselinowa, “Influence of spin–phonon interactions and spin-reorientation transitions on the phonon properties of $RCrO_3$ ”, Modern Physics Letters B, 31(03) (2017) 1750009.
- [194] B. B. Dash, S. Ravi, “Structural, magnetic and electrical properties of Fe substituted $GdCrO_3$ ”, Solid State Sciences, 83 (2018) 192-200.
- [195] Y. Qiao, Y. Zhou, S. Wang, L. Yuan, Y. Du, D. Lu, G. Che, H. Che, “Composition Dependent Magnetic and Ferroelectric Properties of Hydrothermally Synthesized $GdFe_{1-x}Cr_xO_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) Perovskites”, Dalton Transactions, 46(18) (2017) 5930–5937.
- [196] Z. Zhou, L. Guo, H. Yang, Q. Liu, F. Ye, “Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites”, Journal of alloys and compounds, 583 (2014) 21-31.
- [197] B. Mali, H. S. Nair, T. W. Heitmann, H. Nhalil, D. Antonio, K. Gofryk, S. R. Bhandari, M. P. Ghimire, S. Elizabeth, “Reentrant spin reorientation transition and Griffiths-like phase in antiferromagnetic $TbFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ”, Physical Review B, 102(1) (2020) 014418.
- [198] G. Kotnana, V. R. Reddy, S. N. Jammalamadaka, “Magnetic and hyperfine interactions in $HoFe_{1-x}Cr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 429 (2017) 353-358.
- [199] S. Kumar, I. Coondoo, M. Vasundhara, V. S. Puli, N. Panwar, “Observation of magnetization reversal and magnetocaloric effect in manganese modified $EuCrO_3$ orthochromites”, Physica B: Condensed Matter, 519 (2017) 69-75.
- [200] G. W. Durbin, C. E. Johnson, L. A. Prelorendjo, M. F. Thomas, “Spin reorientation in rare earth orthoferrites”, Le Journal de Physique Colloques, 37(C6) (1976) C6-621.

- [201] L. H. Yin, J. Yang, P. Tong, X. Luo, W. H. Song, J. M. Dai, X. B. Zhu, Y. P. Sun, “Magnetocaloric effect and influence of Fe/Cr disorder on the magnetization reversal and dielectric relaxation in $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ systems”, *Applied Physics Letters*, 110(19) (2017) 192904.
- [202] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, John Wiley Publishing, 4th Edition, New York, (1971).
- [203] E. Loudghiri, A. Belayachi, M. Nogues, M. Taibi, A. Dahmani, M. E. Yamani, J. Aride, “Magnetic properties of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ and $\text{Fe}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$ mixed oxides”, *Moroccan Journal of Condensed Matter*, 3 (2000) 98-105.
- [204] L. H. Yin, Y. Liu, S. G. Tan, B. C. Zhao, J. M. Dai, W. H. Song, Y. P. Sun, “Multiple temperature-induced magnetization reversals in $\text{SmCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ system”, *Materials Research Bulletin*, 48(10) (2013) 4016-4021.
- [205] M. P. Sharannia, S. De, R. Singh, A. Das, R. Nirmala, P. N. Santhosh, “Observation of magnetization and exchange bias reversals in $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 430 (2017) 109-113.
- [206] A. Dahmani, M. Taibi, M. Nogues, J. Aride, E. Loudghiri, A. Belayachi, “Magnetic properties of the perovskite compounds $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0.5 \leq x \leq 1$)”, *Materials chemistry and physics*, 77(3) (2003) 912-917.
- [207] A. Belayachi, M. Nogues, J. L. Dormann, M. Taibi, “Magnetic properties of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ perovskites”, *European journal of solid state and inorganic chemistry*, 33(10) (1996) 1039-1049.
- [208] M. L. Mimi, Y. Pennec, J. M. Bassat, M. Leblanc, J. M. Greneche, “Magnetic properties of the iron chromium fluoride mixed series”, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 129(2-3) (1994) 289-301.
- [209] A. Belayachi, E. Loudghiri, M. El Yamani, M. Nogues, J. L. Dormann, M. Taibi, “Unusual magnetic behavior in $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ”, In *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 23(1-2) (1998) 297-300.

- [210] H. Lin, C. P. Huang, W. Li, C. Ni, S. I. Shah, Y. H. Tseng, “Size dependency of nanocrystalline TiO_2 on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 68(1-2) (2006) 1-11.
- [211] J. Tauc, “Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si”, *Materials Research Bulletin*, 3(1) (1968) 37-46.
- [212] J. J. Loferski, “Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion”, *Journal of Applied Physics*, 27(7) (1956) 777-784.
- [213] I. E. Castelli, T. Olsen, Y. Chen, “Towards photoferroic materials by design: recent progress and perspectives”, *Journal of Physics: Energy*, 2(1) (2019) 011001.
- [214] H. Jin, L. Qin, L. Zhang, X. Zeng, R. Yang, “Review of wide band-gap semiconductors technology”, In *MATEC Web of Conferences*, 40 (2016) 01006.
- [215] V. S. Vavilov, “Physics and applications of wide bandgap semiconductors”, *Physics-Uspekhi*, 37(3) (1994) 269.

Chapitre V.

Étude diélectrique et thermique des pérovskites $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (R = terres rares)

Le présent chapitre regroupe les résultats relatifs aux caractérisations diélectriques et électriques réalisées par l'intermédiaire des mesures diélectriques et de la spectroscopie d'impédance. Nous examinerons par la suite le comportement thermique des différents échantillons $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$.

V.1 Étude diélectrique des systèmes $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$).

V.1.1 Étude de la constante diélectrique et du facteur de dissipation en fonction de la fréquence.

Les figures V.1, V.2, V.3 représentent la dépendance en fréquence de la constante diélectrique (ϵ') et du facteur de dissipation ($\tan(\delta)$) des composés $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ à différentes températures. L'absence de données sur les pertes diélectriques pour quelques domaines de fréquences est due à la saturation de leurs valeurs qui dépassent la limite de détection de l'appareillage de mesure.

Nous constatons que la constante diélectrique (ϵ') révèle des valeurs élevées aux basses fréquences, avant de décroître progressivement et devenir presque constante dans la région des hautes fréquences. Cette tendance est accompagnée par l'apparition d'un pic de perte diélectrique se déplaçant vers des fréquences plus élevées avec l'augmentation de la température. Un tel comportement est caractéristique du phénomène de relaxation diélectrique se produisant dans le matériau. De plus, les valeurs colossales de ϵ' aux basses fréquences affirment la présence d'une relaxation de type Maxwell-Wagner résultant de l'accumulation des charges qui se manifeste dans les matériaux diélectriques en couches ou à structure électrique inhomogène [216, 217].

En général, la polarisation de Maxwell-Wagner, également appelée polarisation interfaciale, a été adoptée pour expliquer la forte permittivité observée dans les matériaux, notamment les céramiques monophasiques, les monocristaux et les composites multiphasiques, constitués de grains séparés par des barrières inter-granulaires (joints de grains) plus isolantes. Cette différence de permittivité et de conductivité induit la formation de couches barrières (interfaces) où les porteurs de charge s'accumulent et provoquent une augmentation de la constante diélectrique. Lorsque la fréquence du champ électrique alternatif externe augmente, la polarisation diminue et atteint une valeur constante. Une telle tendance est expliquée par le fait que les porteurs de charges deviennent incapables de suivre

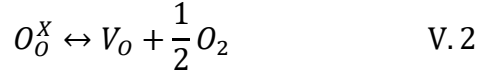
la fréquence appliquée et présente un retard par rapport au champ externe au fur et à mesure que la fréquence augmente. Ce retard entravant le mouvement des électrons à l'intérieur du matériau diélectrique et l'accumulation des charges aux jointes des grains, fait diminuer la polarisation des charges d'espace et donc la réduction des valeurs de la constante diélectrique. Par ailleurs, nous notons que les valeurs de ϵ' augmentent jusqu'à une certaine température, au-delà de laquelle ils présentent une légère diminution suggérant un changement dans le comportement électrique de ces matériaux. Un examen par spectroscopie d'impédance sera effectué ultérieurement afin de mieux comprendre le comportement électrique de ces matériaux et vérifier leur hétérogénéité électrique.

Nous observons également que le facteur de perte présente un pic de relaxation se déplaçant vers des fréquences plus élevées avec l'augmentation de la température, témoignant du fait que le processus de relaxation est thermiquement activé [218]. Plusieurs lois de dépendance en température du temps de relaxation (τ) sont rapportées dans les matériaux diélectriques, dont la loi d'Arrhenius est la plus souvent utilisée [219,220]. Cette loi, employée à l'origine pour étudier la variation thermique de la vitesse d'une réaction chimique, permet dans le cas du temps de relaxation de calculer l'énergie d'activation de la relaxation diélectrique (E_a) [221]. En effet, l'évolution thermique de la fréquence de relaxation $f_{\max}$ (correspondant au maximum du pic) suit la loi d'Arrhenius exprimée suivant l'équation:

$$f_{\max} = f_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad \text{V.1}$$

Où T , k_B et f_0 sont respectivement la température, la constante de Boltzmann et le facteur pré-exponentiel (en Hz). Les inserts des figures V.1(a), V.2(a), V.3(a) montrent les graphiques d'Arrhenius représentant les tracés de $\log(f_{\max})$ en fonction de $10^3/T$. Les énergies d'activation E_a calculées en utilisant l'ajustement des données expérimentales par la méthode des moindres carrés s'avèrent être égales à 0.102, 0.106, 0.112, 0.117, 0.118 eV pour $PrFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, $NdFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, $SmFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, $EuFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ et $GdFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, respectivement. De telles valeurs d'énergie d'activation sont proches de l'énergie d'ionisation simple de l'oxygène (0,1 eV) [222], ce qui met en évidence la contribution des sites vacants d'oxygène dans le processus de conduction du matériau. Ces lacunes d'oxygène sont régulièrement générées par la perte d'oxygène du réseau cristallin lors du procédé de frittage

à haute température. Ce processus d'ionisation est décrit par les notations de Kröger-Vink selon les réactions suivantes [222, 223]:



Où O_O^x désigne l'ion d'oxygène en position normale, $V_O^\bullet$ et $V_O^{\bullet\bullet}$ sont respectivement les lacunes en oxygène simplement et doublement ionisées, tandis que e^- représente l'électron libéré ou capturé.

Les électrons libérés des lacunes d'oxygène peuvent être capturés par les ions Fe^{3+} et Cr^{3+} pour former des ions Fe^{2+} et Cr^{2+} , conduisant ainsi à la formation d'états multivalents (Fe^{2+}/Fe^{3+}) et (Cr^{2+}/Cr^{3+}). De même, ces électrons localisés peuvent se transporter le long des chaînes $(Fe,Cr)^{3+} - V_O^\bullet - (Fe,Cr)^{2+}$, reliant les vides d'oxygène et les métaux de transition voisins au moyen du processus d'oxydoréduction [224].

L'ensemble de ces résultats est en bon accord avec l'expansion du réseau cristallin observée à partir des diffractogrammes enregistrés à hautes températures. Nous assumons ainsi que le caractère multivalent des ions et les lacunes d'oxygène sont des facteurs clés qui favorisent le processus de conduction dans ces matériaux.

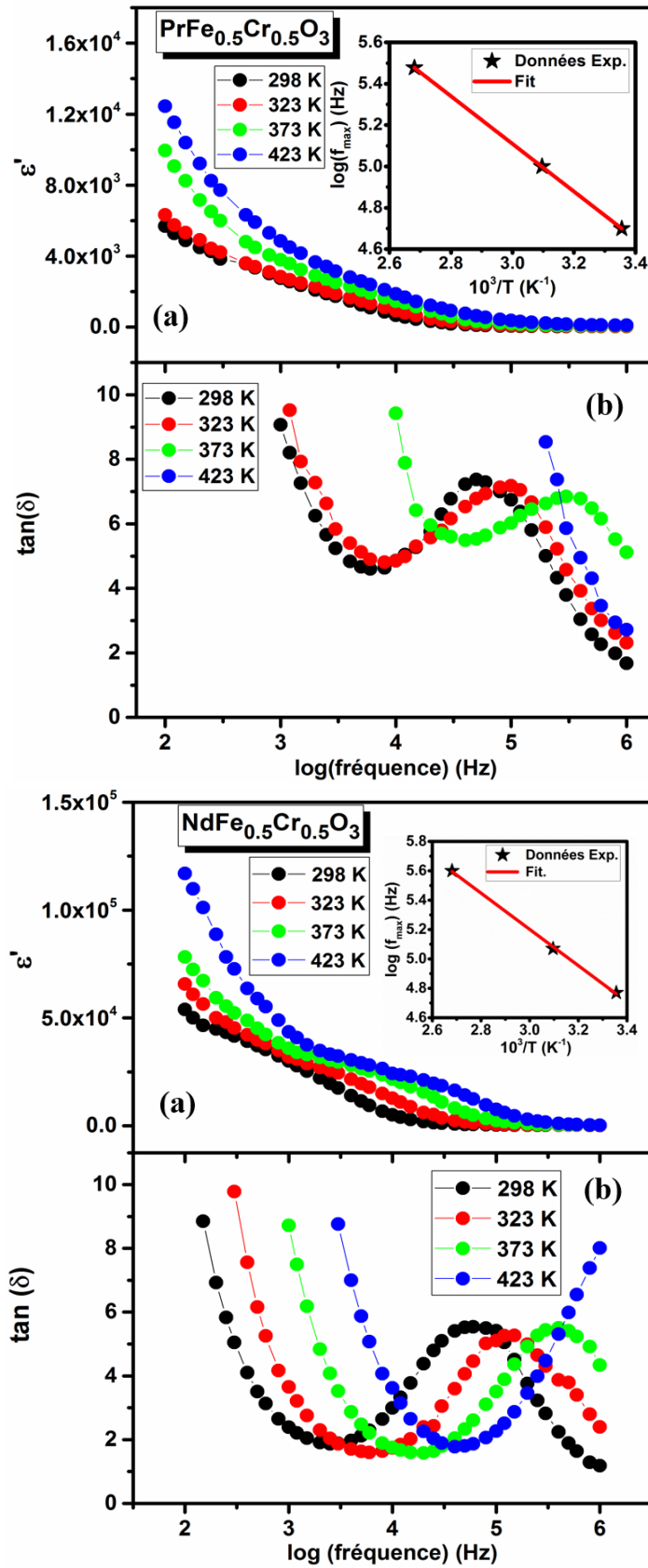


Figure V.1. Dépendance en fréquence de (a) la constante diélectrique et (b) du facteur des pertes pour les pérovskites $\text{PrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Les tracés d'Arrhenius de la fréquence de relaxation sont représentés en insert.

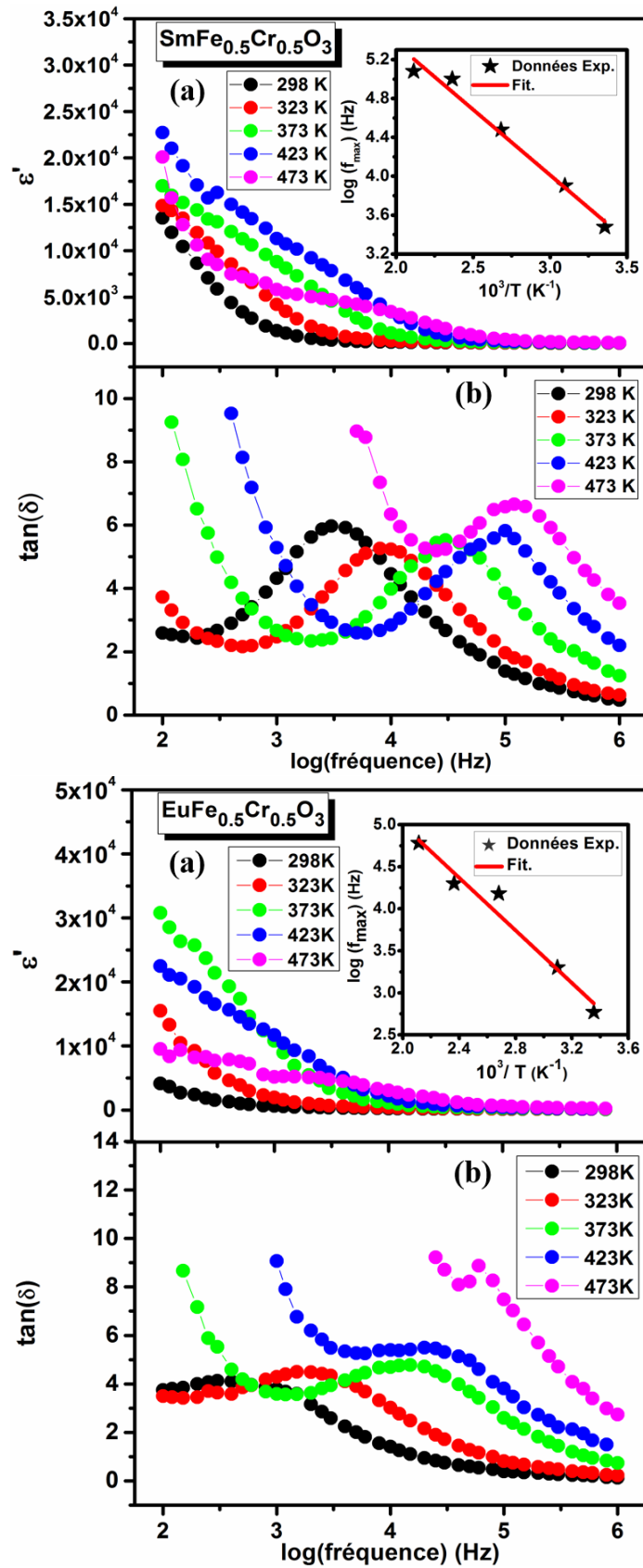


Figure V.2. Dépendance en fréquence de (a) la constante diélectrique et (b) du facteur des pertes pour les pérovskites $\text{SmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{EuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Les tracés d'Arrhenius de la fréquence de relaxation sont représentés en insert.

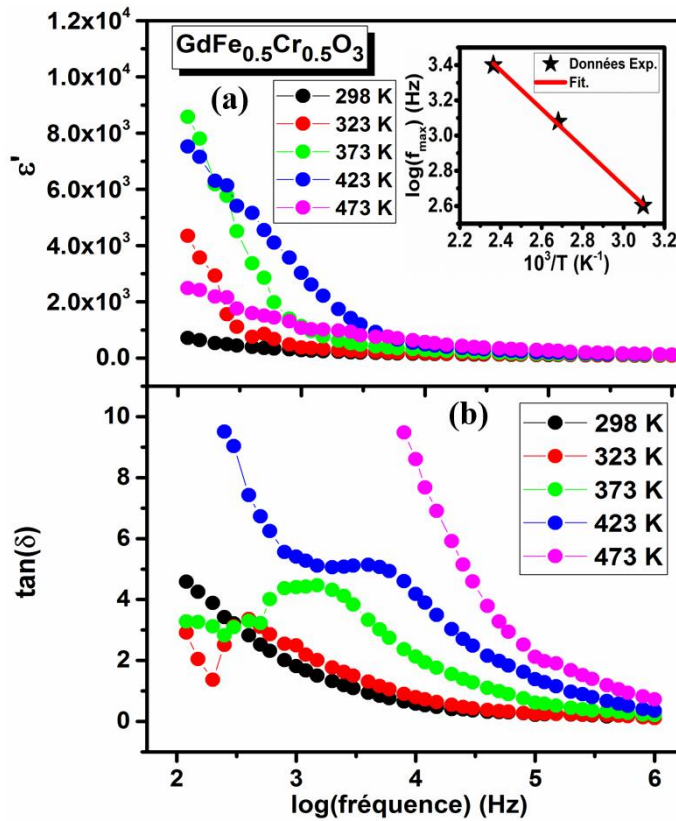


Figure V.3. Dépendance en fréquence de (a) la constante diélectrique et (b) du facteur des pertes pour la pérovskite $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Les tracés d'Arrhenius de la fréquence de relaxation sont représentés en insert.

V.1.2 Évolution thermique de la constante diélectrique et du facteur de dissipation

Sur les figures V.4, V.5, V.6 nous portons la variation thermique de la constante diélectrique (ϵ') et du facteur de dissipation diélectrique ($\tan(\delta)$) des composés $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes fréquences. L'absence de données sur $\tan(\delta)$ pour certains domaines de températures est due à la saturation des valeurs des pertes diélectriques au-dessus la limite de détection de la cellule de mesure utilisée.

Nous constatons que la constante diélectrique varie peu avec l'augmentation de la température dans un premier temps, avant de présenter une augmentation plus significative au-delà d'une température critique. Une telle hausse de ϵ' est attribuée à la génération d'une énergie thermique supplémentaire qui favorise la mobilité des porteurs de charge et par conséquent le taux de polarisation du matériau [225]. La variation non monotone de cette température critique en fonction des terres rares est liée à la présence irrégulière des défauts dans les échantillons synthétisés, comme nous l'avons déjà signalé au chapitre III.

Par la suite, l'évolution thermique de ϵ' laisse apparaître plusieurs températures de transition reproductibles pour les différentes fréquences. Sous la fréquence de 10 kHz, ces phénomènes se produisent dans les régions 438-448 K et 458-508 K, respectivement. Pour une meilleure visibilité, une vue agrandie de $\epsilon'(T)$ est présentée en insert des figures $\epsilon'(T)$ vs. T .

En effet, la constante diélectrique continue d'augmenter avec la température avant d'illustrer une anomalie centrée à des températures situées dans la plage 438-448 K. Pour les systèmes $PrFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ et $GdFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, ce comportement se présente sous la forme d'un léger épaulement. Une variation similaire a été signalée par Qiao et al. [226] pour la pérovskite $GdFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$. Toutefois, les auteurs ne donnent aucune explication sur cette tendance.

D'une part, les résultats des mesures magnétiques à basses températures rapportés dans le chapitre IV ont montré que le passage de l'état magnétiquement ordonné vers l'état paramagnétique se produit progressivement, en passant d'une phase intermédiaire caractérisée par un ordre à courte distance. On parle donc d'un étalement de la transition magnétique. D'autre part, et sur la base des travaux publiés dans la littérature concernant les composés orthoferrites ($RFeO_3$) et orthchromites ($RCrO_3$), l'interpolation linéaire des températures de Néel (qu'on notera « $T'_N(x)$ ») pour les solutions solides $RCr_{1-x}Fe_xO_3$ conduit à des valeurs $T'_N(0,5)$ qui concordent avec les valeurs de température de la première anomalie. Les données correspondantes à cette interpolation linéaire sont regroupées dans le tableau V.1.

Tableau V.1. Données correspondant à l'interpolation linéaire des températures de Néel $T'_N(x)$ de la solution solide $RCr_{1-x}Fe_xO_3$

Terre rare « R »		Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
$T'_N(RFeO_3)$ (K)		707 [227]	687 [227]	674 [227]	662 [227]	657 [227]
$T'_N(RCrO_3)$ (K)		237 [228]	219 [229]	197 [230]	180 [231]	167 [232]
$T'_N(RCr_{1-x}Fe_xO_3)(x) = ax + b$ (K)	a	470	468	477	482	490
	b	237	219	197	180	167
$T'_N(RCr_{1-x}Fe_xO_3)(x = 0,5)$ (K)		472	453	436	421	412

Nous assumons donc sur la base de ces évidences, que ce phénomène est lié à la disparition totale de l'ordre magnétique au sein de ces matériaux. Ceci souligne l'effet du comportement magnétique sur les propriétés diélectriques et donc l'existence du couplage magnéto-diélectrique. Un tel phénomène a été rapporté dans plusieurs systèmes orthochromites (RCrO_3) et orthoferrites (RFeO_3) où l'effet magnéto-diélectrique à haute température a été mis en évidence [233-235].

Il est à noter que la largeur du pas de mesure et la proximité des températures T_N par rapport à leur variation empêche de déceler l'effet de la terre rare sur cette éventuelle température d'ordre.

Par la suite, un autre pic prononcé est observé dans le domaine 458-543 K. Parallèlement, un pic de perte est également observé dans le tracé des pertes diélectriques (figures V.4(b), V.5(b), V.6(b)).

