

THESE

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

Centre de recherche : CSM

Structure de Recherche : LPCMIO

Discipline : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Présentée et soutenue le 30/09/2023 par :

Ayoub EL-BEY

Synthèse et caractérisation des systèmes multiferroïques

**$\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$; TR = Eu, Nd, Gd) et $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$
($0 \leq x \leq 0.25$)**

JURY

Mohammed ABD-LEFDIL	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences–Rabat	Président
Hassan LASSRI	PES, Université Hassan II, Faculté des sciences Aïn Chock–Casablanca	Rapporteur/examineur
Mohammed LOULIDI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences–Rabat	Rapporteur/examineur
Lahoucine ATOURKI	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences–Rabat	Rapporteur/examineur
Zineb EDFOUF	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences–Rabat	Examinatrice
Toufik ELBAHRAOUI	PH, Centre Régional des Métiers d'Education et de Formation–Rabat	Examineur
M'hamed OUBLA	PA, Université Mohammed V, Faculté des Sciences–Rabat	Invité
Azzam BELAYACHI	PES, Expert, Université Mohammed V, Faculté des Sciences–Rabat	Co-directeur de Thèse
M'hamed TAIBI	PES, Université Mohammed V, Ecole Normale Supérieure–Rabat	Directeur de Thèse

Année Universitaire : 2023/2024

À mon père, à jamais dans mon cœur.

À ma mère, mon pilier de force.

À mes frères et sœurs, complices de ma réussite.

À mes amis et collègues, présents à
chaque étape.

Votre soutien inconditionnel a rendu cette
thèse possible. Merci du fond du cœur.

Remerciements

Ce travail a été effectué dans deux laboratoires de recherche : le laboratoire de Matériaux, Nanomatériaux pour la conversion Photovoltaïque et le Stockage Électrochimique (MANAPSE) à la Faculté des Sciences au sein de l'Université Mohammed V de Rabat, et le laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques (LPCMIO) à l'École Normale Supérieure de Rabat au sein de l'Université Mohammed V de Rabat. Je tiens à remercier monsieurs **M. ABD-LEFDIL** et **M. TAIBI** professeurs de l'enseignement supérieur de m'avoir accueilli dans leurs Laboratoires me permettant ainsi de préparer cette thèse.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers mon directeur de thèse monsieur **M'hamed TAIBI** professeur de l'enseignement supérieur. Grâce à ses conseils éclairés, sa rigueur académique et son soutien constant, j'ai pu progresser et évoluer durant la préparation de ma thèse. Le professeur **TAIBI** a toujours été disponible pour répondre à mes questions, discuter de mes idées et m'orienter dans mes recherches. Ses critiques constructives et ses encouragements m'ont poussé à me dépasser et à donner le meilleur de moi-même. Je suis profondément reconnaissant d'avoir eu la chance de travailler sous sa direction. Sa bienveillance, son expertise et son leadership ont eu un impact significatif sur mon parcours académique et je lui voue une gratitude infinie pour tout ce qu'il a fait pour moi.

Mes remerciements chaleureux vont à monsieur **Azzam BELAYACHI** professeur de l'enseignement supérieur d'avoir co-encadré ce travail et d'avoir accepté de siéger dans ce jury. Je suis honoré de pouvoir bénéficier de ses conseils éclairés. Sa participation contribuera certainement à rendre cet événement mémorable et significatif dans ma carrière académique. Un grand merci au professeur **BELAYACHI** pour sa disponibilité et son soutien.

Je suis également très sensible à l'honneur que me fait monsieur **Mohammed ABD-LEFDIL** professeur de l'enseignement supérieur en assurant la présidence de ce jury, son expertise a grandement enrichi mon travail. Je le remercie chaleureusement pour sa disponibilité, ses conseils éclairés et son soutien constant tout au long de cette expérience académique.

Je tiens à exprimer ma sincère appréciation envers monsieur **Hassan LASSRI** professeur de l'enseignement supérieur, d'avoir accepté d'assumer la responsabilité de

rapporteur pour cette thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et ma profonde estime pour son engagement envers cette évaluation.

J'adresse mes remerciements à monsieur **Mohammed LOULIDI** professeur de l'enseignement supérieur pour sa précieuse implication dans le processus d'évaluation de ma thèse. Sa disponibilité et son expertise en tant qu'examineur sont d'une valeur inestimable. Sa contribution aura un impact positif sur la qualité et la rigueur de ma thèse.

Je souhaite également exprimer ma sincère reconnaissance envers monsieur **Lahoucine ATOURKI** professeur habilité pour sa participation en tant que rapporteur. Son expertise sera d'une grande valeur pour l'évaluation de mon travail. Je le remercie chaleureusement pour sa disponibilité et son engagement.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers madame **Zineb EDFOUF** professeur habilitée pour avoir acceptée d'être examinatrice de ma thèse. Je suis reconnaissant de son engagement pour évaluer mon travail. Sa participation enrichira certainement ma thèse et contribuera à son amélioration.

Je tiens également à remercier monsieur **Toufik ELBAHRAOUI** professeur habilité d'avoir généreusement accepté d'être examinateur de ma thèse. Je lui témoigne une reconnaissance infinie pour son soutien constant tout au long de cette thèse. Ses conseils, son expertise et son assistance ont été d'une aide précieuse pour la réalisation de ce travail.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude envers monsieur **M'hamed OUBLA** professeur assistant, qui a accepté d'être présent en tant qu'invité lors de ma soutenance. Sa participation sera une grande source d'enrichissement pour les discussions.

L'élaboration d'un travail de thèse représente un effort personnel considérable, mais il est également important de reconnaître l'apport précieux des nombreuses personnes qui ont contribué, directement ou indirectement, à sa réalisation. Ainsi, je souhaite exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui ont joué un rôle dans mon parcours tout au long de cette thèse.

Abstract

Multiferroic materials are compounds in which magnetic and electric orders can coexist within the same phase. This thesis focuses on the synthesis and study of the properties of multiferroic systems $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) with ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Gd}$) and $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$).

In the first part of the thesis, significant advancements have been made on multiferroic perovskites $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$. These advancements include the discovery of a double structural transition in the BGFO system, the identification of four new transitions, and the determination of saturation magnetization of the weak ferromagnetic component for all three systems.

The second part of the thesis is dedicated to the synthesis and characterization of $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ system. The study focuses on the structural, thermal, vibrational, and optical properties of this system. Dielectric and nonlinear optical measurements have also been performed on $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ powder. The results indicate that this system has potential applications in fields such as photocatalysis and optoelectronics.

Keywords: multiferroic materials, magnetism, ferroelectricity, magneto-electric coupling, phase transition.

Résumé

Les matériaux multiferroïques sont des composés dans lesquels des ordres magnétiques et électriques peuvent coexister au sein d'une même phase. Cette thèse porte sur la synthèse et l'étude des propriétés des systèmes multiferroïques $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) avec ($\text{TR} = \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Gd}$) et $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$).

Dans la première partie de la thèse, des avancées significatives ont été réalisées sur les pérovskites multiferroïques $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$. Ces avancées comprennent la découverte d'une double transition structurale dans le système BGFO, l'identification de quatre nouvelles transitions et la détermination de l'aimantation à saturation de la composante faible ferromagnétique pour les trois systèmes.

La deuxième partie de la thèse a été consacrée à la synthèse et la caractérisation du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$. L'étude a porté sur les propriétés structurales, thermiques, vibrationnelles et optiques de ce système. Des mesures diélectriques et d'optique non linéaire ont également été réalisées sur la poudre de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Les résultats indiquent que ce système présente un potentiel d'utilisation dans des domaines tels que la photocatalyse et l'optoélectronique.

Mots clés : matériaux multiferroïques, magnétisme, ferroélectricité, couplage magnéto-électrique, transition de phase.

Table des matières

Dédicaces	I
Remerciements.....	II
Abstract.....	IV
Résumé	V
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Généralités sur les composés multiferroïques	4
1. Introduction	5
2. Les matériaux magnétiques.....	6
2.1. Les états magnétiques désordonnés.....	6
2.1.1. Le diamagnétisme	6
2.1.2. Le paramagnétisme	6
2.2. Les états magnétiques ordonnés.....	8
2.2.1. Le ferromagnétisme	8
2.2.2. L'antiferromagnétisme.....	10
2.2.3. Le ferrimagnétisme.....	12
2.2.4. Cycle d'hystérésis d'un corps ferromagnétique ou ferrimagnétique.....	13
2.3. Interactions d'échange	14
2.3.1. Interaction d'échange direct.....	15
2.3.2. Interaction d'échange indirect (superéchange)	15
2.3.3. Interaction d'échange de Dzyaloshinskii-Moriya (DM)	16
2.3.4. L'onde de spin	17
2.3.5. Frustration magnétique.....	18
3. Matériaux diélectriques linéaires	19
3.1. Introduction	19
3.2. Polarisation	19
3.3. Mécanismes de polarisation	20
3.3.1. Polarisation électronique.....	20
3.3.2. Polarisation ionique	20
3.3.3. Polarisation d'orientation (dipolaire)	20
3.3.4. Polarisation interfaciale	21
3.4. Permittivité et pertes diélectriques.....	22
3.4.1. Permittivité diélectrique	22
3.4.2. Pertes diélectriques.....	24
3.4.3. Paramètres influençant la permittivité et les pertes diélectriques.	24
3.5. Diélectriques ferroélectriques.....	25
3.5.1. La ferroélectricité.....	25
3.5.2. Modèle de Curie-Weiss pour les ferroélectriques.....	25
4. Multiferroïsme et effet magnétoélectrique	26
4.1. États ferroïques.....	26
4.2. Effet magnétoélectrique	26
4.3. Conditions du multiferroïsme.....	27

4.4. Types des multiferroïques	29
4.4.1. Multiferroïques de type I.....	29
4.4.2. Multiferroïques de type II	32
5. Oxydes multiferroïques	32
6. Propriétés des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{Fe}_{1-y}\text{MT}_y\text{O}_3$	33
6.1. Propriétés de la phase mère BiFeO_3	33
6.1.1. Introduction.....	33
6.1.2. Propriétés structurales de BiFeO_3	34
6.1.3. Propriétés électriques de BiFeO_3	36
6.1.4. Propriétés magnétiques de BiFeO_3	38
6.1.5. Couplage magnétoélectrique dans BiFeO_3	39
6.2. Propriétés des systèmes substitués $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{Fe}_{1-y}\text{MT}_y\text{O}_3$	41
6.2.1. Substitution du site Bi	41
6.2.2. Substitution du site Fe.....	43
6.2.3. Substitution des sites Bi et Fe	44
7. Propriétés des systèmes $\text{Bi}_{2-x}\text{TR}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$.....	45
7.1. Introduction	45
7.2. Propriétés de la phase mère $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.....	46
7.2.1. Propriétés structurales de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	46
7.2.2. Propriétés électriques de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	47
7.2.3. Propriétés magnétiques de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	49
7.2.4. Propriétés optiques de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	51
7.3. Propriétés des systèmes substitués $\text{Bi}_{2-x}\text{TR}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$	52
8. Références	56
Chapitre 2 : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation.....	66
1. Introduction	67
2. Techniques de caractérisation	67
2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	67
2.1.1. Principe de la diffraction des rayons X.....	67
2.1.2. Affinement de structure.....	68
2.2. Microscope électronique en transmission (MET)	69
2.3. Analyses thermiques.....	71
2.3.1. Analyse thermique différentielle (ATD)	71
2.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	72
2.4. Spectroscopie d'absorption	73
2.4.1. Spectroscopie infrarouge	73
2.4.2. Spectroscopie UV-VIS	74
2.5. Mesures diélectriques.....	75
2.6. Mesures magnétiques	77
2.7. L'optique non linéaire.....	78
2.7.1. Génération de la seconde harmonique photo-induite.....	79
2.7.2. Génération de la troisième harmonique photo-induite.....	79
3. Références	81

Chapitre 3 : Étude des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ (TR = Eu, Nd, Gd ; $0 \leq x \leq 0.20$) préparés par la méthode sol-gel.....	83
1. Introduction	84
2. Synthèse par voie Sol-Gel du système $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ (TR = Eu, Nd, Gd ; $0 \leq x \leq 0.20$)	85
3. Étude structurale des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ (TR = Eu, Nd, Gd ; $0 \leq x \leq 0.20$)	87
3.1. Étude structurale du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$	87
3.2. Étude structurale du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	91
3.3. Étude structurale du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	94
4. Morphologie des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ (TR = Eu, Nd; $0 \leq x \leq 0.20$).....	97
4.1. Morphologie du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$	98
4.2. Morphologie du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	100
5. Étude vibrationnelle du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$).....	101
6. Étude des propriétés diélectriques des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ (TR = Eu, Nd; $0 \leq x \leq 0.20$)	102
6.1. Étude des propriétés diélectriques du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$	103
6.2. Étude des propriétés diélectriques du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	109
7. Analyse thermique des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$.....	111
(TR = Eu, Nd, Gd ; $0 \leq x \leq 0.20$)	111
7.1. Analyse thermique du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$	112
7.2. Analyse thermique du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	119
7.3. Analyse thermique du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	122
8. Étude des propriétés magnétiques du système $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ (TR = Eu, Nd, Gd ; $0 \leq x \leq 0.20$)	125
8.1. Étude des propriétés magnétiques du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$	126
8.2. Étude des propriétés magnétiques du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	129
8.3. Étude des propriétés magnétiques du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	130
9. Étude des propriétés de l'optique non linéaire du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$).....	132
10. Conclusion.....	137
11. Références.....	140
Chapitre 4 : Synthèse et caractérisations du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$)	148
1. Introduction	149
2. Synthèse du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$)	150
2.1. Synthèse du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$) par la méthode Sol-Gel	150

2.2. Synthèse du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 < x \leq 0.25$) par réaction en phase solide.....	154
3. Étude structurale du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$)	156
3.1. Diffractogrammes du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$).....	156
3.2. Description de la structure du composé $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	161
3.3. Étude morphologique de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	164
4. Propriétés optiques du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$)	165
4.1. Propriétés vibrationnelles du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$)	166
4.2. Caractérisation des propriétés optiques du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$) par spectroscopie UV-vis.....	167
5. Analyse thermique de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	171
5.1. Analyse thermique de la poudre non traitée de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	171
5.2. Analyse thermique du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$)	173
6. Etudes des propriétés diélectriques de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	174
6.1. Mesures diélectriques en fonction de la fréquence	174
6.2. Mesures diélectriques en fonction de la température.....	177
6.3. Analyse de de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ par spectroscopie d'impédance.....	180
6.4. Conductivité et énergie d'activation de la poudre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	181
7. étude des propriétés de l'optiques non linéaires du troisième ordre du multiferroïque $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	183
8. Conclusion	189
9. Références	192
Conclusion générale et perspectives.....	196

Introduction générale

Les multiferroïques représentent une classe de matériaux fonctionnels qui possèdent deux ordres "ferroïques" ou plus, tels que la ferroélectricité, le ferromagnétisme, la ferroélasticité et la ferrotoroïdité. Ils suscitent un intérêt considérable en raison de la coexistence d'au moins deux états commutables (par exemple, polarisation, aimantation et contrainte), ce qui promet un large éventail d'applications dans les dispositifs multifonctionnels. Plus intéressant encore, le couplage entre les différents paramètres d'ordre peut induire de nouveaux effets physiques, tels que le contrôle du magnétisme par champ électrique ou vice versa. Les multiferroïques ont été étudiés dans les années 1960 et 1970 mais ont ensuite été délaissés, en grande partie parce que les matériaux purs présentant ces deux propriétés ne pouvaient pas être largement produits. Cependant, trois événements ont relancé l'étude des multiferroïques. Le premier a été la recherche théorique sur l'origine du multiferroïsme. Les deux autres événements étaient des réalisations expérimentales qui ont identifié deux classes distinctes de multiferroïques : les multiferroïques de type I, dans lesquels les ordres magnétique et électrique sont essentiellement indépendants l'un de l'autre et s'instaurent à des températures différentes et généralement assez élevées (bien au-dessus de la température ambiante pour BiFeO_3 , par exemple). Le couplage magnéto-électrique est en général assez faible dans ce type de multiferroïques. Dans les multiferroïques de type II, la ferroélectricité apparaît à la même température (généralement assez basse) qu'un ordre magnétique et c'est la transition magnétique qui engendre l'ordre ferroélectrique. Les matériaux multiferroïques de type II présentent un couplage souvent très important mais une polarisation ferroélectrique généralement plus faible que dans les composés de type I. Il existe très peu de composés multiferroïques purs présentant simultanément l'antiferromagnétisme ou le ferromagnétisme et la ferroélectricité à température ambiante, parmi lesquels la ferrite de bismuth BiFeO_3 est le plus connu. Le BiFeO_3 est un matériau fonctionnel car ses deux températures de transition magnétique et électriques sont bien supérieures à 300 K. Il s'agit d'un antiferromagnétique ferroélectrique, et le couplage magnéto-électrique a été démontré aussi bien dans le composé massif que dans les couches minces. BiFeO_3 est un matériau d'intérêt pour diverses applications telles que les dispositifs de mémoire ferroélectrique, les capteurs, les dispositifs photovoltaïques, les catalyseurs et les photocatalyseurs.

Le $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ est un autre type de la famille des ferrites de bismuth qui apparait comme phase intermédiaires lors de la synthèse de la poudre de BiFeO_3 , il possède des propriétés multiferroïques à des températures proches de la température ambiante. Les applications du $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ comprennent son utilisation comme catalyseur pour l'oxydation de l'ammoniac, son activité photocatalytique, son absorption optique, son utilisation comme adsorbant pour l'élimination des ions de métaux lourds, ainsi que son potentiel en tant qu'absorbeur d'ondes électromagnétiques légères. Ces utilisations sont explorées dans le but d'améliorer la purification de l'air et de l'eau, de traiter les polluants organiques, de concevoir des filtres optiques, de dépolluer les eaux contaminées et de développer des matériaux absorbants pour le blindage électromagnétique.

La polarisation du BiFeO_3 est principalement dominée par la paire d'électrons isolée de Bi^{3+} (orbitale $6s^2$), et son aimantation provient du Fe^{3+} . Par conséquent, la substitution du site Bi dans le BiFeO_3 pourrait produire des effets significatifs sur la paire d'électrons isolée de Bi^{3+} (orbitale $6s^2$) et la structure du réseau, ce qui influe à la fois les comportements ferroélectrique et magnétique. Dans l'objectif d'améliorer les caractéristiques multiferroïques de BiFeO_3 et $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, nous optons pour une substitution du site Bi par trois terres rares qui sont l'euprimum, le néodyme et le gadolinium. Cependant, le site Bi de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ a été substitué uniquement par le néodyme.

Ce mémoire de thèse est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre donne une synthèse bibliographique détaillée sur les systèmes multiferroïques. Tout d'abord, il décrit les différents types d'ordres magnétiques et diélectriques ainsi que leurs caractéristiques. Ensuite, il présente une explication du multiferroïsme et du couplage magnétoélectrique. En dernier lieu, le chapitre se clôture en présentant une étude bibliographique sur les systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{Fe}_{1-y}\text{MT}_y\text{O}_3$ et $\text{Bi}_{2-x}\text{TR}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ (TR = Terre rare, MT = métal de transition). Le deuxième chapitre expose les différents dispositifs et techniques de caractérisation mis en œuvre au cours de ce travail.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse et l'étude des propriétés structurales, thermiques et magnétiques des pérovskites multiferroïques $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ $0 \leq x \leq 0.20$ (TR = Eu, Nd, Gd), désignés respectivement par BEFO, BNFO et BGFO. Les propriétés diélectriques ont été étudiés uniquement pour BEFO et BNFO. De plus les propriétés vibrationnelles ont été étudiés pour BGFO tandis que les mesures d'optiques non linéaires ont été effectuées pour BEFO.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à l'exposition des résultats sur la synthèse et les caractérisations du système $\text{Bi}_{2-x}\text{TR}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$). Ces résultats concernent la synthèse par les méthodes sol-gel et réaction en phase solide, les propriétés structurales, thermiques, vibrationnelles et optiques. De plus, la poudre de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ a été soumise à des mesures diélectriques et d'optique non linéaire.

Chapitre 1

Généralités sur les composés multiferroïques

1. Introduction

Initialement, le terme multiferroïque était utilisé pour décrire la classe des "matériaux qui possèdent au moins deux ordres ferroïques (ferroélectricité, ferromagnétisme et ferroélasticité)". Cependant, de nos jours, cette définition a été considérablement élargie et fait référence à des systèmes possédant des ordres coexistant à longue portée de toute nature, ou de manière équivalente, décrits par plusieurs paramètres d'ordre. À titre d'exemple, on peut se référer à la ferrite de bismuth BiFeO_3 , subissant à la fois des transitions de phase électrique et magnétique et dont l'état magnétique d'équilibre à basse température peut être décrit comme un antiferromagnétisme de type G modulé en une structure de spin cycloïdale.

Les multiferroïques sont des matériaux utilisés dans de nombreuses applications. Ils permettent d'augmenter les puissances de calculs des dispositifs électroniques et de réduire la consommation énergétique en combinant les propriétés électriques et magnétiques dans un matériau unique. De plus, les tailles nanométriques des matériaux ouvrent les portes à des comportements physiques nouveaux et originaux.

D'une manière générale, il existe deux groupes de multiferroïques. Le premier groupe, appelé multiferroïques de type I, contient les matériaux dans lesquels la ferroélectricité et le magnétisme ont des origines différentes et apparaissent indépendamment l'un de l'autre, bien qu'il existe un certain couplage entre eux. Le deuxième groupe, appelé multiferroïques de type II, dans lequel le magnétisme provoque de la ferroélectricité, impliquant un fort couplage entre eux. Cependant, la polarisation dans ces matériaux est généralement beaucoup plus faible.

La compréhension de la physique des systèmes multiferroïques, nécessite d'avoir une solide connaissance des propriétés fondamentales des systèmes ferroélectriques et magnétiques. Dans ce chapitre, nous aborderons dans un premier temps les bases nécessaires à l'étude des matériaux multiferroïques à savoir les mécanismes microscopiques du magnétisme et de la ferroélectricité, le multiferroïsme et le couplage magnétoélectrique. De plus, ce chapitre introductif fournira également l'état de l'art des oxydes multiferroïques, plus précisément les phases BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ainsi que l'effet des différentes substitutions sur leurs propriétés.

2. Les matériaux magnétiques

2.1. Les états magnétiques désordonnés

Les états magnétiques désordonnés sont des configurations de moments magnétiques sans ordre magnétique global, caractérisés par des orientations aléatoires ou fluctuantes des spins. Ils incluent le diamagnétisme, où les moments s'opposent faiblement à un champ magnétique, et le paramagnétisme, où les moments sont aléatoirement orientés.

2.1.1. Le diamagnétisme

Le diamagnétisme est associé à la tendance des charges électriques à former un écran entre l'intérieur d'un corps et le champ magnétique appliqué. En électromagnétisme la loi de Lenz montre qu'une f.é.m induite tend à s'opposer à la cause qui lui a donné naissance. L'application d'un champ magnétique $\vec{H}$ à un électron en mouvement de moment magnétique $\vec{\mu}$ entraîne une variation de ce dernier, cette variation est toujours opposée au champ appliqué.

Toute particule matérielle, qu'elle soit atome ou ion, placée dans un champ magnétique, que son moment résultant soit nul ou non, possède une susceptibilité diamagnétique, même si elle est masquée par d'autres phénomènes [1].

2.1.2. Le paramagnétisme

2.1.2.1. Définition

Les moments magnétiques des matériaux paramagnétiques sont orientés de manière aléatoire à cause de l'agitation thermique de sorte qu'il n'y a pas d'aimantation résultante comme indiqué dans la **figure 1**.

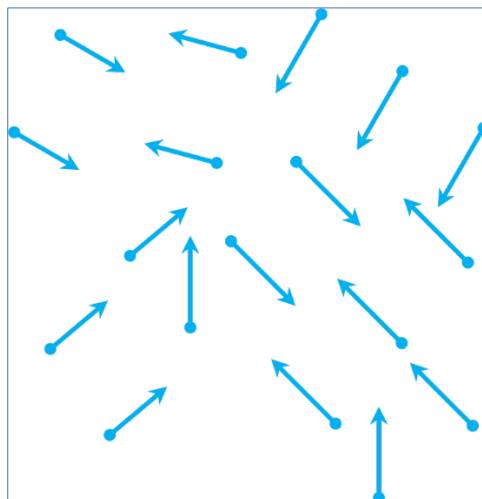


Figure 1. Configuration des spins dans l'état paramagnétique.

En effet, il n'y a pas de couplage entre les moments magnétiques. Lorsque le matériau est exposé à un champ magnétique externe, les dipôles ont tendance à s'orienter le long de la direction du champ appliqué et à produire une aimantation. Cette dernière est très faible car l'agitation thermique empêche toute forme d'interaction magnétique entre les atomes.

2.1.2.2. Paramagnétisme des atomes libres

Les premières expériences sur les composés paramagnétiques sont dues à Pierre Curie, il établit en 1895 que la susceptibilité χ d'une substance paramagnétique suivait une loi qui porte son nom :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.1)$$

Où T est la température absolue et C la constante de Curie. Ainsi, la susceptibilité magnétique des substances paramagnétiques est une petite quantité positive de l'ordre de 10^{-3} qui est inversement proportionnelle à la température.

Quelques années plus tard, Weiss établit que si la loi $\chi^{-1} = f(T)$ était linéaire, son extrapolation vers les basses températures ne passait pas par 0 mais par un point d'abscisse θ positif ou négatif qui est la température paramagnétique de Curie. La loi de variation de $\chi^{-1} = f(T)$ modifiée par Weiss, se présente sous la forme :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C} \quad (1.2)$$

C'est la loi de Curie-Weiss [1].

2.1.2.3. Théorie quantique du paramagnétisme

Un électron est caractérisé par les moments angulaires orbital $\vec{\ell}_i$ et de spin $\vec{S}_i$. Le moment résultant $\vec{J}$ d'un atome est la somme des moments orbitaux et de spin de ses électrons. Le couplage des moments orbitaux et de spin peut se faire suivant deux méthodes :

- les moments, orbital et de spin, se couplent à l'échelle de l'électron et c'est leur somme qui, par couplage donne, le moment de l'atome ;
- les moments individuels de spin et orbital se couplent et ces deux moments résultants s'additionnent à leur tour (couplage de Russel-Sanders).

Le moment magnétique d'un atome ou d'un ion dans l'espace libre est donné par :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{J} = -g_J \mu_B \vec{J} \quad (1.3)$$

Où le moment cinétique total $\hbar \vec{J}$ est la somme des moments cinétiques d'orbite $\hbar \vec{L}$ et de spin $\hbar \vec{S}$. La constante γ est le rapport du moment magnétique au moment cinétique ; γ est appelé rapport magnéto-mécanique ou rapport gyromagnétique. Pour les systèmes électroniques, on définit la quantité g_J par :

$$g_J \mu_B = -\gamma \hbar \quad (1.4)$$

Cette quantité g_J est appelée facteur de Landé ou facteur de décomposition spectrale. Elle représente le rapport du nombre de magnétons de Bohr au moment cinétique exprimé en unités de $\hbar$. Pour un spin électronique $g_J = 2.0023$, arrondi à 2.00 en général. Pour un atome libre ayant un moment cinétique orbital, le facteur g_J est donné par l'équation de Landé :

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.5)$$

Le magnéton de Bohr μ_B est défini par la relation (1.6), il est égal au moment magnétique de spin d'un électron libre.

$$\mu_B = \frac{\hbar e}{2m_e} \quad (1.6)$$

2.2. Les états magnétiques ordonnés

On appelle état magnétique ordonné, un état pour lequel existe un paramètre d'ordre, ce dernier varie en fonction de la température, et on appelle température d'ordre la température à laquelle s'annule ce paramètre d'ordre.

2.2.1. Le ferromagnétisme

2.2.1.1. Définition

Les corps ferromagnétiques possèdent la faculté d'avoir une aimantation spontanée même s'ils ne sont soumis à aucun champ magnétique. Un corps ferromagnétique a un moment magnétique spontané qui suggère que les spins électroniques et les moments magnétiques soient arrangés de façon régulière comme le montre la [figure 2](#).

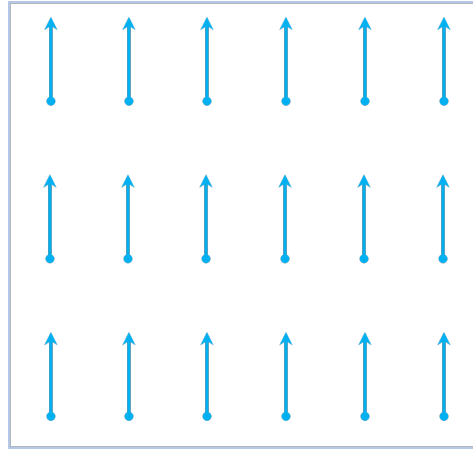


Figure 2. Configuration des spins dans l'état ferromagnétique.

Les substances ferromagnétiques sont des corps solides qui, comme le fer, le nickel et le cobalt, sont caractérisés par une susceptibilité magnétique positive très grande, dépendant de la température, du champ $\vec{H}$, de l'histoire magnétique, thermique et mécanique de l'échantillon, elle est définie par :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (1.7)$$

Ces corps sont fortement attirés dans les zones de champs forts. Au-delà d'une certaine température appelée température de Curie T_c (**figure 3**) l'agitation thermique prend le pas sur le couplage entre les moments magnétiques microscopiques et le matériau se transforme de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique pour lequel la susceptibilité s'exprime par la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (1.8)$$

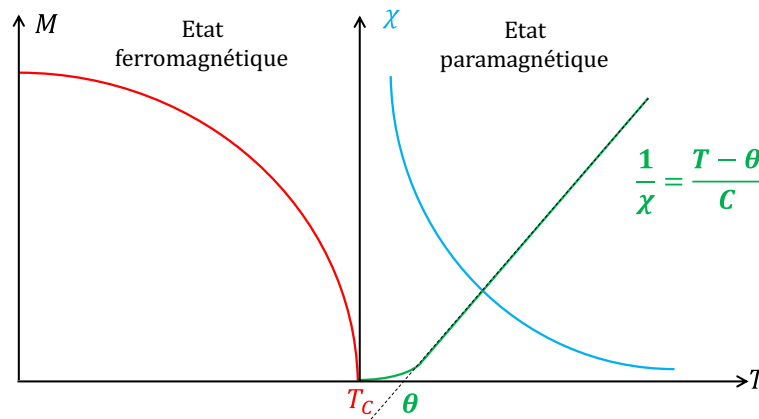


Figure 3. Évolution thermique de l'aimantation et de la susceptibilité magnétique pour un corps ferromagnétique.

Avec C la constante de Curie et T_C la température de transition de la phase ferromagnétique vers la phase paramagnétique. Au-delà de la température de Curie, l'inverse de la susceptibilité magnétique varie linéairement en fonction de la température (**figure 3**).

2.2.1.2. Domaines ferromagnétiques

A basse température, pour $T \ll T_C$, les moments magnétiques d'un corps ferromagnétique sont tous alignés à l'échelle atomique, cependant l'aimantation macroscopique est inférieure à l'aimantation à saturation M_S . Il est donc indispensable d'appliquer un champ H_S dépendant de la nature de l'échantillon pour pouvoir saturer l'échantillon. Weiss expliqua ce phénomène en supposant l'existence de petits domaines localement saturés mais dont les aimantations ont des directions aléatoires. La **figure 4** donne l'exemple du mécanisme d'aimantation d'un échantillon de fer sous champ appliquée donnant la variation de l'induction à l'intérieur de l'échantillon en fonction du champ appliquée. Cette courbe est appelée courbe de première aimantation. Cependant cette courbe de première aimantation n'est pas réversible, en faisant décroître continuellement le champ on obtient une courbe appelée cycle d'hystérésis qui sera décrit ultérieurement.

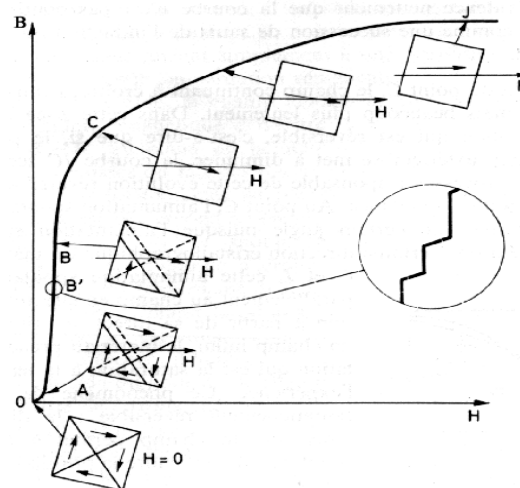


Figure 4. Mécanisme d'aimantation d'un échantillon de fer sous champ appliquée donnant la variation de l'induction à l'intérieur de l'échantillon en fonction du champ appliquée [1].

2.2.2. L'antiferromagnétisme

Un antiferromagnétique apparaît, du point de vue macroscopique, comme un paramagnétique dont la susceptibilité a un comportement anormal en fonction de la température (**figure 5**). À haute température il suit une loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (1.9)$$

Où θ , est généralement positif, peut être négatif. Sa susceptibilité dans les champs faibles présente un maximum à une température T_N .

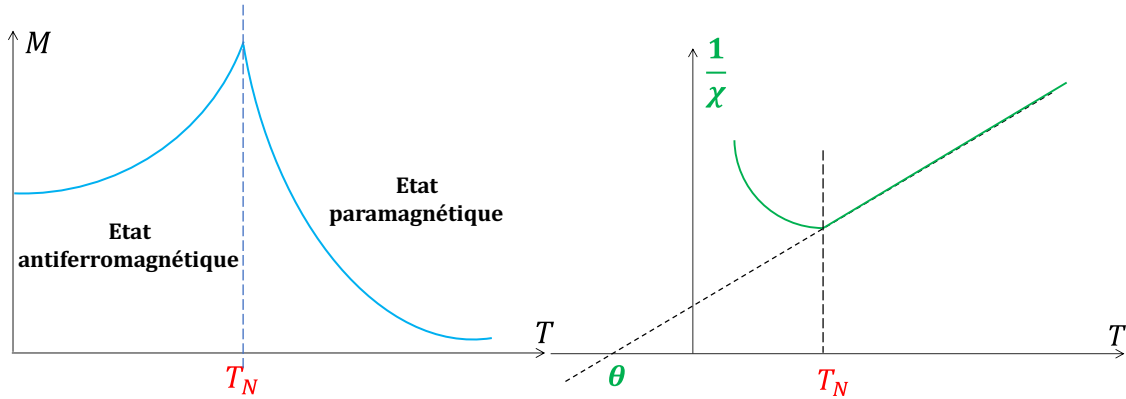


Figure 5. Évolution thermique de l'aimantation et de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour un corps antiferromagnétique.

La susceptibilité d'une poudre, toujours en champs faibles, varie suffisamment peu avec la température pour justifier le nom de paramagnétique constant qui a été attribué aux antiferromagnétiques, dans ces derniers la susceptibilité et l'aimantation sont proportionnelles. La température de transition T_N est appelé température de Néel de l'antiferromagnétique. C'est un point de transformation de deuxième ordre analogue dans ses propriétés au point de Curie des ferromagnétiques. Les spins des matériaux antiferromagnétiques sont ordonnés en un arrangement antiparallèle de moment résultant nul aux températures inférieures à la température de Néel (**figure 6**).

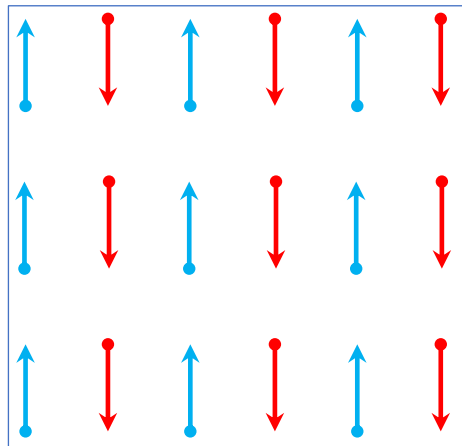


Figure 6. Configuration des spins dans l'état antiferromagnétique.

L'ensemble des atomes porteurs d'un moment magnétique doit être décomposé en deux sous-réseaux A et B tels que tout nœud du sous-réseau A ait z voisins appartenant

au sous-réseau B et réciproquement. Dans les structures pérovskites et selon la symétrie du système, différents arrangements des sous réseaux sont possibles, ceci mène à trois types de structures antiferromagnétiques comme le montre la **figure 7** [2]. Par exemple, LaMnO_3 est un antiferromagnétique de type A, CdMnO_3 est un antiferromagnétique de type C, et BiFeO_3 est un antiferromagnétique de type G.

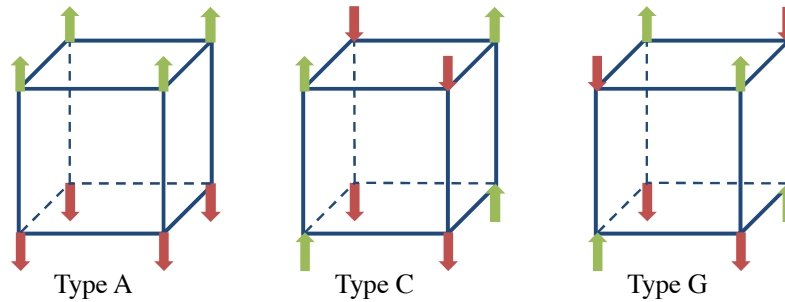


Figure 7. Structures antiferromagnétiques dans les pérovskites.

2.2.3. Le ferrimagnétisme

Les substances ferrimagnétiques ont des propriétés qui les rattachent à la fois aux ferromagnétiques et aux antiferromagnétiques. Ils se caractérisent par l'existence d'une aimantation spontanée à champ nul et d'un cycle d'hystérésis. Cependant comme dans le cas des substances antiferromagnétiques, les interactions entre atomes voisins sont négatives, tendent à stabiliser des structures dans lesquelles les moments de deux sous-réseaux sont antiparallèles (**figure 8**).

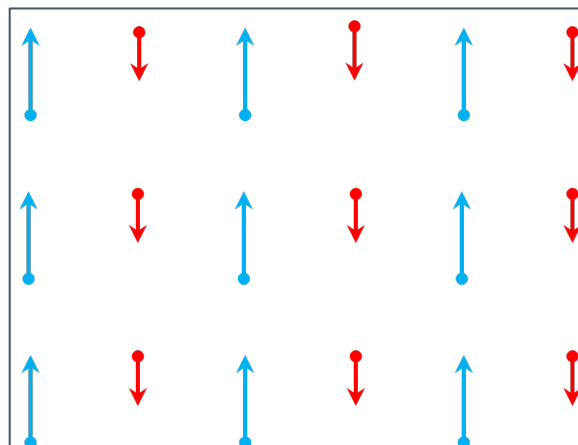


Figure 8. Configuration des spins dans l'état ferrimagnétique.

Nous avons vu que dans un antiferromagnétique tous les moments sont égaux, les ferrimagnétiques contiennent des atomes magnétiques différents, et dans le domaine des basses températures, lorsque les moments sont ordonnés, il apparaît un moment magnétique résultant, ce qui les rapproche des ferromagnétiques avec lesquels ils furent

longtemps confondus. Cette situation intermédiaire apparaît bien dans leur comportement paramagnétique. La courbe représentant l'inverse de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température est une hyperbole (**figure 9**).

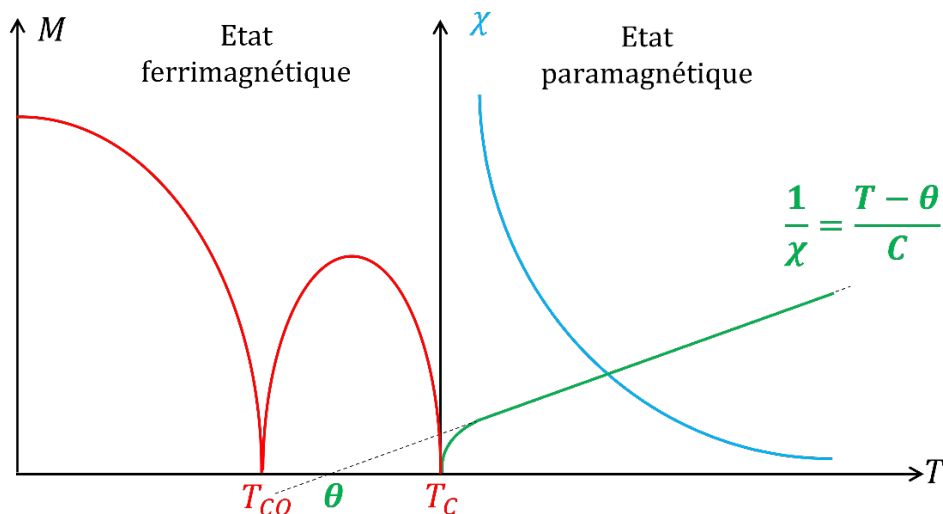


Figure 9. Évolution thermique de l'aimantation et de la susceptibilité magnétique dans l'état ferrimagnétique.

A très haute température, $1/\chi$ tend asymptotiquement vers une droite qui coupe l'axe des abscisses en un point correspondant à une température négative $-\theta$, comme dans le cas d'un antiferromagnétique, ce qui traduit l'existence des interactions négatives. À la température critique, il apparaît une aimantation spontanée, et, immédiatement au-dessus de cette température, la susceptibilité paramagnétique varie selon la loi de Curie. A basse température, l'aimantation de chacun des deux sous-réseaux varie avec la température de la même manière que celle d'un ferromagnétique, mais leur différence, qui représente l'aimantation macroscopique, peut varier d'une façon complexe. En particulier, si à une certaine température ces deux aimantations sont égales, l'aimantation macroscopique est nulle, une telle température est appelée point de compensation T_{CO} .

2.2.4. Cycle d'hystérésis d'un corps ferromagnétique ou ferrimagnétique

Dans les matériaux ferromagnétiques, les moments magnétiques sont orientés dans le même sens sur des petits domaines de cristallisation résultant de l'interaction entre proches voisins. Lorsqu'on les soumet à l'action d'un champ magnétique, ces domaines tendent à s'orienter progressivement dans la direction du champ appliqué. A partir d'une certaine valeur du champ (champ de saturation) tous les moments s'alignent avec le champ magnétique : le matériau est alors saturé comme le montre la **figure 10**.

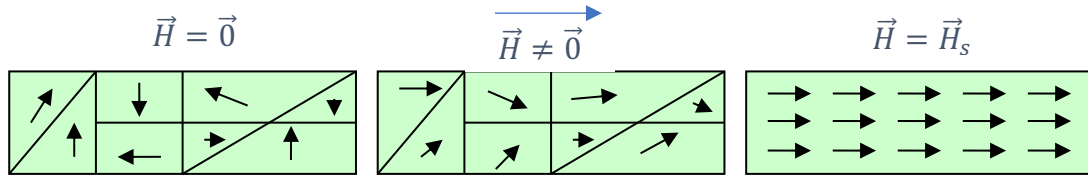


Figure 10. Évolution de l'orientation des moments magnétiques sous l'action d'un champ magnétique [1].

Lorsqu'on diminue le champ magnétique l'aimantation diminue mais ne s'annule pas pour $\vec{H} = \vec{0}$. La valeur de l'aimantation obtenue pour $H = 0$ s'appelle l'aimantation rémanente M_r . En inversant le sens du champ (le corps sera soumis à un champ opposé au précédent), on observe que l'aimantation continue à diminuer jusqu'à ce qu'elle s'annule pour un champ H_c , appelé champ coercitif. En continuant d'augmenter le champ appliqué, le matériau se sature à nouveau, pour un champ appliqué $-H_s$, mais dans le sens opposé au premier. En continuant à augmenter le champ, l'aimantation en fonction du champ décrit une courbe appelée cycle d'hystérésis comme le montre la **figure 11**.

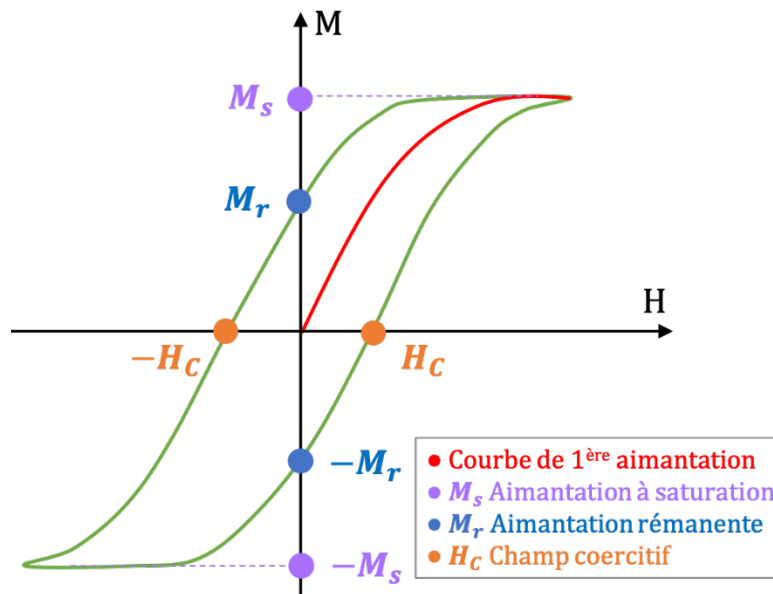


Figure 11. Cycle d'hystérésis magnétique.

2.3. Interactions d'échange

Tous les états magnétiques cités auparavant sont instables à haute température à cause de l'effet de l'agitation thermique et acquièrent un comportement paramagnétique. La stabilité de la structure magnétique est liée aux interactions d'échange.

Les interactions d'échange sont les couplages responsables de l'ordre magnétique en dessous de la température critique dans un matériau magnétique. De telles interactions entrent directement en concurrence avec l'agitation thermique. Au-dessus de la

température critique (T_C ou T_N), l'effet de la température devient plus important que tout ordre imposé par l'effet de ces interactions et donc l'ordre magnétique est perdu (état paramagnétique). Les interactions d'échange existent dans différents mécanismes en fonction du matériau considéré.

2.3.1. Interaction d'échange direct

Dans les composés ordonnés magnétiquement, c'est l'interaction d'échange entre les plus proches voisins qui tend à aligner les moments magnétiques entre eux. L'interaction d'échange entre deux spins $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$ est généralement décrite par l'Hamiltonien d'Heisenberg H , celle-ci trouve son origine dans le principe d'exclusion de Pauli associé à la répulsion coulombienne entre les électrons. En partant d'un système simple constitué de deux électrons (modèle à deux atomes d'hydrogène) ayant pour fonctions d'onde spatiale $\psi_1(r_1)$ et $\psi_2(r_2)$ la fonction d'onde totale du système doit être antisymétrique. Lorsque le spin total du système est égal à $S = 1$ (triplet), les spins des deux électrons sont alignés. L'énergie de cet état est nommée E_T . Lorsque le spin total est égal à $S = 0$ (singulet), les spins des deux électrons sont anti-alignés. L'énergie de cet état est nommée E_S . Ces deux états $S = 1$ et $S = 0$ sont des états propres du système et la différence entre leurs énergies est :

$$J = E_S - E_T \quad (1.10)$$

J est appelé l'intégrale d'échange entre les moments $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$. Pour tenir compte de l'interaction d'échange dans l'Hamiltonien du système, il faut rajouter l'Hamiltonien d'Heisenberg :

$$H = -2J_{ij} \cdot \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.11)$$

Lorsque l'intégrale d'échange J est positive l'interaction est ferromagnétique (spins alignés) et lorsqu'elle est négative l'interaction est antiferromagnétique (spins de sens opposés) [3].

2.3.2. Interaction d'échange indirect (superéchange)

Beaucoup de matériaux antiferromagnétiques sont des oxydes, des halogénures ou des sulfures dans lesquels les ions magnétiques sont éloignés les uns des autres, et souvent séparés par des ions diamagnétiques. L'échange direct est alors extrêmement petit et expliquerait difficilement que les températures de transition soient relativement élevées.

De plus, la nature des ions séparant les ions magnétiques joue un rôle important dans la valeur des interactions.

Toutes ces raisons ont conduit à adopter un mode de couplage magnétique indirect dans lequel l'interaction entre les ions magnétiques se fait par l'intermédiaire des électrons des ions diamagnétiques qui les séparent. C'est ce qu'on appelle le superéchange. Qualitativement, le superéchange se comprend aisément de la manière suivante. Considérons deux ions magnétiques M_1 et M_2 , séparés par un ion diamagnétique, par exemple par un ion oxygène (**figure 12**).

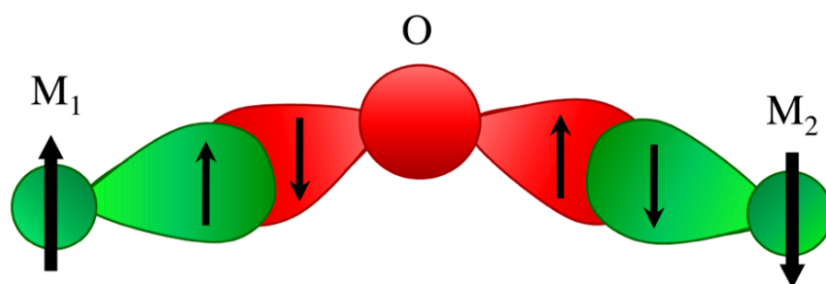


Figure 12. Configuration d'orbitales d'ions magnétiques (M_1 et M_2) et d'oxygène (O^{2-}) selon l'interaction de superéchange [4].

Ces deux ions magnétiques perturbent les orbitales de O^{2-} , et d'une façon qui dépend de leur état de spin. Supposons le spin de M_1 , égal à $+1/2$; il perturbera différemment les orbitales de O^{2-} suivant le spin des électrons qui les occupent $\pm 1/2$. Il y aura donc polarisation de l'ion d'oxygène : supposons que les interactions soient telles que l'orbitale occupée par un électron de spin $-1/2$ soit plus rapprochée de l'ion M_1 , que celle occupée par un électron de spin $+1/2$. Si le spin de M_2 , est $-1/2$, son action sera symétrique de celle de M_1 , et nous aurons ainsi gagné de l'énergie en écartant les orbitales de O à spins opposés, ce qui ne produirait pas si les spins de M_1 , et de M_2 , étaient égaux. On voit comment de telles considérations simples peuvent conduire à un couplage du type antiferromagnétique. D'après la règle d'Anderson, l'interaction de superéchange sera d'autant plus forte que l'angle entre ($M_1 - O - M_2$) sera proche de 180° [5].

2.3.3. Interaction d'échange de Dzyaloshinskii-Moriya (DM)

L'interaction Dzyaloshinskii-Moriya est une correction relativiste du super-échange. La théorie de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) a été développée pour expliquer le faible moment magnétique dans le composé antiferromagnétique tel que Fe_2O_3 [6]. En 1958, I. E. Dzyaloshinskii montre que la symétrie du système reste la même si les spins sont

colinéaires et parallèles à l'axe de symétrie. Si les spins ne sont pas colinéaires, il existe une composante ferromagnétique. Puis un terme d'interaction antisymétrique est introduit dans l'Hamiltonien :

$$H_{DM} = \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \quad (1.12)$$

Où $\vec{D}_{ij}$ est le vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya, une inclinaison des spins est favorisée donnant naissance à un moment ferromagnétique faible. En 1960, T. Moriya a développé une théorie microscopique de cette interaction. Il a montré que cette interaction est due au couplage spin-orbite qui ajoute une composante antisymétrique. De plus, T. Moriya montre que dans le système à deux ions magnétiques $M_1(S_1)$ et $M_2(S_2)$, lorsque le milieu de (M_1, M_2) n'est pas le centre d'inversion du système, $\vec{D}$ ne sera pas nul. Ainsi, $\vec{D}$ dépend de la position de l'ion O. L'interaction DM est liée à la symétrie du système et favorise l'alignement non colinéaire des moments magnétiques comme le montre la [figure 13](#) [3].

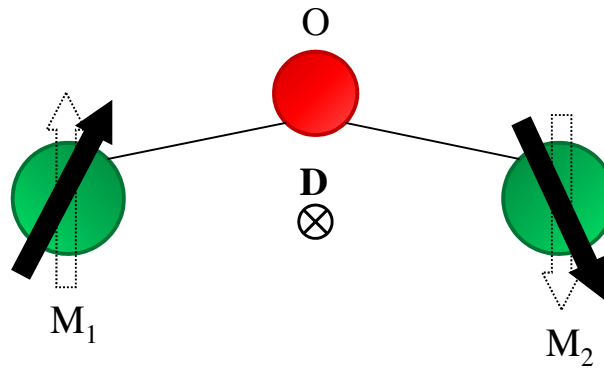


Figure 13. Interaction d'échange de Dzyaloshinskii-Moriya [4].

2.3.4. L'onde de spin

Une onde de spin correspond à l'oscillation des spins d'un réseau. Les magnons proviennent de la quantification de ces ondes de spin. Ainsi, les magnons sont des excitations magnétiques de basses énergies comme le prédit le théorème de Goldstone [7]. Ils apparaissent lorsque la symétrie de rotation est brisée, il s'agit le plus souvent du boson de spin 1. Les magnons antiferromagnétiques ont une relation de dispersion telle que pour $k \rightarrow 0$, $\omega(k) \propto k$. La [figure 14](#) présente les différentes ondes de spin, dont les [figures 14.a](#) met en évidence un arrangement en spirale hélicoïdale des spins d'un sous-réseau d'où l'apparition d'un faible moment magnétique, tandis que les [figures 14.b](#) et [14.c](#) montrent un arrangement des moments magnétiques en spirale cycloïdale et sinusoïde respectivement, qui indique une aimantation nulle [3].

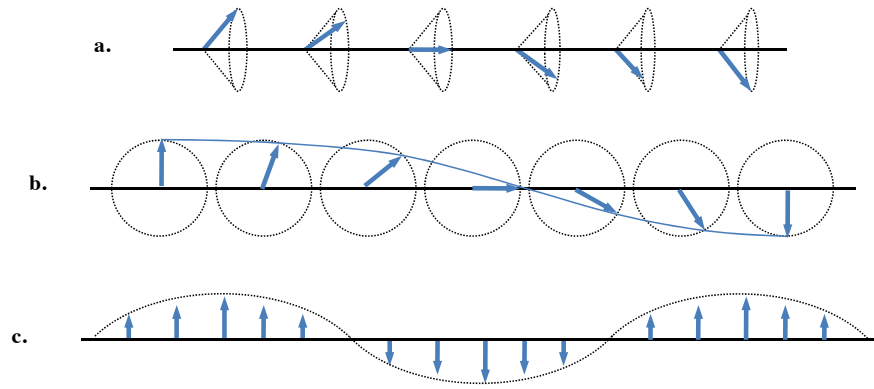


Figure 14. Arrangement des moments magnétiques en (a) spirale hélicoïdale, (b) spirale cycloïdale, (c) en sinusoïde [3].

2.3.5. Frustration magnétique

La frustration magnétique existe dans les matériaux magnétiques lorsque toutes les interactions magnétiques ne peuvent être entièrement satisfaites, elle nécessite des interactions d'échange antiferromagnétiques pour exister. Il existe plusieurs façons dont la frustration magnétique peut survenir. Lorsqu'elle est purement issue de la géométrie du réseau, on parle alors de frustration magnétique géométrique, elle découle de l'arrangement topologique des spins. Un exemple simple en 2D est illustré à la **figure 15**.

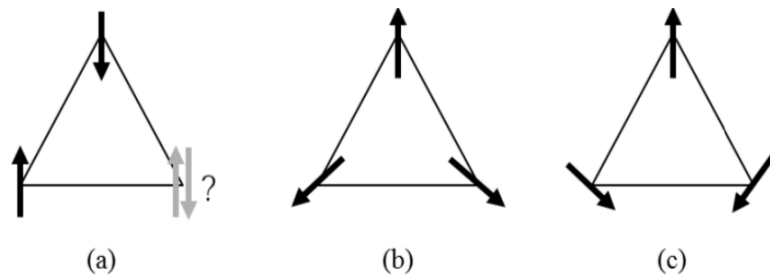


Figure 15. Frustration magnétique résultante de l'arrangement triangulaire de moments magnétiques couplés antiferromagnétiquement (a), deux états fondamentaux dégénérés 120° (b) et 240° (c) [8].

Trois ions magnétiques résident sur les sommets d'un triangle avec des interactions antiferromagnétiques entre eux, l'énergie est minimisée lorsque chaque spin est aligné à l'opposé de ses voisins. Une fois que les deux premiers spins s'alignent antiparallèlement, le troisième est frustré, car ses deux orientations possibles, haut et bas, donnent la même énergie. Le troisième spin ne peut simultanément minimiser ses interactions avec les deux autres, ce qui entraîne la frustration. Dans de tels réseaux triangulaires, la

configuration de spin frustrée possède un état d'énergie minimal qui correspond à deux états dégénérés de 120° ([figure 15.b](#)) et 240° ([figure 15.c](#)) [4].

3. Matériaux diélectriques linéaires

3.1. Introduction

Un diélectrique est un milieu, qui ne contient que peu de charges électriques libres, elles ne peuvent pas se déplacer sur de grandes distances. Les milieux diélectriques peuvent désigner le vide, l'air sec, l'huile minérale, le bois, et bien entendu une partie des céramiques. Dans un isolant, le champ électrique pénètre au cœur du matériau et agit sur les porteurs de charges en déplaçant le centre de gravité des charges positives par rapport aux charges négatives. Macroscopiquement, cela se traduit par l'apparition d'un moment dipolaire électrique dans un volume initialement neutre; c'est le phénomène de polarisation [9].

3.2. Polarisation

En partant du principe particulièrement évident qu'aucun matériau ne peut répondre instantanément à une consigne (seul le vide peut répondre instantanément), on comprend pourquoi la réponse d'un diélectrique dépend toujours du temps et donc de la fréquence. En effet, tout type de matériau soumis à une sollicitation (électrique, mécanique...) présente une inertie.

Cette constatation peut être appliquée à un composant basé sur deux électrodes parallèles espacées d'une distance " d " entre lesquelles il y a du vide, si on applique une tension $V(t)$ sur ce composant alors la charge induite aux électrodes est définie par la relation :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} \quad (1.13)$$

Le déplacement électrique ou la densité de flux électrique $\vec{D}$ représente le déplacement d'une charge lorsqu'elle est soumise à une force de coulomb induite par un champ électrique $\vec{E}$, avec ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 \approx 8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$). Lorsqu'on place un diélectrique entre deux électrodes, une deuxième contribution s'ajoute à celle du vide c'est la polarisation $\vec{P}$ qui dépend du temps. On a ainsi la relation :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.14)$$

3.3. Mécanismes de polarisation

La polarisation totale $\vec{P}_T$ d'un matériau diélectrique est la somme de plusieurs contributions. Chacune de ces contributions a un temps d'établissement $t(s)$ qui lui est propre. On distingue plusieurs types de contributions : électronique $\vec{P}_e$, ionique $\vec{P}_i$, dipolaire $\vec{P}_o$, et interfaciale (ou du type Maxwell-Wagner) $\vec{P}_c$ [10]. Ces différents phénomènes de polarisation sont représentés dans le **tableau 1**, ils peuvent coexister ou apparaître séparément. La polarisation totale $\vec{P}_T$ peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{P}_T = \vec{P}_e + \vec{P}_i + \vec{P}_o + \vec{P}_c \quad (1.15)$$

3.3.1. Polarisation électronique

L'application d'un champ électrique sur le diélectrique induit un léger déplacement du nuage électronique de l'atome par rapport à son noyau. Un dipôle est alors créé. Du fait de la faible masse des électrons, ces déplacements ont lieu à des fréquences supérieures aux fréquences optiques (10^{14} à 10^{16} Hz). La polarisation électronique est présente dans tous les diélectriques, sans exception.

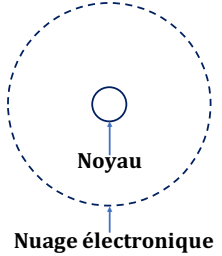
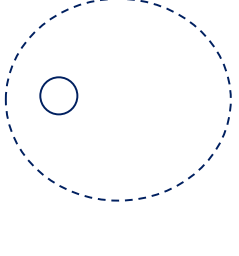
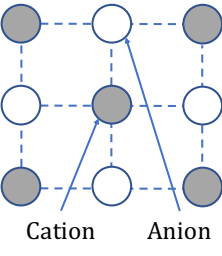
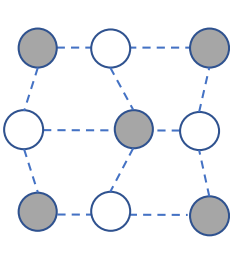
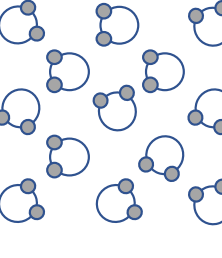
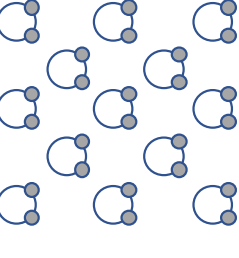
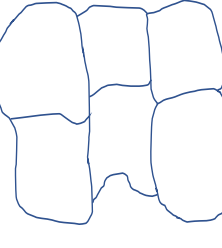
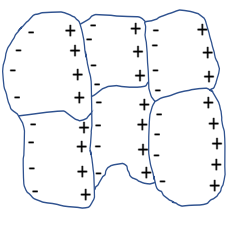
3.3.2. Polarisation ionique

La polarisation ionique est due au mouvement des ions autour de leurs positions d'équilibre. Lorsqu'un cristal ionique est plongé dans un champ électrique, les forces coulombiennes qui s'exercent sur les ions de signes opposés sont en sens inverses, de sorte que les ions tendent à s'écarter les uns des autres, cette action étant compensée par les forces de cohésion du cristal. Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures au Téra Hertz soit dans le domaine de l'infrarouge. Ce type de polarisation est bien caractérisé par la spectroscopie vibrationnelle.

3.3.3. Polarisation d'orientation (dipolaire)

La polarisation dipolaire (ou d'orientation ou polarisation de Debye) concerne les systèmes (cristaux, molécules) possédant des entités ayant un moment dipolaire permanent. La structure de ces entités est asymétrique : le centre de gravité des charges négatives ne coïncide pas avec celui des charges positives. Les temps de réponse sont très divers (10^{-9} à 10^{-3}), selon la force des interactions entre les entités qui doivent se réorienter. Ce type de polarisation s'observe dans le domaine des ondes radio, elle se manifeste pour des fréquences inférieures au Giga Hertz.

Tableau 1. Différents types de polarisation en fonction du temps d'établissement.

Durée d'établissement en seconde	Type de polarisation	En l'absence de champ électrique $\vec{E}$	Sous un champ électrique $\vec{E}$	Fréquence en (Hz)
10^{-14} à 10^{-16}	Électronique			Ultra violet 10^{15} Hz
10^{-10} à 10^{-13}	Ionique			Infrarouge 10^{11} à 10^{12} Hz
10^{-9} à 10^{-3}	Dipolaire			Micro-ondes 10^{10} Hz
10^{-5} à 10^3	Charge d'espace			Ondes radio 10^8 Hz

3.3.4. Polarisation interfaciale

La polarisation interfaciale (aussi appelée polarisation de charge d'espace, de Maxwell-Wagner ou d'électrode) est liée aux mouvements des charges électriques libres à l'intérieur des grains des matériaux. Ces charges s'accumulent autour des défauts présents dans la structure comme les joints des grains. Chaque grain de matériau devient alors un dipôle où les charges s'accumulent sur les parois opposées de celui-ci. Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures au kHz.

3.4. Permittivité et pertes diélectriques

3.4.1. Permittivité diélectrique

Le résultat expérimental le plus important sur les diélectriques était la découverte faite par Faraday et qui montre que la capacité d'un condensateur croît si l'espace entre les armatures du condensateur est rempli par un matériau diélectrique. Si C représente la capacité du condensateur rempli et C_0 la capacité du condensateur vide ; le rapport :

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (1.16)$$

ε_r est supérieure à 1, indépendant des dimensions des armatures métalliques et dépend uniquement des caractéristiques du diélectrique utilisé est appelée permittivité relative ou "constante diélectrique". Dans le système international de mesure la permittivité d'un diélectrique est définie par :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (1.17)$$

ε_0 est une constante électrique représentant la permittivité du vide et qui vaut $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$. Le terme "constante diélectrique" est parfois utilisé pour ε et ε_r à la fois. Pour éviter les confusions, il est préférable d'utiliser les termes permittivité et permittivité relative. En plus, le terme constante diélectrique est un peu "trempeur" puisque la permittivité ε dépend de la fréquence et n'est constante que dans un domaine très restreint de fréquence [11].

La permittivité diélectrique ε reflète la possibilité d'un matériau d'être traversé par un courant électrique. Pour des matériaux linéaires, la polarisation est proportionnelle au champ appliqué (s'il n'est pas trop important) :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_{kj} \vec{E}_j \quad (1.18)$$

Où χ_{kj} est le tenseur de susceptibilité électrique (elle représente la facilité avec laquelle le matériau peut libérer une charge sous l'influence d'un champ électrique) et ε_0 la permittivité du vide. Ce tenseur se réduit à un scalaire χ_e pour des matériaux isotropes et homogènes (cas d'une céramique non orientée) donc l'équation (1.18) devient :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (1.19)$$

En remplaçant (1.19) dans (1.14) nous obtenons :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (1.20)$$

$$\vec{D} = (1 + \chi_e) \varepsilon_0 \vec{E} \quad (1.21)$$

$$\text{Alors} \quad \vec{D} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \vec{E} \quad (1.22)$$

$$\text{D'où} \quad \vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (1.23)$$

$$\text{Avec} \quad \varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 = (1 + \chi_e) \varepsilon_0 \quad (1.24)$$

Dans un champ statique, la permittivité diélectrique est considérée comme constante pour un matériau donné. Cependant, cette dernière est un terme complexe qui dépend de la fréquence. La **figure 16** représente les mécanismes de polarisation en fonction de la fréquence [12].

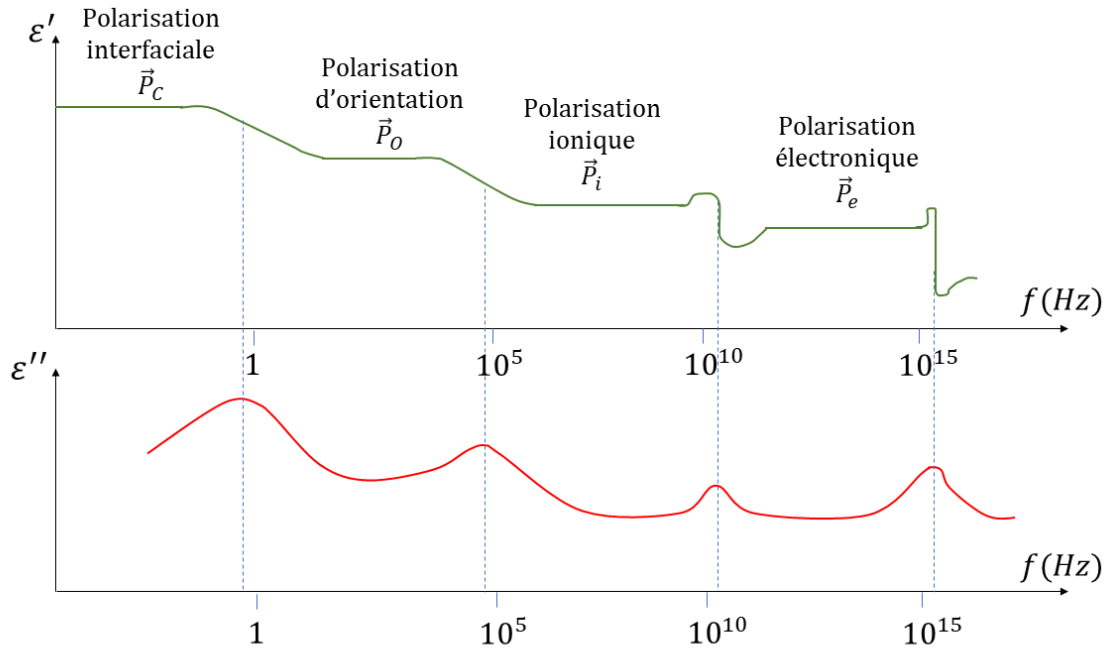


Figure 16. Différents mécanismes de polarisation en fonction de la fréquence [12].

Lors d'une mesure dynamique, le matériau est irradié par une onde électromagnétique, les atomes et les molécules du matériau se déforment et s'orientent dans la direction du champ externe afin de minimiser le potentiel électrique (polarisation). Pour un diélectrique idéal, ce processus de polarisation ne dépend pas du temps. Cependant, la plupart des matériaux nécessitent un temps fini pour que la polarisation se produise, ce qui entraîne un déphasage δ entre le moment où le champ imposé a été appliqué et le temps nécessaire au matériau pour répondre. Par conséquent, une forme complexe est nécessaire pour décrire adéquatement cette permittivité [13].

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + j\varepsilon''(\omega) \quad (1.25)$$

Où ε^* est la permittivité complexe ; ε' est la partie réelle de la permittivité complexe et caractérise la capacité d'un matériau à stocker des charges ; ε'' est la partie imaginaire de la permittivité complexe due à un retard de phase induit par le processus de polarisation d'un matériau diélectrique ; ω est la pulsation, qui est égale à $2\pi f$, f est la fréquence et j est un nombre complexe.

3.4.2. Pertes diélectriques

En général, lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique alternatif, la polarisation ne suit pas le champ d'une façon instantanée, causant ainsi un retard lors d'une relaxation diélectrique ce qui induit une perte d'énergie [14]. Ces pertes peuvent être par absorption et/ou par diffusion. La grandeur caractéristique des pertes diélectriques est classiquement introduite à l'aide du diagramme de Fresnel explicitant le déphasage entre l'intensité et la tension alternative aux bornes du condensateur. L'angle complémentaire δ du déphasage entre la tension appliquée au diélectrique et le courant qui en résulte est surnommé l'angle de perte. La tangente de l'angle de perte ($\tan \delta$) est égale au facteur de dissipation qui est généralement exprimé comme étant le quotient :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.26)$$

Ce terme permet de comparer très simplement les pertes diélectriques par rapport à la permittivité réelle. Il représente le ratio de l'énergie dissipée par radian dans le diélectrique sur l'énergie accumulée.

3.4.3. Paramètres influençant la permittivité et les pertes diélectriques.

L'amplitude du champ électrique appliqué, la fréquence, la température, la microstructure, les contraintes extérieures etc. sont les paramètres en fonction desquels peuvent varier la permittivité relative et le facteur de dissipation.

3.4.3.1. Influence de la fréquence

Aux basses fréquences, les quatre polarisations (précitées auparavant) contribuent à la valeur de la permittivité relative. Lorsque la fréquence croît, les contributions apportées par chaque type de polarisation disparaissent les unes après les autres et la permittivité décroît donc avec la fréquence [15]. La polarisation prend du retard par rapport au champ électrique avec une dissipation d'énergie [16].

3.4.3.2. Influence de la température

La température affecte différemment les diverses polarisations du matériau. Les deux types de polarisation les plus affectées sont les polarisations d'orientation et interfaciale. La première augmente la mobilité des dipôles par rupture des interactions (diminution des forces de viscosité) et l'autre par la mobilité des charges [15].

3.5. Diélectriques ferroélectriques

3.5.1. La ferroélectricité

Il existe différentes classes de diélectriques polarisés par l'application d'une contrainte externe, comme la chaleur pour les pyroélectriques ou une contrainte mécanique pour les piézoélectriques. La présence d'un champ électrique externe induit un champ électrique interne. Les contributions proviennent des charges libres, des dipôles électriques ou de la polarisabilité atomique qui ont tendance à filtrer le champ électrique appliqué. Dans certaines conditions, les dipôles électriques du matériau peuvent être alignés dans le même sens et donner lieu à une polarisation spontanée. Ce phénomène est appelé la ferroélectricité par analogie avec le ferromagnétisme, il a été découvert par Valasek en 1921 [17]. Pour observer cette propriété, le réseau cristallin du matériau est nécessairement non-centrosymétrique, les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par une température de transition T_C de la phase ferroélectrique à phase paraélectrique où il y a absence de polarisation spontanée.

A l'état ferroélectrique, au moins deux états d'orientation de la polarisation s'établissent, formant des régions homogènes appelés domaines [18]. Équivalents en énergie en l'absence du champ électrique, ces domaines sont séparés par une barrière énergétique qui se traduit physiquement par des parois. Ces interfaces élastiques qui séparent les régions possédant des polarisations différentes n'interrompent pas le réseau cristallin. Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un matériau polycristallin, les domaines dont la direction de polarisation est voisine de celle du champ vont croître en volume au détriment des autres domaines moins favorablement orientés (analogie au ferromagnétisme), le matériau est alors polarisé.