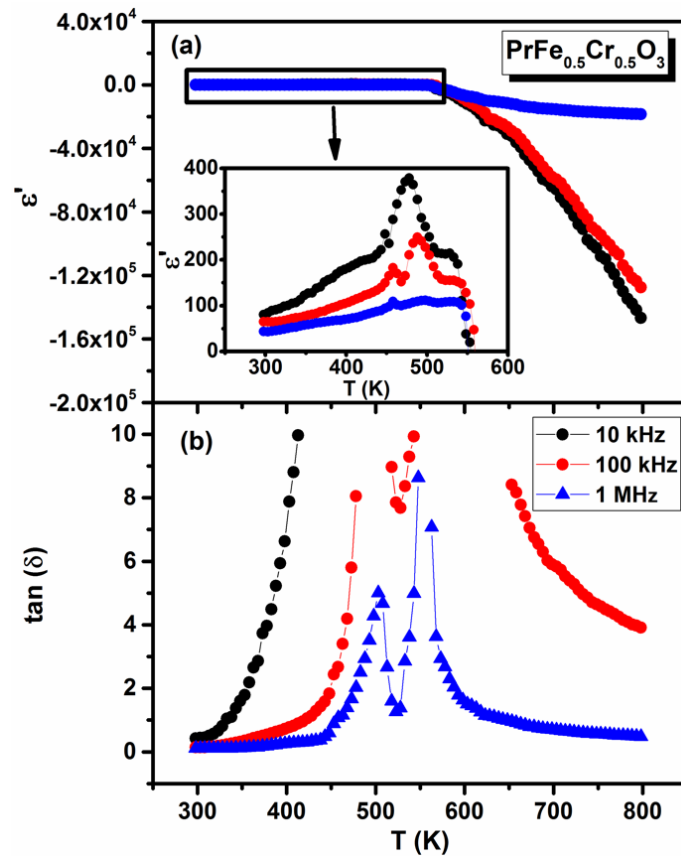


Figure V.4. Variation thermique de (a) la constante diélectrique et (b) du facteur des pertes pour le composé $\text{PrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

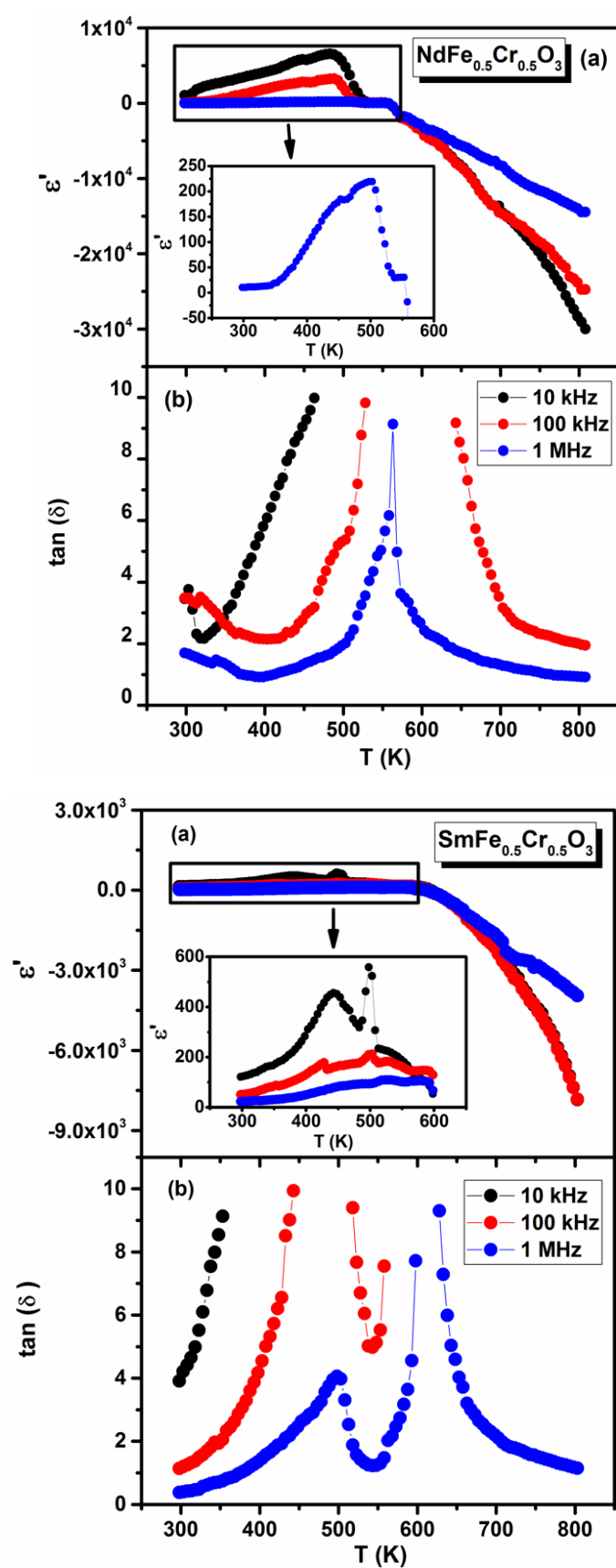


Figure V.5. Variation thermique de (a) la constante diélectrique et (b) du facteur des pertes pour les composés $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{SmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

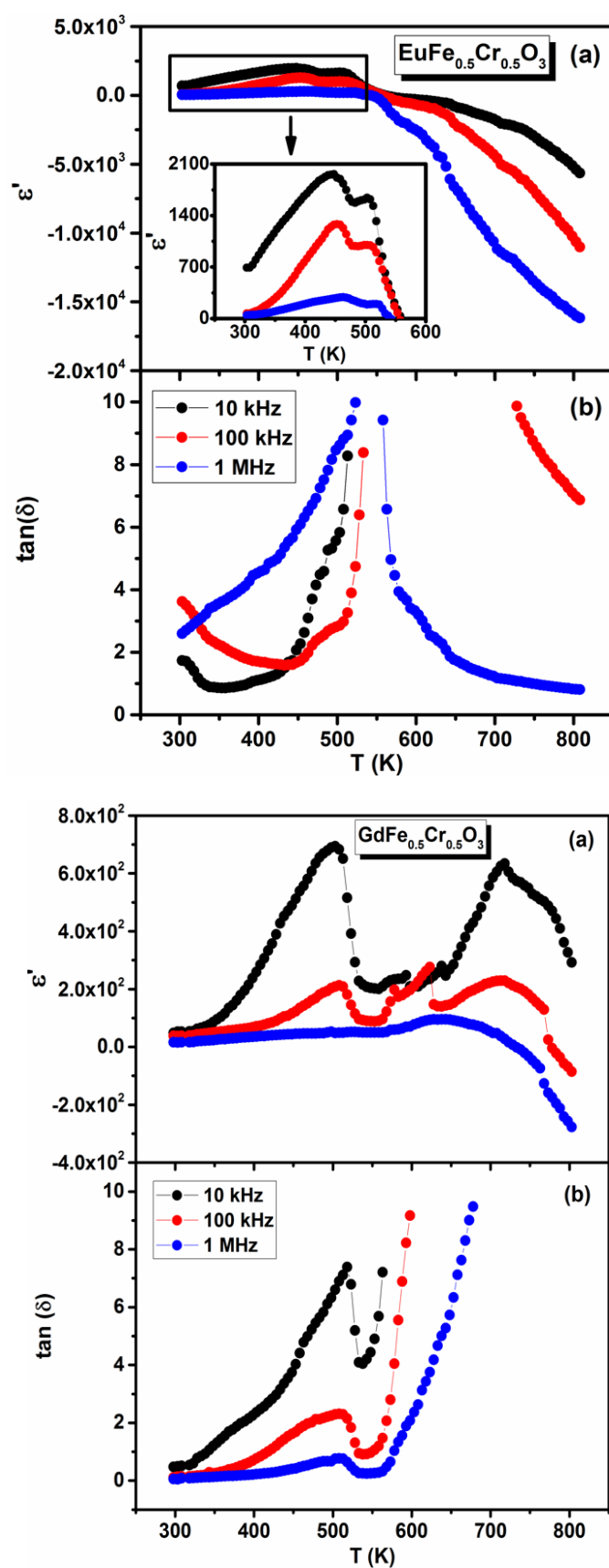


Figure V.6. Variation thermique de (a) la constante diélectrique et (b) du facteur des pertes pour les composés $\text{EuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

Un comportement similaire a été observé par Qiao et al. [236] pour la pérovskite $GdFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, dont l'origine a été attribuée à l'apparition d'une transition ferroélectrique-paraélectrique dans ce matériau. Ces résultats ont été vérifiés sur la base des mesures des cycles champ électrique-polarisation (P-E), ayant confirmé l'existence de l'ordre ferroélectrique à température ambiante. On notera donc « T_{CE} » cette température de transition électrique.

Étant donné que la ferroélectricité est définie comme étant un ordre ferroïque exigeant la présence d'une structure non centrosymétrique, son apparition dans ces composés laisse entrevoir le développement d'un mécanisme complexe qui en est responsable. Toutefois et comme déjà évoqué dans le chapitre I, l'origine de son apparition demeure encore un sujet débattu. De plus, les diffractogrammes X enregistrés de part et d'autre de cette éventuelle transition (figure III.5) n'ont identifié aucun changement au niveau de la symétrie de ces composés.

La variation des températures de transition électrique (T_{CE}) mises en évidence en fonction des rayons des terres rares est représentée sur la figure V.7. L'examen de cette figure montre clairement que T_{CE} est une fonction décroissante et quasi linéaire du rayon ionique des cations R^{3+} . Cette décroissance laisse suggérer que la ferroélectricité semble être liée à un éventuel déplacement des cations de leurs positions sur les sites octaédriques (figure V.8), ce qui influence la réponse électrique du matériau. Une telle hypothèse s'accorde de manière très cohérente avec les résultats de l'étude structurale et vibrationnelle rapportée dans le chapitre III.

En effet, la diminution de la taille des terres rares R^{3+} favorise la distorsion de la structure pérovskite et les polyèdres d'oxygène autour de ces cations se déforment davantage. Ainsi, les octaèdres d'oxygène entourant les ions de métaux de transition deviennent plus distordus. Cela diminue la symétrie au niveau de ces octaèdres et donc l'aspect ferroélectrique le long de la série des terres rares, ce qui affirme l'effet inverse des terres rares sur la température de transformation électrique T_{CE} .

En revanche, nous excluons la possibilité que l'ordre ferroélectrique soit généré par un éventuel déplacement des ions de terres rares par rapport à leur position sur les sites cuboctaédriques, du fait qu'elle s'oppose à l'effet inverse de la taille des cations R^{3+} sur la température de l'ordre ferroélectrique. Lorsque la taille du cation R^{3+} augmente, ce dernier

apparaît de plus en plus serré dans son site et tout déplacement mutuel avec les octaèdres voisins requerrait alors une énergie de plus en plus élevée, d'où la nécessité d'augmenter la température pour annuler ce déplacement coopératif à $T=T_{CE}$.

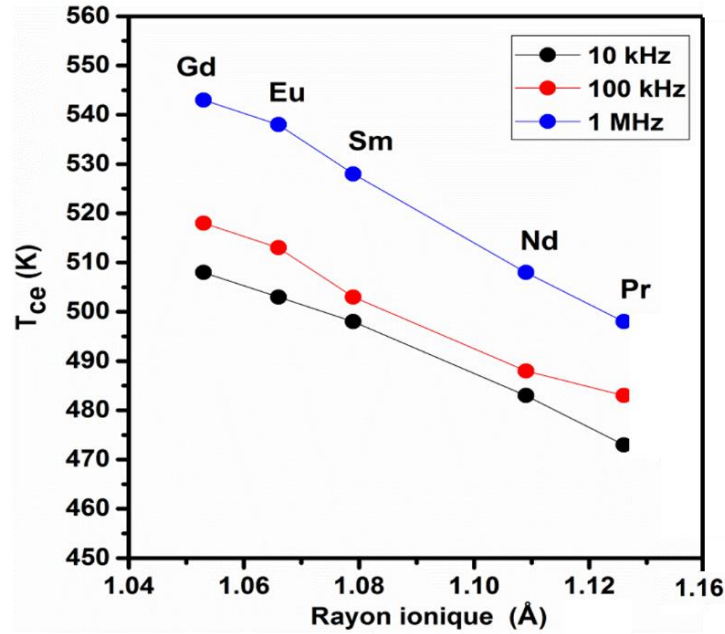


Figure V.7. Variation de la température T_{CE} en fonction des rayons des terres rares (en coordination 8) pour les différentes fréquences de mesures.

On constate également qu'en fonction de la fréquence, cette deuxième anomalie devient plus large et sa température caractéristique T_{CE} (correspondantes à ε'_{max}) se déplace vers des températures plus élevées à fréquences croissantes. Cette transition de phase diffuse indique l'existence de relaxation diélectrique dans le matériau. Nous expliquons l'apparition de ce phénomène par la présence de trois facteurs antagonistes: 1) la distribution aléatoire des cations Fe et Cr dans le site B, 2) la coexistence de multiples états de valence (à savoir Fe^{3+}/Fe^{2+} et Cr^{3+}/Cr^{2+}), 3) la présence des sites vacants d'oxygène générés lors de la préparation des échantillons [236]. En effet, ces facteurs induisent un désordre topologique conduisant à la formation de régions micro ou nano-polaires dans le matériau. Celles-ci brisent l'ordre cationique à longue distance et conduisent à l'établissement d'un ordre à courte distance qui est responsable de la transition de phase diffuse. [236,237].

L'ensemble de ces résultats suggère la présence du multiferroïsme induit par la coexistence de l'antiferromagnétisme et de la ferroélectricité dans cette famille de pérovskites.

À des températures plus élevées, la constante diélectrique présente à nouveau une autre anomalie diélectrique puis chute pour atteindre des valeurs négatives, indiquant le caractère métallique de ces matériaux à hautes températures [238]. Une transition similaire a été prévue par Qiao et al. [226] pour le système $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. On notera T_{SM} la température de transition de l'état semiconducteur vers l'état métallique. Nous démontrerons ultérieurement le caractère semi-conducteur de ces composés. Il faut ajouter que cette transition semiconducteur-métal présente un léger déplacement en fréquence qui est plus marqué pour la pérovskite $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Pour celle-ci, la capacité négative n'a été atteinte que pour les courbes mesurées sous 100 kHz et 1 MHz, étant donné qu'elle dépasse la limite du domaine de température analysé pour la fréquence de 10 kHz.

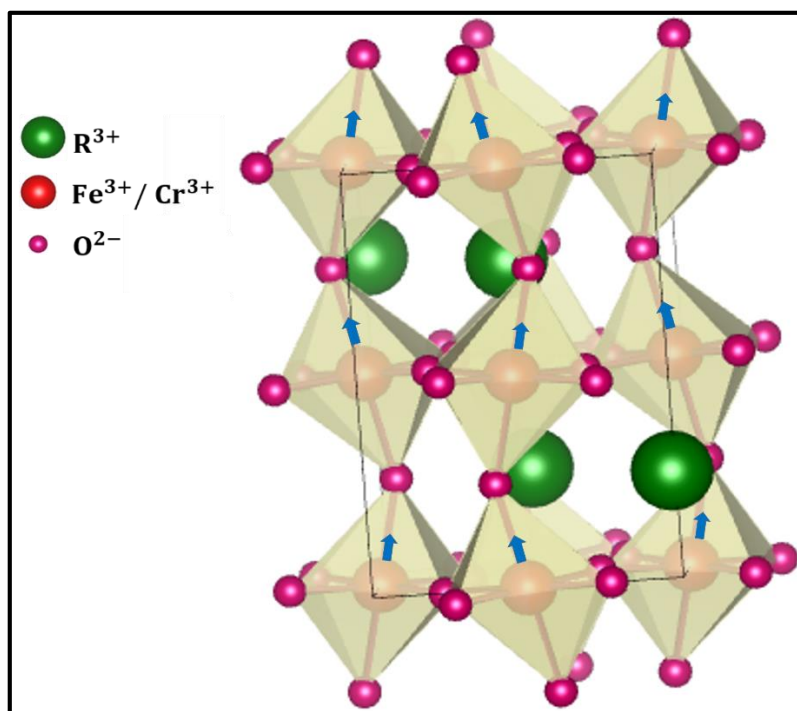


Figure V.8. Représentation de la structure cristalline des composés $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Les flèches indiquent le déplacement présumé des ions.

Alors que la constante diélectrique illustre une anomalie prononcée pour la pérovskite $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, elle se manifeste sous forme d'un épaulement pour le reste des systèmes $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Nous attribuons cette anomalie diélectrique diffuse au mouvement des lacunes d'oxygène. Ce comportement est souvent observé dans les oxydes pérovskites dans la région des hautes températures au-delà de 600 K [239]. Nous constatons également que les pertes diélectriques présentent à leur tour une augmentation significative coïncidant avec l'anomalie diélectrique à hautes températures avant d'illustrer un pic de pertes centré à

la température de transition T_{SM} , ce qui est caractéristique du processus de conduction thermiquement activé.

V.1.3 Étude de la conductivité électrique

La figure V.9 illustre la dépendance en fréquence angulaire (ω) de la conductivité à différentes températures. L'absence des données aux basses fréquences (notamment à hautes températures) est due à la saturation des valeurs de pertes diélectriques dans ces régions, comme déjà exposé sur les figures V.1, V.2, V.3.

On observe que la conductivité électrique manifeste un plateau indépendant de la fréquence correspondant au mouvement des porteurs de charge pendant la longue période de temps, ce qui correspond à la conductivité en courant continu (σ_{dc}) [240]. Par la suite, la conductivité (σ) présente deux dispersions successives avec une augmentation de la fréquence du changement de pente au fur et à mesure que la température augmente. Cela prouve que le saut des porteurs de charge est principalement thermiquement activé. Ces deux dispersions n'ont parfois pas été détectées en raison de leur établissement en dehors de la gamme de fréquences étudiée.

Cette tendance observée indique que le mécanisme de conduction est dominé par les joints de grains et les grains respectivement. Cette affirmation sera abordée ultérieurement dans ce chapitre au moyen de la spectroscopie d'impédance. Ainsi, la variation de la conductivité en fonction de la fréquence est exprimée par la loi de double puissance établie par Jonscher [240]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0(\omega) + \sigma_1(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^{S_1} + B\omega^{S_2} \quad V.5$$

Où ω est la fréquence angulaire, $\sigma_0(\omega)$ est le terme indépendant de la fréquence donnant la conductivité en courant continu ($\sigma_{dc} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma(\omega)$), tandis que $\sigma_1(\omega)$ est la composante dispersive de la conductivité définie par une loi de puissance exprimée en termes de fréquence angulaire et d'exposant S . A et B sont des constantes généralement peu dépendantes de la température, alors que S_1 et S_2 sont des exposants de fréquence adimensionnels (compris entre 0 et 1) correspondants respectivement aux contributions des grains et des joints de grains.

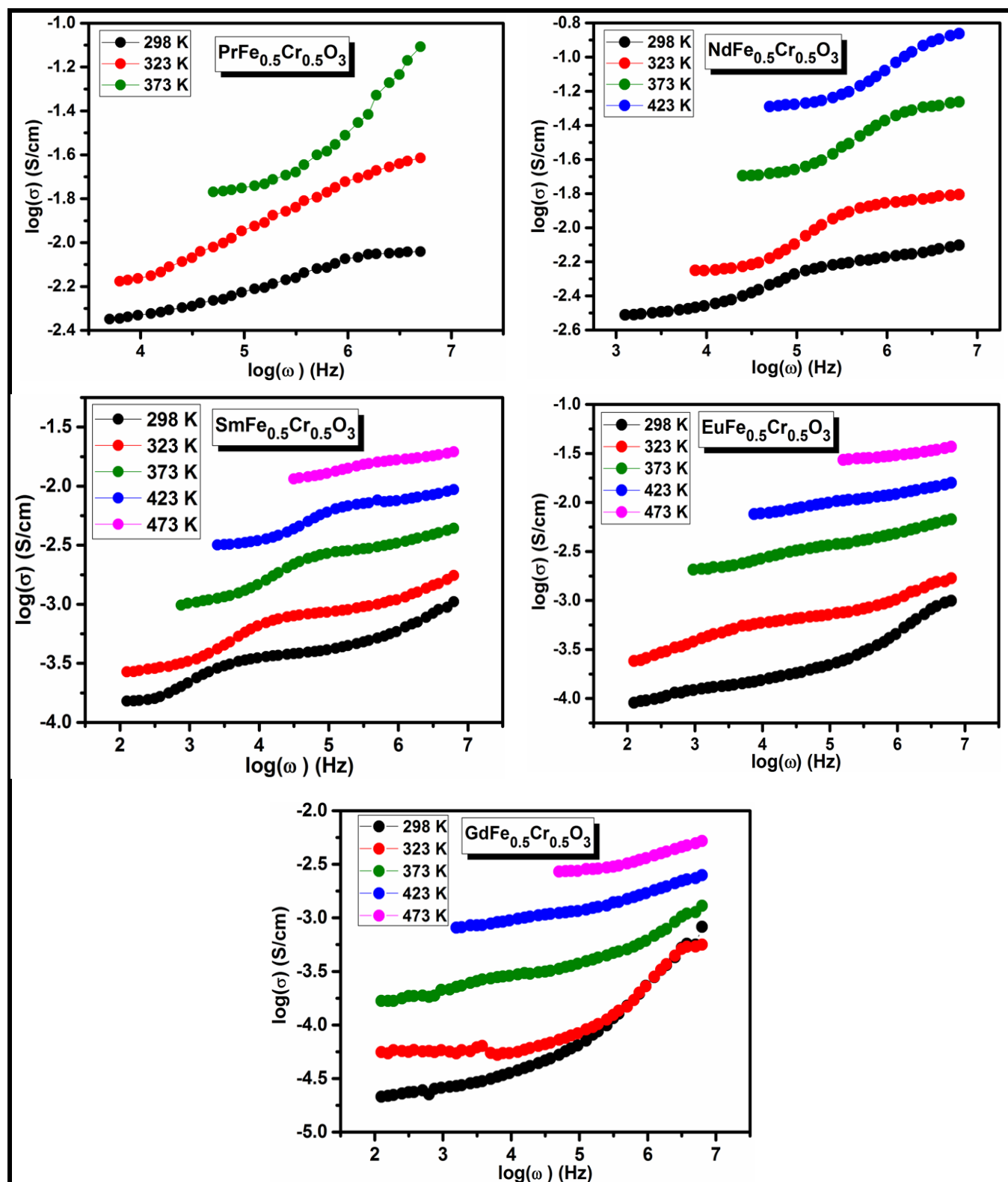


Figure V.9. Dépendance en fréquence angulaire de la conductivité (σ) des pérovskites $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes températures.

De plus, la dépendance en températures de l'exposant de fréquence (S) permet d'identifier le mécanisme de transport de charges mis en jeu dans les solides. On distingue quatre modèles théoriques de conduction, à savoir (1) le saut corrélé à une barrière (correlated barrier hopping (CBH)) où S diminue avec l'augmentation de la température [241,242], (2) l'effet tunnel du grand polaron (overlapping large polaron tunneling model (OLPT)) pour lequel S décroît jusqu'à une valeur minimale puis augmente avec l'augmentation de la température [243], (3) l'effet tunnel du petit polaron (small polaron tunneling model (SPT)) dont l'exposant S augmente en fonction de la température [243] et (4) le modèle de l'effet tunnel d'électron (quantum mechanical tunnelling (QMT)) pour lequel S est quasi indépendant de la température (avec une valeur typique de $\sim 0,8$) [243].

Les exposants S issus des données d'ajustement sont consignés dans le Tableau V.2. Il ressort que l'évolution thermique de ces exposants montre deux comportements différents :

- Pour les phases $(\text{Pr,Nd})\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, on constate que l'exposant ' S ' augmente avec la température. Cette tendance indique que le transport des charges dans ces matériaux est assuré par le mécanisme de l'effet tunnel des petits polarons. Ceux-ci peuvent se former dans un solide, si l'ajout d'un porteur de charge sur un site provoque une distorsion du réseau local suffisamment importante que l'énergie totale (électronique + distorsion) du système s'en trouve réduite d'une quantité W_p (correspondante à l'énergie du polaron). Ces petits polarons sont généralement supposés être si localisés que leurs nuages de distorsion ne se chevauchent pas. En l'occurrence, l'énergie d'activation pour le transfert des polarons ($W_H \sim \frac{1}{2} W_p$) est indépendante de la séparation entre les sites [244].

- Pour les systèmes $(\text{Sm,Eu,Gd})\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ les exposants S montrent une dépendance inverse par rapport à la température, caractéristique du modèle de saut corrélé à une barrière. En effet et comme détaillé par Elliott et al. [242,244], ce modèle est fondé sur le transfert d'électrons par activation thermique par-dessus la barrière énergétique séparant deux sites, chacun ayant un potentiel coulombien bien associé. Pour des sites voisins à une distance R , le chevauchement des puits de Coulomb entraîne un abaissement de la barrière effective de W_M (valeur correspondante à une séparation inter site infinie) à une valeur W exprimée dans le cas d'une transition d'un seul électron suivant la relation [243]:

$$W = W_M - \frac{ne^2}{\pi\epsilon\epsilon_0 R} \quad \text{V. 6}$$

Où W est la hauteur effective de la barrière, n est le nombre d'électrons dans un saut, ε est la permittivité diélectrique du matériau, alors que ε_0 est la permittivité du vide.

Tableau V.2. Variation des exposants S_1 et S_2 en fonction de la température

Phase	T (K)	S_1	S_2
PrFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃	298	-----	0.13
	323	-----	0.23
	373	-----	0.47
NdFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃	298	0.20	-----
	323	0.30	0.06
	373	0.31	0.08
	423	0.32	-----
SmFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃	298	0.33	0.26
	323	0.32	0.23
	373	0.31	0.15
	423	0.28	0.11
	473	0.13	0.09
EuFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃	298	-----	0.42
	323	0.23	0.25
	373	0.15	0.16
	423	0.12	0.13
	473	0.10	-----
GdFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃	298	-----	0.42
	323	-----	0.25
	373	0.15	0.16
	423	0.11	0.12
	473	-----	0.10

V.1.4 Analyse par spectroscopie d'impédance

Afin d'étudier le comportement électrique des matériaux synthétisés et mieux comprendre le mécanisme de relaxation diélectrique dans la gamme de fréquences étudiées, nous avons mené une étude d'impédance complexe à plusieurs températures. Les résultats obtenus sont représentés dans le plan complexe Z' vs. Z'' comme le montre les figures V.(10-14).

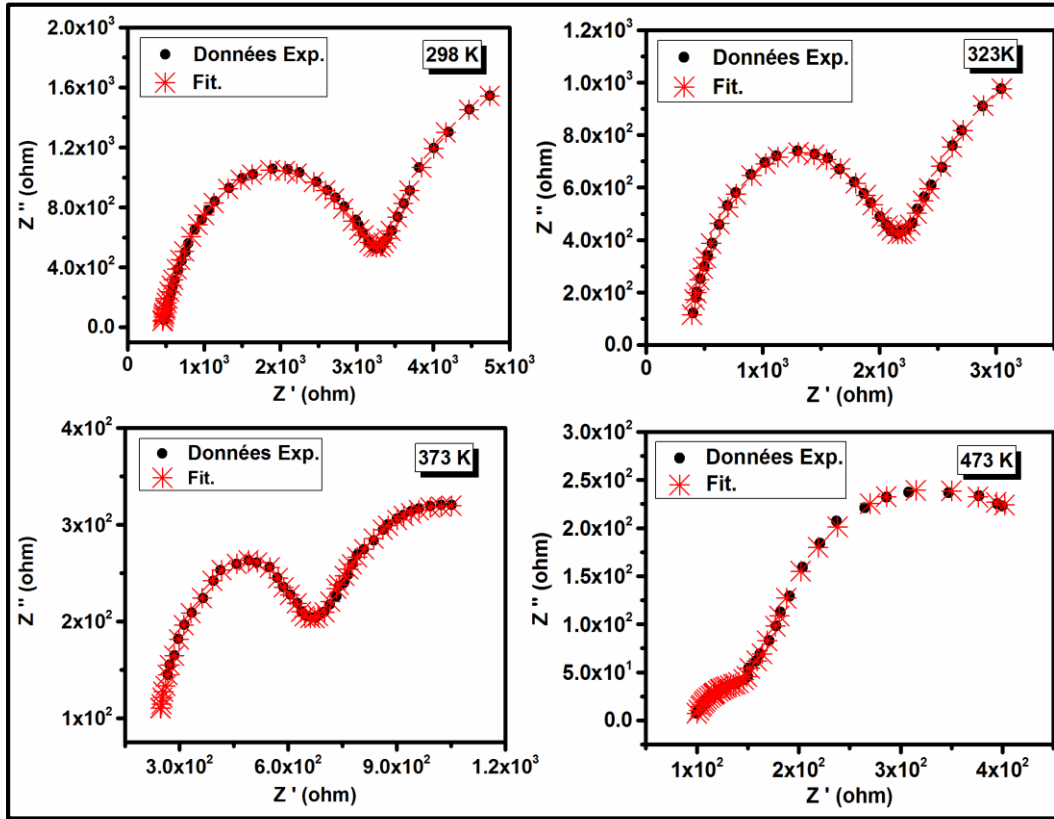


Figure V.10. Tracé complexe d'impédance (Z'' vs. Z') pour le composé $\text{PrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes températures.

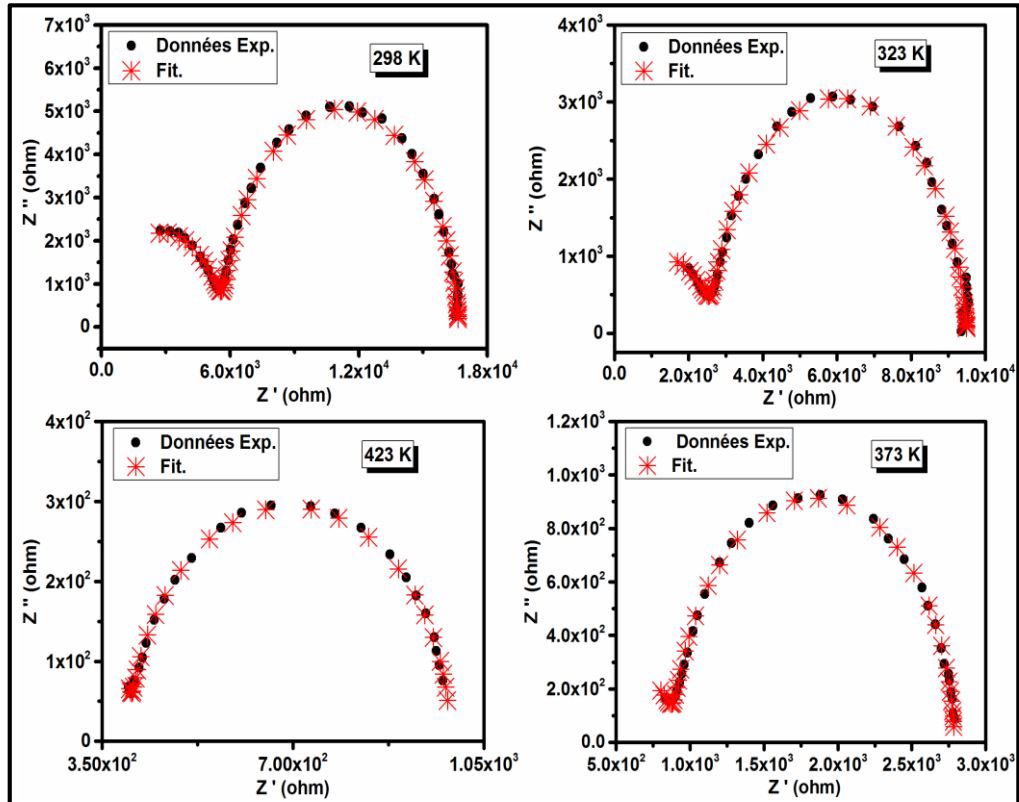


Figure V.11. Tracé complexe d'impédance (Z'' vs. Z') pour le composé $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes températures.

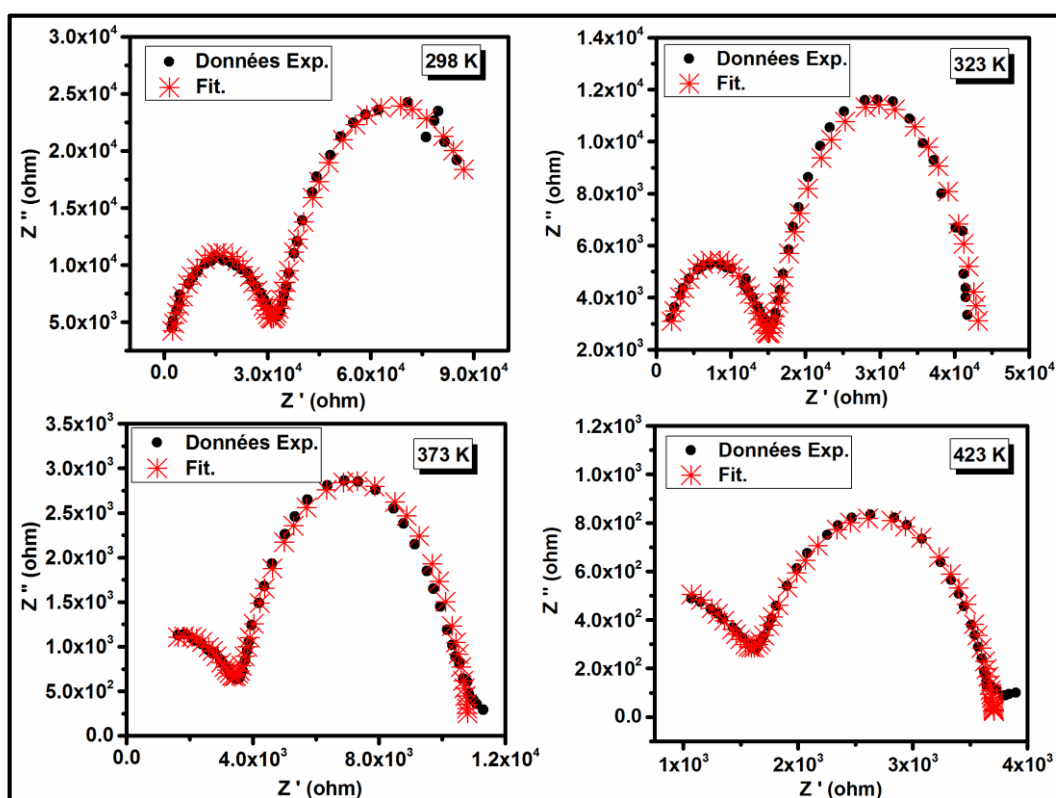


Figure V.12. Tracé complexe d'impédance (Z'' vs. Z') pour le composé $SmFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ à différentes températures.

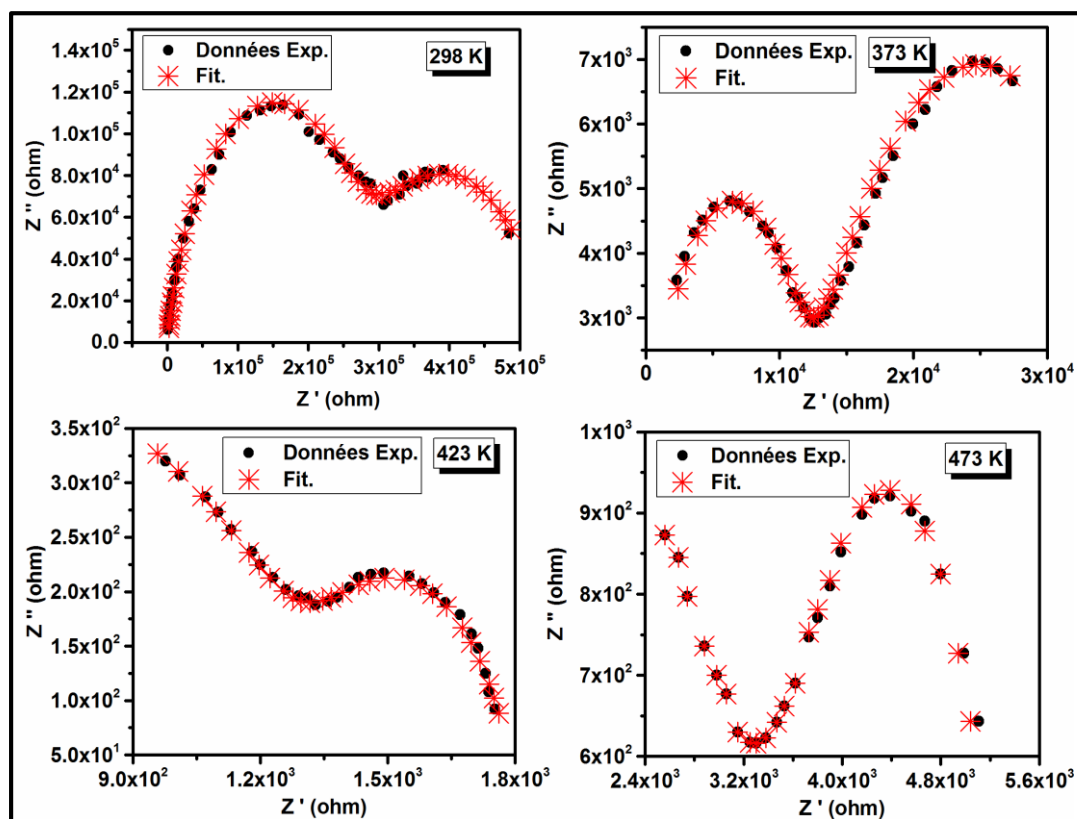


Figure V.13. Tracé complexe d'impédance (Z'' vs. Z') pour le composé $EuFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ à différentes températures.

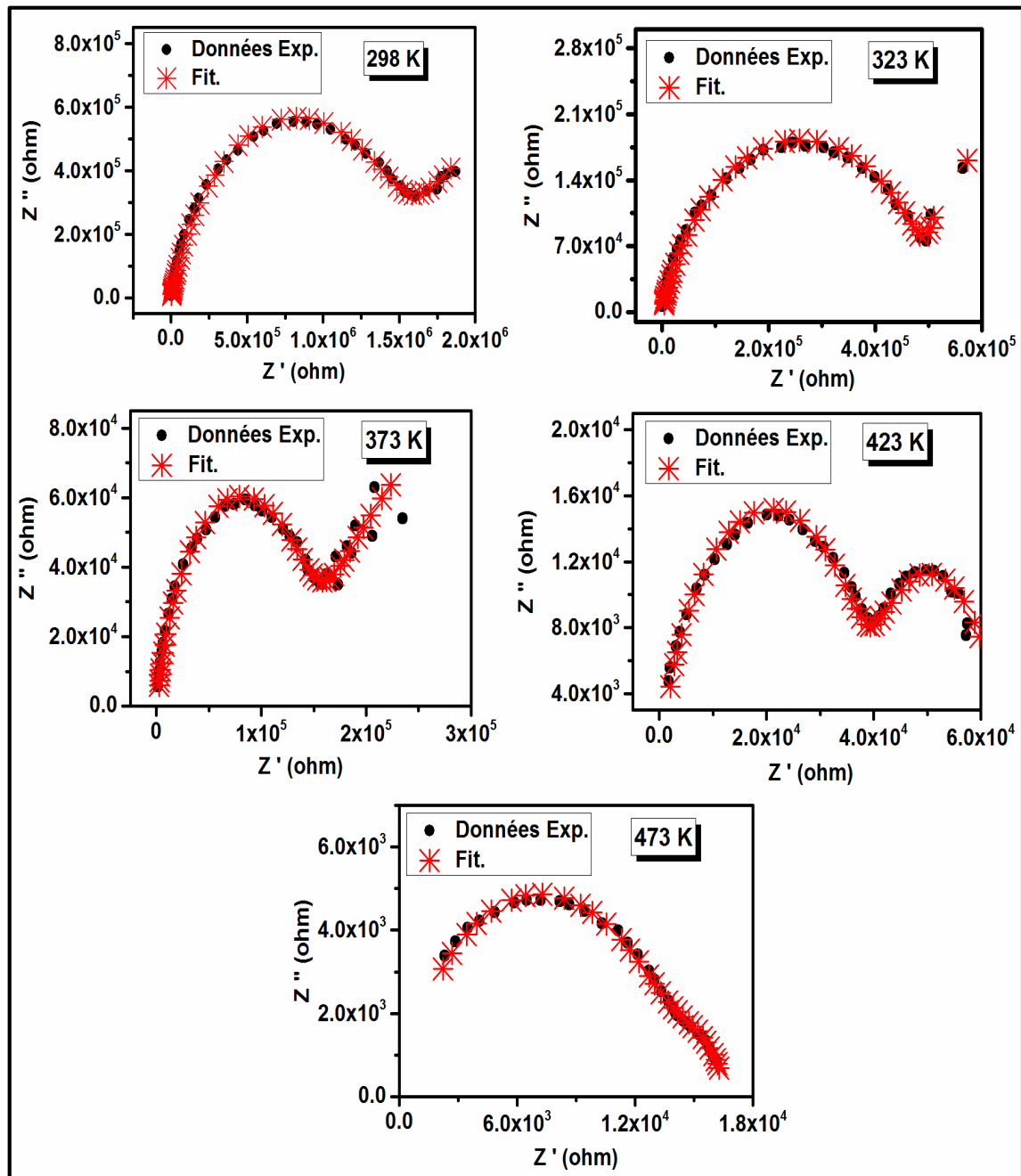


Figure V.14. Tracé complexe d'impédance (Z'' vs. Z') pour le composé $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes températures.

Deux demi-cercles asymétriques sont observés, révélant l'existence d'effets de grain et de joints de grain et mettant en évidence leur contribution dans le processus de relaxation. En effet, l'arc semi-circulaire aux hautes fréquences est attribué à la contribution des grains, tandis que celui aux basses fréquences est dû à la réponse des joints de grains.

Un bon ajustement des données expérimentales a été obtenu en simulant les données d'impédance avec un modèle de circuit R-EPC à double maille. Ce circuit consiste en une

combinaison parallèle de deux résistances et condensateurs avec élément à phase constante (EPC) connectés en série, comme schématisé sur la figure V.15. L'impédance globale peut être ainsi exprimée suivant la formule [245]:

$$Z^* = \frac{1}{1/R_g + Q_g(i\omega)^{n_g}} + \frac{1}{1/R_{gb} + Q_{gb}(i\omega)^{n_{gb}}} \quad \text{V.7}$$

Où Q et n sont des paramètres indépendants de la fréquence tels que Q est le pré-facteur de l'élément à phase constante et n ($0 < n < 1$) un exposant reflétant la déviation par rapport au comportement capacitif pur ($n = 1$ pour un condensateur pur et $n=0$ pour une résistance pure). Les résistances et les capacitances des grains sont symbolisées par R_g et C_g respectivement, alors que ceux liés aux joints des grains sont identifiés par R_{gb} et C_{gb} . Les valeurs ajustées des données de l'élément à phase constante ont été utilisées pour calculer la capacité C associée aux réponses à basses et hautes fréquences [246]:

$$C = R^{\frac{1-n}{n}} \cdot Q^{\frac{1}{n}} \quad \text{V.8}$$

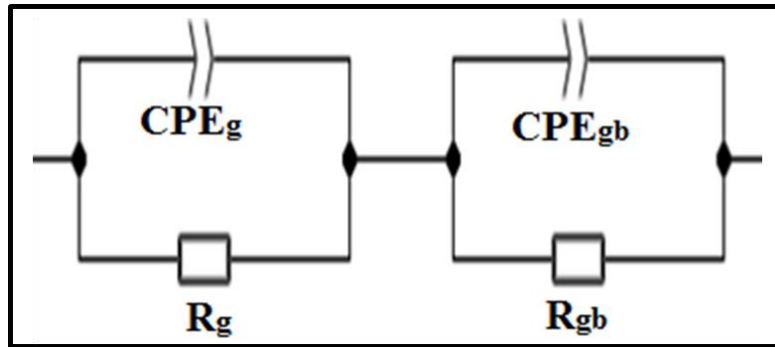


Figure V.15. Schéma du circuit équivalent utilisé pour l'ajustement des données d'impédance.

Les différents paramètres ajustés associés au modèle de circuit équivalent à différentes températures sont regroupés dans le tableau. V.3. L'examen des résultats obtenus montre que:

- Pour les phases $(Pr,Nd)Fe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ les joints de grains présentent un comportement plus résistif par rapport aux grains, ce qui affirme l'hétérogénéité de la réponse électrique et indique que la structure électrique du matériau est constituée de grains conducteurs séparés par des joints de grains moins conducteurs. Ces résultats confirment la prédominance de la relaxation de Maxwell-Wagner telle que décrite ci-dessus.

- Pour les phases (Sm,Eu,Gd) $\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, deux comportements électriques sont observés. Pour $T < 423$ K, ces matériaux consistent en des grains conducteurs séparés par des joints de grains plus résistifs, similairement aux systèmes (La,Pr,Nd) $\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Cependant, au-dessus de 423 K, ce comportement s'inverse et les grains deviennent plus résistifs que les joints de grains. Un tel phénomène souligne un éventuel changement des propriétés électriques des composants diélectriques en cohérence avec la diminution constatée au niveau des valeurs de ϵ' pour les mêmes températures (figures V.1, V.2, V.3).

Tableau V.3. Paramètres d'impédance obtenus par l'ajustement des mesures expérimentales d'impédance à différentes températures.

Phase	T (K)	R_g (k Ω)	C_g (pF)	R_{gb} (k Ω)	C_{gb} (nF)
PrFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃	298	2.89	16.38	3.92	37,21
	323	1.82	13.51	2.79	31,11
	373	0.38	8.65	0.81	18,21
	473	0.19	1.24	0.34	8,79
NdFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃	298	5.52	61.48	11.17	19.04
	323	2.63	36.84	6.87	8.57
	373	0.91	29.53	1.88	8.26
	423	0.41	45.31	0.58	8.01
SmFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃	298	31.54	54.00	71.30	34,41
	323	15.37	57,05	28.92	21,94
	373	3.60	54,46	7.29	21,05
	423	1.67	52,31	2.07	21,08
EuFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃	298	266.11	45.57	297.46	5.18
	373	11.58	41.74	26.80	12.65
	423	3.26	58.59	2.71	24.07
	473	1.36	39.75	0.45	25.82
GdFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃	298	1566.23	79.67	2570.46	37.91
	323	515.61	61.72	533.81	15.96
	373	142.75	52.96	360.70	23.72
	423	40.05	60.10	23.59	9.24
	473	13.92	53.06	2.74	11.70

L'effet inverse de la température sur les résistances R_g et R_{gb} indique que les systèmes $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ présentent un coefficient de température négatif (CTN), caractéristique des matériaux semi-conducteurs. De tels résultats sont conformes avec les énergies de gap évaluées par la spectroscopie UV-visible.

Les figures V.16(a), V.17(a), V.18(a) illustrent la dépendance en fréquence de la partie réelle de l'impédance (Z') à différentes températures. On observe que les valeurs de Z' diminuent avec l'augmentation de la fréquence pour toutes les températures, révélant la présence du phénomène de relaxation diélectrique dans ces matériaux. La présence de deux dispersions successives indique la contribution des grains et des joints de grains de ce processus de relaxation, tel qu'observé sur les tracés Z' vs Z'' . De plus, la diminution de la magnitude de Z' avec l'augmentation de la température confirme le coefficient de température négatif (CTN) de ces matériaux [247].

L'évolution de Z'' a été examinée à son tour en fonction de la fréquence pour les différents échantillons. Les résultats obtenus à différentes températures sont exposés sur les figures V.16(b), V.17(b), V.18(b). Deux pics de relaxation successifs centrés dans les régions de dispersion de Z' sont observés, mettant en évidence la contribution des grains et des joints du grain dans le processus de relaxation. Pour certains échantillons, les pics de relaxation ont été partiellement détectés en raison de leur établissement en dehors de la gamme de fréquences étudiée. L'élargissement des pics et le déplacement de leurs maxima vers des fréquences plus élevées avec l'augmentation de la température confirme que la relaxation est thermiquement activée.

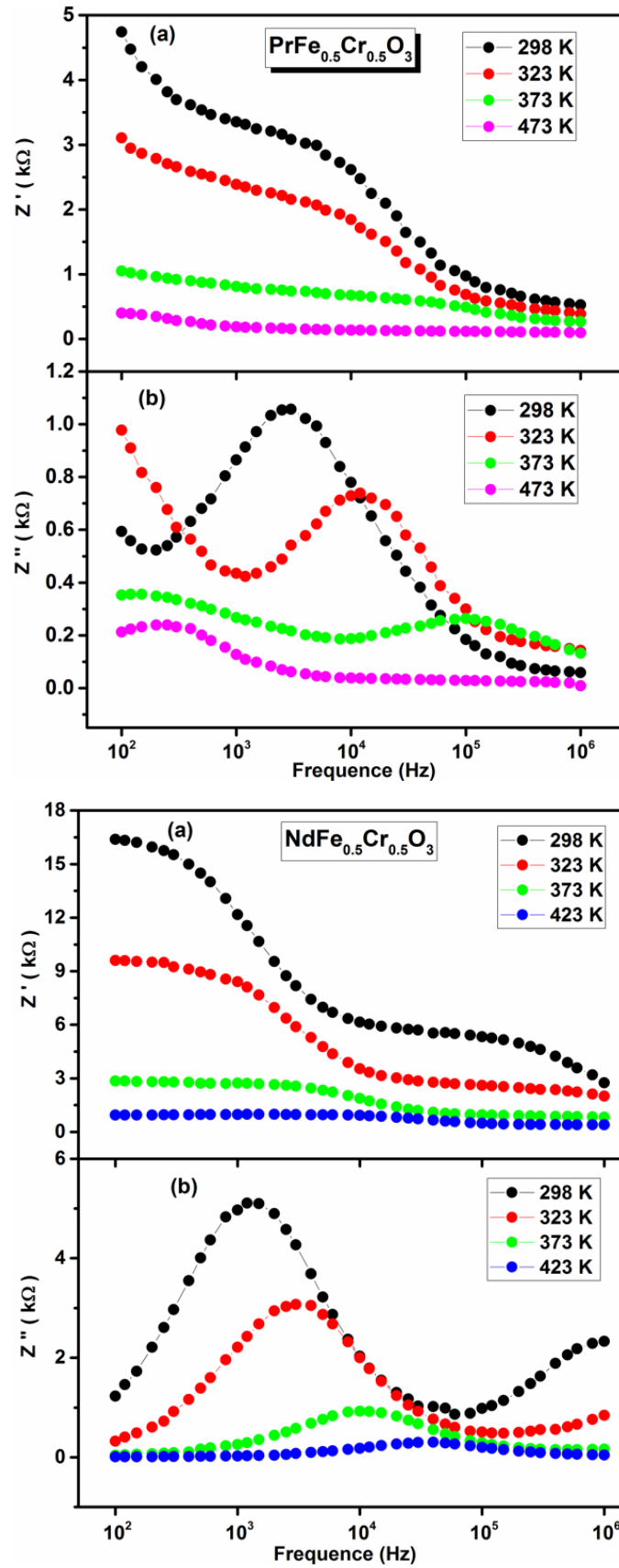


Figure V.16. Variation en fonction de la fréquence de (a) la partie réelle (Z') et (b) imaginaire (Z'') de l'impédance des systèmes $\text{PrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes températures.