3.5.2. Modèle de Curie-Weiss pour les ferroélectriques

Le point de Curie ferroélectrique T_C est la température pour laquelle le matériau subit sa transition de phase. À cette température, la permittivité diélectrique relative atteint une valeur maximale (diverge) en suivant la loi de Curie [19]:

$$\varepsilon_r = \frac{C}{T - T_0} \quad (1.27)$$

Où C est la constante de Curie, et T_0 la température de Curie : cette température est inférieure à T_C si la transition de phase est du premier ordre, et $T_0 = T_C$ si la transition de phase est du second ordre.

4. Multiferroïsme et effet magnétoélectrique

4.1. États ferroïques

Un ferroïque est un matériau qui possède une orientation spontanée de son paramètre d'ordre, stable, et qui présente un cycle d'hystérésis de ce paramètre d'ordre lorsqu'il est soumis à une sollicitation cyclique du champ associé. Parmi d'autres, les ordres ferroïques principaux sont la ferroélasticité (hystérésis de la déformation sous contrainte cyclique), le ferromagnétisme (hystérésis de l'aimantation sous un champ magnétique cyclique), et la ferroélectricité (hystérésis de la polarisation électrique sous un champ électrique cyclique). Le terme "multiferroïque" désigne une famille de matériaux qui présentent au moins deux ordres ferroïques au sein d'une seule et même phase. C'est la définition originale, mais qui a quelque peu évolué ces dernières années [20]. En effet, suite à la découverte des constantes de couplage élevées ferroélectrique-antiferromagnétique dans BiFeO_3 [21], la définition de multiferroïque englobe aujourd'hui les ordres antiferromagnétiques et antiferroélectriques (par exemple PbZrO_3 et PbHfO_3) [22].

4.2. Effet magnétoélectrique

Dans les solides, les ordres électriques et magnétiques sont souvent considérés incompatibles en raison de leurs origines distinctes. L'ordre électrique est le résultat de l'ordre des dipôles électriques locaux (charges), tandis que l'ordre magnétique provient des interactions d'échange entre les moments magnétiques (spins). Cependant, le fort couplage entre l'ordre électrique et magnétique peut être observé dans les matériaux magnétoélectriques (ME), c'est-à-dire le couplage de l'aimantation et de la polarisation, à leurs champs conjugués, $\vec{E}$ et $\vec{H}$, qui est connu sous le nom d'effet magnétoélectrique (ME). En 1899, Pierre Curie proposa pour la première fois que le couplage entre les ordres magnétiques et électriques soit possible dans les isolants en se basant sur la symétrie. L.D. Landau et E. Lifshitz ont brièvement formulé une prévision plus rigoureuse d'un couplage linéaire entre la polarisation électrique et l'aimantation dans un livre de leur célèbre série sur la physique théorique [23]. En 1960, I.E. Dzyaloshinskii [24] a montré que Cr_2O_3 a une

symétrie magnétique qui permet un effet ME, puis la première vérification expérimentale a été trouvée par D.N. Astrov [25]. Ces résultats révèlent que des exigences de symétrie spécifiques doivent être remplies afin d'obtenir un effet ME dans les matériaux.

Le couplage magnétoélectrique observé dans les matériaux multiferroïques a suscité un vif intérêt au sein de la communauté scientifique ces dernières décennies, en raison de sa diversité d'applications potentielles dans des domaines tels que la spintronique, le stockage de données et les dispositifs micro-ondes [26]. Depuis la première réalisation du couplage magnétoélectrique dans Cr_2O_3 , de nombreux composés et composites multiferroïques ont été explorés pour obtenir un couplage magnétoélectrique stable à température ambiante et beaucoup d'entre eux ont été traduits en applications [27].

Les effets de couplage magnétoélectrique dans les multiferroïques existent soit à très basse température, soit donnent lieu à de très petites valeurs de coefficients de couplage magnétoélectrique α_{ME} dans les échantillons massifs. Les couches minces de matériaux multiferroïques montrent des valeurs plus élevées de α_{ME} à température ambiante. Dans les multiferroïques, α_{ME} le plus élevé a été observé pour les hétérostructures à couches minces à base de ferrite de bismuth (BiFeO_3) à température ambiante. Cependant, d'autres matériaux massifs multiferroïques ont été également étudiés ainsi que sous forme de couches minces, mais une valeur élevée stable des valeurs de couplage magnétoélectrique à température ambiante n'a pas été obtenue jusqu'à présent [27].

4.3. Conditions du multiferroïsme

Les états ferroïques primaires peuvent être classés en termes de symétries d'inversions d'espace et du temps de leurs paramètres d'ordres. On connaît jusqu'à présent quatre ordres ferroïques primaires (ferroélectrique, ferromagnétique, ferroélastique et ferrotoroïdique). Les caractéristiques analogues des quatre types des ferroïques primaires sont l'ordre spontané et la formation de domaines, ils sont la conséquence d'une symétrie brisée. Cependant, ils ont des transformations très distinctes selon les opérations de symétrie d'inversion spatiale et d'inversion temporelle, comme indiqué sur la **figure 17**. L'ordre ferroélectrique est caractérisé par une polarisation spontanée, le signe de la polarisation change sous l'opérateur d'inversion de l'espace mais reste invariant sous l'inversion du temps. Au contraire, l'ordre ferromagnétique est déterminé par une aimantation spontanée, son signe change sous l'opérateur d'inversion temporelle mais reste inchangé sous l'inversion spatiale.

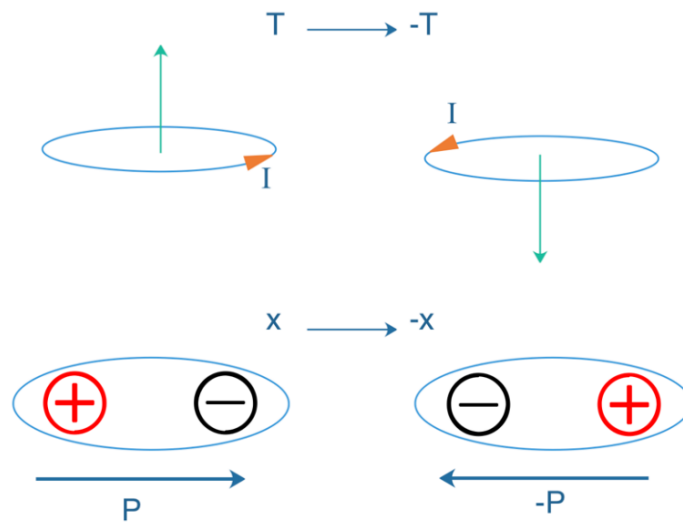


Figure 17. Représentation schématisée de l'évolution des propriétés ferroïques sous l'inversion spatiale et temporelle.

Les composés ferromagnétiques et ferroélectriques ne peuvent exister que dans les groupes d'espace ne possédant ni centre d'inversion spatiale ni temporel. Seuls 122 des 230 groupes d'espace autorisent l'existence d'une phase magnétique (**figure 18**) [28].

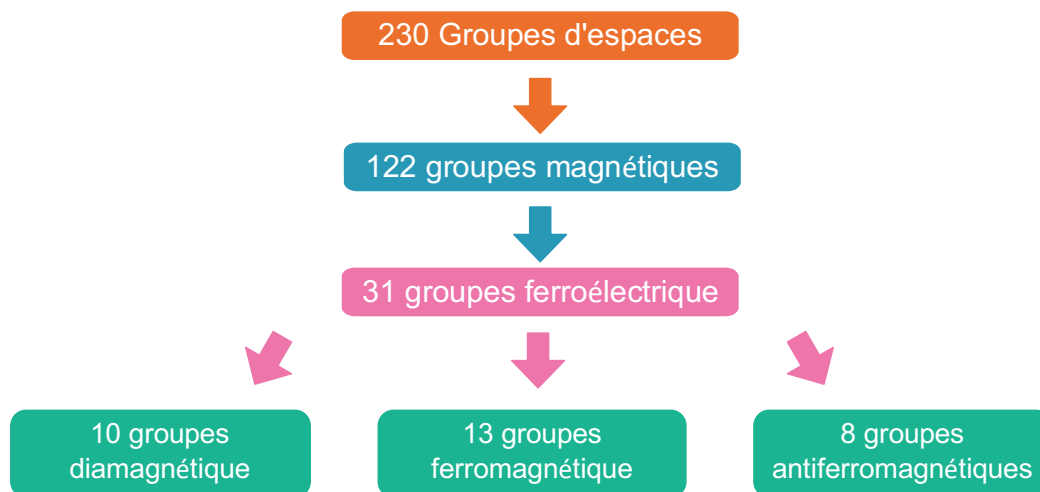


Figure 18. Organigramme des symétries autorisant un effet multiferroïque [28].

De ces 122 groupes, 31 sont compatibles avec l'existence d'un ordre ferroélectrique. Ces 31 groupes prennent en compte toute la diversité des ordres magnétiques, seuls 21 permettent l'apparition d'un ordre dont 13 sont ferromagnétiques et 8 sont antiferromagnétiques, ce qui limite le nombre de structures cristallographiques pouvant manifester un effet multiferroïque.

Les états magnétiques et électriques peuvent être couplés entre eux comme représenté sur **figure 19**. La zone d'intersection formée par des rectangles rouge et bleu correspond à un couplage magnéto-électrique, un champ électrique peut être utilisé pour contrôler

les moments magnétiques portés par les charges du matériau et inversement, un champ magnétique peut influencer la polarisation électrique.

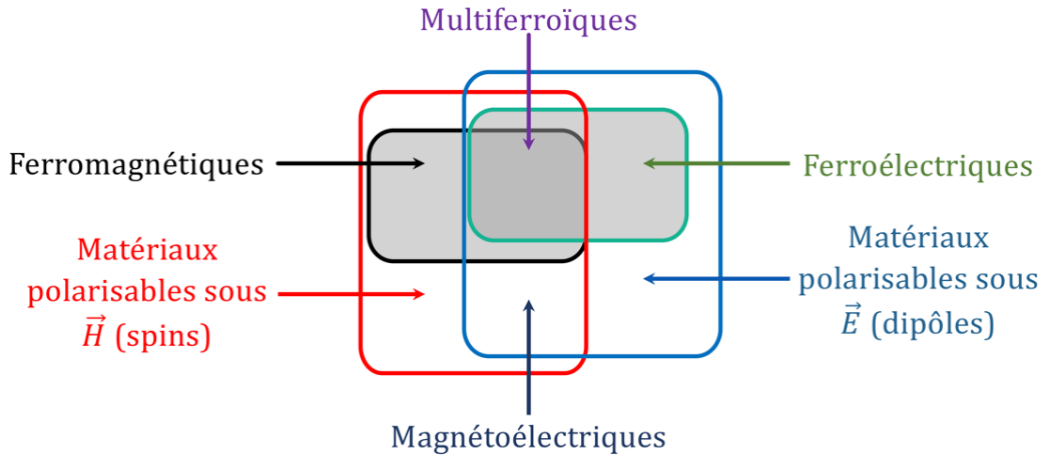


Figure 19. Classification des matériaux en fonction de leurs propriétés magnétiques et électriques.

Les matériaux multiferroïques sont représentés par la zone d'intersection formée par des rectangles vert et noir. On remarque clairement qu'il n'y a que peu de matériaux qui présentent un multiferroïsme magnétoélectrique. Il faut noter que tous les matériaux multiferroïques sont obligatoirement des magnétoélectriques tandis la réciproque n'est pas vraie par exemple le cas de Cr_2O_3 [29].

4.4. Types des multiferroïques

L'interaction des contributions ferroélectriques et magnétiques (ferromagnétiques ou antiferromagnétiques) conduit à l'effet multiferroïque. Selon la source de la contribution magnétique et électrique à cet effet, les multiferroïques sont classés en deux catégories.

4.4.1. Multiferroïques de type I

Cette famille de multiferroïque est la plus ancienne et la plus répandue. Dans ce groupe, la ferroélectricité et le magnétisme proviennent de mécanismes différents et apparaissent indépendamment l'un de l'autre. Ils présentent des températures de transition ferroélectrique (T_C) et magnétique (T_N) proche de l'ambiante voir au-dessus. De plus, ce type de multiferroïques présente une large polarisation spontanée de l'ordre de 10 à 100 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Par exemple, BiMnO_3 a une température de Curie de 800 K, une température de Néel de 110 K et une polarisation spontanée de 16 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ce sont donc de bons ferroélectriques mais ils possèdent un faible couplage entre les ordres magnétique et ferroélectrique du fait que ces ordres soient d'origines indépendantes [3]. Il existe quatre

familles différentes de multiferroïques de type I, chacune correspond à une origine particulière de la ferroélectricité.

4.4.1.1. Ferroélectricité dans les pérovskites multiferroïques

Les ferroélectriques les plus étudiés et les plus utilisés aujourd'hui sont les oxydes de structure pérovskite ABO_3 , qui ont la structure cubique prototypique illustrée dans la [figure 20](#).

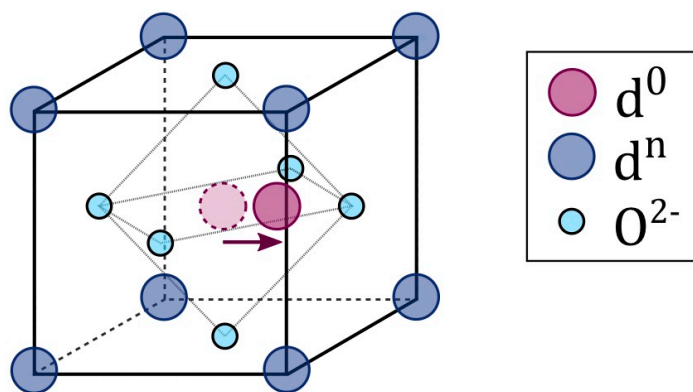


Figure 20. Structure pérovskite ABO_3 [31].

La structure pérovskite cubique est caractérisée par un petit cation B au centre d'un octaèdre d'anions d'oxygène avec de gros cations A aux sommets de la maille. En dessous de la température de Curie, il y a une distorsion structurale vers une phase de basse symétrie accompagnée par un décalage décentré du petit cation B. La polarisation spontanée dérive en grande partie du moment dipolaire électrique créé par ce déplacement. L'un des deux électrons de valence de l'atome d'oxygène vient occuper virtuellement un niveau vide de la couche d de l'ion métal de transition B. L'apparition de ce type de ferroélectricité nécessite que le matériau possède des ions dont la couche d doit être vide, d'où l'appellation d^0 . Le magnétisme a besoin des ions (métal de transition) dont la couche d partiellement remplies (d^n) alors que l'électricité est due à des orbitales d vides. La présence d'électrons dans la couche d supprime en quelque sorte la ferroélectricité qui est également appelée problème d^0 vs d^n . Le couplage magnéto-électrique est donc faible [30].

4.4.1.2. Ferroélectricité due à des paires isolées

Dans certains multiferroïques comme $BiFeO_3$ et $PbVO_3$, Bi^{3+} et Pb^{2+} jouent un rôle majeur dans l'origine de la ferroélectricité [32]. Dans ces ions, les deux électrons 6s externes n'ont aucune contribution dans les liaisons chimiques, ils sont appelés paires isolées et elles sont la principale source de la polarisation. En ordonnant ces paires isolées

le long d'une certaine direction, nous pouvons obtenir de la ferroélectricité (**figure 21**) [33].

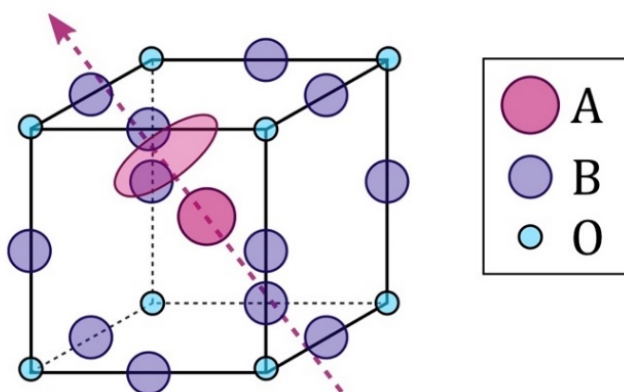


Figure 21. Alignement des paires isolées selon une direction privilégiée donne naissance à la ferroélectricité [33].

4.4.1.3. Ferroélectricité due à l'ordre de charge

Un autre mécanisme qui conduit à la ferroélectricité dans les multiferroïques de type I est l'ordre de charge. Les ions de métaux de transition ont des électrons de valence différents, ils ont donc une charge différente, par exemple dans Fe_3O_4 [34] et LuFe_2O_4 [35] qui contiennent simultanément des ions ferriques (Fe^{3+}) et ferreux (Fe^{2+}). Dans les systèmes à charge ordonnée, la coexistence de sites inéquivalents avec des charges différentes et avec des liaisons inégales, conduit à la ferroélectricité [36].

4.4.1.4. Ferroélectricité géométrique

Dans ces multiferroïques, la ferroélectricité est causée par l'inclinaison de l'octaèdre d'oxygène. Par exemple, dans RMnO_3 , l'inclinaison du bloc MnO_5 incline la liaison $\text{R} - \text{O}$ et forme des dipôles dont deux orientés vers le haut et un dipôle vers le bas d'où l'occurrence de la ferroélectricité (**figure 22**) [37].

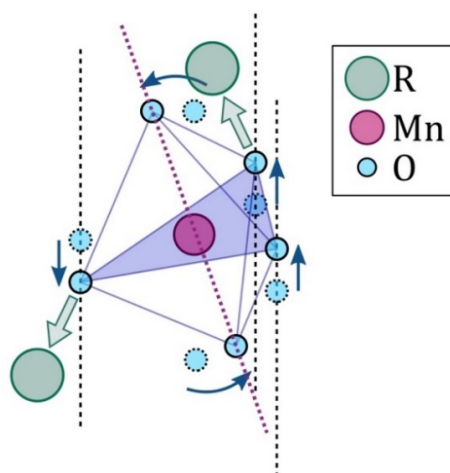


Figure 22. Ferroélectricité due à l'inclinaison du bloc MnO_5 [31].

4.4.2. Multiferroïques de type II

Le second groupe appelée multiferroïques de type II, est constitué des matériaux dans lesquels le magnétisme provoque de la ferroélectricité, impliquant un fort couplage entre les deux. Dans ce type de multiferroïques, la ferroélectricité existe dans un état magnétiquement ordonné, c'est-à-dire que le champ magnétique peut fortement influencer la polarisation électrique. Par exemple, dans TbMnO_3 , l'ordre magnétique apparaît à $T_{N_1} = 41$ K et $T_{N_2} = 28$ K mais la structure magnétique ne change qu'à 28 K et une polarisation électrique non nulle apparaît à basse température, c'est-à-dire à 28 K. Cependant, la polarisation dans ces matériaux est généralement beaucoup plus faible ($\sim 10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [37].

5. Oxydes multiferroïques

Les oxydes multiferroïques sont des matériaux qui présentent à la fois des propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques. Cependant, du point de vue cristallographique, il est difficile de trouver des matériaux qui montrent un couplage entre l'électricité et le magnétisme. La ferroélectricité exige que les matériaux soient des isolants pour maintenir une polarisation, tandis que la plupart des matériaux ferromagnétiques sont des conducteurs électriques. Une approche pour surmonter cette limitation est d'incorporer deux types de cations différents dans un seul composé. De cette manière, la multiferroïcité peut être atteinte, avec un sous-réseau cationique fournissant le magnétisme et un autre responsable de la ferroélectricité. Un exemple de composé multiferroïque est la pérovskite BiFeO_3 .

Différentes familles d'oxydes multiferroïques ont été étudiées dans la littérature. Parmi elles, on trouve les ferrites et manganites de terres rares TRMO_3 , qui peuvent avoir une structure hexagonale ou orthorhombique. Les composés hexagonaux de type h- TRMO_3 présentent une multiferroïcité de type I [38], tandis que le type du multiferroïsme dans les composés orthorhombiques de type o- TRMO_3 , tels que TbMnO_3 , dépendent de la configuration des spins en réponse à la température et au champ magnétique [39].

Les oxydes spinelles AB_2O_4 sont également des matériaux multiferroïques, avec des comportements ferromagnétiques ou antiferromagnétiques en fonction du type et de la configuration des spins du métal de transition. Dans les spinelles, la ferroélectricité peut être induite par des mécanismes tels que l'interaction DM inverse [40], la striction d'échange [41] et l'hybridation p-d [42].

Les hexaferrites, sont des matériaux ferromagnétiques bien connus. Parmi les différents types d'hexaferrites, seuls les types Y, Z et M présentent des propriétés multiferroïques. Les hexaferrites multiferroïques sont intéressants en raison de leur potentiel pour manifester une excellente multiferroïcité magnétoélectrique [43].

Enfin, la famille TRMn_2O_5 (TR = terre rare) a été découverte comme présentant des propriétés multiferroïques [44]. Ces composés sont des isolants avec une structure orthorhombique et sont composés d'unités octaédriques et pyramidales de MnO_6 et MnO_5 [45].

6. Propriétés des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{Fe}_{1-y}\text{MT}_y\text{O}_3$

Dans ce paragraphe, nous allons donner un aperçu sur les propriétés des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{Fe}_{1-y}\text{MT}_y\text{O}_3$ (TR = Terre rare, MT = métal de transition) on commencera par la phase mère BiFeO_3 , en suite nous présentons les effets de la substitution par la terre rare et (ou) les métaux de transition sur les propriétés de ces systèmes.

6.1. Propriétés de la phase mère BiFeO_3

6.1.1. Introduction

Le multiferroïsme est caractérisé par la coexistence de deux types d'ordres ferroïques dans un matériau. Cependant, il existe très peu de matériaux qui présentent à la fois un ordre ferroélectrique et un ordre antiferromagnétique à température ambiante [30]. L'un de ces rares matériaux est le BiFeO_3 (BFO). Les recherches dans ce domaine ont connu une croissance constante au fil des années, comme le montre la **figure 23** qui présente les données statistiques des publications entre 2000 et 2022 en utilisant les mots-clés "multiferroïque" et " BiFeO_3 ". Cette augmentation du nombre de publications est due aux nouvelles découvertes réalisées par les chercheurs dans le but d'améliorer les propriétés des multiferroïques, en mettant particulièrement l'accent sur le BFO en raison de ses propriétés fascinantes qui ouvrent la voie à de nombreuses applications potentielles.

Le BiFeO_3 a été Synthétisé à la fin des années 1950, ce composé est aujourd'hui très étudié et considéré comme le candidat le plus prometteur parmi divers matériaux multiferroïques pour des applications dans la spintronique et les mémoires de prochaine génération [21].

Pendant plusieurs années, les propriétés physiques et structurales ont été le sujet d'une controverse entre les chercheurs : ferroélectrique ou antiferroélectrique ? faible

ferromagnétique ou antiferromagnétique ? en 1970, le caractère ferroélectrique a été confirmé en utilisant un cycle d'hystérésis mesuré à 80 K, ce qui est cohérent avec la structure rhomboédrique polaire de groupe d'espace $R3c$ déterminée en 1969 par DRX d'un monocristal et par diffraction neutronique d'une céramique en 1971.

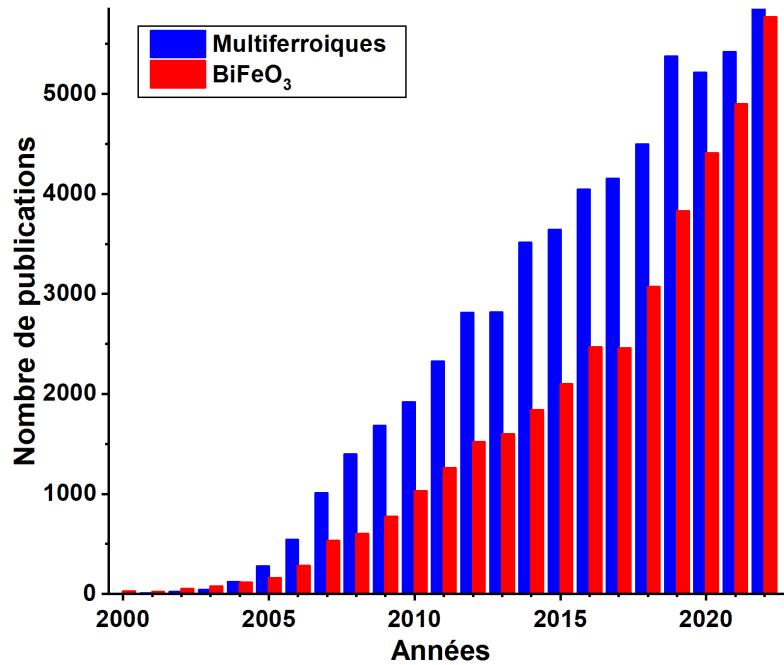


Figure 23. Données statistiques des publications entre 2000 à 2022 en utilisant les mots-clés « multiferroïque » et « BiFeO₃ ».

Ensuite, le caractère polaire de BFO a été confirmé en 1985 d'où l'écartement de l'hypothèse que BFO est un antiferroélectrique, en même temps, la phase ferroélectrique s'est avérée stable entre 4 et 1110 K [46]. De plus, BFO est un antiferromagnétique au-dessous de $T_N = 670$ K, avec une structure cycloïde de spin incommensurable [31].

6.1.2. Propriétés structurales de BiFeO₃

Le diagramme de phase du système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ est illustré dans la **figure 24**. On remarque que la préparation de BiFeO₃ nécessite un mélange équimolaire de Bi_2O_3 et Fe_2O_3 . À pression atmosphérique, le diagramme de phase de la ferrite de bismuth possède trois phases structurales différentes. De la température ambiante à 1098 K, BFO cristallise dans la structure rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$ [48]. Cette phase est dénommée α dans la littérature. La maille rhomboédrique est représentée sur la **figure 25.a**, il s'agit d'une maille de multiplicité double ($\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$). Dans cette phase, la structure de BiFeO₃ est une structure de type pérovskite légèrement déformée de façon rhomboédrique et caractérisée par un paramètre de maille $a_{rh} = 5,63$ Å et un angle $\alpha_{rh} = 59,35^\circ$. Comme

α_{rh} l'angle entre les axes b et c de la représentation rhomboédrique est proche d'un demi-angle droit, la structure cristalline de BiFeO_3 à température ambiante et pression atmosphérique peut être décrite par une représentation pseudo-cubique dont la maille élémentaire est montrée dans la **figure 25.b**.

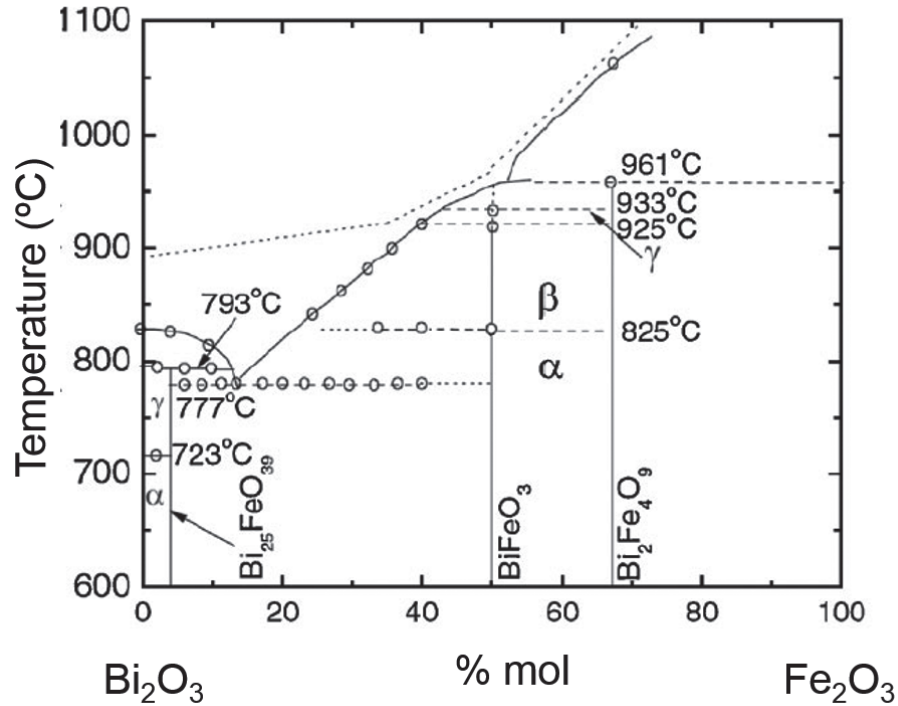


Figure 24. Diagramme de phase du système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ [47].

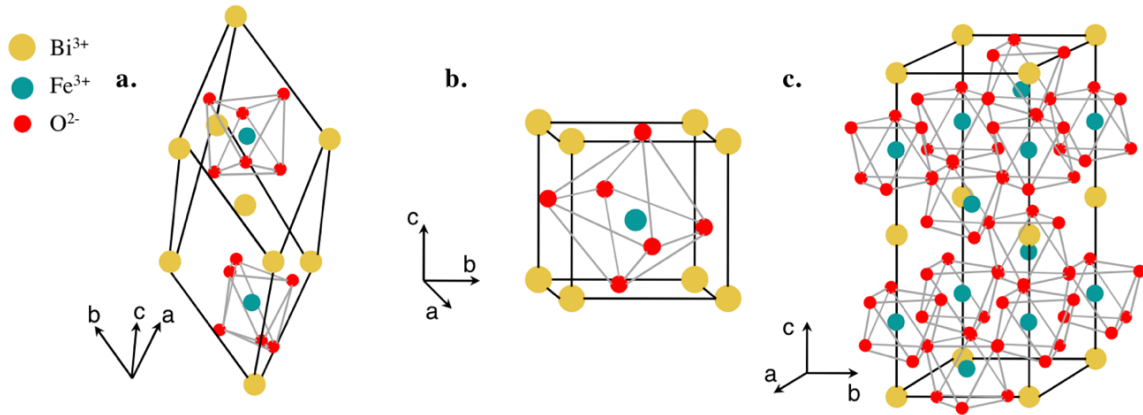


Figure 25. Représentation de la structure cristalline de BiFeO_3 dans la maille (**a.** rhomboédrique double, **b.** pseudo-cubique, **c.** hexagonale) [4].

Il s'agit ici d'une maille de multiplicité simple et de paramètres $a = 3,96 \text{ \AA}$ et $\alpha = 89,47^\circ$ [46]. Cette structure peut également être décrite par une maille hexagonale déformée (**figure 25.c**) de paramètres $a_{hex} = 5,58 \text{ \AA}$ et $c_{hex} = 13,87 \text{ \AA}$ [48]. Au-dessus de 1098 K, BFO subit une transition de phase structurale de α vers β , la symétrie cette phase a fait l'objet de nombreuses controverses dans la littérature. Néanmoins, la plupart

des auteurs conviennent qu'elle est centrosymétrique [49] confirmant que la transition de phase à 1098 K est la transition ferroélectrique à paraélectrique. En 2008, Hamount et al. [50] ont observé que la phase β présente une symétrie monoclinique appartenant au groupe spatial $P2_1/m$ avec une valeur d'angle monoclinique de $90,01^\circ$. Cependant, Palai et al. [47] ont proposé que la phase β soit orthorhombique, bien qu'avec une certaine coexistence de domaines rhomboédriques. En aucun cas ces auteurs n'ont pu établir le groupe spatial de cette phase à partir de leurs données expérimentales. D'autre part, la même année, Selbach et al. [51] ont suggéré que la phase β est rhomboédrique, appartenant au groupe spatial $R\bar{3}c$. Cette affirmation n'est pas acceptée par d'autres auteurs qui affirment que la transition à 1098 K ne peut pas être ferroélastique (comme cela est déduit des changements dans la configuration des domaines ferroélastiques) si la symétrie des phases α et β est rhomboédrique [47]. Les raisons de ces contradictions résident dans la difficulté d'obtenir une phase BiFeO_3 pure et la complexité liée à la caractérisation des échantillons. D'une part, il est difficile de préparer une céramique stœchiométrique BiFeO_3 pure en raison de la perte de Bi^{3+} pendant le processus de frittage et de l'occurrence de certaines phases secondaires (par exemple, Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$), ce qui complique la caractérisation structurale de la phase paraélectrique [51]. D'autre part, la technique de diffraction des rayons X a une faible sensibilité aux positions d'atomes d'oxygène en raison de leur faible densité électronique par rapport à celle des atomes de bismuth ou de fer [49]. En ce sens, la diffraction des neutrons à haute température est une technique beaucoup plus illustrative. Ainsi, à l'aide de cette dernière technique de caractérisation, Arnold et al. [52] ont affirmé que la symétrie de la phase β est orthorhombique bien qu'avec une certaine coexistence de phases, comme cela avait été proposé précédemment [47]. En fait, en 2010, Selbach et al. [53] ont rectifié leur première proposition d'une symétrie rhomboédrique [51] pour accepter la symétrie orthorhombique proposée par Arnold et al. [52]. Au-dessus de 1198 K [47], BiFeO_3 cristallise dans une structure cubique, cette phase est appelée phase γ [52].

6.1.3. Propriétés électriques de BiFeO_3

En 1970, une faible polarisation spontanée de $3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a été mesurée pour la première fois dans le monocristal BFO le long de la direction $[001]$ de la maille pseudo-cubique [54], dans laquelle le courant de fuite élevé résultant de la présence de Fe^{2+} et des lacunes d'oxygène rend difficile la polarisation électrique [55]. Bien que des efforts aient ensuite été faits pour réduire le courant de fuite afin d'obtenir un bon cycle P-E, peu de progrès ont été réalisés au cours des deux à trois décennies suivantes. La polarisation

électrique spontanée dans BFO provient des ions Bi^{3+} qui contiennent des paires d'électrons 6s isolées qui ne participent pas dans les liaisons chimiques. Les paires d'électrons sont trop polarisables et elles sont alignées le long de la direction $[111]$ [46]. Ces paires d'électrons induisent une déformation de la maille pérovskite où les ions Bi^{3+} sont déplacés par 54 pm et par conséquent ceux du fer sont déplacés par 13 pm par rapport à leurs positions d'origine comme le montre la **figure 26**.

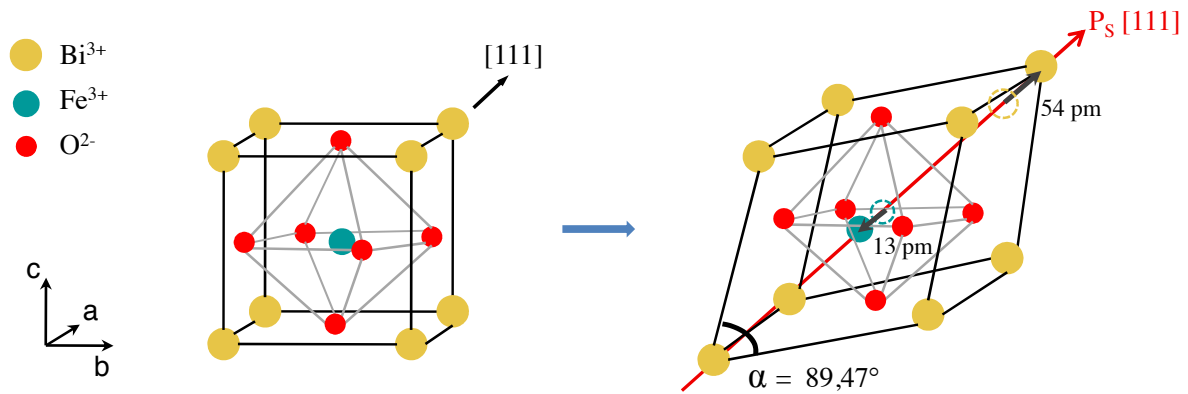


Figure 26. Distorsion de la maille cubique en maille pseudo-cubique le long de la direction $[111]$ à la température de transition T_c [4].

Ce déplacement des ions positifs induit une déformation des octaèdres d'oxygène. Ainsi les barycentres des charges positives et négatives ne sont plus confondus et une polarisation spontanée P_s apparaît dans la direction $[111]$. La valeur de cette polarisation spontanée peut varier de 6 à 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ selon la qualité des cristaux [56].