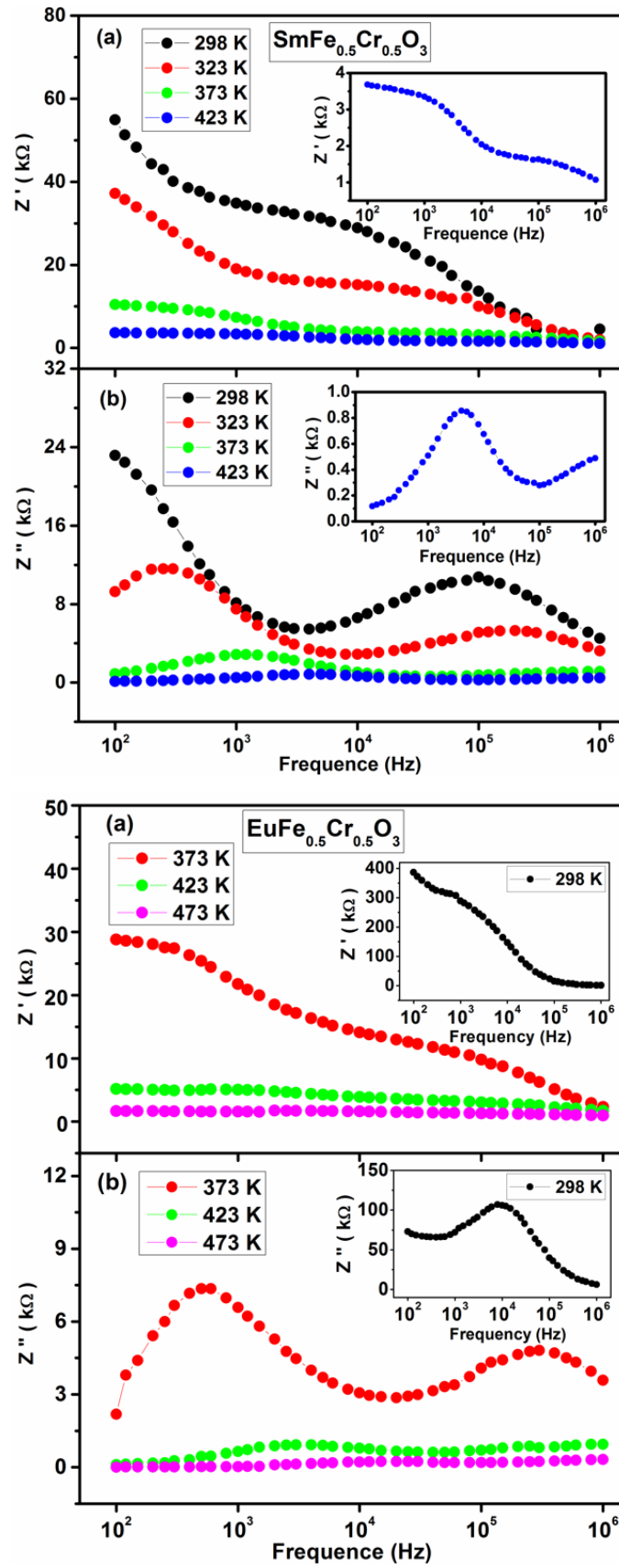


Figure V.17. Variation en fonction de la fréquence de (a) la partie réelle (Z') et (b) imaginaire (Z'') de l'impédance des systèmes $\text{SmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{EuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes températures.

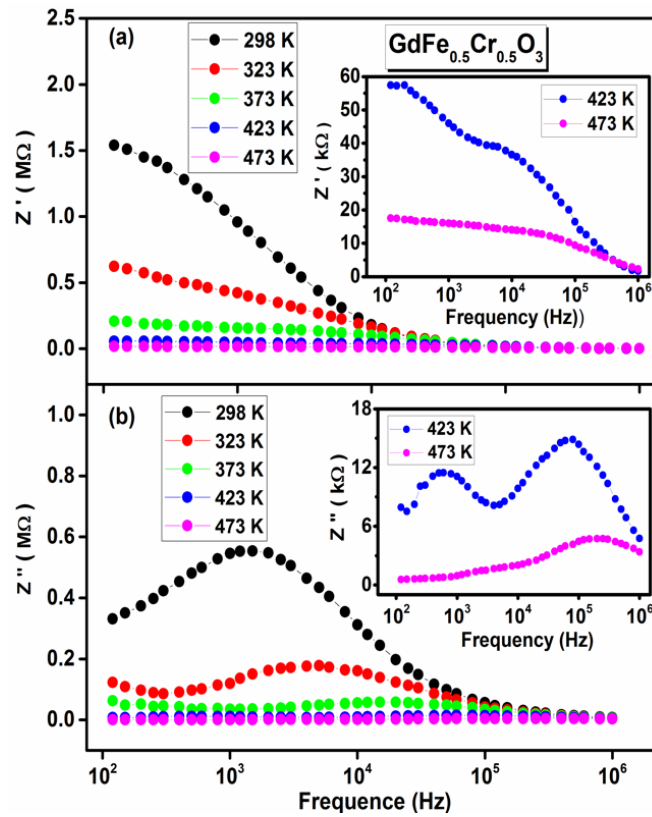


Figure V.18. Variation en fonction de la fréquence de (a) la partie réelle (Z') et (b) imaginaire (Z'') de l'impédance du système $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ à différentes températures.

V.2 Analyse thermique des échantillons $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$)

Les mesures de flux thermique ont été menées dans le but d'étudier les propriétés thermiques des matériaux et d'établir un lien entre leur comportement thermique et leurs propriétés physiques spécifiques. Les thermogrammes ont été enregistrés dans la gamme de température $\Delta T = 300\text{--}600$ K. Pour les pérovskites $\text{SmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, les mesures ont été enregistrées dans un intervalle de température plus large afin de permettre une éventuelle détection de l'ensemble des phénomènes révélés par les mesures diélectriques.

La figure V.19 récapitule les thermogrammes DSC enregistrés pour les différentes pérovskites $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Les résultats obtenus ont permis de localiser un ensemble de phénomènes thermiques qui s'accordent avec ceux révélés par l'étude diélectrique. Les températures des pointes des pics endothermiques correspondants à ces phénomènes sont désignées par:

- T_A : assignée à l'activation thermique de la mobilité des porteurs de charge.

- T_{CM} : attribuée à la disparition d'ordre magnétique (température de Néel magnétique).
- T_{CE} : correspondante à la transition ferroélectrique-paraélectrique.
- T_D : conformément au phénomène de diffusion lié aux sites vacants d'oxygène.
- T_{S-M} : coïncidant avec la transition de l'état semi-conducteur vers l'état métallique.

Bien que d'autres techniques de caractérisations puissent l'affirmer, les autres faibles pics endothermiques semblent correspondre à un ensemble de phénomènes tel que le polymorphisme, rotation de spin, etc.

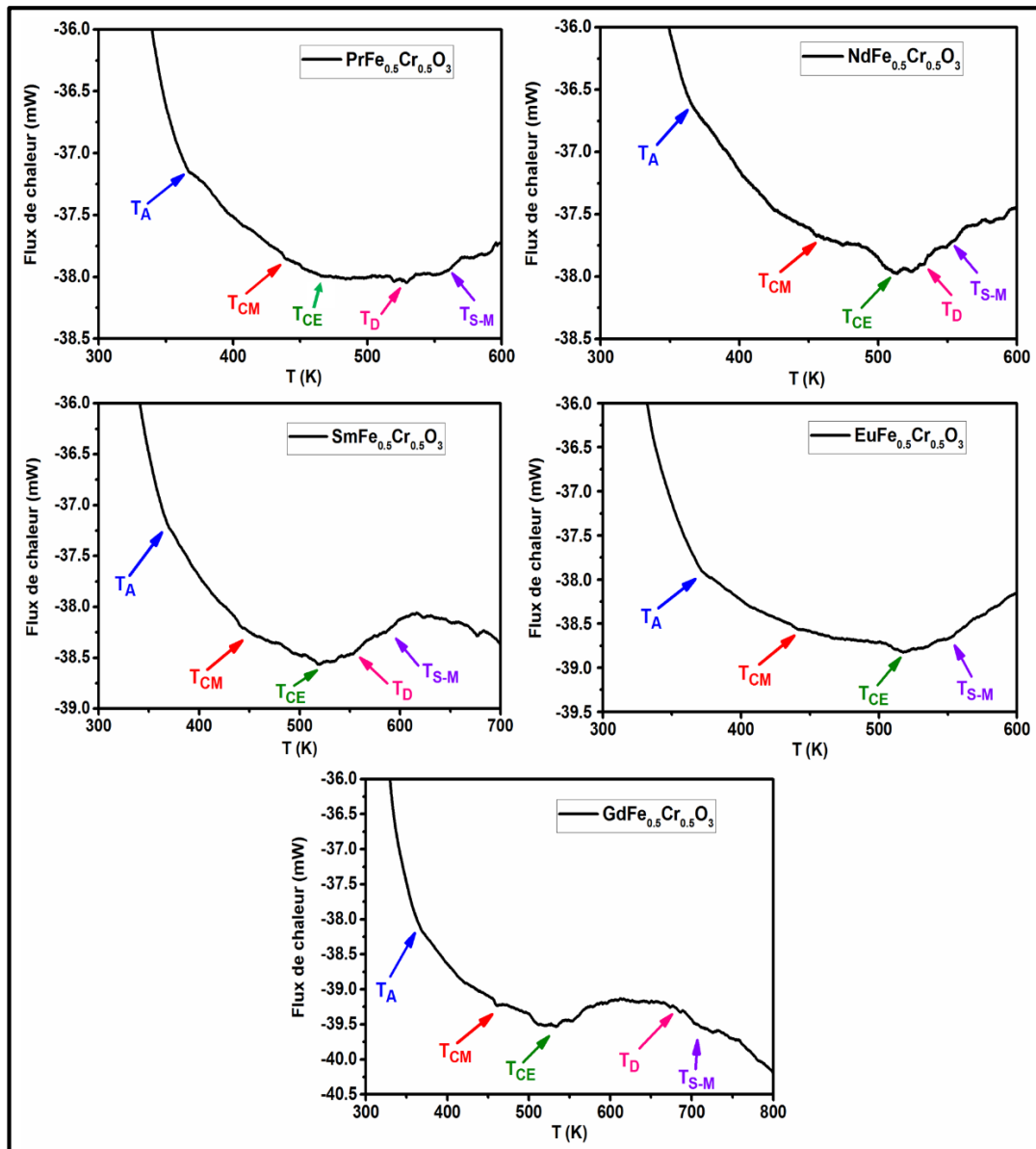


Figure V.19. Thermogrammes DSC des phases $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ obtenus par DSC.

V.3 Conclusion du chapitre

L'étude diélectrique des pérovskites RFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃ (R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) a permis la mise en évidence d'un ensemble de résultats intéressants :

- L'étude thermique des propriétés diélectriques a révélé deux anomalies successives :

- 1- Une première anomalie assumée être liée à la disparition totale de l'ordre magnétique et donc l'existence d'un éventuel couplage magnéto-diélectrique dans ces matériaux. Ces évidences ont été approuvées par les résultats des mesures magnétiques rapportés dans le chapitre IV et sur la base de la littérature à travers l'interpolation linéaire des températures d'ordre de la solution solide RCr_{1-x}Fe_xO₃.

- 2- Une seconde anomalie correspondant à l'établissement d'une transition ferroélectrique-paraélectrique. Le caractère ferroélectrique est expliqué par un éventuel déplacement des cations de leurs positions sur les sites octaédriques.

- L'ensemble de ces constatations témoigne le caractère multiferroïque des pérovskites RFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃.

- L'effet de la fréquence sur la température de cette transition électrique est attribué principalement à la distribution aléatoire des ions de fer et de chrome ainsi qu'à leur multivalence.

- Il s'est avéré également que ces matériaux adoptent un caractère métallique à très hautes températures.

- L'effet de ces phénomènes sur les propriétés thermiques de ces composés a été vérifié par l'intermédiaire de la calorimétrie différentielle à balayage.

- L'étude diélectrique en fonction de la fréquence a décelé une large constante diélectrique à basses fréquences, expliquée à l'aide du modèle de Maxwell-Wagner. Cette polarisation de Maxwell-Wagner est associée à la réponse électrique hétérogène induite par la différence de conductivité entre les grains et les joints de grains.

- Le phénomène de dispersion de la conductivité électrique a été analysé suivant la loi de Jonscher à double puissance, qui a reflété que le mécanisme de conduction suit deux

modèles différents, à savoir le modèle du saut corrélé à une barrière (CBH) pour les composés (Sm, Eu, Gd) $Fe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ et celui du tunnel du petit polaron (SPT) pour les pérovskites (Pr, Nd) $Fe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$.

- L'établissement du phénomène de relaxation et la structure électrique inhomogène ont été prouvés par la spectroscopie d'impédances. Celle-ci a également permis de proposer un circuit équivalent reflétant la contribution des grains et des jointes de grain dans la réponse électrique de ces composés.

- Le suivie de la résistance des grains et des jointes de grains a affirmé le coefficient de température négative (CTN), confirmant le comportement semi-conducteur de ces pérovskites au-dessous de 473 K.

Références

- [206] P. Lunkenheimer, S. Krohns, S. Riegg, S.G. Ebbinghaus, A. Reller, A. Loidl, “Colossal dielectric constants in transition-metal oxides”, *The European Physical Journal Special Topics*, 180(1) (2009) 61-89.
- [207] M. Iwamoto, “Maxwell–Wagner Effect”, In: *Encyclopedia of nanotechnology*, Springer, (2012) 1276-1285.
- [208] G. Murugesan, R. Nithya, S. Kalainathan, S. Hussain, “High temperature dielectric relaxation anomalies in $\text{Ca}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ single crystals”, *RSC Advances*, 5(96) (2015) 78414-78421.
- [209] S. Arrhenius, “Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte”, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 4(1) (1889) 96-116.
- [210] L. S. Garca-Coln, L. F. Del Castillo, P. Goldstein, “Theoretical basis for the Vogel-Fulcher-Tammann equation”, *Physical Review B*, 40(10) (1989) 7040.
- [221] P. Debye, “Polar Molecules”, Dover, New York, (1929).
- [222] C. Ang, Z. Yu, L. E. Cross, “Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in Bi:SrTiO_3 ”, *Physical Review B*, 62(1) (2000) 228.
- [223] F. A. Kröger, H. J. Vink, “Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids”, *Solid state physics*, 3 (1956) 307-435.
- [224] Q. Ke, X. Lou, Y. Wang, J. Wang, “Oxygen-vacancy-related relaxation and scaling behaviors of $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_3$ ferroelectric thin films”, *Physical Review B*, 82(2) (2010) 024102.
- [225] K. Sultan, M. Ikram, K. Asokan, “Effect of Mn doping on structural and dielectric properties of EuFeO_3 ceramics”, *RSC advances*, 5(114) (2015) 93867-93876.
- [226] Y. Qiao, Y. Zhou, S. Wang, L. Yuan, Y. Du, D. Lu, G. Che, H. Che, “Composition dependent magnetic and ferroelectric properties of hydrothermally synthesized $\text{GdFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) perovskites”, *Dalton Transactions*, 46(18) (2017) 5930-5937.

- [227] M. Eibschütz, S. Shtrikman, D. Treves, “Mössbauer studies of Fe^{57} in orthoferrites”, *Physical review*, 156(2) (1967) 562.
- [228] J. D. Gordon, R. M. Hornreich, S. Shtrikman, B. M. Wanklyn, “Magnetization studies in the rare-earth orthochromites. V. TbCrO_3 and PrCrO_3 ”, *Physical Review B*, 13(7) (1976) 3012.
- [229] F. Bartolomé, J. Bartolomé, M. Castro, J. J. Melero, “Specific heat and magnetic interactions in NdCrO_3 ”, *Physical Review B*, 62(2) (2000) 1058.
- [230] S. Huang, G. Zerihun, Z. Tian, S. Yuan, G. Gong, C. Yin, L. Wang, “Magnetic exchange bias and high-temperature giant dielectric response in SmCrO_3 ceramics”, *Ceramics International*, 40(9) (2014) 13937-13943.
- [231] Y. Bai, S. W. Wang, X. Zhang, Z. K. Zhao, Y. P. Shao, R. Yao, M. M. Yang, Y. B. Gao, “Negative magnetization, dielectric and magnetodielectric properties of EuCrO_3 ”, *Materials Research Express*, 6(2) (2018) 026101.
- [232] B. Rajeswaran, D. I. Khomskii, A. K. Zvezdin, C. N. R. Rao, A. Sundaresan, “Field-induced polar order at the Néel temperature of chromium in rare-earth orthochromites: Interplay of rare-earth and Cr magnetism”, *Physical Review B*, 86(21) (2012) 214409.
- [233] K. P. Meher, A. Wahl, A. Maignan, C. Martin, O. I. Lebedev, “Observation of electric polarization reversal and magnetodielectric effect in orthochromites: A comparison between LuCrO_3 and ErCrO_3 ”, *Physical Review B*, 89(14) (2014) 144401.
- [234] B. Rajeswaran, D. I. Khomskii, A. K. Zvezdin, C. N. R. Rao, A. Sundaresan, “Field-induced polar order at the Néel temperature of chromium in rare-earth orthochromites: interplay of rare-earth and Cr magnetism”, *Physical Review B*, 86(21) (2012) 214409.
- [235] S. Chaturvedi, P. Shyam, R. Bag, M. M. Shirolkar, J. Kumar, H. Kaur, S. Singh, A. M. Awasthi, S. Kulkarni, “Nanosize effect: Enhanced compensation temperature and existence of magnetodielectric coupling in SmFeO_3 ”, *Physical Review B*, 96(2) (2017) 024434.
- [236] N. Kumar, A. Ghosh, R. N. P. Choudhary, “Electrical behavior of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.5}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.5}\text{O}_3$ ceramics”, *Materials Chemistry and Physics*, 130(1-2) (2011) 381-386.

- [237] B. Mihailova, M. Gospodinov, B. Güttler, D. Petrova, R. Stosch, U. Bismayer, "Ferroic nanoclusters in relaxors: the effect of oxygen vacancies", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(24) (2007) 246220.
- [238] T. S. Tlemçani, T. El Bahraoui, M. Taibi, A. Belayachi, G. Schmerber, A. Dinia, A. Abd-Lefdil, "Effect of Nd substitution on physical properties of multiferroic compound $BiFeO_3$ ", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 73(3) (2015) 673-678.
- [239] B. S. Kang, S. K. Choi, C. H. Park, "Diffuse dielectric anomaly in perovskite-type ferroelectric oxides in the temperature range of 400-700°C", *Journal of applied physics*, 94(3) (2003) 1904-1911.
- [240] A. K. Jonscher, "A new understanding of the dielectric relaxation of solids", *Journal of Materials Science*, 16(8) (1981) 2037-2060.
- [241] G. E. Pike, "AC conductivity of scandium oxide and a new hopping model for conductivity", *Physical Review B*, 6(4) (1972) 1572.
- [242] S. R. Elliott, "Temperature dependence of ac conductivity of chalcogenide glasses", *Philosophical magazine B*, 37(5) (1978) 553-560.
- [243] A. R. Long, "Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors", *Advances in physics*, 31(5) (1982) 553-637.
- [244] S. R. Elliott, "Ac conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors", *Advances in physics*, 36(2) (1987) 135-217.
- [245] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, "CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochim. Acta*, 51(8-9) (2006) 1473-1479.
- [246] C. H. Hsu, F. Mansfeld, "Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance", *Corrosion*, 57(9) (2001) 747.
- [247] B. B. Dash, S. Ravi, "Structural, magnetic and electrical properties of Fe substituted $GdCrO_3$ ", *Solid State Sciences*, 83 (2018) 192-200.

Chapitre VI.

***Synthèse et étude structurale,
vibrationnelle et morphologique
des nouvelles doubles
pérovskites $RBaFeTiO_6$
(R = terres rares)***

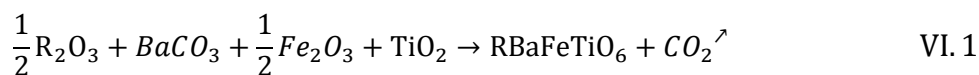
Les résultats exposés dans ce chapitre sont le fruit d'une étude structurale, morphologique et vibrationnelle de la nouvelle famille des doubles pérovskites RBaFeTiO₆ (R = La, Pr, Nd, Eu). Différentes techniques de synthèse ont été exploitées pour l'élaboration de ces matériaux. À notre connaissance et à part le système LaBaFeTiO₆ dont l'étude structurale et magnétique (par spectroscopie de Mössbauer) a été menée durant ces dernières années [248,249], aucun travail de recherche n'est publié sur ces composés jusqu'à présent.

VI.1 Synthèse des doubles pérovskites RBaFeTiO₆ (R = La, Pr, Nd, Eu)

VI.1.1 Synthèse des phases RBaFeTiO₆ (R = La, Eu) par voie solide

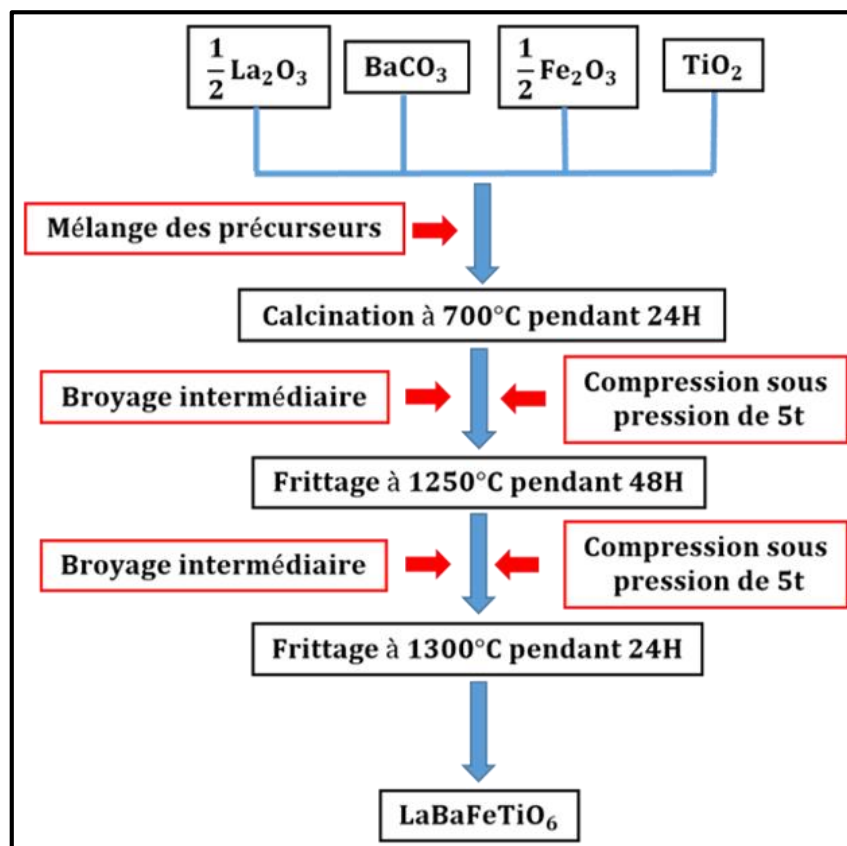
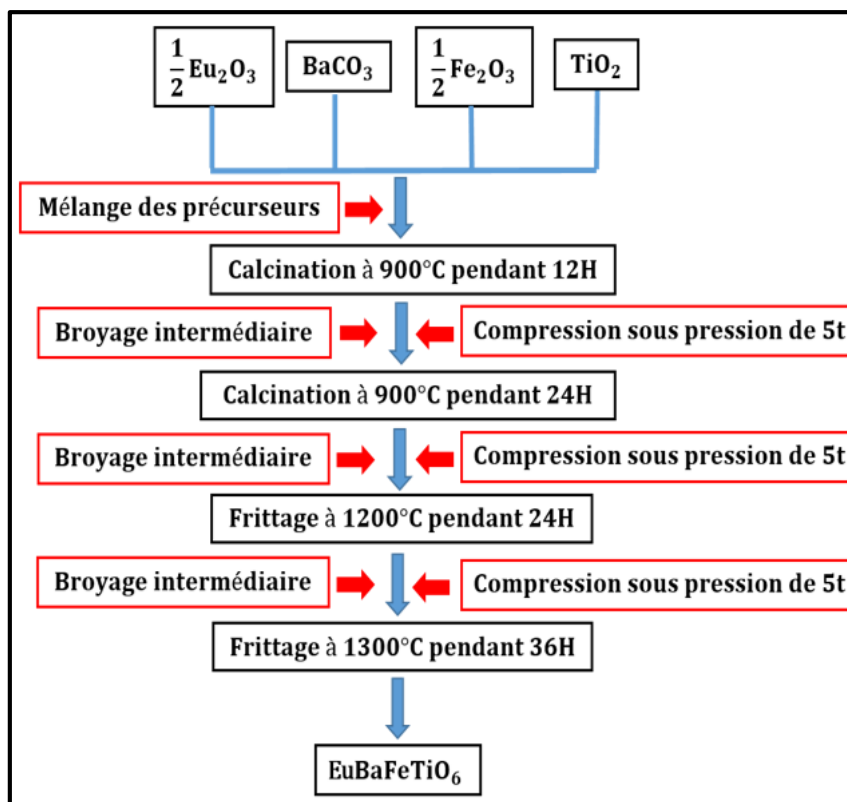
VI.1.1.1 Produits de départ

L'élaboration des phases RBaFeTiO₆ (R = La, Eu) a été effectuée à l'état solide par réaction entre l'oxyde de terre rare R₂O₃ (Sigma-Aldrich titrant au moins 99.5% de pureté), les carbonates de baryum BaCO₃ (Sigma-Aldrich titrant au moins 99% de pureté), l'oxyde de fer Fe₂O₃ (Sigma-Aldrich 99.9%) et l'oxyde de titane TiO₂ (Sigma-Aldrich avec au moins 99% de pureté). Les phases ont été préparées selon le schéma réactionnel suivant:



VI.1.1.2 Conditions de synthèse

Après avoir pesé chacun des précurseurs, le mélange réactionnel est broyé dans un mortier en agate avant d'être soumis à un traitement thermique de calcination afin d'assurer la décarbonatation. Différents traitements thermiques entrecoupés de broyages intermédiaires, pour une bonne homogénéisation, ont été effectués par la suite afin d'obtenir des produits purs. Les deux phases LaBaFeTiO₆ et EuBaFeTiO₆ ont été préparées selon les schémas réactionnels représentés sur les figures VI.1 et VI.2.

Figure VI.1. Organigramme de synthèse de la phase LaBaFeTiO_6 .Figure VI.2. Organigramme de synthèse du composé EuBaFeTiO_6 .