Comme signalé précédemment il se produit une transition structurale de la phase α à la phase β , cette transition structurale s'accompagne d'une transition ferro-paraélectrique et la température de transition $T_c = 1143 \text{ K}$ est appelée la température de Curie ferroélectrique du composé, il s'agit d'une transition displacive. A température ambiante, l'axe $[111]$ est l'axe de facile polarisation, lors de l'application d'un champ électrique, la polarisation se renverse le long d'un autre axe, cet axe devient alors un axe de facile polarisation. Dans BiFeO_3 , la polarisation peut basculer selon trois axes qui correspondent aux diagonales du "cube" (structure pseudo-cubique). Il existe alors huit directions équivalentes de la polarisation spontanée, soit les huit sommets du pseudo-cube comme indiqué dans la **figure 27**. Ce retournement s'accompagne d'une réorientation de l'axe de distorsion du rhomboèdre avec un déplacement de l'ion Bi^{3+} , engendrant la formation de domaines ferroélastiques lorsqu'un champ électrique est appliqué. Ces domaines sont dus à la contrainte qui modifie la polarisation. De plus, lors

du basculement de la polarisation, les déplacements des ions sont plus faibles pour les renversements à 71° et 109° que pour le retournement à 180° , ce dernier est donc énergétiquement moins favorable [4].

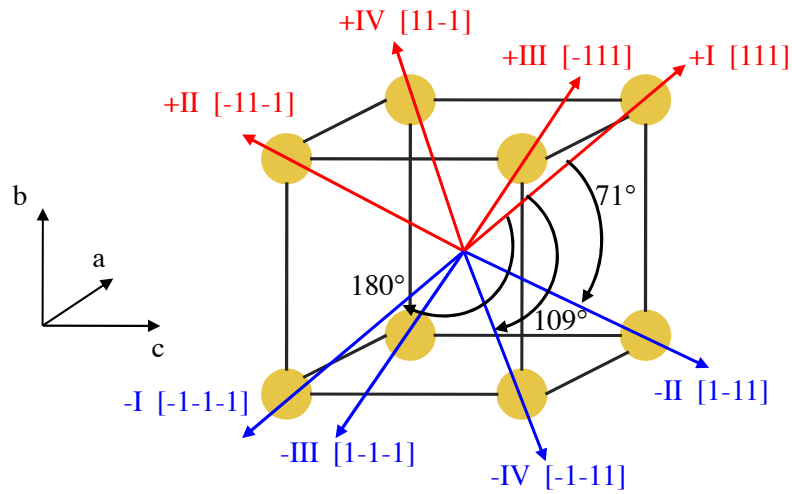


Figure 27. Schéma des huit directions équivalentes de la polarisation électrique dans la maille pseudo-cubique de BiFeO_3 [4].

6.1.4. Propriétés magnétiques de BiFeO_3

BiFeO_3 présente un ordre antiferromagnétique de type G (figure 6) en dessous de sa température de Néel de 643 K [48]. Chaque moment magnétique de Fe^{3+} est entouré par six spins antiparallèles, portés par les atomes de fer de ses plus proches voisins. En conséquence de la distorsion des octaèdres de l'oxygène, directement liée à l'angle $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$, la structure de BiFeO_3 présente une inclinaison de spin qui se traduit par un faible moment magnétique dans la maille élémentaire selon l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) (figure 13) [57]. Ainsi les moments magnétiques de Fe^{3+} s'organisent sous la forme d'une spirale cycloïdale incommensurable (figure 28) de période $\lambda = 62 \text{ nm}$.

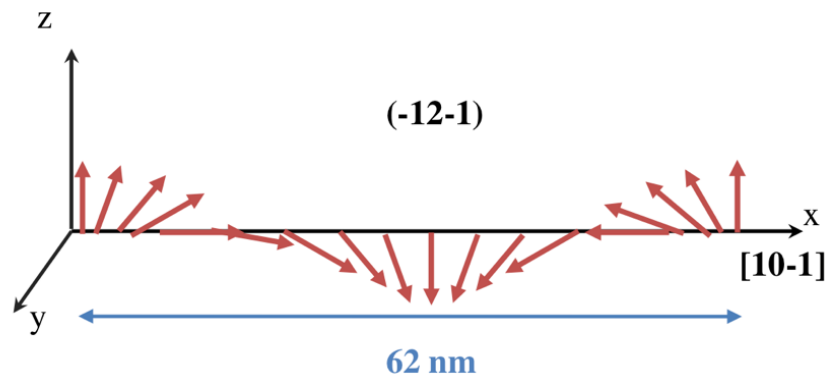


Figure 28. Spirale cycloïdale antiferromagnétique de BiFeO_3 de période 62 nm se propageant dans la direction $(10\bar{1})$ et contenue dans le plan $(\bar{1}2\bar{1})$ [4].

Il s'agit de l'incommensurabilité de la période de la cycloïde par rapport au paramètre de maille de la structure cristalline ($\sim 5 \text{ \AA}$). Le résultat est que, pour des monocristaux de taille assez supérieure à la cycloïde de spin, l'aimantation nette est nulle ce qui, dans un premier temps, empêche un effet magnétoélectrique. Ce dernier peut être récupéré par frustration de la cycloïde de spin. À des températures autour de 643 K, une transition de phase du second ordre se produit, et attribuée à la transition de la structure antiferromagnétique à la structure paramagnétique de BiFeO_3 . Cette transition magnétique est associée à une expansion anormale du réseau [51]. Un grand nombre de recherches se sont concentrés sur l'amélioration des propriétés magnétiques de diverses manières, par exemple, le contrôle de l'ordre magnétique en spirale et l'introduction de phases ferromagnétiques fortes [58].

6.1.5. Couplage magnétoélectrique dans BiFeO_3

Le couplage magnétoélectrique (ME) est l'un des aspects les plus attrayants des matériaux multiferroïques, car il offre des degrés de liberté supplémentaires pour manipuler la polarisation/aimantation dans les dispositifs multifonctionnels, tels que les actionneurs, les capteurs et les dispositifs de stockage de données [59]. Dans BFO, la ferroélectricité et le magnétisme proviennent principalement des ions Bi^{3+} et Fe^{3+} , respectivement. Le couplage de la ferroélectricité avec le magnétisme est l'un des principaux intérêts, qui a été étudié de manière approfondie par des études théoriques et expérimentales [60]. Y. F. Popov et al. [61] ont montrés par des mesures de la polarisation en fonction du champ magnétique appliqué que le couplage magnétoélectrique est quadratique lorsque la cycloïde magnétique est présente. En effet, l'application d'un champ magnétique supérieur à 20 T fait disparaître la cycloïde et apparaît un effet magnétoélectrique linéaire. S'il n'y pas de couplage magnétoélectrique linéaire dans BiFeO_3 , la polarisation semble ancrée avec le plan de la cycloïde donnant lieu à un couplage entre les deux entités. En effet, en 2006, des mesures sur des couches minces de BiFeO_3 à température ambiante ont montré l'existence d'un couplage entre l'ordre ferroélectrique et magnétique [62]. Dans les couches minces, le plan antiferromagnétique est perpendiculaire à la polarisation électrique. Les mesures montrent que l'application d'un champ électrique fait basculer la polarisation de 71° ou 109° mais également change le plan de facile aimantation. Par exemple, le basculement à 109° de la polarisation modifie le plan d'aimantation comme sur la **figure 29.c** de même pour un basculement à 71° (**figure 29.d**) tandis que le plan de facile aimantation reste le même pour un

basculement à 180° (**figure 29.b**). Il semble donc que le basculement de la polarisation soit lié à une réorientation de l'ordre antiferromagnétique.

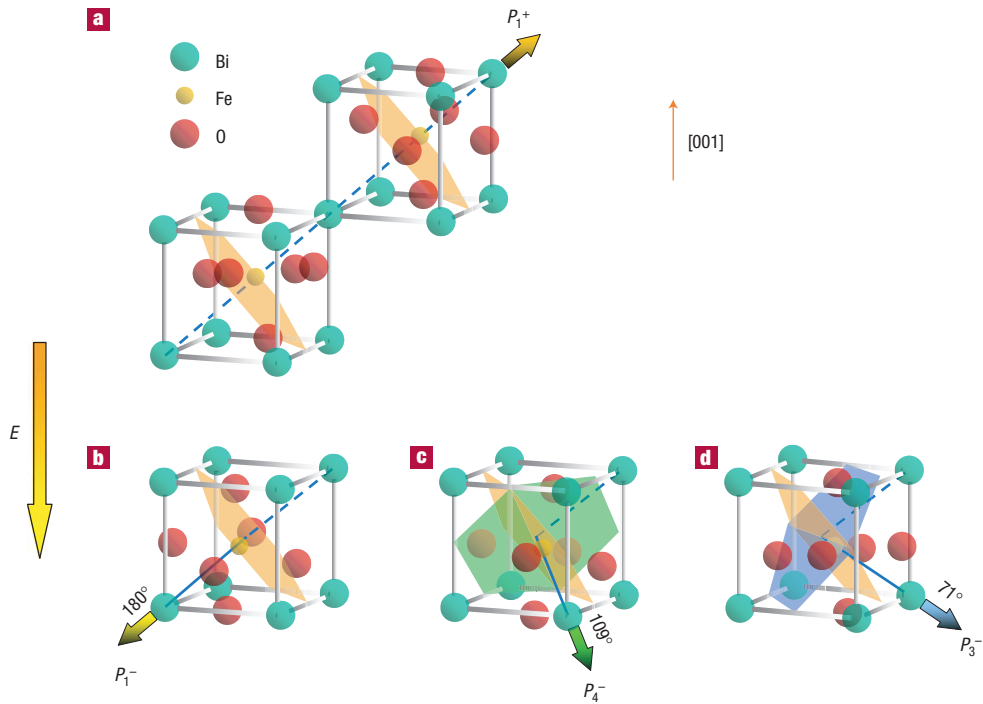


Figure 29. Schéma de la structure cristalline BiFeO_3 orientée suivant la direction $[001]$ et de la polarisation ferroélectrique (flèches en gras) et du plan antiferromagnétique (plans ombrés) [3].

En 2008, des mesures par diffraction des neutrons sur des monocristaux de BiFeO_3 ont mis en évidence un comportement similaire [63]. Il a été observé que dans les monocristaux, le plan $(\bar{1}2\bar{1})$ de propagation de la cycloïde (onde de spin) contient le vecteur de la polarisation macroscopique suivant la direction $[111]$ (**figure 30**).

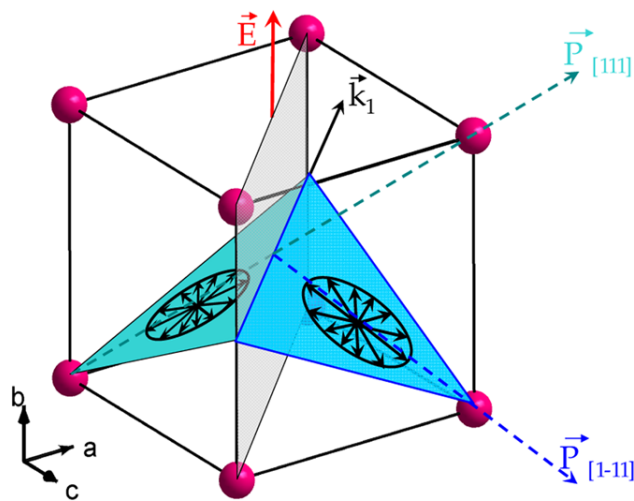


Figure 30. Basculement de la polarisation de 71° dans la direction $(1\bar{1}1)$ associé au basculement du plan de la spirale sous l'application d'un champ électrique $\vec{E}$ [64].

Ces mesures par diffraction des neutrons ont montré que l'application d'un champ électrique permet de basculer la polarisation de 71° et permet également de basculer le plan de la cycloïde de 71° , la polarisation et la cycloïde restant dans le même plan ([figure 30](#)). Ces résultats semblent paradoxaux dans le sens où l'on s'attend à un comportement découplé des ordres magnétique et ferroélectrique dans un multiferroïque de type I.

6.2. Propriétés des systèmes substitués $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{Fe}_{1-y}\text{MT}_y\text{O}_3$

La polarisation du BFO est principalement dominée par la paire isolée Bi^{3+} (orbite $6s^2$), et son aimantation résulte de Fe^{3+} [\[65\]](#). Par conséquent, le comportement physique peut être amélioré en introduisant différents ions dans les sites A ou/et B de BiFeO_3 . Dans cette section, nous allons examiner plusieurs études portant sur les modifications chimiques du BiFeO_3 (BFO) et les principaux phénomènes qui en découlent, résultant de la substitution ionique dans le BFO. Pour l'amélioration des propriétés électriques, la substitution ionique est l'une des approches les plus courantes pour les céramiques BFO, y compris les substitutions de Bi^{3+} ou Fe^{3+} ou les deux ions. Il est bien connu que la substitution d'ions pour le site Bi peut modifier les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques en diminuant le courant de fuite [\[66\]](#).

6.2.1. Substitution du site Bi

La substitution du site Bi affecte fortement les propriétés ferroélectriques et étonnamment les propriétés magnétiques de BFO, car la polarisation est principalement induite par le site Bi [\[65\]](#). Le [tableau 2](#) répertorie quelques structures cristallines, propriétés électriques et magnétiques des céramiques BFO avec les substitutions ioniques dans le site Bi [\[67\]](#). On peut voir que la substitution par les terres rares joue un rôle important dans l'amélioration des propriétés électriques des céramiques BFO. La substitution par les éléments des terres rares (par exemple Sm [\[68\]](#), Nd [\[69\]](#), Dy [\[66\]](#), La [\[70\]](#), Ce [\[71\]](#), Ho [\[72\]](#), Yb [\[73\]](#), Eu [\[74\]](#), Gd [\[75\]](#), Tb [\[75\]](#) et Pr [\[76\]](#)) dans le site Bi peuvent supprimer efficacement le courant de fuite des céramiques BFO, entraînant l'amélioration des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques [\[68\]](#). Par exemple, T. Zheng et al [\[68\]](#) ont signalé une piézoélectricité (d_{33}) élevé de ~ 50 pC/N pour les céramiques $\text{Bi}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{La}_y\text{FeO}_3$, en raison de la forte diminution du courant de fuite. De plus, une polarisation rémanente (P_r) relativement important de $10 - 50$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ a été observé dans les céramiques BFO dopées avec Sm, Dy, Eu, Gd, Tb, etc. La diminution du courant de fuite provoquée par le dopage sur le site Bi peut sans aucun doute améliorer les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques.

Tableau 2. Effet de la substitution du site Bi sur les propriétés de BiFeO_3 [67].

Material system	Phase structure	d_{33} (pC/N)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_C (kV/cm)	M_r (emu/g)
BiFeO_3	R	27	~ 10	~ 70	–
$\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{FeO}_3$ ($x = 0.05$)	R	–	40–50	130	–
$\text{Bi}_{0.875}\text{Sm}_{0.125}\text{FeO}_3$	Triclinic	29	15.1	90	0.071
$\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.125$)	R	45	40	150	–
$\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$	–	–	31	120	0.021
$\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$	R~R-O	12–40 ($x \geq 0.08$)	6.1–15 ($x = 0.10$)	60–110	–
$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	R-triclinic-pseudo-T	–	9–1.9	–	0–0.23
$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	R	28	–	–	–
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	R-triclinic-pseudo-T	>25	9.8	–	0.20
$\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$	R	–	~ 6.0	–	–
$\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$	Pseudocubic + triclinic	27.7	12	60	0.0744
$\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.15$)	R	–	8.4	70	–
$\text{Bi}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{FeO}_3$	–	–	1.59	5.45	0.736
$\text{Bi}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{FeO}_3$	R	–	12.5	63	0.028
$\text{Bi}_{1-x}\text{Yb}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.15$)	R	–	8.5	~ 50	–
$\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.10$)	R~R-O	–	–	–	0.075
(Eu,Gd,Tb,Dy)- BiFeO_3	R	48–49	21–35	106–117	0.016–0.044
$\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.20$)	R	–	–	–	0.0051
$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.3$)	Triclinic	–	–	–	0.09
$\text{Bi}_{0.74}\text{Ba}_{0.30}\text{FeO}_3$	Pseudo-tetragonal	–	–	–	0.16
$\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$	–	–	~ 5.5	–	~ 0.75
$\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$	R-triclinic	–	–	–	~ 0.034
$\text{Bi}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{La}_y\text{FeO}_3$	Triclinic	50	1.38	58.5	–

Comme le montre le **tableau 2**, la structure cristalline des céramiques BFO peut être affectée par le dopage avec certains éléments dans le site Bi accompagné d'un changement de leurs propriétés [69]. Les composés BFO dopés avec des éléments de terres rares subissent une transition de phase d'une structure rhomboédrique à d'autres, ces transitions structurales dépendent fortement du type et de la quantité d'éléments de terres rares introduite et de la technique de synthèse. Par exemple, Yuan et al. [69] ont constaté que la céramique $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ subit une transition structurale de la phase rhomboédrique ($x = 0$) à la phase triclinique ($x = 0.05 - 0.15$), puis à la phase pseudo-tétragonale ($x = 0.175 - 0.2$). Les propriétés ferroélectriques se sont cependant détériorées avec l'augmentation du taux de dopage en raison de l'apparition des phases non ferroélectriques. Par exemple à température ambiante, les céramiques $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ présentent une structure rhomboédrique pour ($x = 0 - 0.12$), la coexistence de phases tricliniques et orthorhombiques pour ($x = 0.125 - 0.2$), puis une phase de type orthoferrite paraélectrique pour ($x = 0.25$). En dopant davantage avec La, le système de $\text{Bi}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{La}_y\text{FeO}_3$ subit une transition structurale vers la phase triclinique présentant une piézoélectricité d_{33} améliorée de 50 pC/N [68]. La substitution par d'autres éléments de terres rares (par exemple Dy [77], Nd [69], Eu [74], [78], Gd [79]) ont également été étudiés pour induire des transitions de phase dans BFO. L'ajout de certains éléments du groupe II (Sr [80], Ba [81], Ca [82]) peut modifier la structure cristalline et ainsi donner lieu à des propriétés améliorées. Par exemple, dans $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$, la structure R3c d'origine a été déformée en une structure monoclinique ou tétragonale lorsque x varie.

La structure tétragonale a conduit à un comportement magnétique amélioré ($M_s = 0.75$ u. e. m/g) [81]. L'addition de Sr a entraîné une transition structurale du système rhomboédrique au triclinique, ainsi qu'une aimantation améliorée, qui peut bien être due à la suppression de la structure de spin magnétique inhomogène ainsi qu'à l'augmentation de l'angle d'inclinaison [80]. Cependant, il a été observé que certains éléments (par exemple, Ce [71], Pr [76], Ho [72], Yb [73],) ne peuvent pas induire les transitions de phase dans les céramiques BFO. L'amélioration des propriétés ferroélectriques induites par ces éléments a été principalement attribuée à la suppression du courant de fuite [73].

6.2.2. Substitution du site Fe

Semblable à la substitution du site Bi, la substitution ionique du site Fe affecte également la structure et les propriétés pertinentes des céramiques BFO. **Le tableau 3** répertorie quelques structures et certaines propriétés clés de certaines céramiques BFO substituées au site Fe.

Tableau 3. Effet de la substitution du site Fe sur les propriétés de BiFeO_3 [67].

Material system	Phase structure	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_C (kV/cm)	M_r (emu/g)
$\text{BiFe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$	–	0.081	2.571	0.025
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	R	–	–	0.7
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_3$	–	–	–	–
$\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	R	3.99	19.79	–
$\text{BiFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	R~R-O	–	–	–
$\text{BiFe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$	R	–	–	0.24–1.7 m
$\text{BiFe}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3+x}$	–	0.22	–	0.06
$\text{BiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$	–	–	–	0.015
$\text{BiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$	R	–	–	–
$\text{BiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$)	R	8.4	~75	0.0258
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$	R	–	–	0.1

On peut voir dans le **tableau 3** que la structure de BFO reste presque inchangée par l'ajout de plusieurs éléments étudiés (par exemple, Ho [83], Co [84], Zn [85], Mn [86], Sc [87] et Ni [88]). Contrairement à la substitution du site Bi, la substitution ionique du site Fe a souvent conduit à un comportement ferroélectrique et piézoélectrique moins bon, pourtant un comportement magnétique amélioré est observé [87]. La dégradation des propriétés électriques (ferroélectriques et piézoélectriques) peut bien être causée par la présence de phases secondaires induites par des dopants, comme le Co, Nb, Sc, Zn, Zr, Ni. Les propriétés magnétiques des céramiques BFO peuvent en effet être améliorées en dopant par certains éléments magnétiques (par exemple, Co et Ni) [84], [88]. L'ajout d'élément magnétique Ni a augmenté l'aimantation rémanente (M_r) de la céramique BFO de 0.006 u. e. m/g à 0.10 u. e. m/g, ce qui est dû à l'interaction de super échange FM entre

Fe – O – Ni [89], [90]. Bien que les propriétés magnétiques puissent être généralement améliorées par la substitution d'un élément magnétique approprié du site Fe, il est toujours difficile de faire un accord entre les propriétés magnétiques et ferroélectriques dans les céramiques BFO.

6.2.3. Substitution des sites Bi et Fe

Plusieurs études ont été menées sur l'utilisation de différents éléments pour substituer simultanément les sites Bi et Fe dans le BFO, et leurs influences sur la structure et les propriétés physiques. Comme le montre le **tableau 4**, différentes transitions structurales peuvent survenir dans la céramique BFO en le dopant par différents éléments aux sites Bi et Fe simultanément.

Tableau 4. Effet de la co-substitution sur les propriétés physiques de BiFeO₃ [67].

Material system	Phase structure	d_{33} (pC/N)	P_r (μC/cm ²)	E_c (kV/cm)	M_r (emu/g)
Bi _{0.85} Nd _{0.15} Fe _{0.98} Mn _{0.02} O ₃	R3c-P4mm	–	31	110	0.075
Bi _{0.8-x} Sr _x La _{0.2} Fe _{0.9} Mn _{0.1} O ₃	O	–	–	–	–
Bi _{1-x} Nd _x Fe _{1-x} Mn _x O ₃	R3c-Pnam-O	–	–	–	0.023–0.033
Bi _{0.85} La _{0.15} Fe _{0.9} Ti _{0.1} O ₃	R-T	–	–	–	0.25
Bi _{1-x} Ba _x Fe _{1-y} Co _y O ₃ (x = 0.2, y = 0.06)	Pseudo-Cc	–	–	–	2.59
Bi _{0.74} Ba _{0.30} Fe _{0.95} Ti _{0.05} O ₃	Pseudo-T (triclinic distortion)	–	–	–	0.15
Bi _{1-x} Pr _x Fe _{1-x} Ti _x O ₃	R-O	–	–	–	0.0195
Bi _{0.80} La _{0.20} Fe _{1-x} Nb _x O ₃	R	–	–	–	0.06–0.20
Bi _{0.9} La _{0.1} Fe _{0.98} Zr _{0.02} O ₃	R	–	–	–	0.013
Bi _{0.87} La _{0.05} Tb _{0.08} FeO ₃	R	–	11	–	0.17
Bi _{0.8} La _{0.2} Fe _{0.95} Mg _{0.05} O ₃	R	–	–	–	–
Bi _{0.9} Ho _{0.1} Fe _{0.9} Ti _{0.05} O ₃	R	–	0.4	20	0.242
Bi _{1-x} Ca _x Fe _{1-x} Ti _x O ₃ (x = 0.4)	O	–	–	–	0.1
Bi _{1-x} Zn _x Fe _{1-y} Ni _y O ₃ (x = 0.1, y = 0.1)	R	–	0.1	7.5	1.5
Bi _{0.8} Ca _{0.2} Fe _{1-x} Mg _x O ₃ (x = 0.10)	R	–	–	–	0.6038
Bi _{1-x} Pr _x Fe _{1-x} Ti _x O ₃ (x = 0.06)	R	–	–	–	0.1824
Bi _{1-2x} Ba _{2x} Fe _{1-x} Nb _x O ₃ (x = 0.1)	R	–	–	–	0.03933
Bi _{0.9} Gd _{0.1} Fe _{1-x} Ti _x O ₃ (x = 0.10)	R	–	–	–	~0.02
Bi _{0.9} Ho _{0.1} Fe _{0.97} Ni _{0.03} O ₃	R	–	–	–	0.2280
Bi _{0.85} Y _{0.15} Fe _{0.95} Zr _{0.05} O ₃	R	–	0.21	–	0.4150
Bi _{0.9} La _{0.1} Fe _{1-x} Co _x O ₃ (x = 0.03)	–	–	–	–	0.23
Bi _{0.75} Ba _{0.25} Fe _{1-x} Ni _x O ₃ (x = 0.025)	R-T	–	0.63	–	0.70
Bi _{1-x} Pr _x Fe _{1-x} Zr _x O ₃	R	–	–	–	0.12
Bi _{0.925} La _{0.05} Sm _{0.025} Fe _{0.95} Sc _{0.05} O ₃	R	50	–	–	–
Bi _{1-y} Sm _y Fe _{1-x} Sc _x O ₃	R	51	14.2	53.1	–

Par exemple, il a été observé que les céramiques Bi_{0.85}Nd_{0.15}Fe_{0.98}Mn_{0.02}O₃ présentent une transition structurale de la phase rhomboédrique (R3c) à la phase tétragonale (P4mm) suite à l'incorporation de Nd et de Mn. De plus, ces modifications chimiques ont été associées à une amélioration des propriétés ferroélectriques du matériau. [91]. On observe également du **tableau 4** que la structure du BFO reste presque inchangée lorsque des combinaisons de certains éléments jouent le rôle du dopant, comme La et (Nb, Zr, Tb, Mg), Ti et (Ho, Ca, Pr, Gd), Zn et Ni, Ca et Mg, Ho et Ni, Y et Zr, Ba et Ni, et Sm et Co. Cependant, de mauvais comportements ferroélectriques et piézoélectriques ont été généralement observés malgré l'amélioration du comportement magnétique. Il a été noté

que certaines substitutions des sites Bi et Fe peuvent améliorer l'activité piézoélectrique de la céramique BFO si le courant de fuite est bien contrôlé [92]. Par exemple, $\text{Bi}_{0.925}\text{La}_{0.05}\text{A}_{0.025}\text{FeO}_3$ et $\text{Bi}_{0.925}\text{La}_{0.05}\text{Sm}_{0.025}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$ (avec $\text{M} = \text{Sc}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ni}, \text{Co}$ et $\text{A} = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Gd}$) montrent une dépendance du comportement piézoélectrique en fonction du site substitué [92]. Certains de ces ions (par exemple, $\text{A} = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Ho}$ et Y) peuvent conduire à la fois à une phase pure et à une piézoélectricité relativement bonne ($d_{33} \geq 40$ pC/N), tandis que la plupart des ions M (par exemple, $\text{In}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ni}, \text{Co}$) n'ont pas pu aider à empêcher la formation d'impuretés, conduisant à une dégradation de la piézoélectricité [92]. En éliminant les phases secondaires, $\text{Bi}_{0.925}\text{La}_{0.05}\text{Sm}_{0.025}\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ montre une valeur d_{33} élevée de 47 pC/N [92]. Les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques peuvent être améliorées simultanément en choisissant une combinaison optimale de types d'éléments sur les deux sites. On peut également voir sur le [tableau 4](#) que les compositions des céramiques contenant des éléments magnétiques (c'est-à-dire Ni et Co) possèdent une valeur M_r plus élevée par rapport aux autres. Par exemple, $\text{Bi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ (avec $x = y = 0,1$) montre une valeur élevée d'aimantation rémanente $M_r > 1,5$ u. e. m/g sous un champ magnétique de 800 Oe [93].

7. Propriétés des systèmes $\text{Bi}_{2-x}\text{TR}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$

7.1. Introduction

La ferrite de bismuth est un matériau multiferroïque qui présente trois structures cristallines distinctes : la pérovskite BiFeO_3 , la sélénite $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ et la mullite $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, comme illustré dans la [figure 24](#). $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ se forme comme sous-produit lors de la synthèse de BiFeO_3 . Malgré ses propriétés multiferroïques à des températures proches de la température ambiante, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ n'a pas attiré autant d'attention et reste relativement moins connu. Dans les années 90, aux côtés des deux autres bismuth ferrites (sélénite $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ et pérovskite BiFeO_3), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (BFO9) a été introduit comme matériau appliqué dans l'industrie des capteurs de gaz [94]. Depuis, les propriétés potentielles de cette ferrite ont été largement étudiées. Ces dernières années, certains projets de recherche sur les applications de ce matériau dans des domaines tels que catalyseur pour l'oxydation de l'ammoniac, l'activité photocatalytique, l'absorption optique et les absorbeurs d'ondes électromagnétiques légères ont été menés [95]–[97]. Le caractère multiferroïque du $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ polycristallin (ferroélectrique et antiferromagnétique) à température ambiante a été observé par Singh et al. [98], ils ont affirmé que $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ a

un couplage magnéto-électrique substantiel, cette affirmation a été le point de départ pour attirer l'attention des chercheurs. Par conséquent, pour améliorer les propriétés multiferroïques, les chercheurs ont commencé à étudier les autres structures de ce composé, telles que les composites, les couches minces et les nanostructures unidimensionnelles de ces céramiques [99]–[101].

7.2. Propriétés de la phase mère $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Dans la suite de ce paragraphe nous présentons les résultats obtenus par différents auteurs sur les propriétés physiques de la phase mère $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

7.2.1. Propriétés structurales de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

La structure cristallographique de la céramique $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ a été étudiée à température ambiante par diffraction des rayons X [102]. Du point de vue cristallographique, la céramique $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ est classée comme mullite, et son type de système cristallin est orthorhombique de groupe d'espace Pbam . Les paramètres de maille de cette céramique sont $a = 7,9745(7) \text{ \AA}$, $b = 8,4449(9) \text{ \AA}$ et $c = 6,0067(4) \text{ \AA}$ [103]. La structure cristallographique de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ peut se présenter comme un ensemble polyédrique contenant des atomes d'oxygène entourant du fer (figure 31).

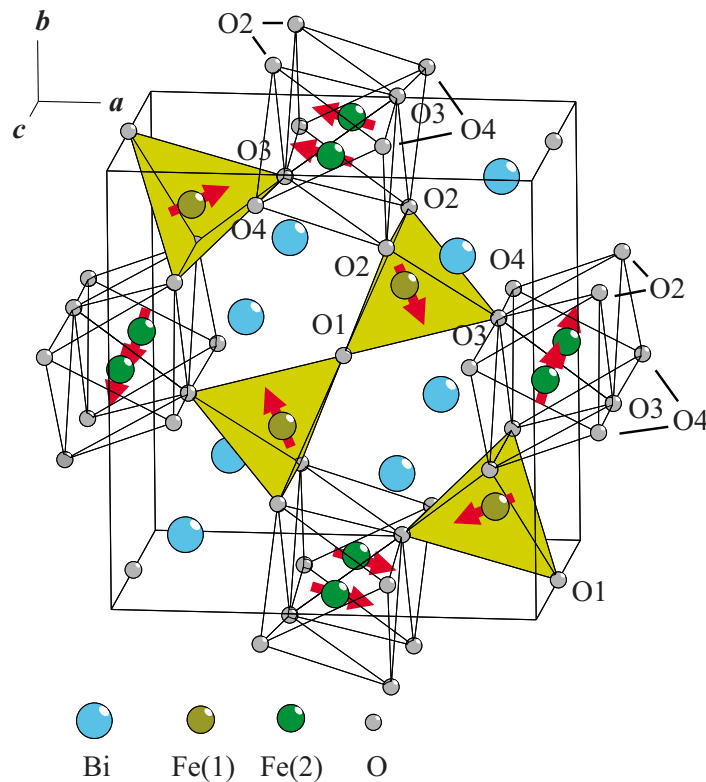


Figure 31. Maille élémentaire de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, la direction du moment magnétique dans l'état antiferromagnétique est également indiquée [104].

En particulier, autour des atomes Fe1 il existe une coordination tétraédrique (indiquée en jaune) et Fe2 possède une coordination octaédrique. Les atomes de Bi sont placés à l'intérieur de polyèdres dans des espaces entre les octaèdres et les tétraèdres. Les atomes de Bi sont entourés par les anions d'oxygène dont trois sont plus proches avec de courtes liaisons Bi – O et cinq autres présentent de longues liaisons Bi – O. Les octaèdres les plus proches se connectent par partage des bords, et en se connectant à l'octaèdre dans la maille élémentaire adjacente, ils forment une chaîne d'octaèdres le long de l'axe c. Ces chaînes se connectent les unes aux autres par partage de coins avec des espaces tétraédriques et des atomes de bismuth. (**figure 31**) [105].

7.2.2. Propriétés électriques de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ est connu comme l'un des composés de bismuth à structure mullite ($\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$, $\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}$), une céramique avec une structure cristalline centro-symétrique qui ne doit pas montrer des propriétés ferroélectriques, alors qu'elles sont observées. Cependant, les mesures de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué ont tendance à donner des cycles d'hystérésis de forme ovale plutôt que ferroïque (**figure 32**).

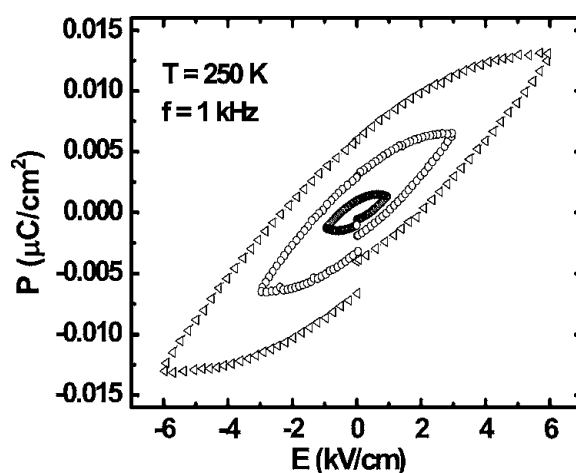


Figure 32. Variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ à une fréquence de 1 KHz et une température de $T = 250 \text{ K}$ [107].

Il a été signalé que les courbes P-E attestent que $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ est caractérisé comme un mauvais matériau ferroélectrique [106]. En effet, dans les systèmes de spin frustrés, l'ordre magnétique favorise l'émergence de l'effet magnétoélectrique. Le composé $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ est un matériau antiferromagnétique avec une structure magnétique non linéaire qui est construite sur la base d'interactions d'échange de spin frustrés [108]. L'étude des propriétés magnétiques et ferroélectriques du $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ polycristallin en

dessous de la température ambiante montre que la température de Néel est $T_N = 250\text{ K}$ et la température de Curie ferroélectrique est $T_C = 260\text{ K}$ [107]. La variation de la permittivité diélectrique avec le champ magnétique est une propriété exclusive à certains matériaux et ceux-ci sont appelés matériaux magnéto diélectriques (MD) dont l'origine est attribuée à un fort couplage de réseau de spin [109]. La dépendance de la permittivité diélectrique au champ magnétique est un moyen indirect de vérifier la nature multiferroïque des matériaux.

Les variations des pertes diélectriques et de la permittivité diélectrique en fonction de la température sont représentées dans la **figure 33**. Une anomalie significative est observée dans les pertes diélectriques autour de la température de Néel, et simultanément, on constate un changement apparent de la pente dans la courbe de la permittivité diélectrique.

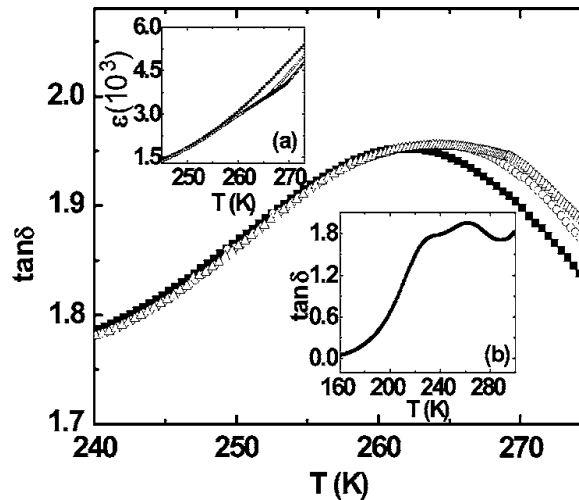


Figure 33. Les pertes diélectriques $\tan \delta$ sont tracées en fonction de la température sous un champ magnétique de 0T (■), 1T (○) et 3T (Δ), (a) montre la variation correspondante de la permittivité diélectrique, (b) montre la variation de $\tan \delta$ à champ externe nul sur une large plage de température[107].

Singh et al. [107] observent pour la première fois la probabilité de présence de couplage magnéto-électrique dans cette céramique. Tian et al. [110] ont étudié l'effet de la taille des grains (60-2000 nm) sur les propriétés électriques et ferroélectriques du $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ polycristallin à température ambiante, ils ont trouvé la forte corrélation entre ces propriétés et la taille des grains. Il a été observé que quand la taille des grains augmente, la polarisation rémanente augmente tandis que le courant de fuite diminue. La polarisation rémanente la plus importante et la densité de courant de fuite la plus faible étaient $P_r = 0.21\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $J < 10^{-6}\text{ A}/\text{cm}^2$ respectivement pour un grain de 900 nm.