VI.1.2 Synthèse des phases RBaFeTiO_6 ($R = \text{Pr, Nd}$) par la méthode sol-gel**VI.1.2.1 Produits de départ**

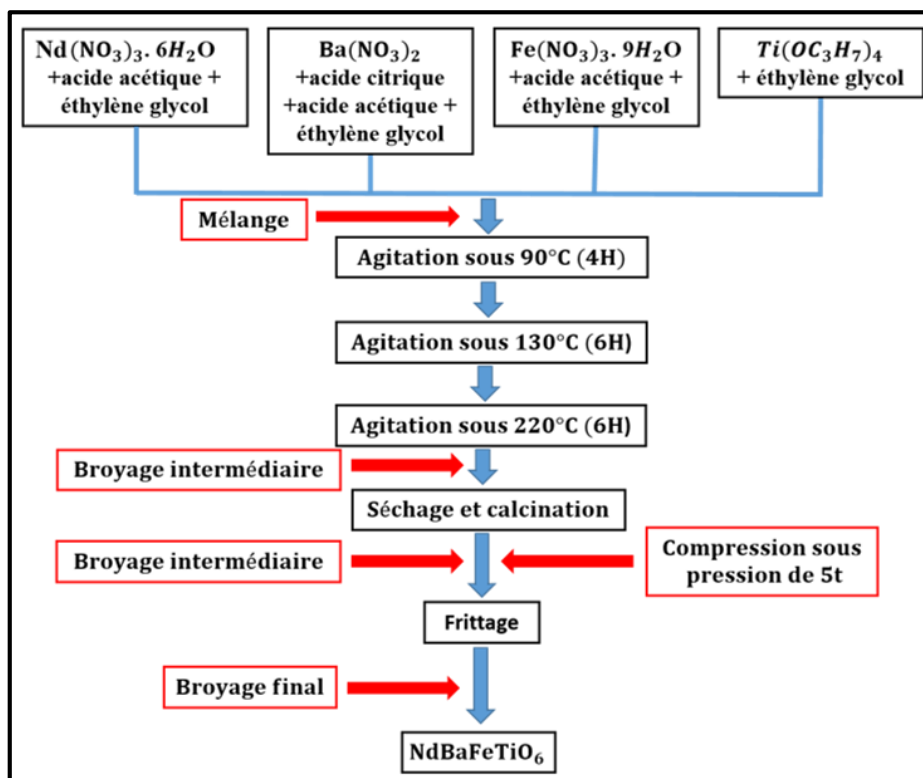
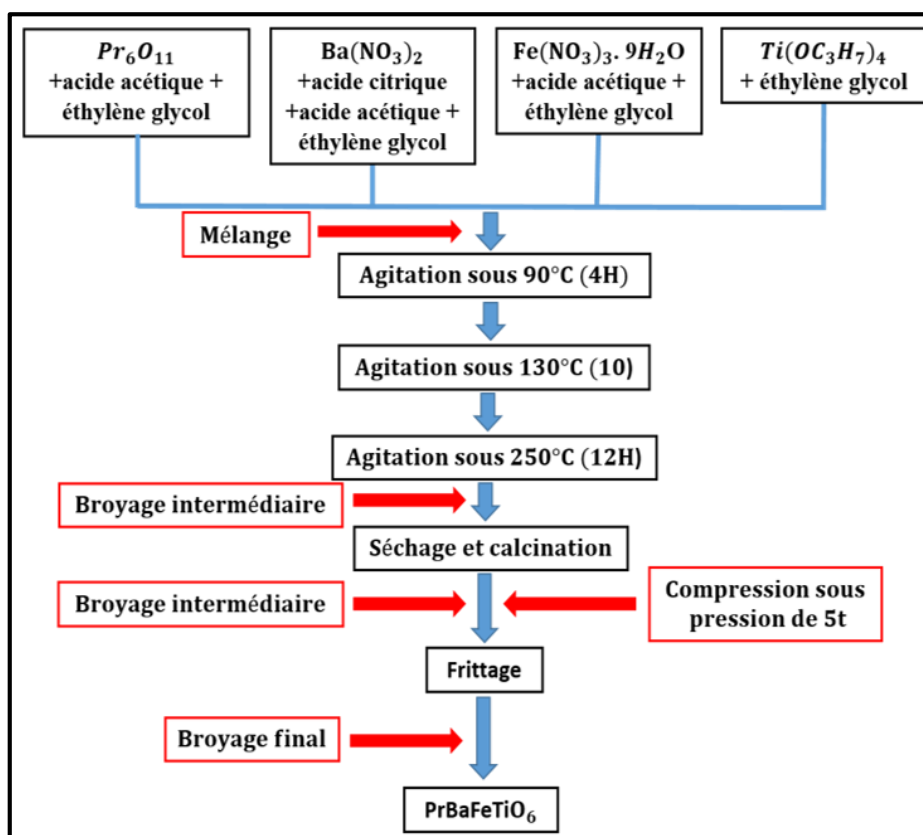
Les doubles pérovskites RBaFeTiO_6 ($R = \text{Pr, Nd}$) ont été synthétisées par la voie sol-gel, en utilisant des quantités stœchiométriques de produits commerciaux de haute pureté:

- Pour la phase PrBaFeTiO_6 : l'oxyde de praséodyme [Pr_6O_{11} , 99,9%, Sigma Aldrich], les nitrates de baryum [$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 99,9%, Sigma Aldrich], les nitrates de fer nonahydraté [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Sigma Aldrich] et l'isopropoxide de titane (IV) [$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 98%, Sigma Aldrich]. Ces précurseurs sont dissous dans des solvants appropriés, à savoir l'acide acétique [CH_3COOH], l'éthylène glycol [$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$], l'acide nitrique [HNO_3] et l'acide citrique [$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$].

- Pour la phase NdBaFeTiO_6 : les nitrates de néodyme hexahydraté [$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Sigma Aldrich], les nitrates de baryum [$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 99,9%, Sigma Aldrich], les nitrates de fer nonahydraté [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Sigma Aldrich] et l'isopropoxide de titane (IV) [$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 98%, Sigma Aldrich]. L'acide acétique [CH_3COOH], l'éthylène glycol [$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$] et l'acide citrique [$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$] sont utilisés afin de dissoudre ces différents précurseurs.

VI.1.2.2 Conditions de synthèse

Les figures VI.3 et VI.4 schématisent les protocoles de synthèse des phases RBaFeTiO_6 ($R = \text{Pr, Nd}$). Avant de mélanger les précurseurs, chacun de ces derniers a été dissous dans des solvants appropriés sous agitation magnétique. Par la suite, les différents réactifs sont mélangés sous agitation tout en augmentant la température graduellement jusqu'au séchage totale du mélange. Une poudre agglomérée est alors obtenue. Après cela, une désagglomération de cette poudre a été effectuée en un mortier en agate et une poudre fine a été obtenue. L'échantillon est ensuite broyé et chauffé progressivement jusqu'à 400 °C où il a été maintenu pendant 24H pour assurer le départ de H_2O , CO_2 et NH_3 . La poudre calcinée est pressée à la température ambiante sous une pression de 5 tonnes/cm² et les pastilles ainsi obtenues ont été frittées dans un premier temps sous une température de 800 °C pendant 24 H, avant d'être refrittées à 900 °C pendant 24H. Ces traitements thermiques sont séparés par des broyages intermédiaires d'homogénéisation (Figure VI.3 et VI.4).

Figure VI.3. Schématisation du protocole de synthèse des doubles pérovskites NdBaFeTiO_6 .Figure VI.4. Schématisation du protocole de synthèse de la double pérovskite PrBaFeTiO_6 .

VI.2 Étude structurale des phases RBaFeTiO_6

VI.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La figure VI.5 montre les profils de diffraction des rayons X affinés à l'aide du logiciel Fullprof. Les spectres ont été enregistrés avec une vitesse de balayage de 0.5° par minute et un pas de mesure de 0.08° , 0.02° , 0.06° et 0.02° pour les échantillons LaBaFeTiO_6 , PrBaFeTiO_6 , NdBaFeTiO_6 et EuBaFeTiO_6 . Tous les pics de diffraction sont indexés dans une structure cubique ayant le groupe spatial Pm-3m et aucune trace de pic d'impureté n'est détectée.

La qualité de l'affinement Rietveld est évaluée sur la base des valeurs de χ^2 , du facteur R_f et celui de Bragg R_b . Généralement, nous considérons que l'affinement Rietveld est bien ajusté lorsque: $\chi^2 < 1.5$, $R_f < 5$ et $R_b < 5$ [250].

L'utilisation des facteurs R_p et R_{wp} n'est pas satisfaisante d'un point de vue statistique. Ceux-ci sont fortement dépendants des fluctuations et de la résolution du bruit de fond de l'ensemble du spectre, qui sont à leur tour liées à un ensemble de facteurs tels que la qualité du diffractomètre, la préparation préalable des échantillons, ainsi qu'au pas et à la vitesse d'enregistrement.

Le tableau VI.1 regroupe les données cristallographiques ainsi que les valeurs des facteurs χ^2 , R_f et R_b . Ces résultats indiquent un bon accord entre les modèles de diffraction observés et calculés. De plus, les paramètres cristallins obtenus pour la phase LaBaFeTiO_6 sont conformes à ceux rapportés dans la littérature [249]. La diminution monotone du volume des mailles est cohérente avec la contraction des lanthanides, associée à la diminution du rayon ionique le long de la série des terres rares s'étendant du lanthane (La) au lutécium (Lu).

La figure VI.6 représente le modèle cristallographique des composés RBaFeTiO_6 , réalisée à l'aide du logiciel Vesta [251]. Dans ces structures double pérovskites cubiques, chacun des cations R^{3+} et Ba^{2+} est entouré de 12 anions d'oxygène dans un environnement cuboctaédrique régulier, tandis que les cations Fe^{3+} et Ti^{4+} sont en coordinence octaédrique formée par six ions oxygène voisins. Cela donne ainsi lieu à des angles de liaison $(\text{Fe}^{3+}/\text{Ti}^{4+})-\text{O}^{2-}-(\text{Fe}^{3+}/\text{Ti}^{4+})$ de 180° . Par ailleurs, la réduction des rayons des terres rares induit

le raccourcissement des longueurs des liaisons $\text{Fe}^{3+}/\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$ et $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{3+}-\text{O}^{2-}$ et donc la restriction du volume des polyèdres octaédriques et cuboctaédriques respectivement.

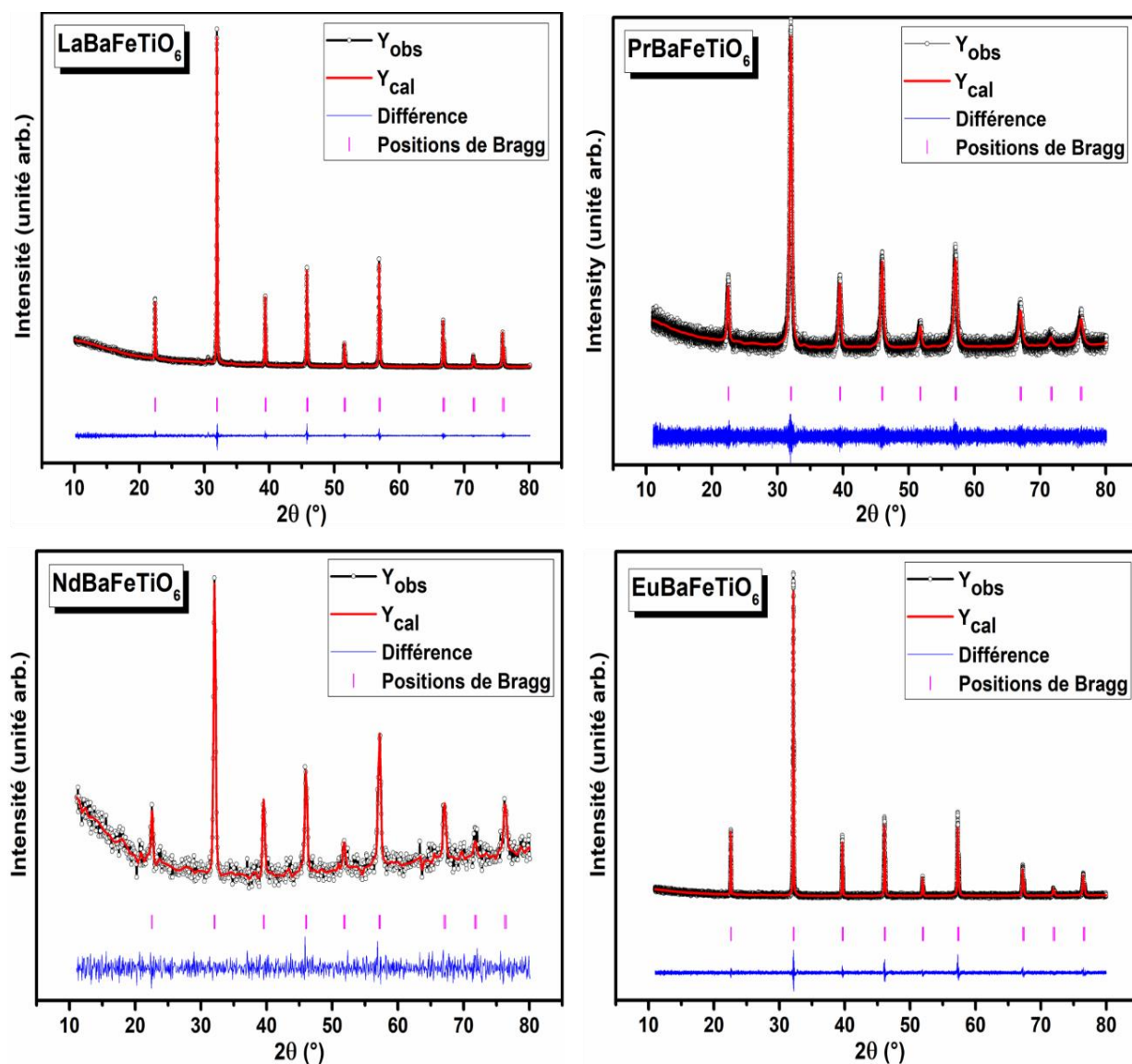
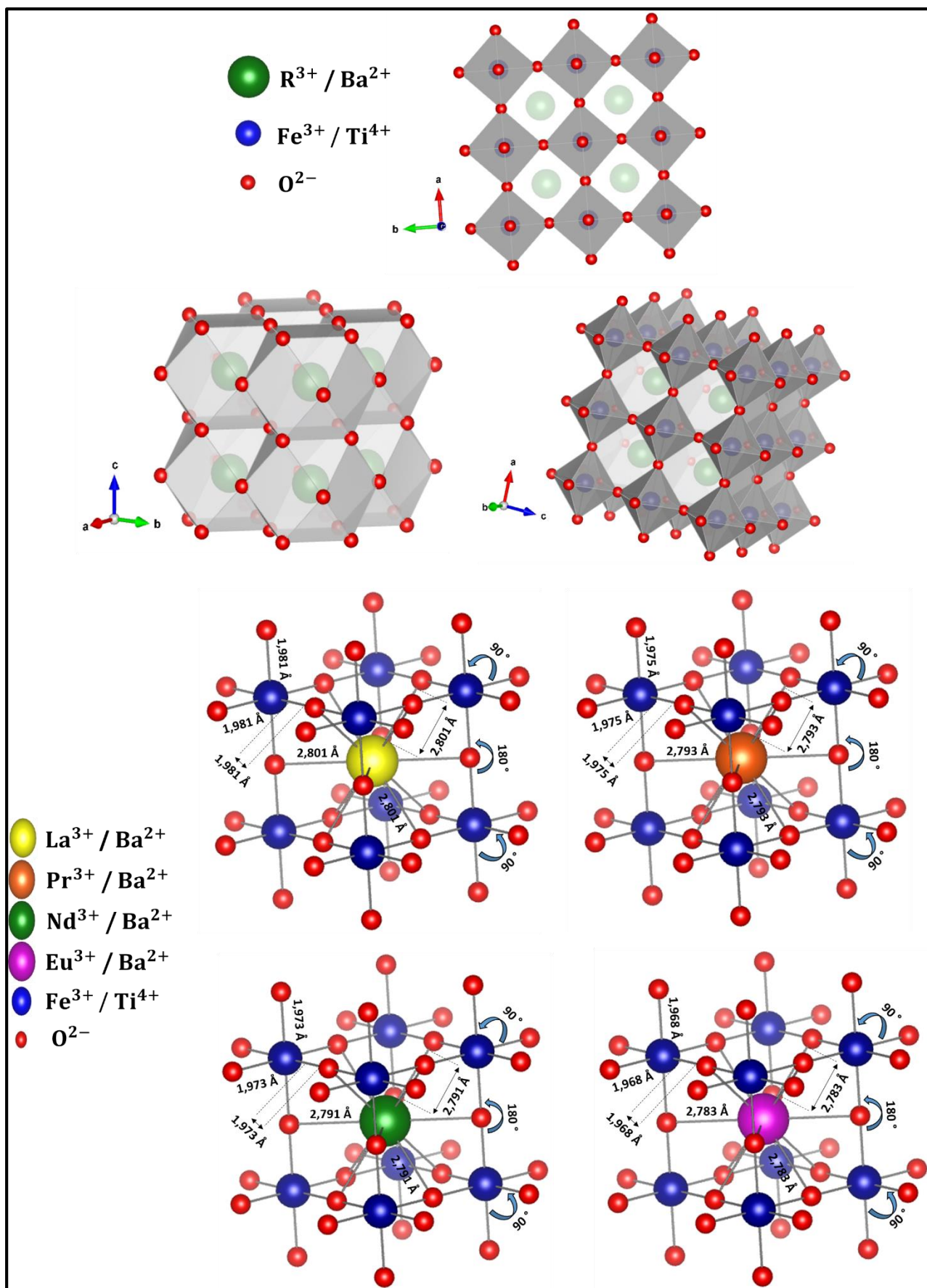


Figure VI.5. Profil de diffraction des rayons X sur poudre et affinement Rietveld des échantillons RBaFeTiO_6 ($R=\text{La, Pr, Nd et Eu}$).

Tableau VI.1. Résultats de l'affinement Rietveld des données de diffraction des rayons X des composés RBaFeTiO_6 .

Composé	Élément	x	y	z	B ($\text{\AA}^2$)	Occupation	Paramètres d'affinement	
LaBaFeTiO ₆	La / Ba	0	0	0	0.36	0.50 / 0.50	a ($\text{\AA}$)	3.961
	Fe / Ti	0.5	0.5	0.5	0.50	0.50 / 0.50	V ($\text{\AA}^3$)	62.14
	O1	0.5	0.5	0	0.80	1	χ^2	1.26
	O2	0	0.5	0.5	0.80	1	R _f	0.80
	O3	0.5	0	0.5	0.80	1	R _b	1.28
	<d _{La/Ba—O} > ($\text{\AA}$)	2.801				<d _{Fe/Ti—O} > ($\text{\AA}$)	1.981	
PrBaFeTiO ₆	Pr / Ba	0	0	0	0.41	0.50 / 0.50	a ($\text{\AA}$)	3.950
	Fe / Ti	0.5	0.5	0.5	0.65	0.50 / 0.50	V ($\text{\AA}^3$)	61.61
	O1	0.5	0.5	0	0.90	1	χ^2	1.04
	O2	0	0.5	0.5	0.90	1	R _f	2.60
	O3	0.5	0	0.5	0.90	1	R _b	3.31
	<d _{Pr/Ba—O} > ($\text{\AA}$)	2.793				<d _{Fe/Ti—O} > ($\text{\AA}$)	1.975	
NdBaFeTiO ₆	Nd / Ba	0	0	0	0.55	0.50 / 0.50	a ($\text{\AA}$)	3.946
	Fe / Ti	0.5	0.5	0.5	0.46	0.50 / 0.50	V ($\text{\AA}^3$)	61.43
	O1	0.5	0.5	0	1.02	1	χ^2	0.98
	O2	0	0.5	0.5	1.02	1	R _f	2.19
	O3	0.5	0	0.5	1.02	1	R _b	3.43
	<d _{Nd/Ba—O} > ($\text{\AA}$)	2.791				<d _{Fe/Ti—O} > ($\text{\AA}$)	1.973	
EuBaFeTiO ₆	Eu / Ba	0	0	0	0.44	0.50 / 0.50	a ($\text{\AA}$)	3.936
	Fe / Ti	0.5	0.5	0.5	0.61	0.50 / 0.50	V ($\text{\AA}^3$)	60.98
	O1	0.5	0.5	0	2.03	1	χ^2	1.40
	O2	0	0.5	0.5	2.03	1	R _f	2.15
	O3	0.5	0	0.5	2.03	1	R _b	3.24
	<d _{Eu/Ba—O} > ($\text{\AA}$)	2.783				<d _{Fe/Ti—O} > ($\text{\AA}$)	1.968	

Figure VI.6. Représentation de la structure cristallographique des systèmes RBaFeTiO_6 .

La taille moyenne des cristallites pour chacun des composés synthétisés a été calculée à partir de la raie la plus intense en utilisant l'équation de Scherrer (équation III. 3). Les résultats ainsi obtenus sont de 53 nm, 19 nm, 21 nm et 83 nm pour les échantillons LaBaFeTiO_6 , PrBaFeTiO_6 , NdBaFeTiO_6 et EuBaFeTiO_6 .

Nous assumons que la grande différence observée entre les tailles de ces cristallites est liée à la différence par rapport aux procédés de synthèse utilisés pour la préparation de ces échantillons. Nous développerons ce point ultérieurement en corrélation avec les résultats de la microscopie électronique à balayage.

VI.2.2 Étude vibrationnelle

La figure VI.7 donne les spectres infrarouges des systèmes RBaFeTiO_6 ($R=\text{La, Pr, Nd, Eu}$) étudiés. Les spectres sont représentés séparément pour une meilleure visibilité des bandes. Pour une indexation plus précise, les spectres ont été indexés sur la base des données enregistrées pour les oxydes des différents précurseurs, en complément de la littérature scientifique.

Les valeurs des nombres d'ondes correspondants aux bandes d'absorption observées ainsi que les vibrations assignées sont regroupées dans le tableau VI.2. La comparaison des spectres d'absorption infrarouge des différents composés montre clairement un déplacement des bandes vers des nombres d'ondes plus grands avec la diminution des rayons des terres rares R^{3+} . Cela affirme l'influence de ces derniers sur les propriétés vibrationnelles de ces doubles pérovskites. Nous attribuons ce déplacement à la diminution du volume de la maille unitaire des doubles pérovskites, qui entraîne l'augmentation de la constante de force des liaisons et donc leurs fréquences des vibrations. Ces évidences s'accordent de manière très cohérente avec les résultats structuraux déduits de la diffraction par rayons X.

Comme déjà signalé pour les pérovskites $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, nous notons que l'absence des bandes associées aux vibrations $\text{RE(III)}-\text{O}$ peut être expliquée par la dépendance inverse de la fréquence de vibration par rapport à la masse des atomes, de sorte que les atomes les plus lourds vibrent à des fréquences plus basses.

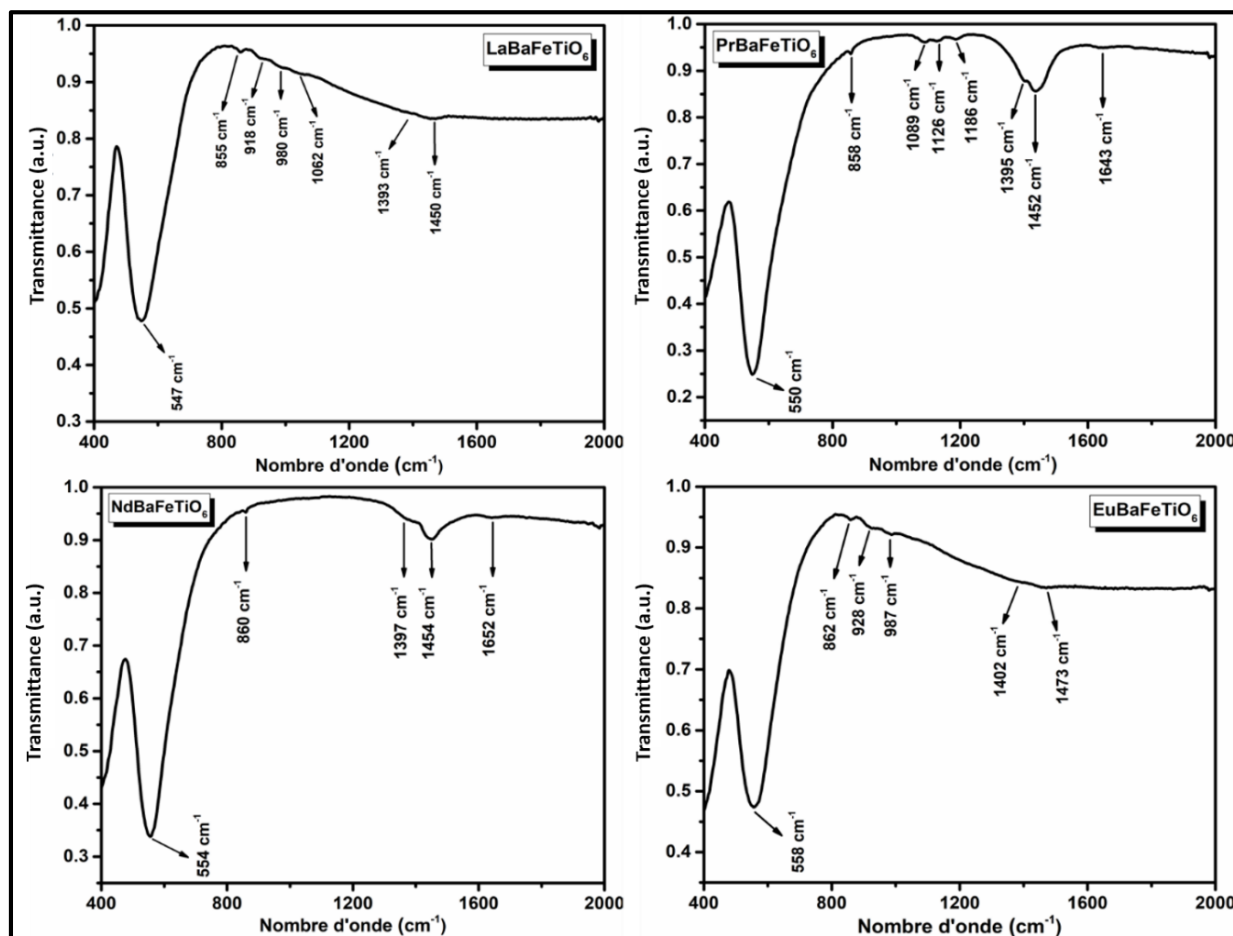


Figure VI.7. Spectres infrarouges des systèmes RBaFeTiO_6 .

En outre, les liaisons B—O des octaèdres BO_6 ($B = \text{Fe}, \text{Ti}$) impliquant des cations métalliques de charges +3 et +4 sont indubitablement plus fortes que les liaisons R—O (ayant la coordinence 12). On peut donc anticiper, sur la base de ce simple argument, que les octaèdres BO_6 se comportent comme des groupements approximativement isolés qui dominent le comportement spectroscopique.

Il est à noter qu'une autre bande semble apparaître au voisinage de 400 cm^{-1} , au-dessous de la plage balayée des nombres d'ondes. Cette bande paraît correspondre à la vibration des liaisons Fe/Ti—O [252,253].

Tableau VI.2. Fréquences infrarouges caractéristiques des doubles pérovskites RBaFeTiO_6 . Les modes de vibration affirmés expérimentalement sont désignés par des ▲.

Composé	Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibrations attribuées
LaBaFeTiO₆	547	Fe—O / Ti—O [253-256]
	855	Ba—O ▲ [257]
	918	Ti—O / Fe—O ▲ [258]
	980	O—Ba—O [259]
	1062	O—Ba—O [259]
	1393	Fe—O—Fe / Ti—O—Ti [260, 261]
	1450	Fe—O—Fe / Ti—O—Ti [260, 261]
PrBaFeTiO₆	550	Fe—O / Ti—O [253-256]
	858	Ba—O ▲ [257]
	1089	O—Ba—O [259]
	1126	Fe—O—Fe / Ti—O—Ti [261]
	1186	Fe—O—Fe / Ti—O—Ti [261]
	1395	Fe—O—Fe / Ti—O—Ti [260, 261]
	1452	Fe—O—Fe / Ti—O—Ti [260, 261]
	1643	Fe—O—Fe / Ti—O—Ti ▲
NdBaFeTiO₆	554	Fe—O / Ti—O [253-256]
	860	Ba—O ▲ [257]
	1397	Fe—O—Fe / Ti—O—Ti [260, 261]
	1454	Fe—O—Fe / Ti—O—Ti [260, 261]
	1652	Fe—O—Fe / Ti—O—Ti ▲
EuBaFeTiO₆	558	Fe—O / Ti—O [253-256]
	862	Ba—O ▲ [257]
	928	Ti—O / Fe—O ▲ [253-256]
	987	O—Ba—O [259]
	1402	Fe—O—Fe / Ti—O—Ti [260, 261]
	1473	Fe—O—Fe / Ti—O—Ti [260, 261]

VI.3 Étude morphologique et analyse compositionnelle des systèmes RBaFeTiO_6

VI.3.1 Étude morphologique

La morphologie et la taille des grains des poudres élaborées ont été étudiées par la microscopie électronique à balayage (MEB), comme déjà mentionné dans ce manuscrit. Les images obtenues montrent clairement l'effet de la voie de synthèse et de la taille de la terre rare sur la morphologie des systèmes étudiés. Pour ce qui est du protocole de synthèse, nous constatons que la taille des grains de la poudre préparée par la voie solide est beaucoup plus importante que celle des échantillons produits par la méthode sol-gel (figure VI.8). En effet, la taille des grains des poudres synthétisées par la méthode sol-gel atteint des valeurs de 4.2 μm et 380 nm pour les échantillons PrBaFeTiO_6 et NdBaFeTiO_6 respectivement. Cependant, la voie solide a conduit à des poudres ayant des grains plus grands dont la taille atteint parfois 95 μm et 109 μm pour les échantillons LaBaFeTiO_6 et EuBaFeTiO_6 , respectivement.

De surcroît, la distribution de la taille des particules dans les composés synthétisés par voie sol-gel est uniforme, alors qu'une distribution non uniforme est observée pour la méthode de réaction à l'état solide.

Une telle grande différence était attendue en raison des différences significatives dans les conditions de préparation. En effet, la voie sol-gel implique un mélange au niveau moléculaire qui aboutit à la formation d'une matière homogène. De plus, la température de frittage joue un rôle important dans l'augmentation de la taille des grains. Une température de frittage plus élevée entraîne la formation de particules en vrac, tandis qu'une température de frittage plus basse produit une granulométrie plus faible. Cela est dû au fait que l'augmentation de la température de frittage est accompagnée par une évolution de la taille des grains au cours de laquelle, les joints des grains se déplacent au-delà des joints des grains antérieurs.

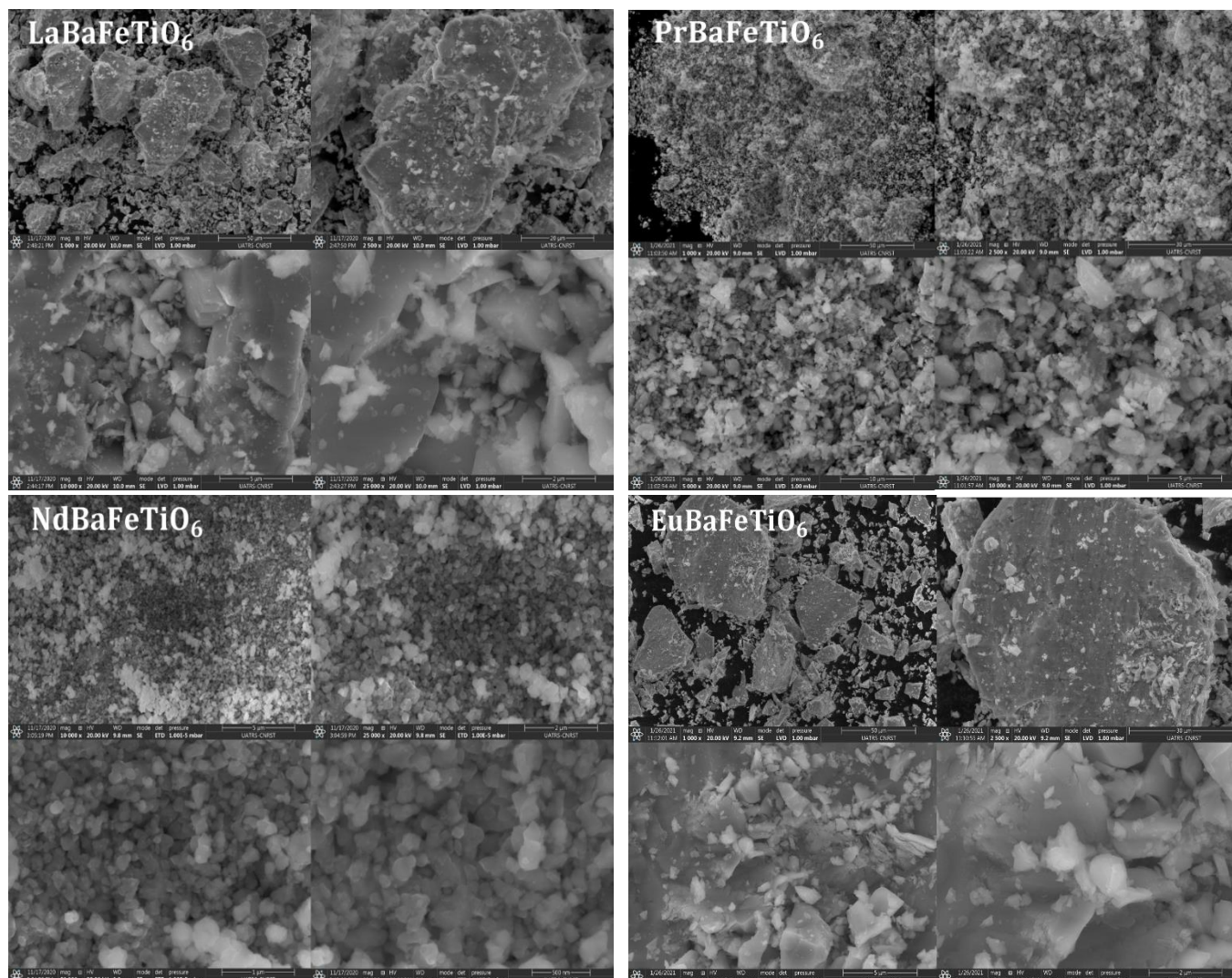


Figure VI.8. Microphotographie par MEB des systèmes RBaFeTiO_6 .

VI.3.2 Analyse compositionnelle

Les spectres de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des composés RBaFeTiO_6 ($R = \text{La, Pr, Nd, Eu}$) sont mesurés dans l'intervalle d'énergie allant de 0,25 à 10,25 keV, comme le montre la figure VI.9. Les spectres EDX ne montrent aucune trace d'éléments d'impuretés à l'exception des éléments constitutifs ($R, \text{Ba, Fe, Ti et O}$), affirmant la pureté des échantillons élaborés. Le pic de carbone figurant dans les spectres EDX est attribué à la bande de carbone utilisée lors des analyses. La distribution uniforme des différents éléments, comme révélé des différentes cartographies enregistrées affirme l'homogénéité des composés. De plus, les valeurs de composition chimique obtenues s'accordent avec la composition stœchiométrique des échantillons.

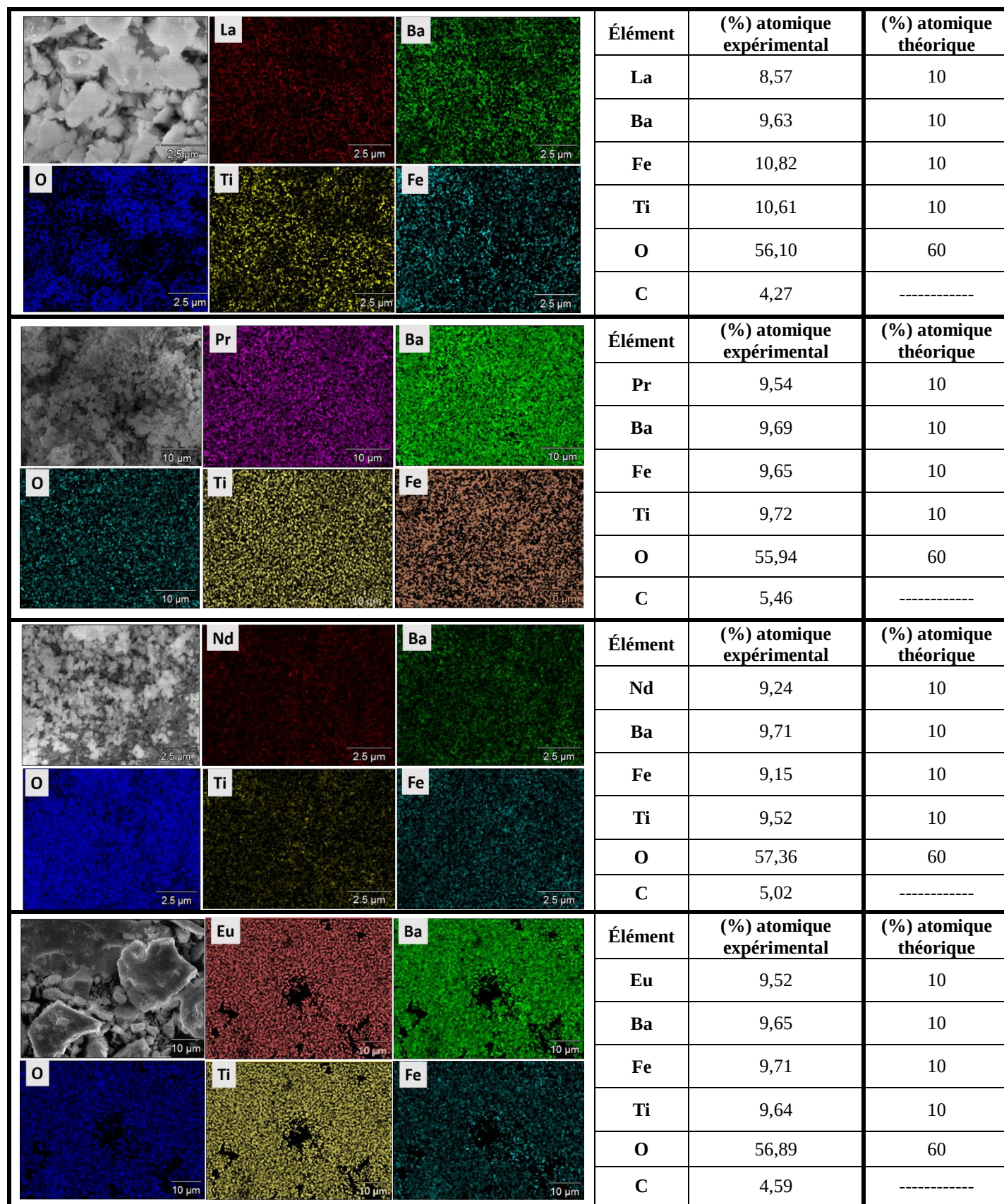


Figure VI.9. Cartographies et compositions élémentaires correspondantes des doubles pérovskites RBaFeTiO_6

VI.4 Conclusion du chapitre

Les travaux expérimentaux présentés dans ce chapitre ont conduit à la synthèse d'une nouvelle famille de doubles pérovskites RBaFeTiO_6 ($R = \text{La, Pr, Nd, Eu}$)

L'affinement Rietveld des spectres de diffraction des rayons X enregistrés a montré que tous les échantillons conservent la même symétrie cubique correspondant au groupe d'espace Pm-3m , avec une diminution monotone du volume des mailles résultant de la contraction lanthanidique.

La diminution du rayon ionique des terres rares induit un raccourcissement des longueurs des liaisons $\text{Fe}^{3+}/\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$ et $\text{R}^{3+}/\text{Ba}^{2+}-\text{O}^{2-}$ et en conséquence une réduction du volume des polyèdres octaédriques et cuboctaédriques au sein des mailles cristallines. Cet effet a été également mis en évidence par la spectroscopie infrarouge.

L'étude de la morphologie des poudres élaborées a révélé une forte dépendance de l'agglomération et de la taille des grains en relation avec la voie de synthèse utilisée.

Les tailles des grains et des cristallites se sont avérées être influencées par les différentes conditions et méthodes de synthèse suivies.

La pureté et la composition chimique des différents échantillons RBaFeTiO_6 sont vérifiées au moyen de la spectroscopie à dispersion en énergie.

Références

- [248] A. A. Elbadawi, O. A. Yassin, A. A. Gismelseed, “Effect of the internal pressure and the anti-site disorder on the structure and magnetic properties of ALaFeTiO_6 ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$) double perovskite oxides”, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 326 (2013) 1-6.
- [249] U. Shankar, P. K. Agarwal, R. Pandey, A. K. Singh, “Investigation of crystal structure of SrLa(FeTi)O_6 and BaLa(FeTi)O_6 perovskites by Rietveld refinement”, *Solid State Sciences*, 52 (2016) 78-82.
- [250] B. H. Toby, “R factors in Rietveld analysis: how good is good enough?”, *Powder diffraction*, 21(1) (2006) 67-70.
- [251] K. Momma, F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *Journal of applied crystallography*, 44(6) (2011) 1272-1276.
- [252] J. Xu, J. Liu, Z. Zhao, J. Zheng, G. Zhang, A. Duan, G. Jiang, “Three-dimensionally ordered macroporous $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ perovskite-type complex oxide catalysts for diesel soot combustion”, *Catalysis Today*, 153(3-4) (2010) 136-142.
- [253] B. P. Barbero, J. A. Gamboa, L. E. Cadús, “Synthesis and characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 65(1-2) (2006) 21-30.
- [254] R. Hu, C. Li, X. Wang, Y. Sun, H. Jia, H. Su, Y. Zhang, “Photocatalytic activities of LaFeO_3 and $\text{La}_2\text{FeTiO}_6$ in p-chlorophenol degradation under visible light”, *Catalysis Communications*, 29 (2012) 35-39.
- [255] G. S. Rao, C. N. R. Rao, J. R. Ferraro, “Infrared and electronic spectra of rare earth perovskites: ortho-chromites, -manganites and -ferrites”, *Applied Spectroscopy*, 24(4) (1970) 436-445.
- [256] L. Ramajo, M. S. Castro, M. M. Reboredo, “Effect of silane as coupling agent on the dielectric properties of BaTiO_3 -epoxy composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(8) (2007) 1852-1859.

- [257] G. Davidson, “Spectroscopic properties of inorganic and organometallic compounds”, Royal Society of chemistry, Vol. 26, (1993).
- [258] M. A. Araghi, N. Shaban, M. Bahar, “Synthesis and characterization of nanocrystalline barium strontium titanate powder by a modified sol-gel processing”, Materials Science-Poland, 34(1) (2016) 63-68.
- [259] B. N. Parida, D. K. Pattanayak, R. K. Parida, B. Mohanty, N. C. Nayak, “Ferroelectric and optical modulations of double perovskite Ba_2BiVO_6 ”, Journal of Molecular Structure, 1189 (2019) 288-298.
- [260] V. C. Chavan, S. E. Shirsath, M. L. Mane, R. H. Kadam, S. S. More, “Transformation of hexagonal to mixed spinel crystal structure and magnetic properties of Co^{2+} substituted $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 398 (2016) 32-37.
- [261] G. R. Gordani, A. Ghasemi, A. Saidi, “Enhanced magnetic properties of substituted Sr-hexaferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method”, Ceramics International, 40(3) (2014) 4945-4952.

Conclusions générales et perspectives

Dans cette thèse nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation de deux familles de matériaux différentes, à savoir les pérovskites simples $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) et la nouvelle famille de doubles pérovskites RBaFeTiO_6 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$).

Dans un premier temps nous nous sommes focalisés sur l'étude des composés $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) synthétisés par voie solide. Les caractérisations physico-chimiques de ces composés ont révélé un ensemble de résultats intéressants.

L'analyse structurale des systèmes $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ a montré que toutes ces phases représentent une structure orthorhombique commune (groupe d'espace Pbnm), dont les distorsions dépendent fortement des cations R^{3+} .

La stabilité thermique de cette structure est affirmée par l'intermédiaire des spectres de diffraction des rayons X enregistrés à hautes températures. Ces spectres ont également mis en évidence l'expansion de la maille cristalline au fur et à mesure de l'augmentation de la température, un comportement assumé correspondre à la réduction des métaux de transition.

L'influence de la taille des terres rares sur les propriétés vibrationnelles est aussi étudiée. Les mesures de la transmittance infrarouge ont montré que l'augmentation du rayon ionique des terres rares provoque l'affaiblissement des liaisons B—O ($\text{B} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$).

L'étude de la microstructure a été à son tour suivie au moyen de la microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que par la diffraction des rayons X à travers le calcul de la taille des cristallites.

La pureté et la composition des différents échantillons $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ sont vérifiées par la spectroscopie à dispersion en énergie.

Les mesures magnétiques ont montré que ces pérovskites présentent une transition magnétique progressive s'étalant sur un large domaine de températures. En fait, il a été prouvé que la transition de l'état magnétique ordonné vers celui paramagnétique se produit via une phase intermédiaire caractérisée par la présence de clusters de spin responsables de l'établissement d'un ordre à courte distance.

Ce comportement magnétique complexe traduit le phénomène de frustration présent au niveau de ces matériaux. Cette frustration s'explique d'une part par le désordre cationique des ions Fe^{3+} et Cr^{3+} qui engendre une distribution des angles de canting régie par la concentration locale de ces ions. D'autre part, nous assumons que la compétition entre les interactions entre premiers et seconds proches voisins contribue également au comportement observé.

L'étude thermique des propriétés diélectriques semble témoigner le caractère multiferroïque des pérovskites $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. En effet, l'étude de la dépendance de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température a révélé la présence de deux anomalies successives. Alors que la première anomalie est assumée correspondre à la disparition totale de l'ordre magnétique au sein de ces matériaux, la seconde est liée à l'établissement d'une transition ferroélectrique-paraélectrique dans ces matériaux.

Les résultats des études diélectriques ont également indiqué qu'à hautes températures, le comportement électrique de ces composés passe de l'état semi-conducteur à l'état métallique.

L'étude diélectrique en fonction de la fréquence a décelé une large constante diélectrique à basses fréquences, expliquée à l'aide du modèle de Maxwell-Wagner. Cette polarisation de Maxwell-Wagner est associée à la réponse électrique hétérogène induite par la différence de conductivité entre les grains et les joints de grains qui forment des interfaces et des couches barrières. Ces évidences ont été affirmées par la spectroscopie d'impédance.

La spectroscopie d'impédances a également permis de proposer un circuit équivalent formé d'une combinaison parallèle de deux résistances avec éléments à phase constante connectés en série.

Le phénomène de dispersion de la conductivité électrique analysée suivant la loi de Jonscher à double puissance a mis en évidence l'existence de deux mécanismes de conceptions différents, à savoir le mécanisme du saut corrélé à une barrière pour les composés $(\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd})\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et celui du tunnel du petit polaron pour les pérovskites $(\text{Pr}, \text{Nd})\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

Le suivi de la résistance des grains et des jointes de grains a affirmé le coefficient de température négative (CTN).

La caractérisation optique a prouvé que le processus de transition au niveau de ces systèmes se produit via des transitions directes, avec des énergies de gap caractéristiques des matériaux semi-conducteurs.

L'autre partie de ce travail est consacrée à l'élaboration et la caractérisation des pérovskites doubles RBaFeTiO_6 ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Eu}$). Différentes techniques de synthèse ont été exploitées pour l'élaboration de ces matériaux.

L'affinement Rietveld des spectres de diffraction des rayons X a montré que tous les échantillons conservent la même symétrie cubique correspondant au groupe d'espace Pm-3m , avec une diminution monotone du volume des mailles résultant de la contraction lanthanidique.

La diminution du rayon ionique des terres rares induit un raccourcissement des longueurs des liaisons $\text{Fe}^{3+}/\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$ et $\text{R}^{3+}/\text{Ba}^{2+}-\text{O}^{2-}$ et en conséquence une réduction du volume des polyèdres octaédriques et cuboctaédriques au sein des mailles cristallines. Cet effet a été également approuvé par la spectroscopie infrarouge.

La morphologie de ces poudres s'est avérée dépendre considérablement des conditions de synthèse qui affectent fortement l'agglomération et la taille des grains.

La composition chimique des échantillons RBaFeTiO_6 a été à son tour vérifiée au moyen de la spectroscopie à dispersion en énergie.

Les résultats obtenus à travers ce travail expérimental nous conduit à envisager une variété de perspectives intéressantes :

- La nouveauté de ces études et l'importance des résultats obtenus pour les pérovskites simples $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ suscite notre intérêt à coupler ces travaux par des études théoriques à travers la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).
- Un autre axe qui pourra aussi être intéressant concerne l'application de ces matériaux dans le domaine de photocatalyse et de conversion de l'énergie solaire photovoltaïque.
- Dans la perspective de poursuivre l'étude de la famille des doubles pérovskites RBFaTiO_6 , nous envisageons de mener des études physico-chimiques plus poussées, sans oublier la synthèse de nouvelles doubles pérovskites à base de terres-rares.

- L'étude de ces nouvelles doubles pérovskites par théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) représente également l'une de nos motivations majeures.

Références générales:

- [1] A. S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, “The perovskite structure — a review of its role in ceramic science and technology”, *Materials research innovations*, 4(1) (2000) 3-26.
- [2] L. M. Rodriguez-Martinez, J. P. Attfield, “Cation disorder and the metal-insulator transition temperature in manganese oxide perovskites”, *Physical Review B*, 58(5) (1998) 2426.
- [3] K. W. Lee, W. E. Pickett, “Compensated half-metallicity in the trigonally distorted perovskite NiCrO_3 ”, *Physical Review B*, 83(18) (2011) 180406.
- [4] R. J. Tilley, “Perovskites: structure-property relationships”, John Wiley & Sons (2016).
- [5] C. Moure, O. Peña, “Magnetic features in REMeO_3 perovskites and their solid solutions (RE= rare-earth, Me= Mn, Cr)”, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 337 (2013) 1-22.
- [6] C. Zhong, X. Jiang, H. Yu, Q. Jiang, J. Fang, Z. Li, “First-principles studies of the magnetic structure and exchange interactions in the frustrated multiferroic YMnO_3 ”, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 321(9) (2009) 1260-1265.
- [7] S. Guldal, “Superconducting magnetic hysteresis behaviors in ABO_3 -type Perovskites”. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(1) (2020) 171-178.
- [8] W. Kinase, K. Harada, “Ferroelectricity of Perovskite (ABO_3) Type Crystals”, *Ferroelectrics*, 283(1) (2003) 39-47.
- [9] A. P. Ramirez, “Colossal magnetoresistance”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(39) (1997) 8171.
- [10] I. H. Lone, J. Aslam, N. R. Radwan, A. H. Bashal, A. F. Ajlouni, A. Akhter, “Multiferroic ABO_3 Transition Metal Oxides: a Rare Interaction of Ferroelectricity and Magnetism”, *Nanoscale research letters*, 14(1) (2019) 1-12.
- [11] H. Liu, X. Yang, “A brief review on perovskite multiferroics”, *Ferroelectrics*, 507(1) (2017) 69-85.
- [12] A. Barman, S. Kar-Narayan, D. Mukherjee, “Caloric Effects in Perovskite Oxides”, *Advanced Materials Interfaces*, 6(15) (2019) 1900291.
- [13] A. Roy, R. Gupta, A. Garg, “Multiferroic memories”. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2012 (2012).
- [14] I. R. De Larramendi, N. Ortiz-Vitoriano, I. B. Dzul-Bautista, T. Rojo, “Designing perovskite oxides for solid oxide fuel cells. In *Perovskite Materials-Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*”, IntechOpen, 2016.