7.2.3. Propriétés magnétiques de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Dans les années 70, la détermination de la structure et des propriétés magnétiques du $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ a été réalisée par des études de diffraction neutronique et d'effet Mössbauer [111], [112]. En 1978, la caractérisation de la structure magnétique précise de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ massif a été réalisée pour la première fois par diffraction neutronique par Shamir et al. [112].

Leurs travaux ont révélé des résultats importants, tels que la mise en évidence du paramagnétisme de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ à une température supérieure à la température ambiante, ainsi que la transition magnétique (paramagnétique à antiferromagnétique) à environ $T_N = (264 \pm 3)$ K. Ce résultat était cohérent avec les résultats obtenus à partir des études de Mössbauer, ainsi que des études de susceptibilité magnétique antérieures [111]. De plus, l'estimation du moment magnétique du cation Fe^{3+} est de $(4,95 \pm 0,08)\mu_B$ ce qui correspond approximativement à la valeur de Fe^{3+} libre ($5 \mu_B$). Il convient de mentionner que dans des travaux antérieures, il a été signalé qu'il a une valeur entre 3,9 et 4,0 μ_B , et la raison pour laquelle il est inférieur à la valeur précédente est identifiée comme l'existence d'un effet d'oxygène et d'hybridation [113].

Zhao et al. [114] ont observé un comportement faible ferromagnétique dans $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ massif à température ambiante. Ils ont utilisé de l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA) pour produire une poudre dont la taille des grains varie de 200 à 450 nm. De plus, l'étude par résonance paramagnétique électronique (EPR) a montré que la température de transition para-antiferromagnétique est d'environ 250 K, les échantillons présentent un comportement faible ferromagnétique à 5 K que les auteurs attribuent à l'inclinaison des sous-réseaux d'ions Fe^{3+} dans le réseau antiferromagnétique [115]. Papaefthymiou et al. [116] ont étudié le $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ monocristallin de taille submicronique dans une plage de températures entre 5 à 300 K, ils ont observé un comportement antiferromagnétique à température ambiante (300 K) et un comportement ferromagnétique faible à 5 K. Les chercheurs ont attribué ces comportements à l'inclinaison du sous-réseau antiferromagnétique due à la grande taille des monocristaux. Ils ont considéré l'aimantation de surface comme improbable. Tian et al. [110] ont étudié l'effet de la taille des grains dans la plage de 60 nm à 2000 nm sur les propriétés magnétiques des céramiques polycristallines $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ produites par la méthode Pechini modifiée. Ils ont constaté qu'à température ambiante, les particules inférieures à 200 nm présentent un faible ferromagnétisme tandis qu'au-dessus, la céramique $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ est paramagnétique (figure 34).

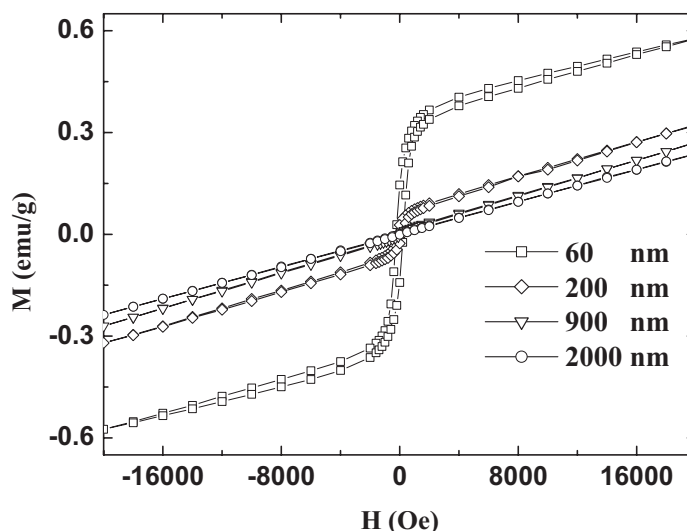


Figure 34. Cycles d'hystérésis magnétiques à température ambiante pour des échantillons de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ avec différentes tailles de grains [110].

À cet égard, Wu et al. [117] ont synthétisé des nanoparticules de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ en utilisant la méthode de combustion de la glycine, dont la taille de grains varie de 50 à 800 nm. L'échantillon de taille 50 nm présente un comportement ferromagnétique faible avec une coercivité de 74 Oe, une aimantation à saturation de 0.0814 emu/g et une aimantation rémanente de 0.0132 emu/g. Les échantillons dont la taille est de 300 nm et 750 nm montrent une aimantation à saturation de 0.0351 emu/g et 0.0266 emu/g, respectivement. Les cristaux de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ de taille 50 nm montrent des caractéristiques paramagnétiques et un comportement faible ferromagnétique avec une coercivité de 105 Oe.

La plupart des travaux sur les propriétés magnétiques de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ massif de taille nanométrique ont souligné l'observation d'un comportement antiferromagnétique couplé à du faible ferromagnétisme à température ambiante [118], [119]. Dans les systèmes antiferromagnétiques de taille nanométrique, un comportement faible ferromagnétique de surface est attendu, et il est généralement pris en compte pour les caractéristiques de ces systèmes [49]. Lorsque la taille des nanoparticules diminue, le rapport surface/volume augmente. De plus, dans les systèmes nanocristallins, des effets physiques tels que la présence d'oxygène non stoechiométrique et la distorsion du réseau, se traduisent par des propriétés de surface plus sensibles. L'effet de surface (l'absence de compensation des spins d'un sous-réseau par d'autres sous-réseaux) dans les nanoparticules antiferromagnétiques est identifié comme la principale source d'ordre faible ferromagnétique dans d'autres systèmes antiferromagnétiques nanométriques, comme BiFeO_3 [120], $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ [121], et BiMnO_3 [122]. Xiong et al. [123] ont refait les

mesures magnétiques après un an et demi de la synthèse, et ils ont observé un comportement ferromagnétique. Ils pensaient que l'émergence d'impuretés comme le γ - Fe_2O_3 due à la décomposition de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ provoque un tel comportement dans les échantillons. Bien que la décomposition de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ elle-même nécessite des considérations supplémentaires, d'autres chercheurs pensent que cette céramique dans des conditions normales n'est pas décomposable [124]. En outre, la présence d'impuretés telles que γ - Fe_2O_3 et Fe_3O_4 selon certains chercheurs est impossible en raison de leur température de Curie élevée (environ 863 et 860 K, respectivement) par rapport à la température de Curie de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (~ 240 - 260 K) [125].

7.2.4. Propriétés optiques de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Avec l'augmentation de la pollution de l'environnement, la photocatalyse à base de semi-conducteurs est devenue une technologie prometteuse pour la purification de l'air et de l'eau. Le TiO_2 s'est révélé être un puissant photocatalyseur pour la décomposition oxydative de nombreux composés organiques sous un éclairage ultraviolet (UV). Cependant, l'utilisation généralisée du TiO_2 a été entravée car il n'est actif que sous irradiation UV en raison de sa large bande interdite (~ 3.2 eV). Récemment, de nombreux travaux ont porté sur la photocatalyse d'autres oxydes semi-conducteurs comme $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_6\text{WO}_{12}$, CaBi_2O_4 , LaNiO_3 et CuAl_2O_4 , qui ont des bandes interdites relativement petites appropriées pour l'absorption de la lumière visible [119]. Parmi ces oxydes, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ est également intéressant en raison de sa grande sensibilité aux gaz et de l'oxydation catalytique de l'ammoniac en NO [126]. Les composés de formule chimique $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Al}, \text{Fe}$) sont des matériaux photocatalytiques/multiferroélectriques bien connus, qui ont été signalés pour la première fois en 1968 [102]. La création de nanostructures est une stratégie de base pour obtenir une excellente activité photocatalytique puisque la réaction photocatalytique se produit principalement sur la surface du catalyseur [127] et les nanostructures peuvent sans aucun doute fournir un grand rapport surface/volume [119]. Les expériences photocatalytiques révèlent que les nanoparticules de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ telles que préparées possèdent une excellente activité photocatalytique pour la décomposition oxydative du rouge de méthyle [119], orange de méthyl [128] et du rose bengal [129] sous irradiation à la lumière ultraviolette et visible. De plus, il a été constaté que le H_2O_2 , en tant qu'accepteur d'électrons approprié, peut accélérer de manière significative la dégradation des polluants organiques par photocatalyse de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [96]. Cependant, le contrôle de la morphologie et de la taille

des grains ainsi que le dopage des cations permettent d'obtenir une meilleure activité catalytique.

L'étude de l'absorption optique des échantillons de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ dans le domaine de l'UV-vis, met en évidence deux bandes d'absorption dans la région du visible : vers 600 et 800 nm [119]. Ces derniers peuvent être attribuées aux champs cristallins tétraédriques et octaédriques des orbitales 3d de Fe [130]. Ces bandes d'absorption indiquent que les poudres de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ absorbent parfaitement la lumière solaire et spécialement la lumière visible. Il est bien connu que l'absorption UV-vis est liée à la structure électronique et les bandes d'énergie d'un catalyseur semi-conducteur, la méthode Kubelka-Munk (K-M) [130] a été utilisée pour calculer l'énergie de gap. Des calculs ab initio ont été effectués pour évaluer les structures électroniques de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et indiquent que c'est un semi-conducteur multibande.

Toutefois, la division des orbitales 3d du fer entraîne une augmentation significative de l'absorption de la lumière visible en générant une bande intermédiaire entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette bande intermédiaire peut jouer le rôle d'un centre de recombinaison, ce qui suggère que la séparation efficace des paires électron-trou contribue à l'amélioration des performances photocatalytiques du composé $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. De plus, le bas de la bande de conduction et la bande médiane sont principalement constitués d'orbitales Fe 3d, tandis que le haut de la bande de valence est principalement constitué d'orbitales O 2p [131]. Les bandes d'absorptions observées précédemment, donnent naissance à deux bandes interdites au voisinage de 2 eV et 1.5 eV qui sont bien inférieures à celle du TiO_2 (~3.2 eV) permettant une absorption efficace de la lumière visible [125].

Yongping et al. [132] ont rapporté pour la première fois la réponse photo-courant de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Une réponse photocatalytique stable atteignant $37 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ a été observé dans les nanocristaux de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sous irradiation de lumière visible, tandis que $47 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ont été observés sous irradiation UV-vis. Ces résultats suggèrent que les nanocristaux de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ présentent un fort potentiel d'application en tant que photoélectrode et dans la conversion de l'énergie solaire.

7.3. Propriétés des systèmes substitués $\text{Bi}_{2-x}\text{TR}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$

Dans la suite de ce paragraphe nous présentons les résultats obtenus par différents auteurs sur les propriétés physiques des systèmes $\text{Bi}_{2-x}\text{TR}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ (TR : Terre Rare).

Dans le cadre de l'optimisation des propriétés fonctionnelles de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et exclusivement les propriétés multiferroïques, plusieurs chercheurs ont eu recours à des substitutions des site Bi et Fe. Jusqu'à présent le site Fe a été substitué par (Sc, Al, Ti, Co, Cr et Mn) tandis que le site Bi a été substitué par (Gd, Sr, Ho, La et Nd). La substitution par les métaux de transitions a montré l'apparition d'un comportement faible ferromagnétique à la température ambiante ainsi que la modification des propriétés électriques et diélectriques. Dans ce qui suit on se limite à présenter résultats obtenus sur les composés substitués $\text{Bi}_{2-x}\text{TR}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, TR étant une terre rare.

Le besoin d'améliorer encore les propriétés de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ a encouragé les chercheurs à opter pour la substitution de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. En 2009, des poudres fines de céramique $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0 - 0.30$) ont été synthétisées en utilisant la méthode de chimie douce. La structure de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ reste stable à faible teneur en dopage ($x < 0.02$) et se transforme progressivement en celle de BiFeO_3 à forte teneur en dopage ce qui indique que le dopage au La peut stabiliser la structure de BiFeO_3 . Ainsi, la microstructure de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ dopé au La montre une distribution homogène des grains qui ont une taille qui varie entre 0.5 et 2 μm . Cependant, des agrégations commencent à apparaître et augmentent progressivement en fonction de la teneur du dopant La et peuvent être attribuées à la phase $\text{Bi}(\text{La})\text{FeO}_3$. Finalement, les mesures électriques montrent que le dopage au Lanthane n'améliore pas les propriétés diélectriques, et le courant de fuite peut être réduit en ajoutant une faible quantité du dopant lors de l'application d'un champ électrique fort [133].

Mohapatra et al. [134] ont étudié les propriétés magnétiques et magnéto-diélectriques de $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Gd}_{2x}\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.02$). Les études structurales ont montré que la substitution de Bi^{3+} par Gd^{3+} dont le rayon ionique est plus petit conduit à une diminution des paramètres du réseau et du volume et également une variation significative de la longueur de la liaison Fe – O dans les sites octaédriques et tétraédriques. Cette caractéristique joue un rôle central dans le contrôle des propriétés magnétiques et magnéto-diélectriques des échantillons substitués. De plus, l'augmentation de la température de Néel due à l'augmentation de la quantité du substituant Gd ($T_N = 250$ K (BF09) et $T_N = 256$ K $\text{Bi}_{1.96}\text{Gd}_{0.04}\text{Fe}_4\text{O}_9$) est en accord avec les résultats structuraux. Aux basses températures ($T < 30$ K), l'augmentation de la quantité du substituant Gd^{3+} a provoqué une augmentation rapide de l'aimantation et également l'apparition d'un comportement faible ferromagnétique, cet effet est cependant attendu en raison du moment magnétique de Gd^{3+} ($\sim 8 \mu_B$) par rapport à celui de Fe^{3+} ($\sim 5,9 \mu_B$) et du couplage

probable des ions Fe^{3+} et Gd^{3+} (couplage f-d) qui crée une possibilité d'aimantation améliorée. De plus, l'observation simultanée de l'anomalie dans la variation de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la température autour de T_N suggère un couplage magnétodieléctrique (MD) plausible dans tous les échantillons étudiés. À température ambiante, une amélioration significative de (MD) de 7% et 30% est respectivement observée pour les échantillons $\text{Bi}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{Fe}_4\text{O}_9$ et $\text{Bi}_{1.96}\text{Gd}_{0.04}\text{Fe}_4\text{O}_9$ par rapport à l'échantillon de référence BFO9. Les mesures électriques montrent qu'une augmentation progressive de la teneur, conduit à des courbes $P - E$ plus étroites par rapport à BFO9, et une diminution de la polarisation rémanente et du champ coercitif. Ceci montre que la substitution a un effet significatif sur les propriétés ferroélectriques du système qui supprime l'effet des paires isolées des ions Bi^{3+} .

Des céramiques polycristallines $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Ho}_{2x}\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.02$) ont été préparées afin d'étudier leurs comportements structural, magnétique et magnétodieléctrique. Les échantillons substitués montrent une variation des angles de liaison $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$, jouant ainsi un rôle pivot dans le contrôle des propriétés magnétiques ainsi que magnétodieléctriques (MD) [135]. Il a été constaté que la température de la transition AFM (T_N) passe de 250 K (BFO9) à 266 K ($\text{Bi}_{1.96}\text{Ho}_{0.04}\text{Fe}_4\text{O}_9$), ce qui implique que T_N augmente en fonction de x . De plus, l'étude de l'aimantation dans les échantillons substitués montre un comportement inhabituel en dessous de 70 K, probablement en raison des propriétés magnétiques de Ho^{3+} éclipant l'aimantation de la phase mère, ce qui conduit par la suite à une diminution du paramètre de frustration. Cependant, T_N est clairement discernable dans le tracé des mesures diélectriques, indiquant ainsi un couplage plausible entre les propriétés magnétiques et diélectriques. La légère substitution par Ho^{3+} au niveau du site Bi^{3+} donne lieu à des défauts isolés dans la structure idéale. Ces derniers sont expliqués par un modèle d'approximation du champ moyen. Une amélioration significative de l'effet MD intrinsèque (530 fois de plus) est obtenue pour $x = 0.02$ par rapport au BFO9 au voisinage de T_N .

Des systèmes de type Mullite $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_4\text{O}_9$ avec ($x = 0 - 0.03$) notés BFO9, BNFO1, et BNFO3 respectivement ont été synthétisés par réaction à l'état solide [136]. D'une part, l'analyse par diffraction des rayons X (XRD) a révélé une phase orthorhombique de BFO9 avec des traces de phases secondaires (Fe_2O_3 et BiFeO_3) et une distorsion structurale du réseau où le volume diminue en fonction du dopage. D'autre part, les paramètres de la maille ont été également calculés en utilisant la méthode LDSA + U et PBE + U, et les valeurs concordent avec les observations expérimentales. Les mesures magnétiques

montrent un faible ferromagnétisme à température ambiante. Cependant, une augmentation de l'aimantation rémanente (M_r) et du champ coercitif (H_C) est observée dans les échantillons BNFO en augmentant la teneur en Nd. Ce comportement peut être expliqué par deux facteurs : i) la présence des phases secondaires Fe_2O_3 dans le BFO9 qui subit une légère inclinaison de spin des sous-réseaux en raison de l'interaction DM ; et ii) la distorsion structurelle du réseau dans l'octaèdre FeO_6 ou le tétraèdre FeO_4 due à la substitution Nd qui provoque des changements dans l'angle de liaison Fe – O – Fe, la longueur de la liaison et la bande interdite initiant ainsi un champ cristallin déformé et perturbant l'ordre intrinsèque antiferromagnétique qui entrave le moment magnétique, donnant lieu à un ordre magnétique plus élevé en raison du couplage spin-orbite via l'interaction DM. À partir des mesures diélectriques et optiques, une augmentation significative de la permittivité diélectrique et une bande interdite plus étroite (de 2.01 eV pour BFO9 à 1.91 eV pour BNFO3) ont été observées dans les échantillons BNFO, par rapport au BFO9.

Les échantillons BFO9 et BNFO3 présentés dans le paragraphe précédent ont été sujets d'études pour leurs propriétés de détection de gaz à l'aide de fibres optiques à température ambiante. Avant d'étudier les propriétés de détection de gaz, l'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et photo-spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS), confirme l'incorporation de Nd dans le BFO sans contamination chimique indésirable. Le potentiel de détection de gaz des échantillons de BFO9 et BNFO3 a été étudié à l'aide d'une configuration de détection de gaz à fibres optiques modifiée avec des gaines, en utilisant 4 différents gaz volatils (ammoniac, éthanol, acétone et méthanol) à des concentrations variables (0 à 500 ppm). Le capteur BNFO3 a montré la sensibilité la plus élevée au gaz d'ammoniac avec une sensibilité en pourcentage d'environ 20% pour 500 ppm à température ambiante. De plus, le capteur présente une réponse rapide et un temps de récupération d'environ 40 secondes et 48 secondes respectivement par rapport au BFO9 [137].

8. Références

- [1] A. Belayachi, "Manuel des travaux pratiques magnétisme et matériaux magnétiques," 2014.
- [2] E. O. Wollan and W. C. Koehler, "Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_3$," *Phys. Rev.*, vol. 100, no. 2, pp. 545–563, Oct. 1955, doi: 10.1103/PhysRev.100.545.
- [3] P. Rovillain, "Une approche optique de l'interaction entre le magnétisme et la ferroélectricité dans les multiferroïques," Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00641102>
- [4] L. Jiaji, "Lattice, magnetic excitations and their coupling in multiferroic materials," Université Paris 7 – Denis Diderot, 2013.
- [5] A. Herpin, *Théorie du magnétisme*. 1968.
- [6] T. Moriya, "Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism," *Phys. Rev.*, vol. 120, no. 1, pp. 91–98, Oct. 1960, doi: 10.1103/PhysRev.120.91.
- [7] C. Kittel, *Physique de l'état solide*. DUNOD, 2007.
- [8] A. Al Baalbaky, "Modeling of the magnetoelectric properties of anisotropic transition metal oxides," Université de Rouen-Normandie, 2017.
- [9] A. Zyane, "Utilisation de voie écologique et économique pour l'élaboration de nouveaux matériaux composites diélectriques verts," Université Cadi Ayyad. Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech, 2016.
- [10] V. Hornebecq, "Nouveaux tantalates ferroélectriques de type bronze quadratique de tungstène : de la structure aux propriétés physiques," ICMCB - Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, 2000. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00003498v1/bibtex>
- [11] A. Belayachi, "Manuel des travaux pratiques physique du solide," 2014.
- [12] A. K. Jonscher, "Dielectric relaxation in solids," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 14, 1999.
- [13] A.-M. O. Mohamed and E. K. Paleologos, "Dielectric Permittivity and Moisture Content," in *Fundamentals of Geoenvironmental Engineering*, A.-M. O. Mohamed and E. K. B. T.-F. of G. E. Paleologos, Eds. Elsevier, 2018, pp. 581–637. doi: 10.1016/B978-0-12-804830-6.00016-8.
- [14] C. Huber, "Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences. Matériaux," Université Sciences et Technologies - Bordeaux, 2003.
- [15] A. Boudefel, "Propriétés diélectriques de polymères composites et leurs applications en microélectronique," Université Badji Mokhtar Annaba, 2009.
- [16] S. Orłowska, "Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale," Ecole Centrale de Lyon, 2003.
- [17] J. Valasek, "Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt," *Phys. Rev.*, vol. 17, no. 4, pp. 475–481, Apr. 1921, doi: 10.1103/PhysRev.17.475.
- [18] M. Foeth, A. Sfera, P. Stadelmann, and P. Buffat, "A comparison of HREM and weak

- beam transmission electron microscopy for the quantitative measurement of the thickness of ferroelectric domain walls,” *Microscopy*, vol. 48, no. 6, pp. 717–723, 1999, doi: 10.1093/oxfordjournals.jmicro.a023740.
- [19] A. F. Devonshire, “Theory of ferroelectrics,” *Adv. Phys.*, vol. 3, no. 10, pp. 85–130, Apr. 1954, doi: 10.1080/00018735400101173.
- [20] N. A. Spaldin, S.-W. Cheong, and R. Ramesh, “Multiferroics: Past, present, and future,” *Phys. Today*, vol. 63, no. 10, pp. 38–43, Oct. 2010, doi: 10.1063/1.3502547.
- [21] J. Wang *et al.*, “Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures,” *Science* (80-.), vol. 299, no. 5613, pp. 1719–1722, 2003, doi: 10.1126/science.1080615.
- [22] B. Chu, Y. Zhou, and S. Zhang, “Charging and Discharging Characteristics of Dielectric Polymer Materials,” in *Dielectric Polymer Materials for High-Density Energy Storage*, Z.-M. B. T.-D. P. M. for H.-D. E. S. Dang, Ed. Elsevier, 2018, pp. 351–382. doi: 10.1016/B978-0-12-813215-9.00010-5.
- [23] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, “Electrodynamics of Continuous Media,” *Am. J. Phys.*, vol. 29, no. 9, pp. 647–648, Sep. 1961, doi: 10.1119/1.1937882.
- [24] I. E. Dzyaloshinskiĭ, “On the magneto-electrical effects in antiferromagnets,” *Sov. physics, JETP*, vol. 10, pp. 628–629, 1960.
- [25] D. N. Astrov, “The magnetoelectric effect in antiferromagnetics,” *Sov. Phys. JETP*, vol. 11, no. 3, pp. 708–709, 1960.
- [26] T. Aghavonian, “Couplage magnéto-électriques dans le système multiferroïque artificiel BaTiO/CoFeO,” Université Paris Saclay, 2016.
- [27] R. Gupta and R. K. Kotnala, “A review on current status and mechanisms of room-temperature magnetoelectric coupling in multiferroics for device applications,” *J. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 27, pp. 12710–12737, 2022, doi: 10.1007/s10853-022-07377-4.
- [28] Xavier Fabrèges, “Etude des propriétés magnétiques et du couplage spin/réseau dans les composés multiferroïques RMnO₃ hexagonaux par diffusion de neutrons,” Université Paris Sud, 2010.
- [29] A. Iyama and T. Kimura, “Magnetoelectric hysteresis loops in Cr₂O₃ at room temperature,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 18, p. 180408, May 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.180408.
- [30] N. A. Hill, “Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics ?,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 29, pp. 6694–6709, Jul. 2000, doi: 10.1021/jp000114x.
- [31] T. Constance, “Matériaux multiferroïques : structure, ordres et couplages. Une étude par spectroscopie Raman,” Université Paris-Saclay, 2016.
- [32] S. Picozzi and C. Ederer, “First principles studies of multiferroic materials,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 30, p. 303201, 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/30/303201.
- [33] R. E. Cohen, “Origin of ferroelectricity in perovskite oxides,” *Nature*, vol. 358, no. 6382, pp. 136–138, 1992, doi: 10.1038/358136a0.
- [34] Y. Miyamoto, S. Ishihara, T. Hirano, M. Takada, and N. Suzuki, “Ferroelectricity of magnetite (Fe₃O₄) observed by means of magnetoelectric effect,” *Solid State Commun.*, vol. 89, no. 1, pp. 51–54, 1994, doi: https://doi.org/10.1016/0038-1098(94)90416-2.

- [35] N. Ikeda, K. Kohn, N. Myouga, E. Takahashi, H. Kitôh, and S. Takekawa, "Charge Frustration and Dielectric Dispersion in LuFe_2O_4 ," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 69, no. 5, pp. 1526–1532, May 2000, doi: 10.1143/JPSJ.69.1526.
- [36] D. I. Khomskii, "Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 306, no. 1, pp. 1–8, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.jmmm.2006.01.238.
- [37] D. Khomskii, "Classifying multiferroics: Mechanisms and effects," *Physics (College Park. Md.)*, vol. 2, p. 20, Mar. 2009, doi: 10.1103/Physics.2.20.
- [38] J. White, K. Sinha, and X. Xu, "Structural phase diagram and magnetic properties of Sc-substituted rare earth ferrites $\text{R}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$ (R = Lu, Yb, Er, and Ho)," *J. Appl. Phys.*, vol. 125, no. 24, p. 244101, Jun. 2019, doi: 10.1063/1.5098488.
- [39] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, "Magnetic control of ferroelectric polarization," *Nature*, vol. 426, no. 6962, pp. 55–58, 2003, doi: 10.1038/nature02018.
- [40] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, and Y. Tokura, "Magnetic Reversal of the Ferroelectric Polarization in a Multiferroic Spinel Oxide," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 20, p. 207204, May 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.96.207204.
- [41] G. Giovannetti *et al.*, "Dielectric properties and magnetostriction of the collinear multiferroic spinel CdV_2O_4 ," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 6, p. 60402, Feb. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.060402.
- [42] U.-G. Jong, C.-J. Yu, Y.-S. Park, and C.-S. Ri, "First-principles study of ferroelectricity induced by p-d hybridization in ferrimagnetic NiFe_2O_4 ," *Phys. Lett. A*, vol. 380, no. 40, pp. 3302–3306, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.physleta.2016.08.006.
- [43] S. H. Mahmood *et al.*, "Modification of the Magnetic Properties of Co_2Y Hexaferrites by Divalent and Trivalent Metal Substitutions," *Solid State Phenom.*, vol. 241, pp. 93–125, Oct. 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.241.93.
- [44] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S.-W. Cheong, "Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields," *Nature*, vol. 429, no. 6990, pp. 392–395, May 2004, doi: 10.1038/nature02572.
- [45] Y. Noda, H. Kimura, M. Fukunaga, S. Kobayashi, I. Kagomiya, and K. Kohn, "Magnetic and ferroelectric properties of multiferroic RMn_2O_5 ," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 43, p. 434206, 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/43/434206.
- [46] F. Kubel and H. Schmid, "Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO_3 ," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 46, no. 6, pp. 698–702, Dec. 1990, doi: 10.1107/S0108768190006887.
- [47] R. Palai *et al.*, " β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO_3 ," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 77, no. 1, pp. 1–11, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.014110.
- [48] J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, and W. J. James, "Ferroelectric BiFeO_3 X-ray and neutron diffraction study," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 32, no. 6, pp. 1315–1320, Jan. 1971, doi: 10.1016/S0022-3697(71)80189-0.
- [49] G. Catalan and J. F. Scott, "Physics and Applications of Bismuth Ferrite," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 24, pp. 2463–2485, Jun. 2009, doi: 10.1002/adma.200802849.
- [50] R. Haumont, I. A. Kornev, S. Lisenkov, L. Bellaiche, J. Kreisel, and B. Dkhil, "Phase

- stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic BiFeO_3 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 13, p. 134108, Oct. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.134108.
- [51] S. M. Selbach, T. Tybell, M.-A. Einarsrud, and T. Grande, “The Ferroic Phase Transitions of BiFeO_3 ,” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 19, pp. 3692–3696, Oct. 2008, doi: 10.1002/adma.200800218.
- [52] D. C. Arnold, K. S. Knight, F. D. Morrison, and P. Lightfoot, “Ferroelectric-Paraelectric Transition in BiFeO_3 : Crystal Structure of the Orthorhombic β Phase,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 2, p. 27602, Jan. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.027602.
- [53] S. M. Selbach, T. Tybell, M.-A. Einarsrud, and T. Grande, “Phase transitions, electrical conductivity and chemical stability of BiFeO_3 at high temperatures,” *J. Solid State Chem.*, vol. 183, no. 5, pp. 1205–1208, May 2010, doi: 10.1016/j.jssc.2010.03.014.
- [54] J. R. Teague, R. Gerson, and W. J. James, “Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO_3 ,” *Solid State Commun.*, vol. 8, no. 13, pp. 1073–1074, Jul. 1970, doi: 10.1016/0038-1098(70)90262-0.
- [55] M. I. Morozov, N. A. Lomanova, and V. V. Gusarov, “Specific Features of BiFeO_3 Formation in a Mixture of Bismuth(III) and Iron(III) Oxides,” *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 73, no. 11, pp. 1676–1680, 2003, doi: 10.1023/B:RUGC.0000018640.30953.70.
- [56] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe, “First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO_3 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 1, p. 014113, Jan. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.014113.
- [57] D. Lebeugle *et al.*, “Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO_3 single crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 2, p. 24116, Jul. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.024116.
- [58] Y. F. Popov *et al.*, “Features of the magnetoelectric properties of BiFeO_3 in high magnetic fields,” *Low Temp. Phys.*, vol. 27, no. 6, pp. 478–479, Jun. 2001, doi: 10.1063/1.1382990.
- [59] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials,” *Nature*, vol. 442, no. 7104, pp. 759–765, 2006, doi: 10.1038/nature05023.
- [60] C. Ederer and N. A. Spaldin, “Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 6, p. 60401, Feb. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.060401.
- [61] Y. F. Popov, A. K. Zvezdin, G. P. Vorob’ev, A. M. Kadomtseva, V. A. Murashev, and D. N. Rakov, “Linear magnetoelectric effect and phase transitions in bismuth ferrite BiFeO_3 ,” *Sov. J. Exp. Theor. Phys. Lett.*, vol. 57, p. 69, Jan. 1993, [Online]. Available: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1993JETPL..57...69P>
- [62] T. Zhao *et al.*, “Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO_3 films at room temperature,” *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 10, pp. 823–829, 2006, doi: 10.1038/nmat1731.
- [63] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A. M. Bataille, and A. Gukasov, “Electric-Field-Induced Spin Flop in BiFeO_3 Single Crystals at Room Temperature,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 22, p. 227602, Jun. 2008, doi:

- 10.1103/PhysRevLett.100.227602.
- [64] B. Camille, "Photoelectric and magnetic properties of multiferroic domain walls in BiFeO_3 ," Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
 - [65] C.-H. H. Yang, D. Kan, I. Takeuchi, V. Nagarajan, and J. Seidel, "Doping BiFeO_3 : approaches and enhanced functionality," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 46, pp. 15953–15962, 2012, doi: 10.1039/C2CP43082G.
 - [66] S. Zhang, L. Wang, Y. Chen, D. Wang, Y. Yao, and Y. Ma, "Observation of room temperature saturated ferroelectric polarization in Dy substituted BiFeO_3 ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 7, p. 74105, Apr. 2012, doi: 10.1063/1.3702405.
 - [67] W. JG, Z. Fan, X. DQ, Z. JG, and J. Wang, "Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 84, pp. 335–402, 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2016.09.001.
 - [68] T. Zheng and J. Wu, "Enhanced piezoelectric activity in high-temperature $\text{Bi}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{La}_y\text{FeO}_3$ lead-free ceramics," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 15, pp. 3684–3693, 2015, doi: 10.1039/C5TC00363F.
 - [69] G. L. Yuan, S. W. Or, J. M. Liu, and Z. G. Liu, "Structural transformation and ferroelectromagnetic behavior in single-phase $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ multiferroic ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 5, p. 52905, Jul. 2006, doi: 10.1063/1.2266992.
 - [70] D. A. Rusakov, A. M. Abakumov, K. Yamaura, A. A. Belik, G. Van Tendeloo, and E. Takayama-Muromachi, "Structural Evolution of the BiFeO_3 – LaFeO_3 System," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 2, pp. 285–292, Jan. 2011, doi: 10.1021/cm1030975.
 - [71] S. K. Pradhan and B. K. Roul, "Electrical behavior of high resistivity Ce-doped BiFeO_3 multiferroic," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, no. 13, pp. 2527–2532, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.physb.2012.03.061.
 - [72] N. Jeon, D. Rout, I. W. Kim, and S.-J. L. Kang, "Enhanced multiferroic properties of single-phase BiFeO_3 bulk ceramics by Ho doping," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 7, p. 72901, Feb. 2011, doi: 10.1063/1.3552682.
 - [73] Z. Yan, K. F. Wang, J. F. Qu, Y. Wang, Z. T. Song, and S. L. Feng, "Processing and properties of Yb-doped BiFeO_3 ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 8, p. 82906, Aug. 2007, doi: 10.1063/1.2775034.
 - [74] T. Durga Rao, R. Ranjith, and S. Asthana, "Enhanced magnetization and improved insulating character in Eu substituted BiFeO_3 ," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 12, p. 124110, Mar. 2014, doi: 10.1063/1.4869775.
 - [75] Y. Yao, W. Liu, Y. Chan, C. Leung, C. Mak, and B. Ploss, "Studies of Rare-Earth-Doped BiFeO_3 Ceramics," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 8, no. 5, pp. 1246–1253, Sep. 2011, doi: 10.1111/j.1744-7402.2010.02577.x.
 - [76] V. Singh, S. Sharma, R. K. Dwivedi, M. Kumar, and R. K. Kotnala, "Multiferroic and optical properties of Pr-substituted bismuth ferrite ceramics," *Phys. status solidi*, vol. 210, no. 7, pp. 1442–1447, Jul. 2013, doi: 10.1002/pssa.201228612.
 - [77] C. Sun, Y. Wang, Y. Yang, G. Yuan, J. Yin, and Z. Liu, "Multiferroic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.2$) ceramics at various temperatures," *Mater. Lett.*, vol. 72, pp. 160–163, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2011.12.119.

- [78] X. Zhang, Y. Sui, X. Wang, Y. Wang, and Z. Wang, "Effect of Eu substitution on the crystal structure and multiferroic properties of BiFeO₃," *J. Alloys Compd.*, vol. 507, no. 1, pp. 157–161, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.07.144.
- [79] J.-B. Li *et al.*, "Structural evolution and physical properties of Bi_{1-x}Gd_xFeO₃ ceramics," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 10, pp. 3701–3708, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2010.03.007.
- [80] L. Y. Wang *et al.*, "The magnetic properties of polycrystalline Bi_{1-x}Sr_xFeO₃ ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 469, no. 1–2, pp. 1–3, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.01.095.
- [81] R. Das and K. Mandal, "Magnetic, ferroelectric and magnetoelectric properties of Ba-doped BiFeO₃," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 11, pp. 1913–1918, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.jmmm.2012.01.022.
- [82] D. Kothari *et al.*, "Multiferroic properties of polycrystalline Bi_{1-x}Ca_xFeO₃," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 20, p. 202505, Nov. 2007, doi: 10.1063/1.2806199.
- [83] S. K. Pradhan, "Influence of iron deficiency on electric and magnetic behavior of Ho doped BiFeO₃ electroceramic," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 5, pp. 1720–1726, 2013, doi: 10.1007/s10854-012-1003-3.
- [84] Q. Xu, H. Zai, D. Wu, T. Qiu, and M. X. Xu, "The magnetic properties of BiFe_{0.95}Co_{0.05}O₃ ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 11, p. 112510, Sep. 2009, doi: 10.1063/1.3233944.
- [85] Q. Xu, H. Zai, D. Wu, Y. K. Tang, and M. X. Xu, "The magnetic properties of BiFeO₃ and BiFe_{0.95}Zn_{0.05}O₃," *J. Alloys Compd.*, vol. 485, no. 1–2, pp. 13–16, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.05.129.
- [86] M. Kumar and K. L. Yadav, "Rapid liquid phase sintered Mn doped BiFeO₃ ceramics with enhanced polarization and weak magnetization," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 24, p. 242901, Dec. 2007, doi: 10.1063/1.2816118.
- [87] T. Durga Rao, A. Kumari, M. K. Niranjana, and S. Asthana, "Enhancement of magnetic and electrical properties in Sc substituted BiFeO₃ multiferroic," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 448, pp. 267–272, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.physb.2014.03.055.
- [88] Y. J. Yoo *et al.*, "High ferromagnetic transition temperature in multiferroic BiFe_{0.95}Ni_{0.05}O₃ compound," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 16, p. 163902, Oct. 2013, doi: 10.1063/1.4826623.
- [89] K. Motida and S. Miyahara, "On the 90° Exchange Interaction between Cations (Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ and Ni²⁺) in Oxides," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 28, no. 5, pp. 1188–1196, May 1970, doi: 10.1143/JPSJ.28.1188.
- [90] F. K. Lotgering, "On the magnetic interaction between Fe³⁺ and Ni²⁺ ions occupying octahedral sites in oxyspinels," *Solid State Commun.*, vol. 9, no. 15, pp. 1309–1312, Aug. 1971, doi: 10.1016/0038-1098(71)90085-8.
- [91] Z. Hu *et al.*, "Effects of Nd and high-valence Mn co-doping on the electrical and magnetic properties of multiferroic ceramics," *Solid State Commun.*, vol. 150, no. 23–24, pp. 1088–1091, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.ssc.2010.03.015.
- [92] T. Zheng and J. Wu, "Effects of site engineering and doped element types on piezoelectric and dielectric properties of bismuth ferrite lead-free ceramics," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 43, pp. 11326–11334, 2015, doi: 10.1039/C5TC02203G.
- [93] Y. A. Chaudhari *et al.*, "Multiferroic properties in Zn and Ni co-doped BiFeO₃

- ceramics by solution combustion method (SCM)," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 347, pp. 153–160, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.jmmm.2013.08.003.
- [94] A. S. Poghossian, H. V. Abovian, P. B. Avakian, S. H. Mkrtchian, and V. M. Haroutunian, "Bismuth ferrites: New materials for semiconductor gas sensors," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 4, no. 3–4, pp. 545–549, 1991, doi: 10.1016/0925-4005(91)80167-I.
- [95] N. I. Zakharchenko, "Catalytic Properties of the Fe_2O_3 – Bi_2O_3 System in Ammonia Oxidation to Nitrogen Oxides," *Kinet. Catal.*, vol. 43, no. 1, pp. 95–98, 2002, doi: 10.1023/A:1014209415066.
- [96] H. Zhang, T. Tong, W.-H. Cao, J.-G. Chen, D.-R. Jin, and J.-R. Cheng, "Enhanced photocatalytic activity of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ catalysts with EDTA modification," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 75, no. 2, pp. 481–485, Aug. 2015, doi: 10.1007/s10971-015-3751-z.
- [97] J. Dai, H. Yang, B. Wen, H. Zhou, L. Wang, and Y. Lin, "Flower-like MoS_2 @ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ microspheres with hierarchical structure as electromagnetic wave absorber," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 479, pp. 1226–1235, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.049.
- [98] A. K. Singh *et al.*, "Substantial magneto-electric coupling near room temperature in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 13, p. 1, 2008, doi: 10.1063/1.2905815.
- [99] M. Salami, O. Mirzaee, A. Honarbakhsh-Raouf, S. A. N. H. Lavasani, and A. K. Moghadam, "Structural, morphological and magnetic parameters investigation of multiferroic $(1-x)\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ - $x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 17, pp. 14701–14709, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.199.
- [100] C. M. Raghavan, J. W. Kim, S. S. Kim, and J.-W. Kim, "Effect of the annealing temperature on the structural and multiferroic properties of mullite $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ thin films," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 73, no. 2, pp. 403–409, Feb. 2015, doi: 10.1007/s10971-014-3547-6.
- [101] P. Hajra, R. P. Maiti, and D. Chakravorty, "Room temperature magnetoelectric coupling in single crystal $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanotubes grown within an anodic aluminum oxide template," *Mater. Lett.*, vol. 81, pp. 138–141, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.04.123.
- [102] N. Niizeki and M. Wachi, "The crystal structures of $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$, $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$," *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 127, no. 1–6, pp. 173–187, Dec. 1968, doi: 10.1524/zkri.1968.127.16.173.
- [103] M. M. Murshed *et al.*, "Temperature-dependent structural studies of mullite-type $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$," *J. Solid State Chem.*, vol. 197, pp. 370–378, 2013, doi: 10.1016/j.jssc.2012.08.062.
- [104] M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, V. G. Hadjiev, M. M. Gospodinov, V. Skumryev, and E. Ressouche, "Phonon and magnon scattering of antiferromagnetic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 2, p. 24302, Jan. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.024302.
- [105] E. Ressouche, V. Simonet, B. Canals, M. Gospodinov, and V. Skumryev, "Magnetic frustration in an iron-Based cairo pentagonal lattice," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 26, pp. 1–4, 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.103.267204.
- [106] A. Perejón, E. Gil-González, P. E. Sánchez-Jiménez, A. R. West, and L. A. Pérez-Maqueda, "Electrical properties of bismuth ferrites: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 2–3, pp. 330–339, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.008.

- [107] A. K. Singh *et al.*, "Substantial magnetoelectric coupling near room temperature in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 13, pp. 2006–2009, 2008, doi: 10.1063/1.2905815.
- [108] E. Ressouche, V. Simonet, B. Canals, M. Gospodinov, and V. Skumryev, "Magnetic Frustration in an Iron-Based Cairo Pentagonal Lattice," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 26, p. 267204, Dec. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.103.267204.
- [109] G. Lawes *et al.*, "Magnetodielectric effects at magnetic ordering transitions," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 37, no. 1, pp. 40–54, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2009.08.001.
- [110] Z. M. Tian *et al.*, "Size effect on magnetic and ferroelectric properties in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ multiferroic ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 10, p. 103912, 2009, doi: 10.1063/1.3259392.
- [111] E. Kostiner and G. L. Shoemaker, "Mössbauer effect study of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$," *J. Solid State Chem.*, vol. 3, no. 2, pp. 186–189, May 1971, doi: 10.1016/0022-4596(71)90025-9.
- [112] N. Shamir, E. Gurewitz, and H. Shaked, "The magnetic structure of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ analysis of neutron diffraction measurements," *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 34, no. 5, pp. 662–666, Sep. 1978, doi: 10.1107/S0567739478001412.
- [113] Z. V Pchelkina and S. V Streltsov, "Ab initio investigation of the exchange interactions in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$: The Cairo pentagonal lattice compound," *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 5, p. 54424, Aug. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.88.054424.
- [114] J. Zhao, T. Liu, Y. Xu, Y. He, and W. Chen, "Synthesis and characterization of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ powders," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 3, pp. 388–391, 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.03.011.
- [115] G. Alvarez, J. Contreras, A. Conde-Gallardo, H. Montiel, and R. Zamorano, "Detection of para-antiferromagnetic transition in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ powders by means of microwave absorption measurements," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 348, pp. 17–21, 2013, doi: 10.1016/j.jmmm.2013.08.014.
- [116] G. C. Papaefthymiou *et al.*, "Magnetic and Mossbauer characterization of the magnetic properties of single-crystalline sub-micron sized $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ cubes," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 3, pp. 417–422, 2015, doi: 10.1016/j.cap.2014.11.008.
- [117] Y. H. Wu, X & Miao, J & Zhao, Y & B. Meng, X & G. Xu, X & Wang, Shouguo & Jiang, "Novel multiferroic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanoparticles: The interesting optical, photocatalytic, and multiferroic properties," *Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 7, no. 1–2, pp. 116–120, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.materresbull.2015.04.054.
- [118] S. A. N. H. Lavasani, O. Mirzaee, H. Shokrollahi, A. K. Moghadam, and M. Salami, "Magnetic and morphological characterization of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanoparticles synthesized via a new reverse chemical co-precipitation method," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 12120–12125, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.06.069.
- [119] M. Zhang *et al.*, "Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 3, pp. 809–812, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.097.
- [120] T.-J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, A. R. Moodenbaugh, and S. S. Wong, "Size-Dependent Magnetic Properties of Single-Crystalline Multiferroic BiFeO_3 Nanoparticles," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 3, pp. 766–772, Mar. 2007, doi: 10.1021/nl063039w.

- [121] W. Zhang *et al.*, "Morphology evolution and physical properties of $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ synthesized by hydrothermal method," *J. Cryst. Growth*, vol. 380, pp. 1–4, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2013.05.025.
- [122] L.-J. Zhai and H.-Y. Wang, "The magnetic and multiferroic properties in BiMnO_3 ," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 426, pp. 188–194, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jmmm.2016.11.065.
- [123] Y. Xiong, M. Wu, Z. Peng, N. Jiang, and Q. Chen, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Nanoparticles," *Chem. Lett.*, vol. 33, no. 5, pp. 502–503, Mar. 2004, doi: 10.1246/cl.2004.502.
- [124] A. Maître, M. François, and J. C. Gachon, "Experimental study of the Bi_2O_3 - Fe_2O_3 pseudo-binary system," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 25, no. 1, pp. 59–67, 2004, doi: 10.1007/s11669-004-0171-0.
- [125] Q. Zhang *et al.*, "Size-dependent magnetic, photoabsorbing, and photocatalytic properties of single-crystalline $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ semiconductor nanocrystals," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 51, pp. 25241–25246, 2011, doi: 10.1021/jp208750n.
- [126] N. I. Zakharchenko, "Catalytic Properties of the Fe_2O_3 – Bi_2O_3 System in Ammonia Oxidation to Nitrogen Oxides," *Kinet. Catal.*, vol. 43, no. 1, pp. 95–98, 2002.
- [127] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, Jan. 1995, doi: 10.1021/cr00033a004.
- [128] R. Qian-Jing and Z. Wei-De, "Tunable morphology of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ crystals for photocatalytic oxidation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 10, pp. 4168–4173, 2009, doi: 10.1021/jp810098f.
- [129] F. Gheorghiu *et al.*, "Preparation of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ particles by hydrothermal synthesis and functional properties," *Phase Transitions*, vol. 86, no. 7, pp. 726–736, 2013, doi: 10.1080/01411594.2012.741238.
- [130] P. Kubelka, "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche (Contribution to the optic of paint)," *Zeitschrift für Tech. Phys.*, vol. 12, pp. 593–601, 1931.
- [131] S. Sun, W. Wang, L. Zhang, and M. Shang, "Visible Light-Induced Photocatalytic Oxidation of Phenol and Aqueous Ammonia in Flowerlike $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Suspensions," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 12826–12831, 2009, doi: 10.1021/jp810098f.
- [132] Y. Li, Y. Zhang, W. Ye, J. Yu, C. Lu, and L. Xia, "Photo-to-current response of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanocrystals synthesized through a chemical co-precipitation process," *New J. Chem.*, vol. 36, no. 6, pp. 1297–1300, 2012, doi: 10.1039/c2nj40039a.
- [133] J. H. Miao, T. T. Fang, H. Y. Chung, and C. W. Yang, "Effect of La doping on the phase conversion, microstructure change, and electrical properties of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 11, pp. 2762–2764, 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03238.x.
- [134] S. R. Mohapatra, A. Swain, C. S. Yadav, S. D. Kaushik, and A. K. Singh, "Unequivocal evidence of enhanced magnetodielectric coupling in Gd^{3+} substituted multiferroic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 113, pp. 112282–112291, 2016, doi: 10.1039/C6RA24525K.
- [135] S. R. Mohapatra, P. N. Vishwakarma, S. D. Kaushik, and A. K. Singh, "Effect of Holmium substitution on the magnetic and magnetodielectric properties of multiferroic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$," *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 13, p. 134103, Oct. 2017, doi:

10.1063/1.4994645.

- [136] S. Krishna Rao *et al.*, "Investigation of room temperature multi-functional properties of Nd doped mullite $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$," *Vacuum*, vol. 172, p. 109109, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.vacuum.2019.109109.
- [137] S. K. Rao *et al.*, "Unequivocal evidence of enhanced room temperature sensing properties of clad modified Nd doped mullite $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ in fiber optic gas sensor," *J. Alloys Compd.*, vol. 838, p. 155603, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155603.

Chapitre 2

Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

1. Introduction

Ce deuxième chapitre sera consacré à l'explication des principes de base des différentes techniques de caractérisation à savoir :

- la diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale ;
- la microscopie électronique à transmission pour la caractérisation morphologique de la surface ;
- la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermique différentielle (ATD) pour l'étude thermique ;
- la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier ;
- la spectrophotométrie Uv-Vis ;
- les mesures diélectriques ;
- les mesures magnétiques ;
- l'optique non linéaire.

2. Techniques de caractérisation

2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

2.1.1. Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX), permet de déterminer la structure cristalline et les orientations cristallographiques des matériaux analysés. Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source monochromatique, est envoyé sur l'échantillon à analyser sous un angle θ (**figure 1**), et un détecteur reçoit le faisceau des rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ .

Dans les matériaux cristallins, pour certaines longueurs d'onde et certaines directions incidentes définies avec précision, W. L. Bragg observa des pics intenses de rayonnements diffractés appelés pics de Bragg. Il les expliqua en considérant un cristal comme étant composé de plans d'ions parallèles, séparés d'une distance d (c'est-à-dire, les plans réticulaires). Les conditions d'obtention d'un pic aigu de rayonnement diffracté étaient :

- Les rayons X devraient être réfléchis comme dans un miroir par les ions de chaque plan.
- Les rayons réfléchis par des plans successifs doivent interférer de manière constructive.

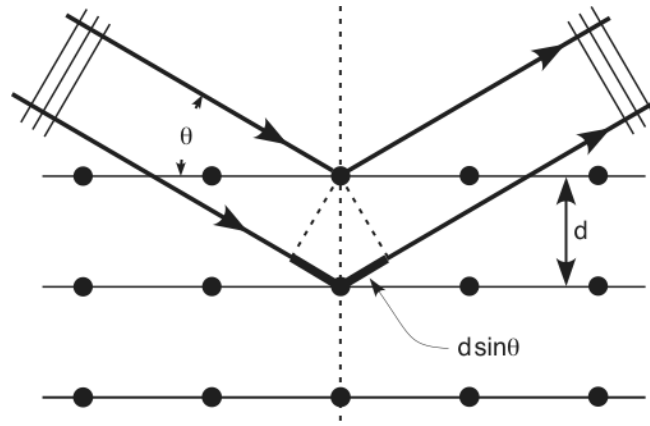


Figure 1. Famille de plans cristallins en condition de bragg [1].

Si on appelle δ la différence de marche entre deux rayons diffractés par deux plans réticulaires séparés par une distance d , on aura une interférence constructive pour δ un multiple de la longueur d'onde λ . A l'aide de la **figure 1** ci-dessus on montre que la relation de diffraction de Bragg s'écrit :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

L'entier n est appelé ordre de la réflexion correspondante. Pour chaque type de réseau il existe une équation reliant la distance d_{hkl} aux paramètres du réseau a, b, c ainsi qu'aux indices de Miller (hkl) d'une famille de plan. Chaque ensemble de valeur de (hkl) peut donner lieu ou non à une raie lorsqu'on varie l'angle θ d'incidence des rayons X. L'existence et l'intensité de chaque raie dépend entre autres d'un paramètre important appelé facteur de structure. Il arrive que pour certains plans réticulaires (hkl) le facteur de structure soit nul et l'amplitude de diffraction aussi [2]. Les mesures ont été effectuées en utilisant l'appareil siemens D5000 dont les caractéristiques sont illustrées dans la **figure 2**.

2.1.2. Affinement de structure

La structure est déterminée à l'aide de la simulation réalisé sur le diffractogramme obtenu comme spécifié précédemment à partir de l'intensité en fonction de l'angle d'incidence. Cette simulation est basée sur la méthode de Rietveld [3], qui consiste à reproduire un diffractogramme à partir d'un modèle structural de l'échantillon, puis ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètres à affiner, l'analyse peut être plus ou moins complexe. Avec la méthode de Rietveld, on peut simuler un mélange de plusieurs phases. La proportion de

chaque phase étant un des paramètres à affiner, la méthode de Rietveld permet donc de faire de la quantification.



Figure 2. Caractéristiques techniques de la DRX (Siemens D5000) [4].

2.2. Microscope électronique en transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission (MET) utilise des électrons pour atteindre des résolutions bien plus fines que les microscopes optiques. Il fonctionne en produisant un faisceau d'électrons, en le faisant passer à travers des lentilles pour former une image de l'échantillon, et en utilisant des lentilles intermédiaires et projectrices pour ajuster et amplifier l'image. La **figure 3** schématise le fonctionnement du MET. Cela permet d'obtenir des détails structuraux à l'échelle des picomètres et de visualiser les images sur des détecteurs modernes [5]. Les mesures ont été effectuées en utilisant le microscope

électronique en transmission (TecnaïG2 12 TWIN) dont les caractéristiques sont illustrées dans la **figure 4**.

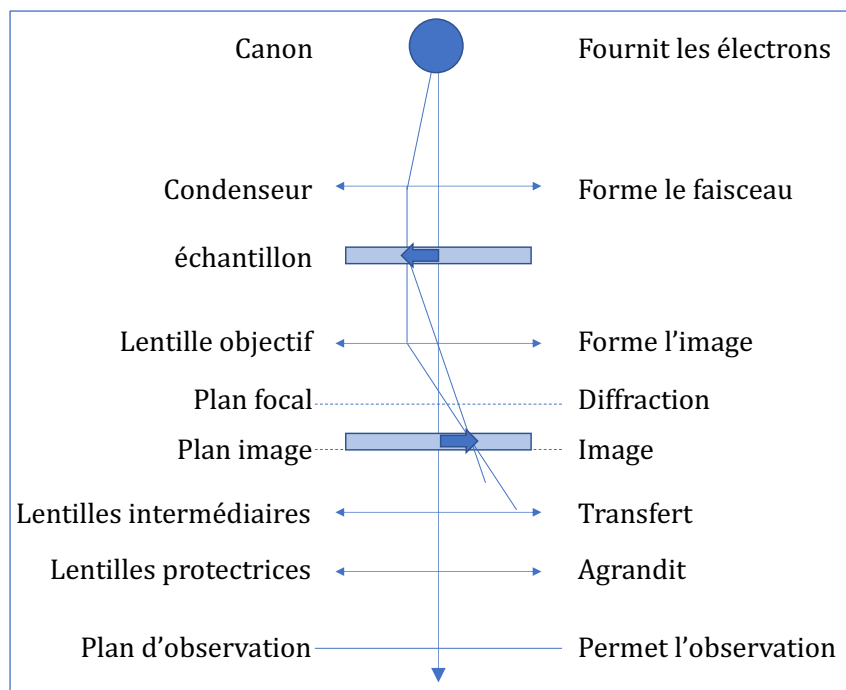


Figure 3. Constitution d'un MET (figure reproduite à partir de la référence [5]).



- Tension d'accélération : 120 kV
- Filament LaB₆
- Résolution 0.34 nm en mode imagerie
- Platine motorisée
- Portes objet : simple tilt, double tilt (+/- 70°) et tomographie
- Caméra CCD large champ 1376 x 1032 pixels
- Détecteur EDX, résolution 133 eV
- Ultra-microtome à couteau en Diamant

Figure 4. Caractéristiques techniques de la MET (TecnaïG2 12 TWIN) [6].

2.3. Analyses thermiques

L'analyse thermique est un terme général définissant une technique utilisée pour analyser le temps et la température auxquels les changements physiques se produisent lorsqu'une substance est chauffée ou refroidie. Chaque technique est définie en fonction des types de changements physiques analysés. Lors de l'évaluation des caractéristiques des matériaux, il est nécessaire d'utiliser différentes techniques ou une combinaison de plusieurs techniques en fonction de l'objectif comme le montre la **figure 5** [7].

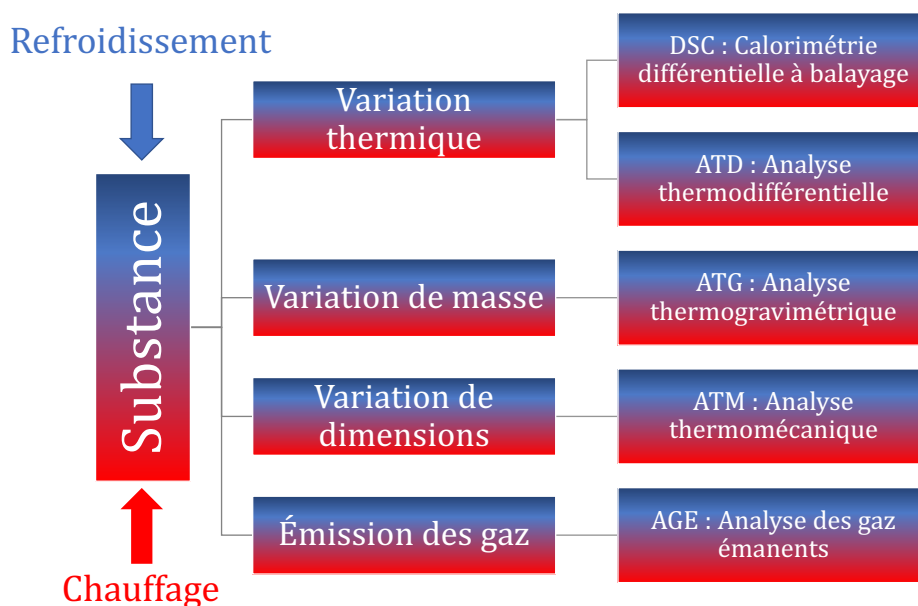


Figure 5. Les différentes techniques d'analyses thermiques.

2.3.1. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet la détection et la caractérisation des effets thermiques mesurables. Cette méthode consiste à mesurer et à enregistrer la différence $\Delta T = T_p - T_r$ entre la température T_p de l'échantillon à étudier et la température T_r d'un matériau inerte de référence en fonction de la variation linéaire de la température du four dans le temps t : $\Delta T = f(T)$ ou $\Delta T = f(t)$. La courbe obtenue par enregistrement du paramètre ΔT en fonction du temps ou de la température est appelée courbe d'analyse thermique différentielle (ATD). Si la mesure est réalisée sur la variation de la masse $\Delta m = f(T)$ ou $\Delta m = f(t)$ alors la courbe est appelée courbe d'analyse thermogravimétrique différentielle (DTG). Bien que l'analyse thermogravimétrique (TG) et celle thermique différentielle sont connues et appliquées depuis le début du XIXe siècle

les dispositifs permettant le suivi simultané de courbes (TG) et (ATD) ont été réalisés plus tard [7].

2.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC) mesure les températures d'un matériau de référence et d'un échantillon tout en modifiant la température de l'échantillon conformément à un programme, puis mesure la quantité de chaleur provenant de la différence de température.

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique utilisée pour étudier les transitions thermiques d'un matériau, qui sont les changements qui interviennent dans ce dernier quand on lui applique un cycle de chauffage et de refroidissement. La fonte d'un matériau cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples.

Le principe du dispositif permettant d'effectuer la calorimétrie différentielle à balayage est représenté dans la **figure 6**. Le dispositif comporte deux récipients, le récipient témoin dans lequel on met l'échantillon. L'autre qu'on laisse vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à 10 °C/min. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et la convertit en flux de chaleur. Les deux récipients ne sont pas à la même température, le récipient contenant l'échantillon représente de la matière supplémentaire par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" (plus y'a de matière, plus il faut du temps pour que tout soit chaud) font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence [8].

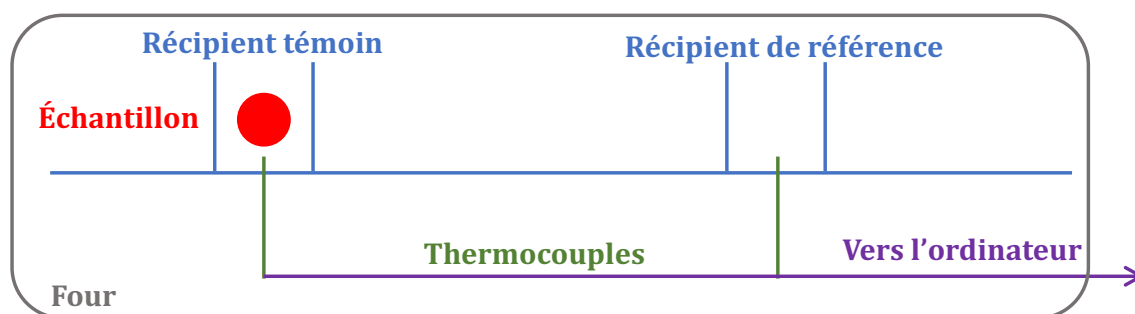


Figure 6. Schéma illustratif du dispositif de la mesure par DSC.

Les échantillons sont placés dans des creusets ayant un rayon de 3 mm, scellés ou non. Le plus important est qu'il y ait un excellent contact thermique entre l'échantillon et le creuset, ce qui impose des conditions sur la forme de l'échantillon. Les échantillons

doivent avoir une masse de 10 à 20 mg environ et peuvent être massifs, sous forme de films, poudres, fibres ou composites [8].

L'analyse par DSC des systèmes $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$) et $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ (TR = Eu, Nd, Gd ; $0 \leq x \leq 0.20$) a été effectuée à l'aide de l'appareillage SETARAM 121 apparatus (**figure 7**).



Figure 7. Dispositif de mesure par la DSC (SETARAM 121 apparatus).

2.4. Spectroscopie d'absorption

2.4.1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse rapide permettant d'identifier rapidement les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés. Cette technique repose sur l'absorption par l'échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges.

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur la comparaison de l'intensité I du rayonnement transmis par l'échantillon étudié à l'intensité du rayonnement incident I_0 à différentes longueurs d'onde dans le domaine infrarouge comme le montre la **figure 8**.

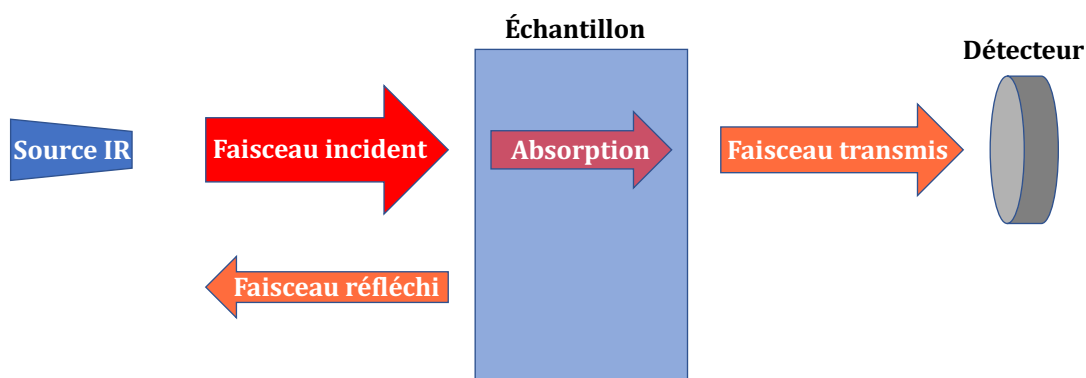


Figure 8. Principe de la spectroscopie infrarouge.

On obtient ainsi un spectre d'absorption qui donne la transmittance $T = I/I_0$ ou l'absorbance $A = -\log(I/I_0)$ de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde incidente ou du nombre d'onde. Lorsque le rayonnement infrarouge passe à travers la substance, les énergies des photons infrarouges sont suffisantes pour provoquer des rotations et des vibrations (élongation ou déformation) de la molécule et des groupes chimiques mis en jeu autour de leur position d'équilibre. Selon la longueur d'onde de la radiation incidente, certains photons infrarouges seront effectivement absorbés par la molécule provoquant la vibration de certains groupes caractéristiques et d'autres seront simplement transmis [9], [10]. Les mesures ont été effectuées par le spectrophotomètre infrarouge Vertex 70, Bruker (figure 9).

	• Détecteur et interféromètre : Détecteur DLaTGS contrôlé en température ; interféromètre à coin de cube RockSolid™ • Plage spectrale : 350-8,000 cm^{-1}, avec diviseur de faisceau standard KBr ; 500-6,000 cm^{-1}, option : ZnSe "Haute Humidité" • Rapport signal/bruit : Généralement > 55,000:1 (temps de mesure de 1 minute, résolution spectrale de 4 cm^{-1}) • Précision : <0,05 cm^{-1} @ 1576 cm^{-1}
--	---

Figure 9. Caractéristiques techniques de la FT-IR (Vertex 70, Bruker) [11].

2.4.2. Spectroscopie UV-VIS

La spectroscopie d'absorption de l'ultraviolet et du visible est une technique mettant en jeu l'absorption de photons dont la longueur d'onde se situe dans le domaine du proche ultraviolet (185 - 400 nm), du visible (400 - 800 nm) ou du très proche infrarouge (800 - 1100 nm). L'absorption de la lumière dans ce domaine spectral a pour origine l'interaction des photons de la source lumineuse incidente avec les électrons des liaisons chimiques des molécules constituant l'échantillon analysé. Les mesures de spectroscopie UV-visible du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$) ont été effectuées par l'appareil Jascow-V-670 (figure 10).

	• Double-faisceau avec un seul monochromateur • Détecteur PMT (UV-Vis) • Détecteur PbS refroidi par Peltier (NIR) • Plage de 190 à 2 700 nm (2 500 nm pour la sphère d'intégration) • Largeur de bande variable jusqu'à 0,1 nm (UV-Vis)
---	---

Figure 10. Caractéristiques techniques de la Uv-Vis (Jascow-V-670) [12].

Les spectromètres UV-visible permettent d'obtenir le spectre des composés caractérisés sous la forme d'un tracé de la transmittance (ou de l'absorbance), en fonction de la longueur d'onde ou du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde). Cette spectroscopie est une technique d'absorption caractérisée par une transition électronique entre deux niveaux énergétiques différents. À partir du spectre de la transmittance d'un échantillon, on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau et l'énergie de gap E_g [13].

2.5. Mesures diélectriques

Les propriétés diélectriques sont gouvernées par le mouvement de la réorientation des dipôles moléculaires (la relaxation dipolaire) et le mouvement des porteurs de charge (conduction électrique), ce qui conduit à la dispersion et l'absorption diélectrique continue qui s'observe dans l'intervalle de fréquence de $[10^{-6} - 10^{12}]$ Hz.

La permittivité diélectrique d'un matériau caractérise la redistribution locale des charges liées sous l'action d'un champ électrique appliqué. Elle reflète donc la variation de la polarisation induite par le champ électrique ainsi que les faibles déplacements des parois de domaines. La permittivité décrit l'interaction d'un matériau avec le champ électrique [14].

Lors de l'utilisation d'un instrument de mesure d'impédance pour mesurer la permittivité, la méthode des plaques parallèles est généralement utilisée (figure 11). La méthode consiste à placer un matériau diélectrique entre deux plaques métalliques chargées, planes et parallèles. La cellule de mesure est insérée dans un four afin de faire des mesures en fonction de la température.

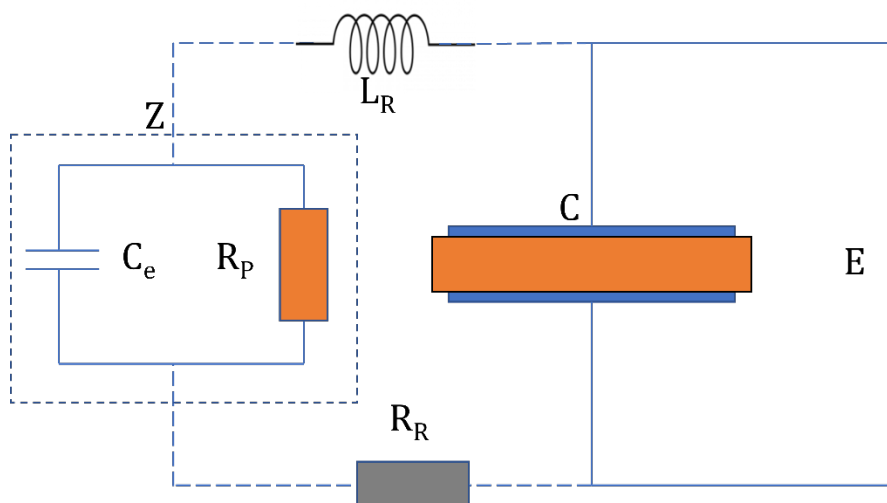


Figure 11. Circuit équivalent d'un matériau diélectrique.

Les mesures faites sur nos échantillons ont été réalisées par une cellule de mesure comportant un pont de mesure Hewlett Packard 4284A (**figure 12**) relié à un four afin de suivre l'évolution en fonction de la température. Ce pont de mesure permet de mesurer la capacité C et le facteur des pertes $\tan \delta$ d'un matériau mis sous la forme d'un condensateur plan. Par conséquent, on peut déduire les valeurs de la permittivité relative ϵ_r et de la conductivité électrique σ à partir des équations ci-dessous :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \quad (2.2)$$

$$\sigma = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r \tan(\delta) \quad (2.3)$$

Où S est la surface de la pastille, d représente l'épaisseur, ϵ_0 la permittivité du vide qui vaut ($10^{-9}/36\pi$) et f la fréquence.

	• Gamme de fréquence : De 20 Hz à 1 MHz. • Types de mesures : Mesures de l'impédance, de la phase et de l'admittance. • Précision : Fournit des mesures précises pour caractériser les composants électroniques. • Connectivité : Peut être connecté à un ordinateur pour l'acquisition de données et le contrôle à distance.
--	--

Figure 12. Caractéristiques techniques du pont de mesure (Hewlett Packard 4284A) [15].

On mesure l'impédance du circuit ainsi constitué à l'aide d'un impédance-mètre (LCR-mètre). L'impédance réelle de l'échantillon se décompose en une capacité C_e et une résistance des pertes diélectriques R_p en série. L'impédance Z vaut :

$$Z = R_p + \frac{1}{jC_e \omega} \quad (2.4)$$

Avec

$$\omega = 2\pi f \quad (2.5)$$

Le facteur de dissipation diélectrique est défini par :

$$\tan \delta = C_e R_p \omega \quad (2.6)$$

Et

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.7)$$

Avec ε' et ε'' représentent respectivement la partie réelle et imaginaire de la permittivité complexe ε^* .

Afin de faire les mesures diélectriques selon la méthode citée précédemment, nos poudres ont subi un broyage, ensuite les échantillons sont mis sous la forme de pastilles sous une force de cinq tonnes à l'aide d'une pastilleuse hydraulique. Un frittage à haute température a été appliqué aux pastilles, suivi d'un laquage en argent afin de réaliser des condensateurs plans et d'assurer la conduction électrique.

2.6. Mesures magnétiques

Les techniques de magnétométrie permettent de mesurer le champ magnétique produit par un échantillon. Celles-ci sont notamment utilisées pour l'étude des processus d'aimantation des matériaux magnétiques. Ici, un magnétomètre à échantillon vibrant (Vibrating Sample Magnetometer (VSM) en anglais) est utilisé pour mesurer l'aimantation d'un matériau en fonction du champ magnétique appliqué, et ainsi de tracer des cycles d'hystérésis $M(H)$.

Le VSM se compose essentiellement d'une partie mécanique couplée à un ensemble électronique d'amplification et de détection ([figure 13](#)). Il existe des géométries différentes que l'on appelle géométrie longitudinale-verticale ou transversale-verticale.

- géométrie transverse : s'applique au cas où le champ est produit par un électroaimant. Dans cette géométrie la vibration est généralement verticale et la direction du champ horizontale.
- géométrie axiale : s'applique quand le champ est produit par un solénoïde sans fer (bobine standard ou bobine supraconductrice). Dans ce cas la vibration, toujours verticale, est parallèle à la direction du champ d'aimantation.

La méthode du VSM est due à S. FONER et elle date de 1959. Elle est basée sur les lois de l'induction, la variation du flux magnétique produira un champ électrique. Ce champ électrique peut être mesuré et par conséquent donner des informations sur l'évolution du champ magnétique. Le VSM repose sur la détection de la force électromotrice induite dans une bobine qui est donnée par :

$$\varepsilon = -N \frac{d}{dt} (BA \cos \theta) \quad (2.8)$$

Où N est le nombre de spires de fil dans la bobine, A est la surface de spire de la bobine et θ est l'angle entre le champ B et la direction normale à la surface de la bobine. En

pratique, la connaissance des paramètres de la bobine tels que N et A n'est pas nécessaire si le système peut être calibré avec un échantillon connu [16], en général une bille de nickel.