- [15] A. M. Rappe, P. K. Davies, J. E. Spanier, I. Grinberg, D. V. West, "Semiconductor ferroelectric compositions and their use in photovoltaic devices", U.S. Patent No. 9,484,475. (2016).
- [16] P. Kanhere, Z. Chen, "A review on visible light active perovskite-based photocatalysts", *Molecules*, 19(12) (2014) 19995-20022.
- [17] C. Li, K. C. K. Soh, P. Wu, "Formability of ABO_3 perovskites", *Journal of alloys and compounds*, 372(1-2) (2004) 40-48.
- [18] R. H. Mitchell, "Pérovskites: moderne et ancienne", Thunder Bay: Almaz Press Inc. 2000.
- [19] P. M. Woodward, "Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations", *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 53(1) (1997) 32-43.
- [20] G. King, P. M. Woodward, "Cation ordering in perovskites", *Journal of Materials Chemistry*, 20(28) (2010) 5785-5796.
- [21] C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic press, (2013).
- [22] J. Livage, C. Sanchez, "Sol-gel chemistry", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145 (1992) 11-19.
- [23] J. P. Attfield, P. Lightfoot, R. E. Morris, "Perovskites", *Dalton Transactions*, 44(23) (2015) 10541-10542.
- [24] R. J. Tilley, "Perovskites: structure-property relationships", John Wiley & Sons, (2016).
- [25] R. Ward, "mixed metal oxides", Clarendon Press, Oxford, (1966).
- [26] A. F. Wels, "Structural inorganic chemistry", Clarendon Press, Oxford (1962).
- [27] L. Pauling, "Nature of chemical bonds", Cornell University Press, New-York, (1960).
- [28] V. M. Goldschmidt, "The laws of crystal chemistry", *Naturwissenschaften*, 14(21) (1926) 477-485.
- [29] C. J. Bartel, C. Sutton, B. R. Goldsmith, R. Ouyang, C. B. Musgrave, L. M. Ghiringhelli, M. Scheffler, "New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides", *Science advances*, 5(2) (2019) eaav0693.
- [30] H. Yakel, "On the structures of some compounds of the perovskite type", *Acta Crystallographica*, 8(7) (1955) 394-398.
- [31] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. S. Brandt, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal, "Structural and doping effects in the half-metallic

- double perovskite A_2CrWO_6 ($A = Sr, Ba, \text{ and } Ca$)”, *Physical Review B*, 68(14) (2003) 144431.
- [32] A. M. Glazer, “The classification of tilted octahedra in perovskites”, *Acta Crystallographica Section B*, 28(11) (1972) 3384-3392.
- [33] C. J. Howard, H. T. Stokes, “Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites”, *Acta Crystallographica Section B*, 54(6) (1998) 782-789.
- [34] J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, M. T. Fernandez-Diaz, “Evolution of the Jahn– Teller distortion of MnO_6 octahedra in $RMnO_3$ perovskites ($R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y$): a neutron diffraction study”, *Inorganic chemistry*, 39(5) (2000) 917-923.
- [35] I. B. Bersuker, “The Jahn-Teller and pseudo Jahn-Teller effect in materials science”, In *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 833 (1) (2017) 012001.
- [36] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor, K. R. Poeppelmeier, “B-cation arrangements in double perovskites”, *Progress in solid state chemistry*, 22(3) (1993) 197-233.
- [37] P. W. Barnes, M. W. Lufaso, P. M. Woodward, “Structure determination of $A_2M^{3+}TaO_6$ and $A_2M^{3+}NbO_6$ ordered perovskites: octahedral tilting and pseudosymmetry”, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 62(3) (2006) 384-396.
- [38] P. Woodward, R. D. Hoffmann, A. W. Sleight, “Order-disorder in $A_2M^{3+}M^{5+}O_6$ perovskites”, *Journal of Materials Research*, 9(8) (1994) 2118-2127.
- [39] S. Vasala, M. Karppinen, “ $A_2B'B''O_6$ perovskites: a review”, *Progress in solid state chemistry*, 43(1-2) (2015) 1-36.
- [40] T. Sekiya, T. Yamamoto, Y. Torii, "Cation ordering in $(NaLa)(MgW)O_6$ with the perovskite structure", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 57(7) (1984) 1859-1862.
- [41] R. E. Smallman, R. J. Bishop, “Modern physical metallurgy and materials engineering”, Elsevier, (1999).
- [42] A. K. Bain, P. Chand, “Ferroelectrics: Principles and applications”, John Wiley & Sons, (2017).
- [43] L. Eyraud, “Diélectriques solides, anisotropes et ferroélectricité“, Gauthier-Villars, (1967).
- [44] M. E. Lines, A. M. Glass, “Principles and applications of ferroelectrics and related materials”, Oxford university press, (2001).
- [45] E. Fatuzzo, W. J. Merz, “Ferroelectricity”, North-Holland Publishing Company, (1967).

- [46] M. Trainer, “Ferroelectrics and the Curie-Weiss law”, *European Journal of Physics*, 21(5) (2000) 459.
- [47] K. Spanner, B. Koc, “Piezoelectric motors, an overview”, In *Actuators. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 5(1) (2016) 6.
- [48] A. Arnau, “Piezoelectric transducers and applications”, Heidelberg: Springer, Vol. 2004, (2004).
- [49] M. Brissaud, “Matériaux piézoélectriques: caractérisation, modélisation et vibration”, PPUR presses polytechniques, 2007.
- [50] G. Rangarajan, “Materials science”, Tata McGraw-Hill Education, 2004.
- [51] G. A. Samara, “Ferroelectricity revisited—advances in materials and physics”, In *Solid State Physics*, Academic press, 56 (2001) 239-458.
- [52] C. Kittel, “Theory of Antiferroelectric Crystals”, *Physical Review*, 82(5) (1951) 729-732.
- [53] X. Tan, C. Ma, J. Frederick, S. Beckman, K. G. Webber, “The antiferroelectric $\leftrightarrow$ ferroelectric phase transition in lead-containing and lead-free perovskite ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, 94(12) (2011) 4091-4107.
- [54] G. H. Haertling, “Ferroelectric ceramics: history and technology”, *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4) (1999) 797-818.
- [55] P. Pinet, "Petite histoire des remèdes magnétiques", *Revue d'Histoire de la Pharmacie*, 95(360) (2008) 469-482.
- [56] H. C. Ørsted, “Selected Scientific Works of Hans Christian Ørsted”, Princeton University Press, Vol. 398, (2014).
- [57] P. G. Huray, “Maxwell's equations”, John Wiley & Sons, (2011).
- [58] B. Barbara, Y. Imry, G. Sawatzky, P. C. E. Stamp, “Quantum magnetism”, Springer Science & Business Media, (2008).
- [59] J. M. Coey, “Magnetism and magnetic materials”, Cambridge university press, (2010).
- [60] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, John Wiley Publishing, 4th Edition, New York, (1971).
- [61] M. Cyrot, E. D. T. de Lacheisserie, L. Néel, “Magnétisme”, Presses universitaires de Grenoble, (1999).
- [62] K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, “Physics of magnetism and magnetic materials”, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, Vol. 7, (2004).

- [63] R. L. Carlin, A. J. van Duyneveldt, "Paramagnetism: The Curie Law. In: Magnetic Properties of Transition Metal Compounds", Inorganic Chemistry Concepts, Springer, Berlin, Heidelberg, vol. 2, (1977).
- [64] T. Miyazaki, H. Jin, "The physics of ferromagnetism", Springer Science & Business Media, Vol. 158, (2012).
- [65] A. Goldman, "Handbook of modern ferromagnetic materials", Springer Science & Business Media, Vol. 505, (2012).
- [66] D. A. D. C. Jiles, D. Atherton, "Ferromagnetic hysteresis", IEEE Transactions on magnetics, 19(5) (1983) 2183-2185.
- [67] L. Solymar, D. Walsh, R. R. Syms, "Electrical properties of materials", Oxford university press, (2014).
- [68] A. Aharoni, "Introduction to the Theory of Ferromagnetism", Clarendon Press, Vol. 109, (2000).
- [69] A. Y. Hu, H. Y. Wang, "The exchange interaction values of perovskite-type materials EuTiO_3 and EuZrO_3 ", Journal of Applied Physics, 116(19) (2014) 193903.
- [70] S. F. Kettle, "Physico-chimie inorganique: Une approche basée sur la chimie de coordination", De Boeck Supérieur, 1999.
- [71] L. Néel, "Antiferromagnetism and ferrimagnetism", Proceedings of the Physical Society. Section A, 65(11) (1952) 869.
- [72] J. S. Smart, "The Néel theory of ferrimagnetism", American Journal of Physics, 23(6) (1955) 356-370.
- [73] G. Guiot-Guillain, H. Forestier, "Les ferrites des terres rares : influence de l'ion de terre rare sur la température de curie", In Colloque national de magnétisme commémoratif de l'œuvre de Pierre Weiss, CNRS=Centre National de la Recherche Scientifique, (1958) 233.
- [74] I. Dzyaloshinsky, "A thermodynamic theory of 'weak' ferromagnetism of antiferromagnetics", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 4(4) (1958) 241-255.
- [75] T. Moriya, "Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism", Physical Review, 120(1) (1960) 91.
- [76] T. Moriya, "New mechanism of anisotropic superexchange interaction", Physical Review Letters, 4(5) (1960) 228.
- [77] C. Lacroix, P. Mendels, F. Mila, "Introduction to frustrated magnetism: materials, experiments, theory", Springer Science & Business Media, Vol. 164, (2011).
- [78] H. T. Diep, "Frustrated spin systems", World Scientific, 2013.

- [79] A. Harman-Clarke, “Topological constraints and ordering in model frustrated magnets/Contraintes topologiques et ordre dans les systèmes modèle pour le magnétisme frustré”, Doctoral dissertation, UCL (University College London), 2012.
- [80] S. Yamashita, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, R. Kato, “Gapless spin liquid of an organic triangular compound evidenced by thermodynamic measurements”, *Nature communications*, 2 (2011) 275.
- [81] J. S. Helton, K. Matan, M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, Y. Yoshida, Y. Takano, A. Suslov, Y. Qiu, J. H. Chung, D. G. Nocera, “Spin dynamics of the spin-1/2 kagome lattice antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ ”. *Physical review letters*, 98(10) (2007) 107204.
- [82] A. M. Hallas, A. M. Arevalo-Lopez, A. Z. Sharma, T. Munsie, J. P. Attfield, C. R. Wiebe, G. M. Luke, “Magnetic frustration in lead pyrochlores”, *Physical Review B*, 91(10) (2015) 104417.
- [83] S. Nakatsuji, Y. Nambu, H. Tonomura, O. Sakai, S. Jonas, C. Broholm, H. Tsunetsugu, Y. Qiu, Y. Maeno, “Spin disorder on a triangular lattice”, *Science*, 309(5741) (2005) 1697-1700.
- [84] K. Aizu, “Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals”, *Physical Review B*, 2(3) (1970) 754.
- [85] K. Aizu, “Phenomenological lattice-dynamical theory of ferroelasticity”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(8) (1971) 1959-1969.
- [86] B. B. Van Aken, J. P. Rivera, H. Schmid, M. Fiebig, “Observation of ferrotoroidic domains”, *Nature*, 449(7163) (2007) 702-705.
- [87] S. C. Abrahams, “Ferroelasticity”, *Materials Research Bulletin*, 6(10) (1971) 881-890.
- [88] B. Kramer, “Advances in solid state physics”, Springer, Vol. 42, (2007).
- [89] A. Gruverman, D. Wu, H. J. Fan, I. Vrejoiu, M. Alexe, R. J. Harrison, J. F. Scott, “Vortex ferroelectric domains”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(34) (2008) 342201.
- [90] N. A. Spaldin, M. Fiebig, M. Mostovoy, “The toroidal moment in condensed-matter physics and its relation to the magnetoelectric effect”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43) (2008) 434203.
- [91] H. Schmid, “Multi-ferroic magnetoelectrics”, *Ferroelectrics*, 162(1) (1994) 317-338.
- [92] H. Schmid, “The Dice-Stone, der Würfelstein: some personal souvenirs around the discovery of the first ferromagnetic ferroelectric”, *Ferroelectrics*, 427(1) (2012) 1-33.

- [93] M. B. Holcomb, L. W. Martin, A. Scholl, Q. He, P. Yu, C. H. Yang, S. Y. Yang, P. A. Glans, M. Valvidares, M. Huijben, J. B. Kortright, “Probing the evolution of antiferromagnetism in multiferroics”, *Physical Review B*, 81(13) (2010) 134406.
- [94] S. Cao, K. Sinha, X. Zhang, X. Zhang, X. Wang, Y. Yin, J. Wang, D. J. Keavney, T. R. Paudel, Y. Liu, X. Cheng, “Electronic structure and direct observation of ferrimagnetism in multiferroic hexagonal YbFeO_3 ”, *Physical Review B*, 95(22) (2017) 224428.
- [95] J. R. Sahu, C. R. Serrao, N. Ray, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, “Rare earth chromites: a new family of multiferroics”, *Journal of Materials Chemistry*, 17(1) (2007) 42-44.
- [96] H. Hojo, K. Oka, K. Shimizu, H. Yamamoto, R. Kawabe, M. Azuma, “Development of bismuth ferrite as a piezoelectric and multiferroic material by cobalt substitution”, *Advanced Materials*, 30(33) (2018) 1705665.
- [97] Z. Tang, B. Yang, J. Chen, Q. Lu, S. Zhao, “Strong magnetoelectric coupling of Aurivillius phase multiferroic composite films with similar layered perovskite structure”, *Journal of Alloys and Compounds*, 772 (2019) 298-305.
- [98] A. Eshghinejad, W. I. Liang, Q. N. Chen, F. Ma, Y. Liu, S. Xie, Y. H. Chu, J. Li, “Piezoelectric and piezomagnetic force microscopies of multiferroic $\text{BiFeO}_3\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ heterostructures”, *Journal of Applied Physics*, 116(6) (2014) 066805.
- [99] A. Ouaddi, O. Hubert, J. Furtado, D. Gary, S. He, “Comportement magnéto-mécanique: approche expérimentale et modélisation multi-échelle”, In *Colloque National Mecamat*, 2020.
- [100] S. Matteppanavar, S. Rayaprol, K. Singh, V. R. Reddy, B. Angadi, “Evidence for magneto-electric and spin-lattice coupling in $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ through structural and magneto-electric studies”, *Journal of Materials Science*, 50(14) (2015) 4980-4993.
- [101] N. A. Spaldin, R. Ramesh, “Advances in magnetoelectric multiferroics”, *Nature materials*, 18(3) (2019) 203.
- [102] W. C. Röntgen, “Ueber die durch Bewegung eines im homogenen electrischen Felde befindlichen Dielectricums hervorgerufene electrodynamische Kraft”, *Annalen der Physik*, 271(10) (1888) 264-270.
- [103] P. Curie, “Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique”, *Journal de physique*, tome III, (1894).
- [104] D. N. Astrov, “The magnetoelectric effect in antiferromagnetics”, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 11(3) (1960) 708-709.
- [105] V. J. Folen, G. T. Rado, E. W. Stalder, “Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 ”, *Physical Review Letters*, 6(11) (1961) 607.

- [106] M. Fiebig, “Revival of the magnetoelectric effect”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(8) (2005) R123.
- [107] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials”, *Nature*, 442(7104) (2006) 759-765.
- [108] W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott, N. D. Mathur, “Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures”, *Nature materials*, 6(5) (2007) 348-351.
- [109] L. W. Martin, S. P. Crane, Y. H. Chu, M. B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C. H. Yang, N. Balke, R. Ramesh, “Multiferroics and magneto-electrics: thin films and nanostructures”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43) (2008) 434220.
- [110] A. N. Spaldin, M. Fiebig, “The renaissance of magnetoelectric multiferroics”, *Science* 309(5733) (2005) 391–392.
- [111] M. K. Warshi, V. Mishra, A. Sagdeo, V. Mishra, R. Kumar, P. R. Sagdeo, “Structural, optical and electronic properties of RFeO_3 ”, *Ceramics International* 44(7) (2018) 8344-8349.
- [112] R. White, “Review of recent work on the magnetic and spectroscopic properties of the rare-earth orthoferrites”, *Journal of Applied Physics*, 40(3) (1969) 1061-1069.
- [113] E. F. Bertaut, G. T. Rado, H. Suhl, “Magnetism III”, Academic Press Inc., New York, 1963.
- [114] M. Eibschütz, S. Shtrikman, D. Treves, “Mössbauer Studies of Fe^{57} in Orthoferrites”, *Physical review*, 156(2) (1967) 562–577.
- [115] S. C. Parida, S. K. Rakshit, Z. Singh, “Heat capacities, order-disorder transitions, and thermodynamic properties of rare-earth orthoferrites and rare-earth iron garnets”, *Journal of Solid State Chemistry*, 181(1) (2008) 101–121.
- [116] A. K. Zvezdin, A. A. Mukhin, “Magnetoelectric interactions and phase transitions in a new class of multiferroics with improper electric polarization”, *Journal of Experimental and Theoretical Physics letters*, 88(8) (2008) 505-510.
- [117] E. E. Zubov, V. Markovich, I. Fita, A. Wisniewski, R. Puzniak, “Magnetic order in ErFeO_3 single crystals studied by mean-field theory”, *Physical Review B*, 99(18) (2019) 184419.
- [118] Y. Tokunaga, N. Furukawa, H. Sakai, Y. Taguchi, T. H. Arima, Y. Tokura, “Composite domain walls in a multiferroic perovskite ferrite”, *Nature materials*, 8(7) (2009) 558-562.
- [119] G. Gorodetsky, B. Sharon, S. Shtrikman, “Magnetic properties of an antiferromagnetic orthoferrite”, *Journal of Applied Physics*, 39(2) (1968) 1371-1372.

- [120] Y. Tokunaga, S. Iguchi, T. Arima, Y. Tokura, “Magnetic-field-induced ferroelectric state in DyFeO₃”, Physical review letters, 101(9) (2008) 097205.
- [121] J. H. Lee, Y. K. Jeong, J. H. Park, M. A. Oak, H. M. Jang, J. Y. Son, J. F. Scott, “Spin-Canting-Induced Improper Ferroelectricity and Spontaneous Magnetization Reversal in SmFeO₃”, Physical review letters, 107(11) (2011) 117201.
- [122] L. G. Marshall, J. G. Cheng, J. S. Zhou, J. B. Goodenough, J. Q. Yan, D. G. Mandrus, “Magnetic coupling between Sm³⁺ and the canted spin in an antiferromagnetic SmFeO₃ single crystal”. Physical Review B, 86(6) (2012) 064417.
- [123] T. Yamaguchi, K. Tsushima, “Magnetic symmetry of rare-earth orthochromites and orthoferrites”, Physical Review B, 8(11) (1973) 5187.
- [124] C. Zhang, M. Shang, M. Liu, T. Zhang, L. Ge, H. Yuan, S. Feng, “Multiferroicity in SmFeO₃ synthesized by hydrothermal method”, Journal of Alloys and Compounds, 665 (2016) 152-157.
- [125] J. H. Lee, Y. K. Jeong, J. H. Park, M. A. Oak, H. M. Jang, J. Y. Son, J. F. Scott, “Lee et al. Reply”, Physical Review Letters, 108(21) (2012) 219702.
- [126] L. H. Yin, J. Yang, P. Tong, X. Luo, C. B. Park, K. W. Shin, W. H. Song, J. M. Dai, K. H. Kim, X. B. Zhu, Y. P. Sun, “Role of rare earth ions in the magnetic, magnetocaloric and magnetoelectric properties of RCrO₃ (R= Dy, Nd, Tb, Er) crystals”, Journal of Materials Chemistry C, 4(47) (2016) 11198-11204.
- [127] Y. Bai, S. W. Wang, X. Zhang, Z. K. Zhao, Y. P. Shao, R. Yao, M. M. Yang, Y. B. Gao, “Negative magnetization, dielectric and magnetodielectric properties of EuCrO₃”, Materials Research Express, 6(2) (2018) 026101.
- [128] G. N. P. Oliveira, A. L. Pires, P. Machado, A. M. Pereira, J. P. Araújo, A. M. L. Lopes, “Effect of chemical pressure on the magnetocaloric effect of perovskite-like RCrO₃ (R-Yb, Er, Sm and Y)”, Journal of Alloys and Compounds, 797 (2019) 269-276.
- [129] B. Rajeswaran, D. I. Khomskii, A. K. Zvezdin, C. N. R. Rao, A. Sundaresan, “Field-induced polar order at the Neel temperature of chromium in rare-earth orthochromites: interplay of rare-earth and Cr magnetism”, Physical Review B, 86(21) (2012) 214409.
- [130] H. J. Zhao, L. Bellaiche, X. M. Chen, J. Íñiguez, “Improper electric polarization in simple perovskite oxides with two magnetic sublattices”, Nature communications, 8(1) (2017) 1-11.
- [131] V. S. Bhadram, B. Rajeswaran, A. Sundaresan, C. Narayana, “Spin-phonon coupling in multiferroic RCrO₃ (R-Y, Lu, Gd, Eu, Sm): A Raman study”, EPL (Europhysics Letters), 101(1) (2013) 17008.

- [132] A. Ghosh, A. Pal, K. Dey, S. Majumdar, S. Giri, “Atypical multiferroicity of HoCrO_3 in bulk and film geometry”, *Journal of Materials Chemistry C*, 3(16) (2015) 4162-4167.
- [133] S. Mahana, B. Rakshit, R. Basu, S. Dhara, V. Joseph, U. Manju, S. D. Mahanti, D. Topwal, “Local inversion symmetry breaking and spin-phonon coupling in the perovskite GdCrO_3 ”, *Physical Review B*, 96(10) (2017) 104106.
- [134] M. El Amrani, M. Zaghrioui, V. T. Phuoc, F. Gervais, N. E. Massa, “Local symmetry breaking and spin–phonon coupling in SmCrO_3 orthochromite”, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 361 (2014) 1-6.
- [135] H. Béa, M. Gajek, M. Bibes, A. Barthélémy, “Spintronics with multiferroics”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43) (2008) 434221.
- [136] C. M. Hung, C. S. Tu, W. D. Yen, L. S. Jou, M. D. Jiang, V. H. Schmidt, “Photovoltaic phenomena in BiFeO_3 multiferroic ceramics”, *Journal of Applied Physics*, 111(7) (2012) 07D912.
- [137] X. Wang, Y. Lin, Z. C. Zhang, J. Y. Bian, “Photocatalytic activities of multiferroic bismuth ferrite nanoparticles prepared by glycol-based sol–gel process”, *Journal of sol-gel science and technology*, 60(1) (2011) 1-5.
- [138] A. K. Zvezdin, A. S. Logginov, G. A. Meshkov, A. P. Pyatakov, “Multiferroics: promising materials for microelectronics, spintronics, and sensor technique”, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 71(11) (2007) 1561-1562.
- [139] M. Yamamura, "Method of storing data in ferroelectric memory device", Seiko Epson Corp, U.S. Patent No. 6,940,742. (2005).
- [140] K. Natori, “Ferroelectric memory device”, Toshiba Corp, U.S. Patent 5,198,994. (1993).
- [141] M. Yoshikawa, T. Nagase, E. Kitagawa, H. Yoda, T. Kishi, M. Nakayama, “Magnetoresistive element and magnetic memory device”, Toshiba Corp, U.S. Patent Application 11/551,868. (2007).
- [142] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, “Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions”, *Physical review letters*, 74(16) (1995) 3273.
- [143] A. Roy, R. Gupta, A. Garg, “Multiferroic memories”, *Advances in Condensed Matter Physics*, Vol. 2012, (2012).
- [144] J. F. Scott, “Multiferroic memories”, *Nature materials*, 6(4) (2007) 256-257.
- [145] M. Bibes, A. Barthélémy, “Towards a magnetoelectric memory”, *Nature materials*, 7(6) (2008) 425-426.

- [146] M. A. S. Rivera, “Operating the Siemens XRD Diffraktometer D5000”.
- [147] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, P. Scardi, “Rietveld refinement guidelines”, *Journal of Applied Crystallography*, 32(1) (1999) 36-50.
- [148] J. Rodríguez-Carvajal, “Introduction to the program FULLPROF: refinement of crystal and magnetic structures from powder and single crystal data”, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS): Saclay, France, 2001.
- [149] J. W. Reid, J. A. Hendry, “Rapid, accurate phase quantification of multiphase calcium phosphate materials using Rietveld refinement”, *Journal of applied crystallography*, 39(4) (2006) 536-543.
- [150] D. F. Shriver, M. P. W. Atkins, "Chimie inorganique", De Boeck Supérieur, 2001.
- [151] R. F. Egerton, “Physical principles of electron microscopy”, New York: Springer, 2005.
- [152] L. Pawlowski, "Dépôts physiques: techniques, microstructures et propriétés", PPUR presses polytechniques, 2003.
- [153] A. G. Fitzgerald, B. E. Storey, D. J. Fabian, “Quantitative microbeam analysis”, CRC Press, 40, 1993.
- [154] C. Esnouf, "Caractérisation microstructurale des matériaux: Analyse par les rayonnements X et électronique", PPUR Presses polytechniques, 2011.
- [155] A. Höpe, “Diffuse reflectance and transmittance. In *Experimental Methods in the Physical Sciences*”, Academic Press, 46 (2014) 179-219.
- [156] G. Höhne, W. F. Hemminger, H. J. Flammersheim, “Differential scanning calorimetry”, Springer Science & Business Media, 2013.
- [157] J. C. Jumas, F. Robert, L. Aldon, E. Skordevaa, “Mössbauer spectroscopy as a powerful tool to study local electronic structure”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7(1) (2005) 177-184.