L'échantillon à tester est fixé sur un support animé d'un mouvement vibratoire linéaire, vertical. Cet échantillon est soumis à un champ magnétique homogène continu ou lentement variable, qui a pour effet de le transformer en un dipôle magnétique vibrant. Ce dipôle est donc entouré d'un réseau de lignes de flux et si l'on dispose des bobines réceptrices de façon à détecter ces variations de flux, on obtiendra aux bornes de ces bobines une tension qui, toutes choses égales par ailleurs, sera proportionnelle au moment magnétique global de l'échantillon [17].

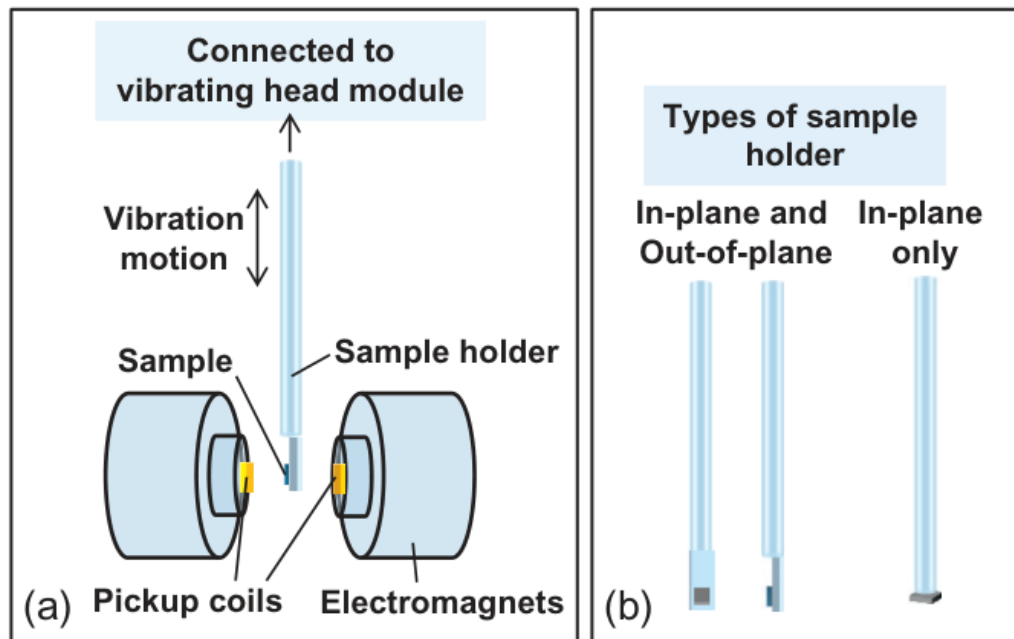


Figure 13. (a) les composants du VSM, (b) les types de porte échantillon utilisé en VSM [18].

2.7. L'optique non linéaire

L'optique non linéaire permet de déterminer plusieurs paramètres optiques à savoir le coefficient piézo-optique, l'absorbance non linéaire, le coefficient d'absorption non linéaire, l'indice de réfraction non-linaire et la susceptibilité optique non linéaire. Il est bien connu que la génération de la seconde et la troisième harmonique (notées SHG et THG respectivement) représente un outil très efficace pour détecter d'éventuelles transitions de phase [19], [20]. Le système $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) et $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ont été caractérisés par l'optique non linéaire. L'étude de la SHG a été faite pour le système

$\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) tandis que l'étude de la THG a été faite pour le système $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

2.7.1. Génération de la seconde harmonique photo-induite

La mesure de la génération de la seconde harmonique photo-induite a été effectuée selon le montage illustré sur la [figure 14](#). Ce montage utilise le laser pulsé Nd : YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé par Nd^{3+}) comme source lumineuse. La fréquence fondamentale de ce laser ($\lambda_1 = 1.079 \text{ } \mu\text{m}$, la durée des impulsions laser est $\approx 15 \text{ ns}$, l'énergie d'impulsion est $\approx 16 \text{ mJ}$, la fréquence de répétition est de 12.5 Hz) a été converti en rayonnement de fréquence doublée ($\lambda_s \approx 0.54 \text{ } \mu\text{m}$) dans un cristal CDA ayant une efficacité de conversion $\approx 10 \%$. Un ensemble de miroirs et de filtres a été utilisé pour la séparation des faisceaux dans l'espace. Le système de filtrage permet d'obtenir des faisceaux monochromatiques suffisamment purs (l'atténuation de l'intensité de la composante supplémentaire de rayonnement dans chaque canal séparé est supérieure à 10^{10}). Après séparation, le faisceau fondamental et celui dont la fréquence est doublée ont été focalisés de sorte qu'ils se croisent à l'intérieur de l'échantillon sous un angle θ . Les faisceaux sont polarisés dans le plan de leur convergence. Au point focal, le diamètre et l'intensité des faisceaux sont $d_\omega \approx 260 \text{ } \mu\text{m}$ et $I_\omega \approx 4 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour le fondamental tandis qu'ils sont $d_{2\omega} \approx 170 \text{ } \mu\text{m}$ et $I_{2\omega} \approx 0.4 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour le faisceau doublé [\[21\]](#).

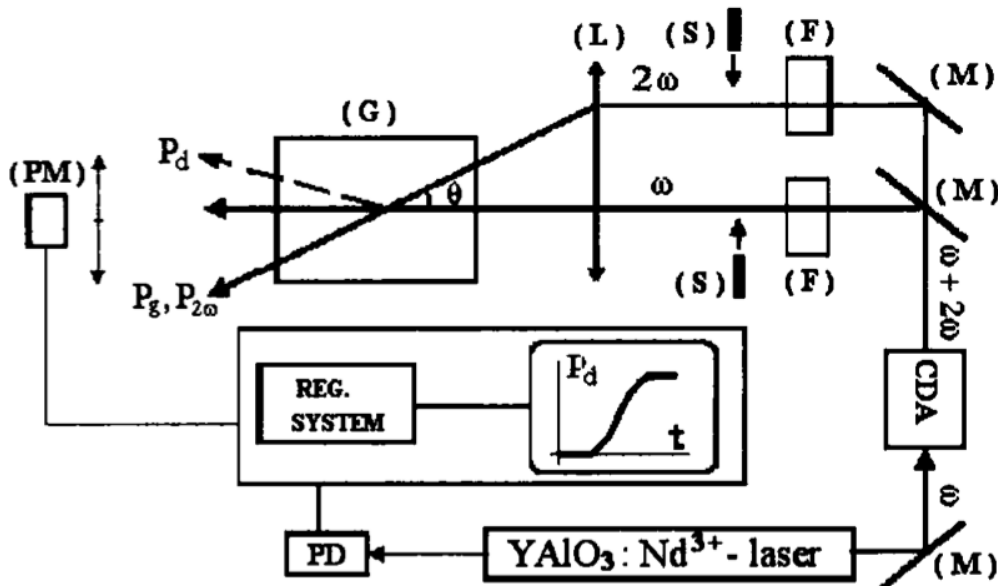


Figure 14. Montage expérimental de la génération de la seconde harmonique [\[21\]](#).

2.7.2. Génération de la troisième harmonique photo-induite

Le principe de mesure de la génération de la troisième harmonique photo-induite (en anglais Photo induced third harmonic generation (PITHG)) est illustré dans la [figure 15](#).

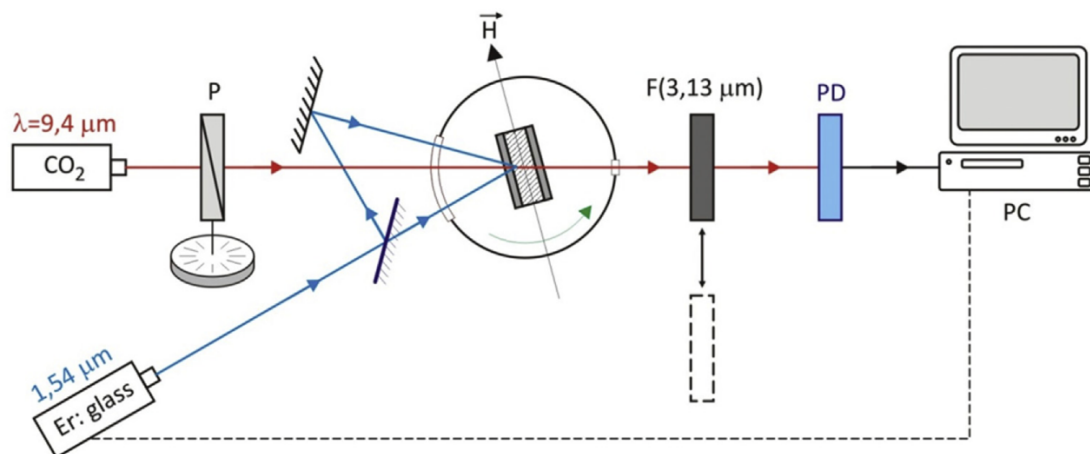


Figure 15. Montage expérimental de la génération de la troisième harmonique [20].

Un laser nanoseconde 20 ns Er : glass 1.54 mm a été utilisé en tant que faisceau photo-inducteur (pompe). Le faisceau de ce laser a été divisé en deux faisceaux par un séparateur de faisceau. Ensuite, l'angle entre les deux faisceaux photo-inducteurs a été modifié pour obtenir une efficacité (THG) maximale. Le faisceau du laser microseconde (THG) CO_2 dont la longueur d'onde est 9.4 mm a été utilisé comme sonde. L'angle d'incidence du faisceau photo-inducteur varie entre 24° et 27° par rapport à la plaque de ZnS entre laquelle sont placés les échantillons étudiés. Le champ magnétique est dirigé parallèlement aux surfaces des plaques de ZnS. Les échantillons ont été mis en rotation par rapport au faisceau sonde incident. La détection du signal THG a été effectuée au début sans les échantillons afin d'extraire la contribution des plaques de ZnS. Le filtre à 3.13 mm a été utilisé pour séparer spectralement le signal THG par rapport au faisceau fondamental incident en utilisant un photomultiplicateur refroidi à l'azote CdHgTe connecté à un ordinateur. L'intensité du laser CO_2 a été réglée à l'aide d'un polariseur P [20].

Le photo-traitement et la détection ont été décalés. En raison de la répétition de 1 Hz des faisceaux photoinducteurs et de la sonde, le processus de toutes les mesures a été effectué après chaque 5 impulsions du traitement laser photoinducteur Er:glass, et pendant ce temps, le faisceau sonde a été éteint. La statistique a été réalisée pour au moins 200 points en différents points des échantillons étudiés. De plus, les mesures ont été effectuées dans la plage de température de 140 à 340 K par un cryostat optique rotatif couvrant la plage de température de transition de phase ferromagnétique-antiferromagnétique de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Le diamètre du faisceau photoinducteur était au moins 30 % supérieur au diamètre du faisceau du faisceau sonde. En conséquence, ces faisceaux se chevauchaient. Le signal de sortie a été coupé spectralement à l'aide d'un filtre de 3.13 mm.

3. Références

- [1] “Loi de Bragg.” https://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Bragg
- [2] A. Belayachi, “Manuel travaux pratiques - Physique des matériaux 1,” Université Mohammed V de rabat, 2016.
- [3] H. M. Rietveld, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, Jun. 1969, doi: 10.1107/S0021889869006558.
- [4] “DRX.” <https://www.labx.com/item/siemens-bruker-d5000-x-ray-powder-diffraction-xrd-system/10423995>
- [5] M. Kociak, “Introduction à la microscopie électronique,” in *Collection de la Société Française de la Neutronique*, 2007, vol. 8, pp. 61–74.
- [6] “TEM.” <https://gda.cnrst.ma/frontOfficeWeb/plateformes/caracterisationMateriaux/ME-T-EDX-Lab6>
- [7] D. M. Neacsu, “Propriétés structurales et magnétiques de ferrites de gallium substituées par des terres rares,” *Univ. Fr. Rabelais*, 2016.
- [8] Pôle Matériaux et Structures (MAS), “Principe de la DSC.”
- [9] Laboratoire pluridisciplinaire de criminalistique, “Spectromètre infrarouge à transformée de fourier.”
- [10] D. Gennet and C. Ley, “Introduction à la spectroscopie Infrarouge (I.R.).” <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimieanalytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-infrarouge-ir>
- [11] “IR.” <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/alpha-ii-compact-ft-ir-spectrometer.html>
- [12] “UV-VIS.” <https://mateis.insa-lyon.fr/fr/content/spectrophotometre-jasco-v-670>
- [13] Y. Li, Y. Zhang, W. Ye, J. Yu, C. Lu, and L. Xia, “Photo-to-current response of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanocrystals synthesized through a chemical co-precipitation process,” *New J. Chem.*, vol. 36, no. 6, pp. 1297–1300, 2012, doi: 10.1039/c2nj40039a.
- [14] D. Lebeugle, “Etude de la coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité dans les composés multiferroïques BiFeO_3 et $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$,” *Univ. Paris Sud - Paris XI*,

2007.

- [15] "LCR mètre." <https://cores.research.asu.edu/advanced-electronics-and-photonics/equipment/hewlett-packard-4284a-lcr-meter>
- [16] W. Burgei, M. J. Pechan, and H. Jaeger, "A simple vibrating sample magnetometer for use in a materials physics course," *Am. J. Phys.*, vol. 71, no. 8, pp. 825–828, Jul. 2003, doi: 10.1119/1.1572149.
- [17] A. Belayachi, "Manuel travaux pratiques - Magnétisme et matériaux magnétiques," Université Mohammed V de rabat, 2016.
- [18] A. O. Adeyeye and G. Shimon, "Chapter 1 - Growth and Characterization of Magnetic Thin Film and Nanostructures," in *Handbook of Surface Science*, vol. 5, R. E. Camley, Z. Celinski, and R. L. Stamps, Eds. North-Holland, 2015, pp. 1–41. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62634-9.00001-1>.
- [19] E. Golis, I. V Kityk, J. Wasylak, and J. Kasperczyk, "Nonlinear optical properties of lead-bismuth-gallium glasses," *Mater. Res. Bull.*, vol. 31, no. 9, pp. 1057–1065, 1996, doi: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(96\)00104-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(96)00104-3).
- [20] A. El-Bey *et al.*, "Third order nonlinear optical features of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ multiferroic near antiferromagnetic phase transitions," *J. Alloys Compd.*, vol. 684, pp. 412–418, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.130.
- [21] M. K. Balakirev, V. A. Smirnov, L. I. Vostrikova, I. V Kityk, J. Kasperczyk, and W. Gruhn, "Giant increase of the second harmonic radiation's absorption during optical poling of oxide glass," *J. Mod. Opt.*, vol. 50, no. 8, pp. 1237–1244, May 2003, doi: 10.1080/09500340308235198.

Chapitre 3

Étude des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$

(TR = Eu, Nd, Gd ; $0 \leq x \leq 0.20$)

préparés par la méthode sol-gel

1. Introduction

Les multiferroïques sont des matériaux fonctionnels qui possèdent au moins deux ordres « ferroïques », tels que la ferroélectricité, le ferromagnétisme ou l'antiferromagnétisme, la ferroélasticité et la ferrotoroïdité. BiFeO_3 (BFO) est considéré comme un bon matériau pour le développement des dispositifs multifonctionnels en raison de ses propriétés ferroélectriques, magnétiques, piézoélectriques et optiques [1], [2]. Cependant, de nombreux problèmes limitent les applications de BFO, notamment : la faible polarisation rémanente (P_r) [3], [4], les courants de fuite élevés [5], [6] et le faible couplage magnétoélectrique (ME) [7]. De nombreux chercheurs ont tenté de surmonter ces problèmes dans BiFeO_3 , par exemple en améliorant les techniques de synthèse, pour diminuer la perte des ions Bi^{3+} et empêcher la formation d'ions Fe^{2+} et des lacunes cationiques [2]. Cependant, bien que l'optimisation de ces techniques de synthèse puisse améliorer la polarisation rémanente et les pertes diélectriques observées, elle n'affecte que peu la structure magnétique observée. Il a été démontré que la destruction de la structure cycloïde de spin se produit lors de l'application des champs magnétiques élevés ($\geq 20 \text{ T}$) permettant l'observation de la structure AFM inclinée [8]. Une voie alternative consiste à employer des stratégies de substitution aux sites A ou B ou les deux de la pérovskite pour améliorer les caractéristiques ferroélectriques, réduire les courants de fuite et améliorer les propriétés magnétiques en détruisant la structure cycloïdale de spin. En conséquence, la substitution du site A par du Ca^{2+} [9], [10] ou le site B par Ti^{4+} [11], [12] a montré des propriétés améliorées de BiFeO_3 . De nombreux auteurs s'intéressent au dopage isovalent du site Bi^{3+} avec des ions de terres rares (TR^{3+} , où $\text{TR}^{3+} = \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$, etc) car il a été suggéré que la substitution partielle du bismuth par des ions de terres rares peut aider à atténuer la formation des phases secondaires, et augmenter l'anisotropie magnétocristalline [13].

Étant donné que la phase mère BiFeO_3 présente une structure rhomboédrique $R3c$ polaire, on peut s'attendre à ce que la substitution par des terres rares introduit un désordre qui conduira à un changement de la structure $R3c$ polaire à une structure non polaire [14]. Cependant, le passage des symétries polaires aux symétries non polaires dépend fortement de l'élément de substitution utilisé, de sa concentration et de son rayon ionique [14].

Ce chapitre sera consacré à l'étude des systèmes substitués $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ (TR = Eu, Nd, Gd ; $0 \leq x \leq 0.20$) (BTRFO). Pour cela, différentes techniques de

caractérisation ont été utilisées à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à transmission (MET), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), les mesures diélectriques, l'analyse thermique par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermique différentielle (ATD), les mesures magnétiques à température ambiante et l'étude des propriétés liées à l'optique non linéaire (ONL).

2. Synthèse par voie Sol-Gel du système $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ (TR = Eu, Nd, Gd ; $0 \leq x \leq 0.20$)

Le BiFeO_3 a été synthétisé depuis les années 1960 en utilisant différentes méthodes de synthèse [15]. Dans la majorité des cas, la synthèse de BiFeO_3 s'accompagne par l'apparition des phases secondaires comme $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, et $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_{24}\text{O}_{57}$ [15]–[17]. Dans le présent paragraphe nous allons donner le protocole suivi lors de la préparation des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ (TR = Eu, Nd, Gd ; $0 \leq x \leq 0.20$) (BTRFO) purs par la méthode sol-gel.

La préparation des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ (TR = Eu, Nd, Gd ; $0 \leq x \leq 0.20$) via la méthode sol-gel s'effectue selon un protocole bien déterminé comme indiqué dans la **figure 1**. Cette synthèse nécessite un mélange de nitrate de bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et de nitrate de terre rare ($\text{Tr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Les précurseurs ont été acquis auprès du fabricant Sigma-Aldrich avec une pureté de 99.99 %, 99.95 % et 99.99 % respectivement. À température ambiante, les précurseurs ont été pesés dans les proportions stœchiométriques, les nitrates ont été dissous séparément dans de l'acide acétique sous une agitation constante, ensuite de l'éthylène glycol a été ajouté pour rendre les solutions homogènes. Les solutions obtenues sont notées (S_1), (S_2) et (S_3) comme indiqué dans la **figure 1**. Ensuite, les solutions (S_1) et (S_2) ont été mélangées dans un seul bécher en maintenant une agitation constante et en appliquant un chauffage progressif jusqu'à 60 °C. Finalement, la solution (S_3) a été ajoutée au mélange précédent. La viscosité de la solution augmente et il y a formation d'un gel marron foncé. Le gel formé a été séché dans l'étuve à 70 °C pour obtenir les systèmes BTRFO, ces derniers ont été broyées à l'aide d'un mortier en agate. Ensuite les échantillons ont été calcinés en utilisant un chauffage progressif à l'air jusqu'à 500 °C pendant 24 heures. Dans ce qui suit les systèmes préparés seront nommées en fonction du substituant BEFO, BNFO et BGFO faisant référence à $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ et $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ respectivement.

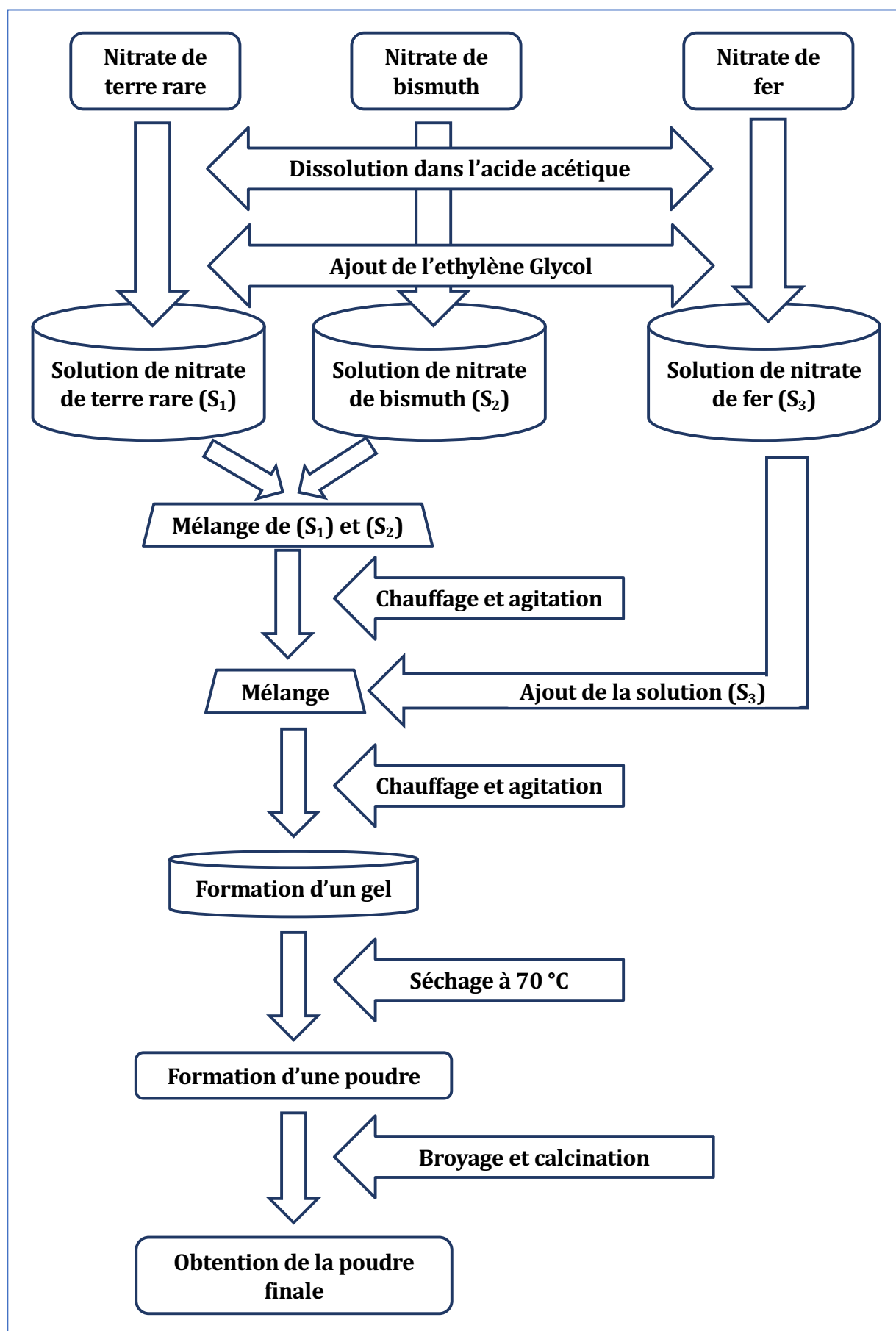


Figure 1. Organigramme de synthèse par voie sol-gel des systèmes BTFR0.

3. Étude structurale des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$

(TR = Eu, Nd, Gd ; $0 \leq x \leq 0.20$)

L'étude structurale a été faite en utilisant la technique de diffraction des rayons X (DRX). Cette technique nous permettra de vérifier la pureté des échantillons et d'étudier l'effet de la substitution sur la structure et les paramètres structuraux. De plus, nous procéderons au calcul de la taille moyenne des cristallites à l'aide de la formule de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (3.1)$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction, θ est l'angle de diffraction et k est une constante prise égale à 0.9.

3.1. Étude structurale du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$

Les diffractogrammes du système BEFO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ et 0.20) préparé par la technique sol-gel sont présentés dans la [figure 2](#). L'analyse des diffractogrammes a montrée l'absence de traces d'impuretés dans tous les échantillons préparés dans la limite de détection de l'appareillage utilisé. En examinant le diffractogramme de la phase BFO, on remarque clairement la présence de doublets vers $2\theta = 39.2^\circ, 51.5^\circ$ et 56.6° , qui sont caractéristique de la structure rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$ (phase- α). Les diffractogrammes du système BEFO ($0.05 \leq x \leq 0.15$) montrent une diminution de l'intensité des doublets vers $2\theta = 51.5^\circ$ et 56.6° , mais indiquent que ce système cristallise toujours dans le réseau rhomboédrique.

L'effet de la substitution est observé par un dédoublement partiel croissant des doublets observés dans la phase mère. La [figure 3](#) montre le dédoublement partiel des deux pics principaux (104) et (110) en fonction du taux substitution. On remarque que le dédoublement de ces deux raies s'achève quand la concentration est égale à 20% confirmant la destruction de la structure rhomboédrique et l'apparition d'une nouvelle structure. Les résultats de l'évolution des pics principaux (104) et (110) montrent que le système BEFO a subi une transition structurale pour ($x = 0.20$), passant d'une phase rhomboédrique $R3c$ (phase- α) à une phase cubique $\text{Pm}3m$ (phase- γ), ce type de transition ($\alpha \rightarrow \gamma$) a été également observé lors de la substitution de BiFeO_3 par du Pb pour ($x = 0.30$) [\[18\]](#) et par du Ba quand ($x \geq 0.15$) [\[19\]](#). De plus, de nombreuses substitutions de BFO par

l'euporium ont été étudiées et ont montré une transition structurale de la phase rhomboédrique R3c à la phase orthorhombique Pn2₁a [13], [20]–[22].

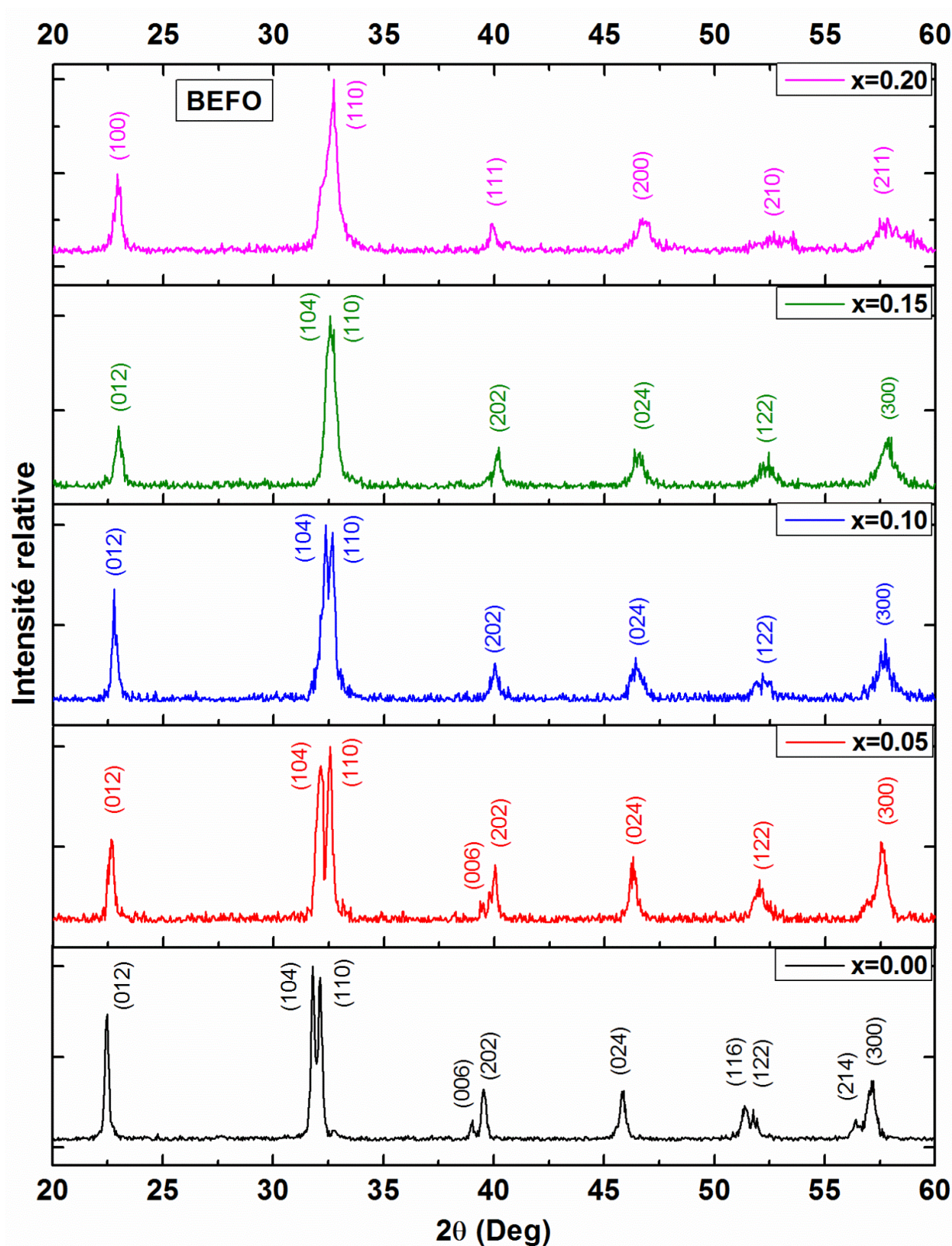


Figure 2. Diffractogrammes du système BEFO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ et 0.20).

On peut clairement constater que les raies se déplacent vers des valeurs plus élevées de l'angle 2θ , cette variation peut être attribuée à la différence entre le rayon ionique de

bismuth Bi^{3+} ($r = 1.17 \text{ \AA}$) et de l'euprimum Eu^{3+} ($r = 1.07 \text{ \AA}$). Ce phénomène a été déjà observé dans le système BFO substituées par d'autres terres rares [13], [21], [23].

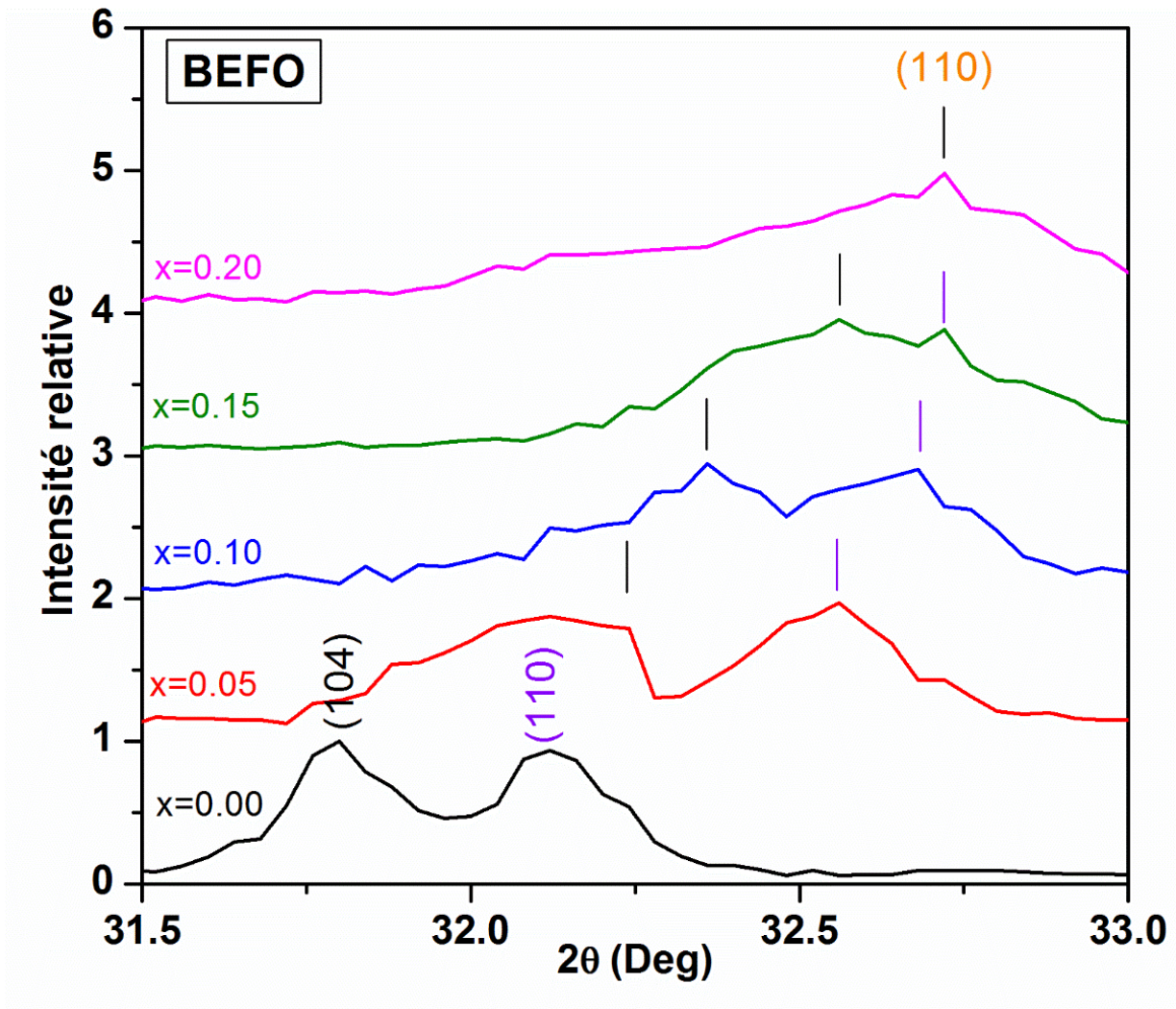


Figure 3. Evolution des deux pics principaux (104) et (110) en fonction du taux de substitution dans le système BEFO.

Les **tableaux 1** et **2** répertorient les paramètres structuraux déterminés à partir des diffractogrammes des différents composés synthétisés, ainsi que ceux obtenus par d'autres chercheurs. Les tailles moyennes des cristallites D ont été calculées à l'aide de l'équation de Scherer (3.1). Il est à noter que les paramètres de maille a et c de la phase mère présentent un écart relatif de 0.9 % par rapport à ceux de la fiche JCPDS N° 86-1518 ($a = 0.5577 \text{ nm}$ et $c = 1.3861 \text{ nm}$). Pour les autres composés, les paramètres calculés présentent un écart relatif de 2 % avec ceux de la littérature. Ceci est lié à la technique de synthèse. Les paramètres de maille a et c subissent une diminution de 5% et 1% respectivement en fonction du taux de substitution quand ($0.00 \leq x \leq 0.15$).

Tableau 1. Paramètres de maille du système BEFO synthétisé ainsi que ceux obtenus par d'autres chercheurs.

Échantillon	Groupe d'espace	a(nm)	b(nm)	c(nm)	Technique de synthèse	Référence
BFO	R3c	0.5625(5)	0.5625(5)	1.3815(12)	Sol-Gel	Ce travail
BEFO-05	R3c	0.5498(46)	0.5498(46)	1.3780(16)		
BEFO-10	R3c	0.5485(68)	0.5485(68)	1.3743(169)		
BEFO-15	R3c	0.5363(65)	0.5363(65)	1.3737(174)		
BEFO-20	Pm3m	0.3898(21)	0.3898(21)	0.3898(21)		
BFO	R3c	0.5620	0.5620	1.3692	Réaction en phase solide	[22]
BEFO-05	R3c	0.5580	0.5580	1.3822		
BEFO-10	R3c	0.5576	0.5576	1.3783		
BEFO-15	Pn2 ₁ a	0.5595	0.7910	0.5446		
BEFO-20	Pn2 ₁ a	0.5607	0.7882	0.5426		

Tableau 2. Volume et taille moyenne des cristallites du système BEFO synthétisé ainsi que ceux obtenus par d'autres chercheurs.