- [158] S. Klenner, L. Heletta, R. Pöttgen, “Diluting europium spins—a magnetic and ^{151}Eu Mössbauer spectroscopic investigation of the solid solution $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PtIn}_2$ ”, Dalton Transactions, 48(11) (2019) 3648-3657.
- [159] Y. Yoshida, G. Langouche, “Mössbauer spectroscopy”, Mössbauer Spectroscopy: Tutorial Book, 2013.
- [160] R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, Y. Yoda, T. Mitsui, F. Iga, M. Seto, “Synchrotron radiation-based Mössbauer spectra of ^{174}Yb measured with internal conversion electrons”, Applied Physics Letters, 104(8) (2014) 082411.
- [161] G. J. Long, F. Grandjean, “Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry”, Springer Science & Business Media, 3 2013.
- [162] R. A. Brand, “Normos Mössbauer fitting program”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 28 (1987) 398–416.
- [163] P. Gütlich, C. Schröder, “Mössbauer spectroscopy”, Bunsen-Magazin, 12(1) (2010) 4-22.
- [164] B. Fultz, “Mössbauer spectrometry”, Characterization of materials (2002) 1-21.
- [165] M. L. Hneda, “Effets de basse dimensionnalité et de la frustration magnétique dans les composés du type AB_2O_6 “, 2016.
- [166] L. V. B. Diop, “Structure et propriétés physiques de composés magnétiques de type RT_{12}B_6 et $(\text{Hf,Ta})\text{Fe}_2$ et leur dépendance en fonction de la pression (physique ou chimique) (R= élément de terre rare et T= élément de transition 3d)”, Doctoral dissertation, Grenoble, 2014.
- [167] M. Gerl, J. P. Issi, “Physique des matériaux”, PPUR presses polytechniques, 8, 1997.
- [168] D. Gignoux, J. C. Peuzin, “Physique des diélectriques”, EDP Sciences, 2020.
- [169] A. Lasia, “Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications”, 2014.

- [170] J. R. Macdonald, E. Barsoukov, “Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications”, *History*, 1(8) (2005) 1-13.
- [171] Y. Qiao, Y. Zhou, S. Wang, L. Yuan, Y. Du, D. Lu, G. Che, H. Che, “Composition Dependent Magnetic and Ferroelectric Properties of Hydrothermally Synthesized $\text{GdFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) Perovskites”, *Dalton Transactions*, 46(18) (2017) 5930–5937.
- [172] L. H. Yin, Y. Liu, S. G. Tan, B. C. Zhao, J. M. Dai, W. H. Song, Y. P. Sun, “Multiple temperature-induced magnetization reversals in $\text{SmCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ system”, *Materials Research Bulletin*, 48(10) (2013) 4016-4021.
- [173] H. M. T. Widatallah, M. Al-Shahumi, Z. Klencsar, M. Pekala, A. M. Gismelseed, I. A. Al-Omari, A. D. Al-Rawas, D. Seifu, “Structural, magnetic and ^{151}Eu Mössbauer studies of mechanosynthesized nanocrystalline $\text{EuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ particles”, *Acta materialia*, 61(12) (2013) 4461-4473.
- [174] M. Seitz, A. G. Oliver, K. N. Raymond, “The lanthanide contraction revisited”, *Journal of the American Chemical Society*, 129(36) (2007) 11153-11160.
- [175] M. P. Sharannia, S. De, R. Singh, A. Das, R. Nirmala, P. N. Santhosh, “Observation of magnetization and exchange bias reversals in $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 430 (2017) 109-113.
- [176] L. H. Yin, J. Yang, P. Tong, X. Luo, W. H. Song, J. M. Dai, X. B. Zhu, Y. P. Sun, “Magnetocaloric effect and influence of Fe/Cr disorder on the magnetization reversal and dielectric relaxation in $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ systems”, *Applied Physics Letters*, 110(19) (2017) 192904.
- [177] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5) (1976) 751-767.
- [178] V. M. Goldshmidt, “Geochemische Verteilungsgesetze de Element VII, VIII”, (1927/1928).

- [179] K. D. Singh, R. Pandit, R. Kumar, “Effect of rare earth ions on structural and optical properties of specific perovskite orthochromates; RCrO_3 ($\text{R} = \text{La, Nd, Eu, Gd, Dy, and Y}$)”, *Solid State Sciences*, 85 (2018) 70-75.
- [180] M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, “The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites”, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 26(12) (1970) 2008-2022.
- [181] M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, “Rare earth orthogallates”, *Inorganic Chemistry*, 7(7) (1968) 1337-1340.
- [182] J. Rodríguez-Carvajal, “Introduction to the program FULLPROF: refinement of crystal and magnetic structures from powder and single crystal data”, *Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS): Saclay, France*, 2001.
- [183] A. M. Glazer, “The classification of tilted octahedra in perovskites”, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 28(11) (1972) 3384-3392.
- [184] K. Momma, F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *Journal of applied crystallography*, 44(6) (2011) 1272-1276.
- [185] U. Holzwarth, N. Gibson, “The Scherrer equation versus the Debye-Scherrer equation”, *Nature nanotechnology*, 6(9) (2011) 534-534.
- [186] G. V. S. Rao, C. N. R. Rao, J. R. Ferraro, “Infrared and Electronic Spectra of Rare Earth Perovskites: Ortho-Chromites, -Manganites and -Ferrites”, *Applied Spectroscopy*, 24(4) (1970) 436-445.
- [187] J. Rychlewski, “On Hooke's law. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*”, 48(3) (1984) 303-314.
- [188] P. C. Sati, M. Arora, S. Chauhan, M. Kumar, S. Chhoker, “Structural, magnetic, vibrational and impedance properties of Pr and Ti codoped BiFeO_3 multiferroic ceramics”, *Ceramics International*, 40(6) (2014) 7805-7816.
- [189] W. Kaczmarek, A. Graja, “Lattice dynamics study of the solid solution $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ by IR spectroscopy”, *Solid State Communications*, 17(7) (1975) 851-853.

- [190] S. Vahur, A. Teearu, I. Leito, “ATR-FT-IR spectroscopy in the region of 550–230 cm^{-1} for identification of inorganic pigments”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75(3) (2010) 1061–1072.
- [191] J. B. Goodenough, “Goodenough-Kanamori rule”, *Scholarpedia*, 3(10) (2008) 7382.
- [192] Z. Zhou, L. Guo, H. Yang, Q. Liu, F. Ye, “Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites”, *Journal of alloys and compounds*, 583 (2014) 21-31.
- [193] A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, J. M. Wesselinowa, “Influence of spin–phonon interactions and spin-reorientation transitions on the phonon properties of RCrO_3 ”, *Modern Physics Letters B*, 31(03) (2017) 1750009.
- [194] B. B. Dash, S. Ravi, “Structural, magnetic and electrical properties of Fe substituted GdCrO_3 ”, *Solid State Sciences*, 83 (2018) 192-200.
- [195] Y. Qiao, Y. Zhou, S. Wang, L. Yuan, Y. Du, D. Lu, G. Che, H. Che, “Composition Dependent Magnetic and Ferroelectric Properties of Hydrothermally Synthesized $\text{GdFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) Perovskites”, *Dalton Transactions*, 46(18) (2017) 5930–5937.
- [196] Z. Zhou, L. Guo, H. Yang, Q. Liu, F. Ye, “Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites”, *Journal of alloys and compounds*, 583 (2014) 21-31.
- [197] B. Mali, H. S. Nair, T. W. Heitmann, H. Nhalil, D. Antonio, K. Gofryk, S. R. Bhandari, M. P. Ghimire, S. Elizabeth, “Reentrant spin reorientation transition and Griffiths-like phase in antiferromagnetic $\text{TbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ”, *Physical Review B*, 102(1) (2020) 014418.
- [198] G. Kotnana, V. R. Reddy, S. N. Jammalamadaka, “Magnetic and hyperfine interactions in $\text{HoFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 429 (2017) 353-358.
- [199] S. Kumar, I. Coondoo, M. Vasundhara, V. S. Puli, N. Panwar, “Observation of magnetization reversal and magnetocaloric effect in manganese modified EuCrO_3 orthochromites”, *Physica B: Condensed Matter*, 519 (2017) 69-75.

- [200] G. W. Durbin, C. E. Johnson, L. A. Prelorendjo, M. F. Thomas, “Spin reorientation in rare earth orthoferrites”, *Le Journal de Physique Colloques*, 37(C6) (1976) C6-621.
- [201] L. H. Yin, J. Yang, P. Tong, X. Luo, W. H. Song, J. M. Dai, X. B. Zhu, Y. P. Sun, “Magnetocaloric effect and influence of Fe/Cr disorder on the magnetization reversal and dielectric relaxation in $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ systems”, *Applied Physics Letters*, 110(19) (2017) 192904.
- [202] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, John Wiley Publishing, 4th Edition, New York, (1971).
- [203] E. Loudghiri, A. Belayachi, M. Nogues, M. Taibi, A. Dahmani, M. E. Yamani, J. Aride, “Magnetic properties of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ and $\text{Fe}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$ mixed oxides”, *Moroccan Journal of Condensed Matter*, 3 (2000) 98-105.
- [204] L. H. Yin, Y. Liu, S. G. Tan, B. C. Zhao, J. M. Dai, W. H. Song, Y. P. Sun, “Multiple temperature-induced magnetization reversals in $\text{SmCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ system”, *Materials Research Bulletin*, 48(10) (2013) 4016-4021.
- [205] M. P. Sharannia, S. De, R. Singh, A. Das, R. Nirmala, P. N. Santhosh, “Observation of magnetization and exchange bias reversals in $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 430 (2017) 109-113.
- [206] A. Dahmani, M. Taibi, M. Nogues, J. Aride, E. Loudghiri, A. Belayachi, “Magnetic properties of the perovskite compounds $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0.5 \leq x \leq 1$)”, *Materials chemistry and physics*, 77(3) (2003) 912-917.
- [207] A. Belayachi, M. Nogues, J. L. Dormann, M. Taibi, “Magnetic properties of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ perovskites”, *European journal of solid state and inorganic chemistry*, 33(10) (1996) 1039-1049.
- [208] M. L. Mimi, Y. Pennec, J. M. Bassat, M. Leblanc, J. M. Greneche, “Magnetic properties of the iron chromium fluoride mixed series”, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 129(2-3) (1994) 289-301.
- [209] A. Belayachi, E. Loudghiri, M. El Yamani, M. Nogues, J. L. Dormann, M. Taibi, “Unusual magnetic behavior in $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ”, In *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 23(1-2) (1998) 297-300.

- [210] H. Lin, C. P. Huang, W. Li, C. Ni, S. I. Shah, Y. H. Tseng, “Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 68(1-2) (2006) 1-11.
- [211] J. Tauc, “Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si”, *Materials Research Bulletin*, 3(1) (1968) 37-46.
- [212] J. J. Loferski, “Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion”, *Journal of Applied Physics*, 27(7) (1956) 777-784.
- [213] I. E. Castelli, T. Olsen, Y. Chen, “Towards photoferroic materials by design: recent progress and perspectives”, *Journal of Physics: Energy*, 2(1) (2019) 011001.
- [214] H. Jin, L. Qin, L. Zhang, X. Zeng, R. Yang, “Review of wide band-gap semiconductors technology”, In *MATEC Web of Conferences*, 40 (2016) 01006.
- [215] V. S. Vavilov, “Physics and applications of wide bandgap semiconductors”, *Physics-Uspokhi*, 37(3) (1994) 269.
- [216] P. Lunkenheimer, S. Krohns, S. Riegg, S.G. Ebbinghaus, A. Reller, A. Loidl, “Colossal dielectric constants in transition-metal oxides”, *The European Physical Journal Special Topics*, 180(1) (2009) 61-89.
- [217] M. Iwamoto, “Maxwell–Wagner Effect”, In: *Encyclopedia of nanotechnology*, Springer, (2012) 1276-1285.
- [218] G. Murugesan, R. Nithya, S. Kalainathan, S. Hussain, “High temperature dielectric relaxation anomalies in Ca_{0.9}Nd_{0.1}Ti_{0.9}Al_{0.1}O_{3-δ} single crystals”, *RSC Advances*, 5(96) (2015) 78414-78421.
- [219] S. Arrhenius, “Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte”, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 4(1) (1889) 96-116.
- [220] L. S. Garca-Coln, L. F. Del Castillo, P. Goldstein, “Theoretical basis for the Vogel-Fulcher-Tammann equation”, *Physical Review B*, 40(10) (1989) 7040.
- [221] P. Debye, “Polar Molecules”, Dover, New York, (1929).

- [222] C. Ang, Z. Yu, L. E. Cross, “Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in Bi:SrTiO₃”, *Physical Review B*, 62(1) (2000) 228.
- [223] F. A. Kröger, H. J. Vink, “Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids”, *Solid state physics*, 3 (1956) 307-435.
- [224] Q. Ke, X. Lou, Y. Wang, J. Wang, “Oxygen-vacancy-related relaxation and scaling behaviors of Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{0.98}Mg_{0.02}O₃ ferroelectric thin films”, *Physical Review B*, 82(2) (2010) 024102.
- [225] K. Sultan, M. Ikram, K. Asokan, “Effect of Mn doping on structural and dielectric properties of EuFeO₃ ceramics”, *RSC advances*, 5(114) (2015) 93867-93876.
- [226] Y. Qiao, Y. Zhou, S. Wang, L. Yuan, Y. Du, D. Lu, G. Che, H. Che, “Composition dependent magnetic and ferroelectric properties of hydrothermally synthesized GdFe_{1-x}Cr_xO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.9) perovskites”, *Dalton Transactions*, 46(18) (2017) 5930-5937.
- [227] M. Eibschütz, S. Shtrikman, D. Treves, “Mössbauer studies of Fe⁵⁷ in orthoferrites”, *Physical review*, 156(2) (1967) 562.
- [228] J. D. Gordon, R. M. Hornreich, S. Shtrikman, B. M. Wanklyn, “Magnetization studies in the rare-earth orthochromites. V. TbCrO₃ and PrCrO₃”, *Physical Review B*, 13(7) (1976) 3012.
- [229] F. Bartolomé, J. Bartolomé, M. Castro, J. J. Melero, “Specific heat and magnetic interactions in NdCrO₃”, *Physical Review B*, 62(2) (2000) 1058.
- [230] S. Huang, G. Zerihun, Z. Tian, S. Yuan, G. Gong, C. Yin, L. Wang, “Magnetic exchange bias and high-temperature giant dielectric response in SmCrO₃ ceramics”, *Ceramics International*, 40(9) (2014) 13937-13943.
- [231] Y. Bai, S. W. Wang, X. Zhang, Z. K. Zhao, Y. P. Shao, R. Yao, M. M. Yang, Y. B. Gao, “Negative magnetization, dielectric and magnetodielectric properties of EuCrO₃”, *Materials Research Express*, 6(2) (2018) 026101.
- [232] B. Rajeswaran, D. I. Khomskii, A. K. Zvezdin, C. N. R. Rao, A. Sundaresan, “Field-induced polar order at the Néel temperature of chromium in rare-earth orthochromites: Interplay of rare-earth and Cr magnetism”, *Physical Review B*, 86(21) (2012) 214409.

- [233] K. P. Meher, A. Wahl, A. Maignan, C. Martin, O. I. Lebedev, “Observation of electric polarization reversal and magnetodielectric effect in orthochromites: A comparison between LuCrO_3 and ErCrO_3 ”, *Physical Review B*, 89(14) (2014) 144401.
- [234] B. Rajeswaran, D. I. Khomskii, A. K. Zvezdin, C. N. R. Rao, A. Sundaresan, “Field-induced polar order at the Néel temperature of chromium in rare-earth orthochromites: interplay of rare-earth and Cr magnetism”, *Physical Review B*, 86(21) (2012) 214409.
- [235] S. Chaturvedi, P. Shyam, R. Bag, M. M. Shirolkar, J. Kumar, H. Kaur, S. Singh, A. M. Awasthi, S. Kulkarni, “Nanosize effect: Enhanced compensation temperature and existence of magnetodielectric coupling in SmFeO_3 ”, *Physical Review B*, 96(2) (2017) 024434.
- [236] N. Kumar, A. Ghosh, R. N. P. Choudhary, “Electrical behavior of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.5}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.5}\text{O}_3$ ceramics”, *Materials Chemistry and Physics*, 130(1-2) (2011) 381-386.
- [237] B. Mihailova, M. Gospodinov, B. Güttler, D. Petrova, R. Stosch, U. Bismayer, “Ferroic nanoclusters in relaxors: the effect of oxygen vacancies”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(24) (2007) 246220.
- [238] T. S. Tlemçani, T. El Bahraoui, M. Taibi, A. Belayachi, G. Schmerber, A. Dinia, A. Abd-Lefdil, “Effect of Nd substitution on physical properties of multiferroic compound BiFeO_3 ”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 73(3) (2015) 673-678.
- [239] B. S. Kang, S. K. Choi, C. H. Park, “Diffuse dielectric anomaly in perovskite-type ferroelectric oxides in the temperature range of 400-700°C”, *Journal of applied physics*, 94(3) (2003) 1904-1911.
- [240] A. K. Jonscher, “A new understanding of the dielectric relaxation of solids”, *Journal of Materials Science*, 16(8) (1981) 2037-2060.
- [241] G. E. Pike, “AC conductivity of scandium oxide and a new hopping model for conductivity”, *Physical Review B*, 6(4) (1972) 1572.
- [242] S. R. Elliott, “Temperature dependence of ac conductivity of chalcogenide glasses”, *Philosophical magazine B*, 37(5) (1978) 553-560.

- [243] A. R. Long, "Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors", *Advances in physics*, 31(5) (1982) 553-637.
- [244] S. R. Elliott, "Ac conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors", *Advances in physics*, 36(2) (1987) 135-217.
- [245] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, "CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochim. Acta*, 51(8-9) (2006) 1473-1479.
- [246] C. H. Hsu, F. Mansfeld, "Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance", *Corrosion*, 57(9) (2001) 747.
- [247] B. B. Dash, S. Ravi, "Structural, magnetic and electrical properties of Fe substituted $GdCrO_3$ ", *Solid State Sciences*, 83 (2018) 192-200.
- [248] A. A. Elbadawi, O. A. Yassin, A. A. Gismelseed, "Effect of the internal pressure and the anti-site disorder on the structure and magnetic properties of $ALaFeTiO_6$ (A= Ca, Sr, Ba) double perovskite oxides", *Journal of magnetism and magnetic materials*, 326 (2013) 1-6.
- [249] U. Shankar, P. K. Agarwal, R. Pandey, A. K. Singh, "Investigation of crystal structure of $SrLa(FeTi)O_6$ and $BaLa(FeTi)O_6$ perovskites by Rietveld refinement", *Solid State Sciences*, 52 (2016) 78-82.
- [250] B. H. Toby, "R factors in Rietveld analysis: how good is good enough?", *Powder diffraction*, 21(1) (2006) 67-70.
- [251] K. Momma, F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", *Journal of applied crystallography*, 44(6) (2011) 1272-1276.
- [252] J. Xu, J. Liu, Z. Zhao, J. Zheng, G. Zhang, A. Duan, G. Jiang, "Three-dimensionally ordered macroporous $LaCo_xFe_{1-x}O_3$ perovskite-type complex oxide catalysts for diesel soot combustion", *Catalysis Today*, 153(3-4) (2010) 136-142.
- [253] B. P. Barbero, J. A. Gamboa, L. E. Cadús, "Synthesis and characterisation of $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds", *Applied Catalysis B: Environmental*, 65(1-2) (2006) 21-30.

- [254] R. Hu, C. Li, X. Wang, Y. Sun, H. Jia, H. Su, Y. Zhang, "Photocatalytic activities of LaFeO_3 and $\text{La}_2\text{FeTiO}_6$ in p-chlorophenol degradation under visible light", *Catalysis Communications*, 29 (2012) 35-39.
- [255] G. S. Rao, C. N. R. Rao, J. R. Ferraro, "Infrared and electronic spectra of rare earth perovskites: ortho-chromites,-manganites and-ferrites", *Applied Spectroscopy*, 24(4) (1970) 436-445.
- [256] L. Ramajo, M. S. Castro, M. M. Reboredo, "Effect of silane as coupling agent on the dielectric properties of BaTiO_3 -epoxy composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(8) (2007) 1852-1859.
- [257] G. Davidson, "Spectroscopic properties of inorganic and organometallic compounds", Royal Society of chemistry, Vol. 26, (1993).
- [258] M. A. Araghi, N. Shaban, M. Bahar, "Synthesis and characterization of nanocrystalline barium strontium titanate powder by a modified sol-gel processing", *Materials Science-Poland*, 34(1) (2016) 63-68.
- [259] B. N. Parida, D. K. Pattanayak, R. K. Parida, B. Mohanty, N. C. Nayak, "Ferroelectric and optical modulations of double perovskite Ba_2BiVO_6 ", *Journal of Molecular Structure*, 1189 (2019) 288-298.
- [260] V. C. Chavan, S. E. Shirsath, M. L. Mane, R. H. Kadam, S. S. More, "Transformation of hexagonal to mixed spinel crystal structure and magnetic properties of Co^{2+} substituted $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 398 (2016) 32-37.
- [261] G. R. Gordani, A. Ghasemi, A. Saidi, "Enhanced magnetic properties of substituted Sr-hexaferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method", *Ceramics International*, 40(3) (2014) 4945-4952.

Liste des publications scientifiques et communications

Publications:

Articles publiés dans des revues internationales:

L. Boudad, M. Taibi, A. Belayachi, M. Abd-lefdil, “Structural, morphological, spectroscopic, and dielectric properties of $\text{SmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ”, **Materials Today: Proceedings**, 13 (2019) 646-653.

L. Boudad, M. Taibi, A. Belayachi, M. Abd-lefdil, “Dielectric relaxation, electrical conductivity and optical studies of solid-state synthesized EuCrO_3 ”, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 31(1) (2020) 354-360.

L. Boudad, M. Taibi, W. Belayachi, M. Sajieddine, M. Abd-Lefdil, “High temperature dielectric investigation, optical and conduction properties of $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite”, **Journal of Applied Physics**, 127(17) (2020) 174103.

L. Boudad, M. Taibi, W. Belayachi, Z. Edfouf, F. C. El Moursli, M. Regragui, M. Abd-Lefdil, “Investigation of structural and magnetic properties of $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite prepared by solid-state route”, **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, 33 (2020) 1365–1368.

B. Rabi, M. Ounacer, **L. Boudad**, A. Essoumhi, M. Sajieddine, M. Taibi, A. Liba, A. Razouk, “Structural, optical and dielectric properties of nickel zinc spinel ferrites synthesized by co-precipitation method”, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, (2020) 1-12.

Travaux en cours de rédaction:

[1] Magnetic study and evidence of short-range order in $\text{EuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite.

[2] Dielectric, electric and optical properties of new ferrochromite $\text{PrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite.

[3] Synthesis and Characterization of polycrystalline perovskite $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

[4] Investigation of dielectric, optical, and electrical properties of $\text{EuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite.

[5] Effect of rare-earth ions on structural, morphological, dielectric and optical properties of double perovskites RBaFeTiO_6 (R= La, Eu).

[6] Synthesis and Characterization of new double perovskites RBaFeTiO_6 (R= Pr, Nd) synthesized by sol-gel process

Communications:

2^{ème} Edition du Congrès International « International Conference on Materials and Environmental Science », Oujda 2018.

3^{ème} Edition du Congrès International « International Congress on Advanced Materials for Photonics, Sensing, and Energy Conversion Energy Applications AMPSECA2019 », Marrakech 2019.

Résumé

Les résultats présentés dans ce mémoire de thèse s'inscrivent dans le cadre d'un projet de recherche consacré à la synthèse et à la caractérisation de deux familles de matériaux à base de terres rares.

Ces travaux réalisés ont d'abord porté sur l'élaboration et l'étude des propriétés des pérovskites simples $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). En plus des caractérisations structurales, morphologiques, magnétiques et électriques, les premiers résultats d'une étude vibrationnelle, diélectrique, thermique et optique sont également exposés et discutés.

Ce travail de recherche a permis également de synthétiser de nouveaux composés ayant une structure pérovskite double RBaFeTiO_6 ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$), ainsi que d'étudier l'effet de la terre rare et des conditions de synthèse sur leurs propriétés structurales, vibrationnelles et morphologiques.

Mots-clefs : *Pérovskites, Doubles pérovskites, Structure, Propriétés diélectriques, Propriétés magnétiques*

Abstract

The results reported in this thesis are part of a research project devoted to the synthesis and characterization of two families of rare-earth-based materials.

We have first focused on the elaboration and study of simple perovskites $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). Besides the structural, morphological, magnetic and electrical characterizations, the vibrational, dielectric, thermal and optical studies are exposed and discussed for the first time.

Subsequently, this thesis research allowed us to synthesize novel compounds with a double perovskite structure, namely RBaFeTiO_6 ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$), as well as to study the effect of rare earth and synthesis conditions on their structural, vibrational and morphological properties.

Keywords : *Perovskites, Double perovskites, Structure, Dielectric properties, Magnetic properties*

Année universitaire 2020-2021