Échantillon	Groupe d'espace	V (Å ³)	D (nm)	Technique de synthèse	Référence
BFO	R3c	378.6 ± 0.8	44 ± 3	Sol-Gel	Ce travail
BEFO-05	R3c	360.7 ± 6.8	33 ± 3		
BEFO-10	R3c	358.1 ± 9.9	24 ± 2		
BEFO-15	R3c	342.2 ± 9.4	18 ± 2		
BEFO-20	Pm3m	51.29 ± 0.62	12 ± 2		
BFO	R3c	374.5	-	Réaction en phase solide	[22]
BEFO-05	R3c	372.7	-		
BEFO-10	R3c	371.1	-		
BEFO-15	Pn2 ₁ a	241.0	-		
BEFO-20	Pn2 ₁ a	239.8	-		

La taille moyenne des cristallites subit elle-même une diminution en fonction du taux substitution. Pour $x = 0.15$, D diminue de 59% par rapport à BFO. Ainsi, l'inclusion de l'euprimum cause une déformation significative de la maille cristallographique, ce qui conduit à une contraction du volume de la maille, il diminue de 9.6 % dans la phase α . Lorsque le taux de substitution est de 20 %, les paramètres de maille et la taille des cristallites montrent des valeurs faibles, en raison de la transition structurale observée.

3.2. Étude structurale du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$

Les diffractogrammes du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.15$ et 0.20) sont montrés dans la **figure 4**. Nous constatons que tous les échantillons sont purs sans présence d'aucune phase secondaire dans la limite de détection de l'appareil utilisé.

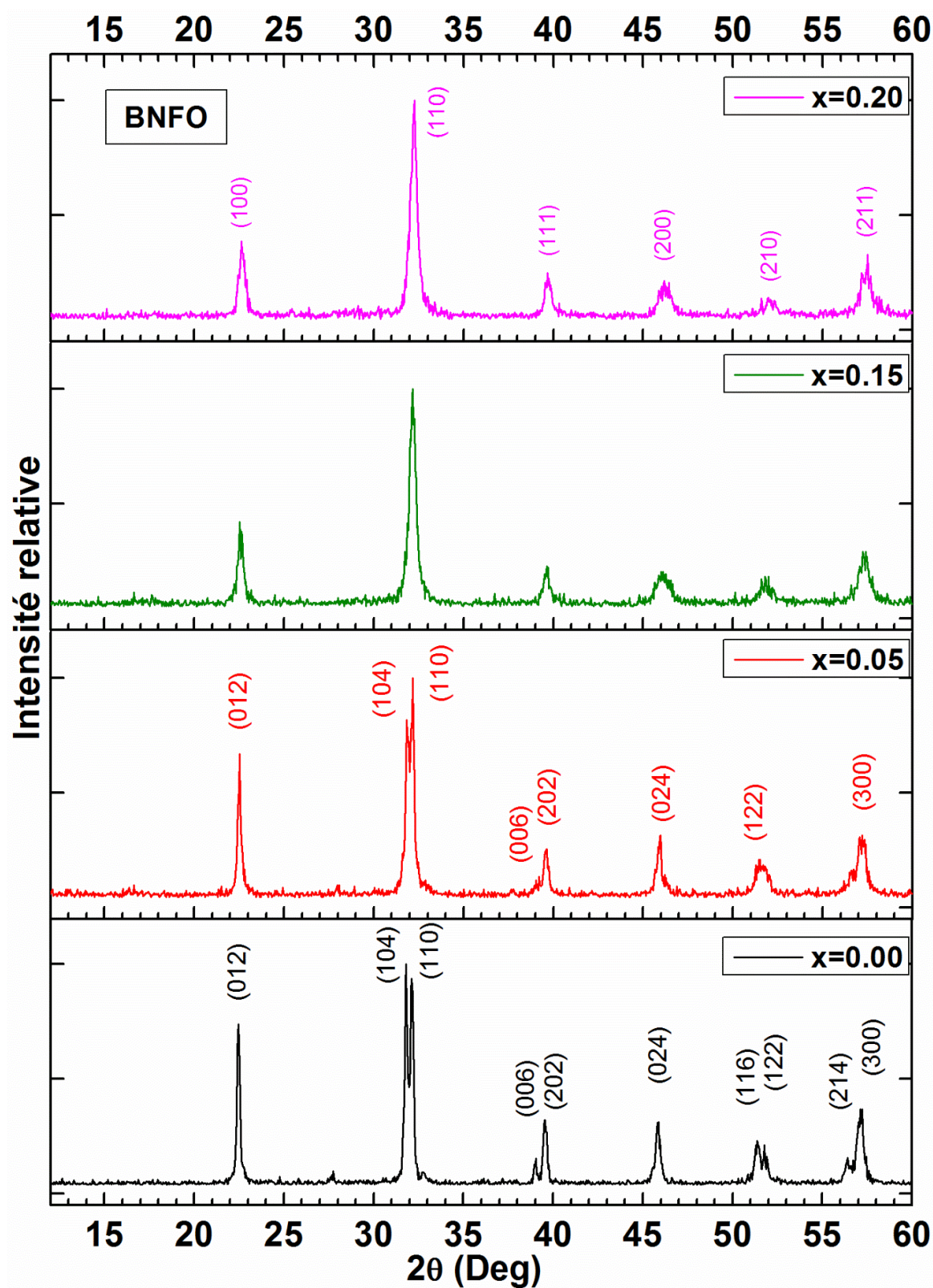


Figure 4. Diffractogrammes du système BNFO ($x = 0.00, 0.05, 0.15$ et 0.20).

Les composés de BNFO ont été indexés à partir de la fiche JCPDS N°86-1518 de BiFeO_3 . Ceux avec une substitution inférieure à 15% ont été identifiés comme ayant une structure rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$ (phase- α). En augmentant le taux de substitution, une transition structurale de la phase rhomboédrique (α) à une phase cubique (γ) de groupe d'espace $\text{Pm}3m$ est observée, comme indiqué par le recouvrement des deux pics principaux (104) et (110) de la phase $R3c$ en un seul pic principal (110), tel que visible sur la **figure 5** qui met également en évidence le déplacement des raies vers des valeurs de l'angle 2θ plus grandes. Ce phénomène peut être dû à la différence entre les rayons ioniques de bismuth Bi^{3+} ($r = 1.03 \text{ \AA}$) et celui de néodyme Nd^{3+} ($r = 0.983 \text{ \AA}$), et a déjà été observé dans le système BFO substituées par d'autres terres rares [13], [21], [23]. La transition ($\alpha \rightarrow \gamma$) a également été observée dans la substitution de BiFeO_3 par l'euprimum comme indiqué précédemment, par Pb pour ($x = 0.30$) [18] et par Ba quand ($x \geq 0.15$) [19].

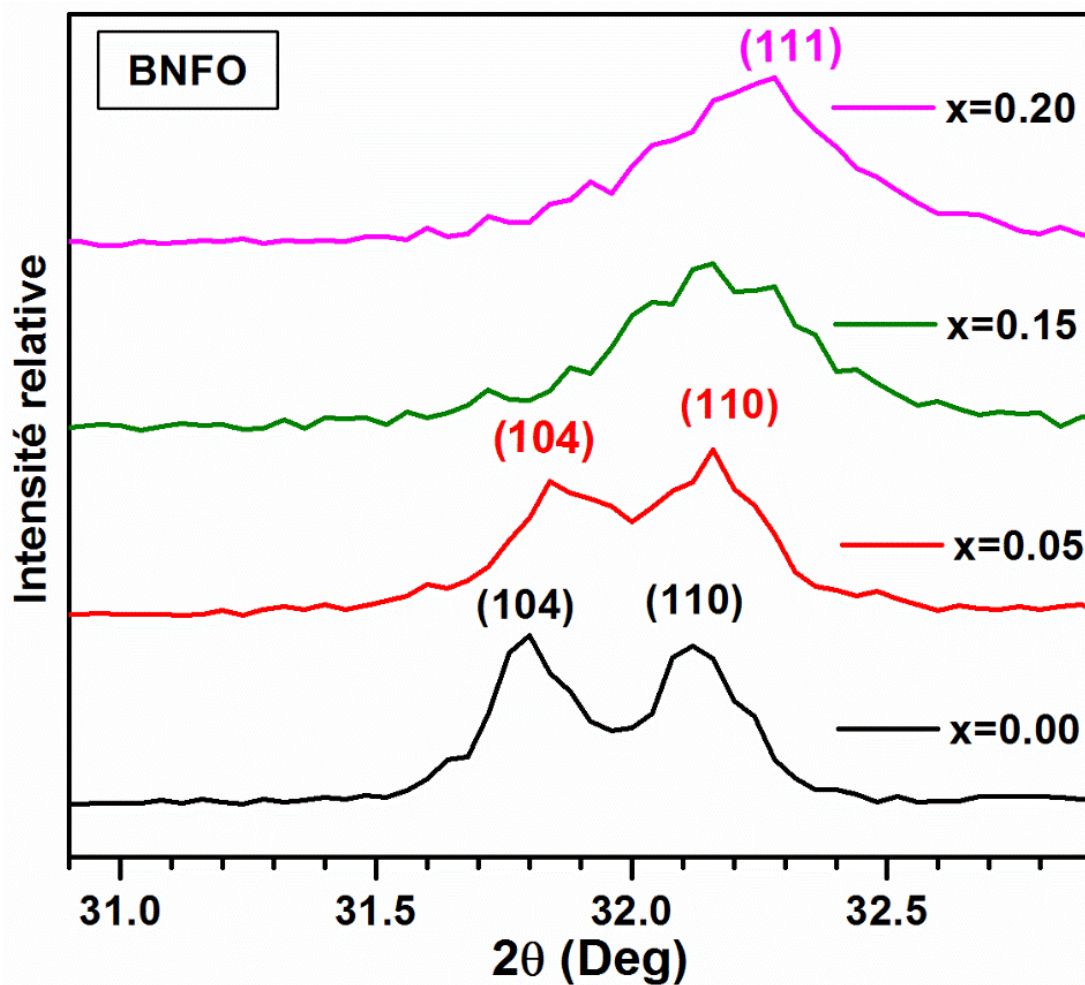


Figure 5. Evolution des deux pics principaux (104) et (110) en fonction du taux de substitution dans le système BNFO.

Plusieurs études ont été menées sur les substitutions faites sur BiFeO_3 par le néodyme, et différentes transitions structurales ont été observées. Par exemple, C. Tian et al. [24] ont détecté une transition structurale de la phase rhomboédrique à la phase cubique, tandis que A. Gautam et al. [25], [26] ont observé une transition structurale rhomboédrique $\rightarrow$ triclinique. De plus, une transition structurale de la phase rhomboédrique à la phase orthorhombique a été signalé par Y. Zhang et al., D. Wang et al. et T. Wang et al. respectivement [27]–[29]. En revanche, R.K. Mishra et al. et S. Pattanayak et al. [30], [31] ont signalé l'occurrence d'une transition structurale de la phase rhomboédrique à la phase tétragonale. La transition de phase rhomboédrique $\rightarrow$ pseudo – tétragonale a été mise en évidence par X. Yuan et al. [32]. En outre, S. Liu et al. [33] ont rapporté une double transition structurale dans BNFO, avec une première transition de la structure rhomboédrique à la structure triclinique pour ($x = 0.15$), suivie d'une seconde transition de la structure triclinique à la structure tétragonale pour ($x = 0.20$).

Le **tableau 3** présente l'évolution des paramètres cristallographiques du système BNFO en fonction du taux de substitution. Les paramètres de maille présentent un écart relatif de 0.5 % seulement par rapport à ceux de la littérature.

Tableau 3. Paramètres structuraux du système BNFO synthétisé comparés aux valeurs de la littérature.

Échantillon	Groupe d' espace	a (nm)	c (nm)	V($\text{\AA}^3$)	D (nm)	Technique de synthèse	Référence
BFO	R3c	0.5625(5)	1.3815(20)	378.6 ± 0.8	46 ± 5	Sol-Gel	Ce travail
BNFO-05	R3c	0.5602(7)	1.3590(20)	369.3 ± 1.1	34 ± 3		
BNFO-15	Pm3m	0.3941(2)	0.3941(2)	61.21 ± 0.10	17 ± 2		
BNFO-20	Pm3m	0.3925(3)	0.3925(3)	60.84 ± 0.14	16 ± 2		
BFO	R3c	0.5577(4)	1.3857(3)	373.3	-	Sol-Gel	[24]
BNFO-05	R3c	0.5573(2)	1.3831(3)	372.0	-		
BNFO-15	Pm3m	0.3933(4)	0.3933(4)	60.86	-		

On observe que la substitution par le néodyme a un impact sur les paramètres de maille. Ainsi, une décroissance des paramètres de maille est observée dans les phases α

et γ dont les groupes d'espaces sont R3c et Pm3m respectivement. Les paramètres de maille a et c montrent une décroissance de 0.4% et 1.6% respectivement quand ($x < 0.15$), tandis que la décroissance dans la structure cubique est de 3%. Cette diminution est due au faible rayon ionique du néodyme Nd^{3+} ($r = 0.983 \text{ \AA}$) par rapport à celui du bismuth Bi^{3+} ($r = 1.03 \text{ \AA}$). La diminution des paramètres de maille dans le système BNFO donne naissance à une contraction du volume de la maille, une diminution de 3% et 6% est observée dans les phases α et γ respectivement. De plus, on observe une diminution de la taille des cristallites de 26% dans la phase α , tandis qu'elle reste constante dans la phase γ .

3.3. Étude structurale du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$

La **figure 6** présente les diffractogrammes du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ et 0.20) (BGFO). Ces diffractogrammes indiquent qu'il n'y a aucune phase secondaire présente dans la limite de détection de l'appareillage utilisé pour toutes les compositions étudiées.

Les diffractogrammes révèlent que les composés BiFeO_3 (BFO) et $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ (BGFO-05) cristallisent dans le réseau rhomboédrique de groupe d'espace R3c (phase- α) avec une séparation nette des pics (104) et (110). Pour le composé $\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{FeO}_3$ (BGFO-10), les pics jumeaux de Bragg (104) et (110) fusionnent lentement en un seul pic (110) comme illustré dans la **figure 7**, ce qui confirme une transition structurale de la structure rhomboédrique (phase- α) à la structure cubique de groupe d'espace Pm3m (phase- γ), similaire à celle observée pour $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ [34] et $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ [35]. De plus, les pics de diffraction des rayons X des échantillons $\text{Bi}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$ (BGFO-15) et $\text{Bi}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{FeO}_3$ (BGFO-20) montrent une seconde transition structurale de la structure cubique à la structure orthorhombique de groupe d'espace Pbnm (phase- β), justifiée par l'apparition de nouveaux pics de diffraction à 2θ proches de 25.2° , 31.5° , 33.4° , 40° , 47.6° , 52.4° et 58° .

La plupart des études menées sur les propriétés structurales du multiferroïque $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ne montrent qu'une seule transition structurale. A. Abbat et al. [36] ont observé une transition structurale de la phase rhomboédrique (R3c) à la phase orthorhombique de groupe d'espace (Pbnm), tandis que P. Godara et al. et R. Guo et al. [37], [38] ont signalé la transition structurale rhomboédrique (R3c) $\rightarrow$ orthorhombique (Pnma).

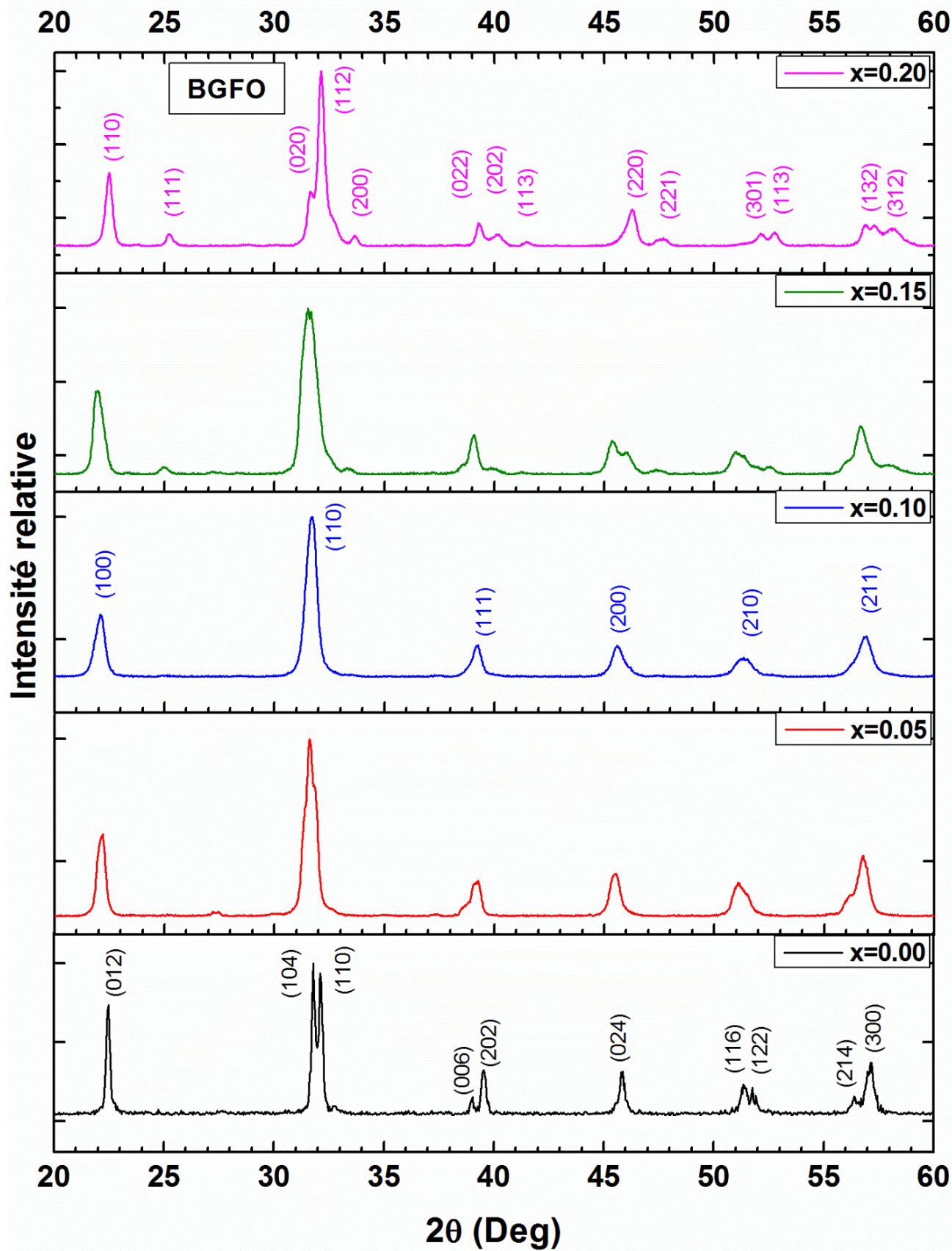


Figure 6. Diffractogrammes du système BGFO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ et 0.20).

Cependant, une étude menée sur le même système par V.A. Khomchenko et al. [39] a montré une double transition structurale, de la phase rhomboédrique (R3c) à la phase orthorhombique de groupe d'espace (Pn2₁a) suivie d'une deuxième transition structurale de la phase orthorhombique (Pn2₁a) à la phase orthorhombique (Pnma).

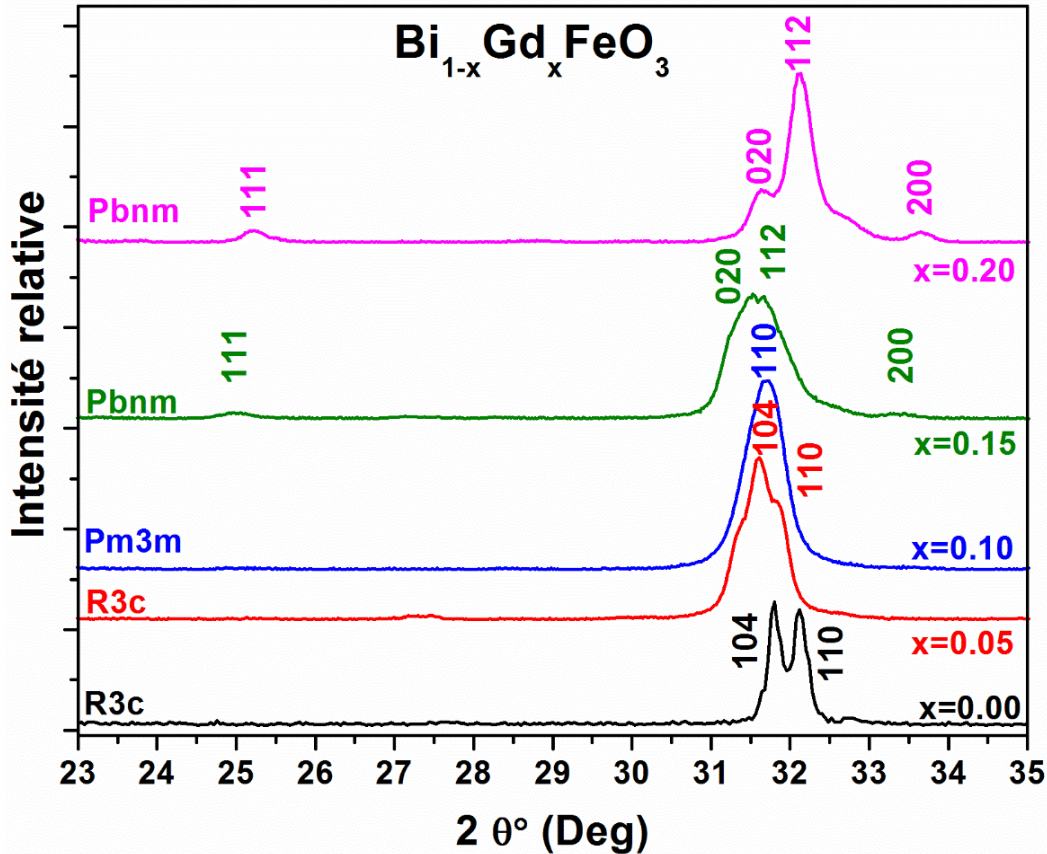


Figure 7. Evolution des deux pics principaux (104) et (110) en fonction de la substitution dans le système BGFO.

Les **tableaux 4** et **5** donnent les paramètres de maille, le volume et la taille des cristallites du système BGFO ($0 \leq x \leq 0.20$). Quand ($0 \leq x \leq 0.05$), la structure cristalline adopte une phase rhomboédrique de groupe d'espace R3c. Cette structure subit une réduction de ses paramètres de maille de 1% et de son volume de 3% à cause de l'augmentation du taux de substitution. De plus, la taille moyenne des cristallites diminue de 49% dans la phase α . Les paramètres de maille présentent un écart relatif moyen de 0.5 % par comparaison avec d'autres travaux. Dans la maille orthorhombique de groupe d'espace Pbnm, l'augmentation du taux de substitution se traduit par une augmentation des paramètres de maille b et c de 0.2% et 0.7% respectivement, et une diminution de 3.5% du paramètre a . Ceci entraîne une diminution du volume de 2.7%. De plus, la taille moyenne des cristallites augmente de 54% dans la phase β .

Tableau 4. Paramètres de maille du système BGFO synthétisé ainsi que ceux obtenus par d'autres chercheurs.

Échantillon	Groupe d'espace	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Technique de synthèse	Référence
BFO	R3c	0.5577(1)	0.5577(1)	1.3792(2)	Sol-Gel	Ce travail
BGFO-05	R3c	0.5527(1)	0.5527(1)	1.3687(3)		
BGFO-10	Pm3m	0.3975(2)	0.3975(2)	0.3975(2)		
BGFO-15	Pbnm	0.5610(2)	0.5658(1)	0.7845(2)		
BGFO-20	Pbnm	0.5412(1)	0.5669(1)	0.7899(3)		
BFO	R3c	0.5576	0.5576	1.3858	Sol-Gel	[40]
BGFO-05	R3c	0.5578	0.5578	1.3866	Réaction en phase solide	[41]
BGFO-10	R3c	0.5565	0.5565	1.3805	Sol-Gel	[40]
BGFO-15	R3c	0.5575	0.5575	1.3900	Réaction en phase solide	[41]

Tableau 5. Volume et taille des cristallites du système BGFO synthétisé ainsi que ceux obtenus par d'autres chercheurs.

Échantillon	Groupe d'espace	V(Å ³)	D (nm)	Technique de synthèse	Référence
BFO	R3c	371.6 ± 0.1	57 ± 5	Sol-Gel	Ce travail
BGFO-05	R3c	362.1 ± 0.1	29 ± 3		
BGFO-10	Pm3m	62.8 ± 0.0	16 ± 2		
BGFO-15	Pbnm	249.0 ± 0.1	13 ± 2		
BGFO-20	Pbnm	242.4 ± 0.1	28 ± 3		
BFO	R3c	373.09	-	Sol-Gel	[40]
BGFO-05	R3c	371.49	-	Réaction en phase solide	[41]
BGFO-10	R3c	370.18	-	Sol-Gel	[40]
BGFO-15	R3c	371.11	-	Réaction en phase solide	[41]

4. Morphologie des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$

(TR = Eu, Nd; $0 \leq x \leq 0.20$)

Dans ce paragraphe, nous allons explorer la morphologie et la taille moyenne des grains des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ (TR = Eu, Nd; $0 \leq x \leq 0.20$). Nous utiliserons la

technique de microscopie électronique en transmission (MET) pour caractériser ces systèmes.

4.1. Morphologie du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$

La **figure 8** montre les images obtenues par la (MET) du système BEFO ($x = 0.00, 0.05, 0.10$, et 0.20). Les grains de la phase non dopée (BFO) présentent une forme approximativement sphérique, avec des tailles des grains variant entre 61 et 67 nm. Pour les composés dopés BEFO-05 et BEFO-10, dont la structure reste rhomboédrique (R3c), les images révèlent une évolution progressive de la morphologie des grains vers une forme hexagonale à six côtés. Quant au composé BEFO-20, la stabilisation de la nouvelle phase Pm3m a entraîné l'apparition de plusieurs morphologies distinctes observées dans les images obtenues par la MET.

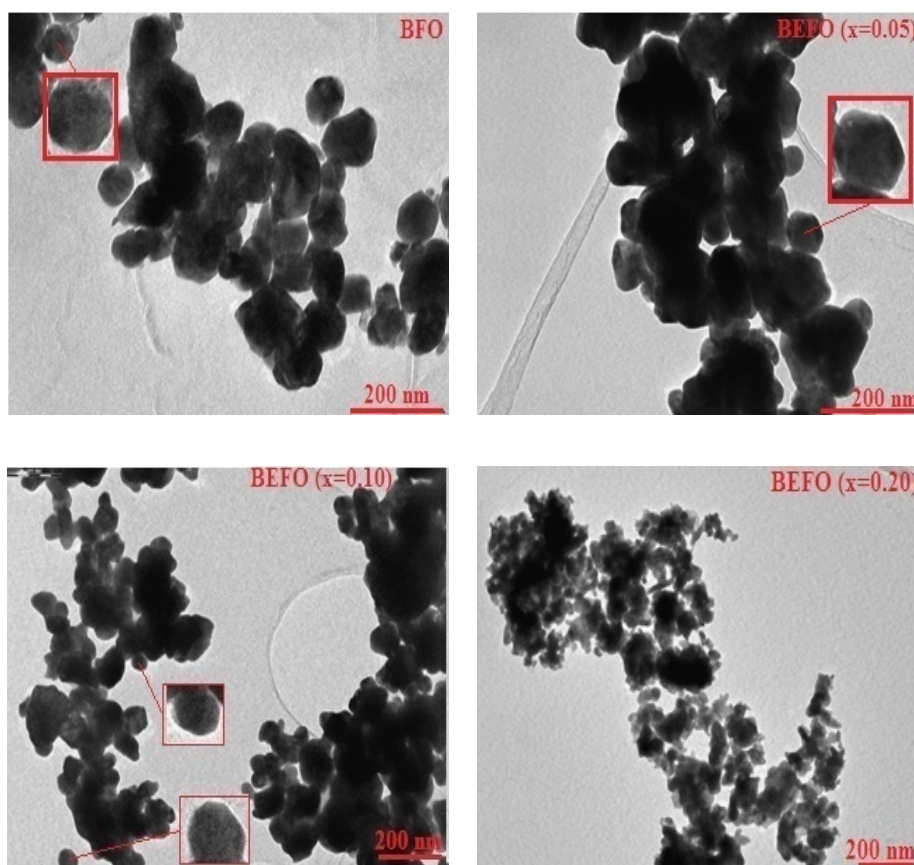


Figure 8. Images du système BEFO ($x = 0.00, 0.05, 0.10$, et 0.20) obtenues par la MET.

Le **tableau 6** présente les tailles moyennes des grains pour chaque composé. On note que la taille des grains diminue à mesure que la concentration d'euprium augmente indépendamment de la structure. Cette réduction de la taille des grains peut entraîner une augmentation de la surface spécifique, ce qui peut améliorer certaines propriétés du matériau, telles que l'activité photocatalytique [42] et les propriétés magnétiques [43].

Tableau 6. Taille moyenne des grains du système BEFO mesurée par la MET.

Échantillon	Groupe d'espace	Taille (nm)
BiFeO_3	R3c	63
$\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$	R3c	50
$\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{FeO}_3$	R3c	42
$\text{Bi}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{FeO}_3$	Pm3m	11

Les spectres obtenus à partir de l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) du système BEFO ($x = 0.00, 0.05, 0.10$, et 0.20) sont présentés dans la **figure 9**. Les pics caractéristiques des éléments Bi, Fe, Eu et de l'oxygène confirment la présence des composants du système et l'absence de toute autre impureté. En particulier, la présence d'euporium est justifiée par le pic $\text{EuL}\alpha$ à 5.85 keV qui s'intensifie en fonction du taux de substitution. Les deux pics de cuivre et de carbone observés, proviennent de la grille du porte-échantillon et ne constituent pas des impuretés présentes dans le système BEFO synthétisé. Cette observation témoigne de la pureté des échantillons obtenus.

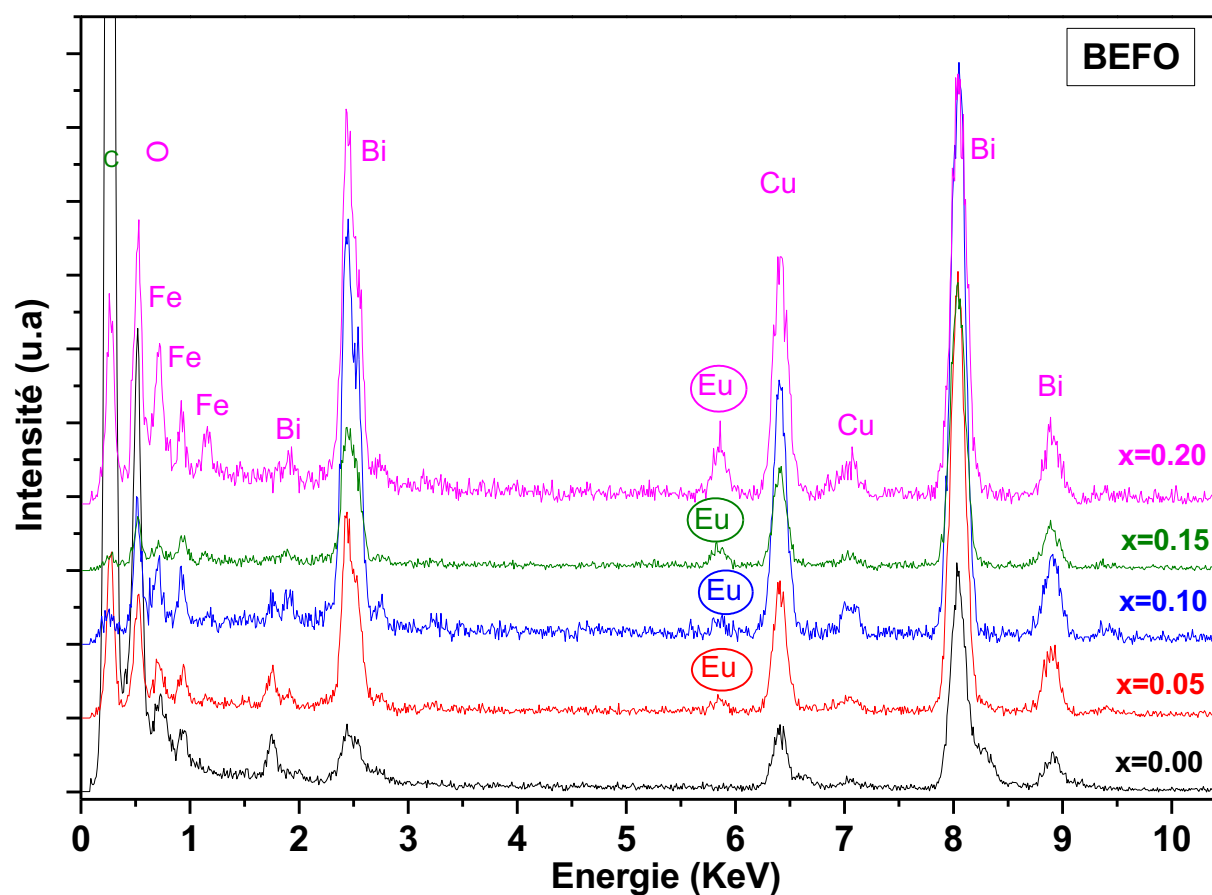


Figure 9. Analyse par dispersion d'énergie des rayons X du système BEFO ($x = 0.00 - 0.20$).

4.2. Morphologie du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$

Les images de la **figure 10** obtenues à l'aide de la microscopie électronique en transmission (MET) du système BNFO ($x = 0.00, 0.05$ et 0.20), montrent la condensation des poudres en particules plus ou moins sphériques.

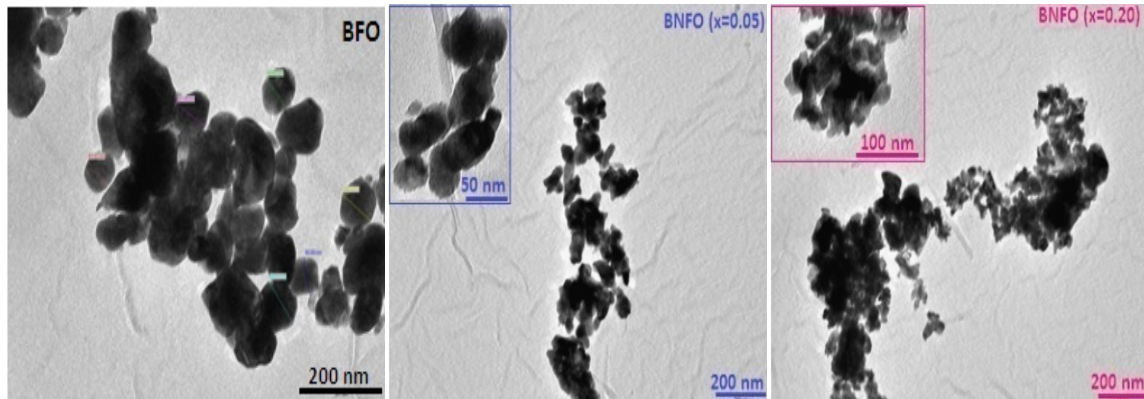


Figure 10. Images du système BNFO ($x = 0.00, 0.05$ et 0.20) obtenues par la MET.

Le **tableau 7** présente les tailles moyennes des grains en fonction du taux de substitution en néodyme, on observe une diminution de ces dernières à mesure que la concentration de Nd augmente. L'ajout de néodyme à ce type de système permet de réduire la taille des grains, améliorant ainsi les propriétés liées à la surface spécifique, notamment les propriétés magnétiques [44].

Tableau 7. Taille moyenne des grains du système BEFO mesurée par la MET.

Échantillon	Groupe d'espace	Taille (nm)
BiFeO_3	R3c	67
$\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$	R3c	42
$\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{FeO}_3$	Pm3m	23

Les résultats de l'analyse par dispersion d'énergie des Rayons X (EDX) sont présentés dans la **figure 11**. Les résultats ont révélé la présence des pics correspondants aux éléments de Bi, Fe, Nd et Oxygène. Le pic de Néodyme a été observé à 5.257 keV, avec une augmentation de son intensité en fonction du taux de substitution, ce qui confirme la présence de ce substituant dans l'échantillon. Les deux pics supplémentaires détectés, correspondent aux éléments de cuivre et de carbone. Ces derniers proviennent de la grille du port échantillon utilisée pendant l'analyse EDX. Aucun autre élément n'a été observé dans les échantillons synthétisés. Ces résultats confirment leur grande pureté et renforcent la validité et la fiabilité des données obtenues lors de l'étude.

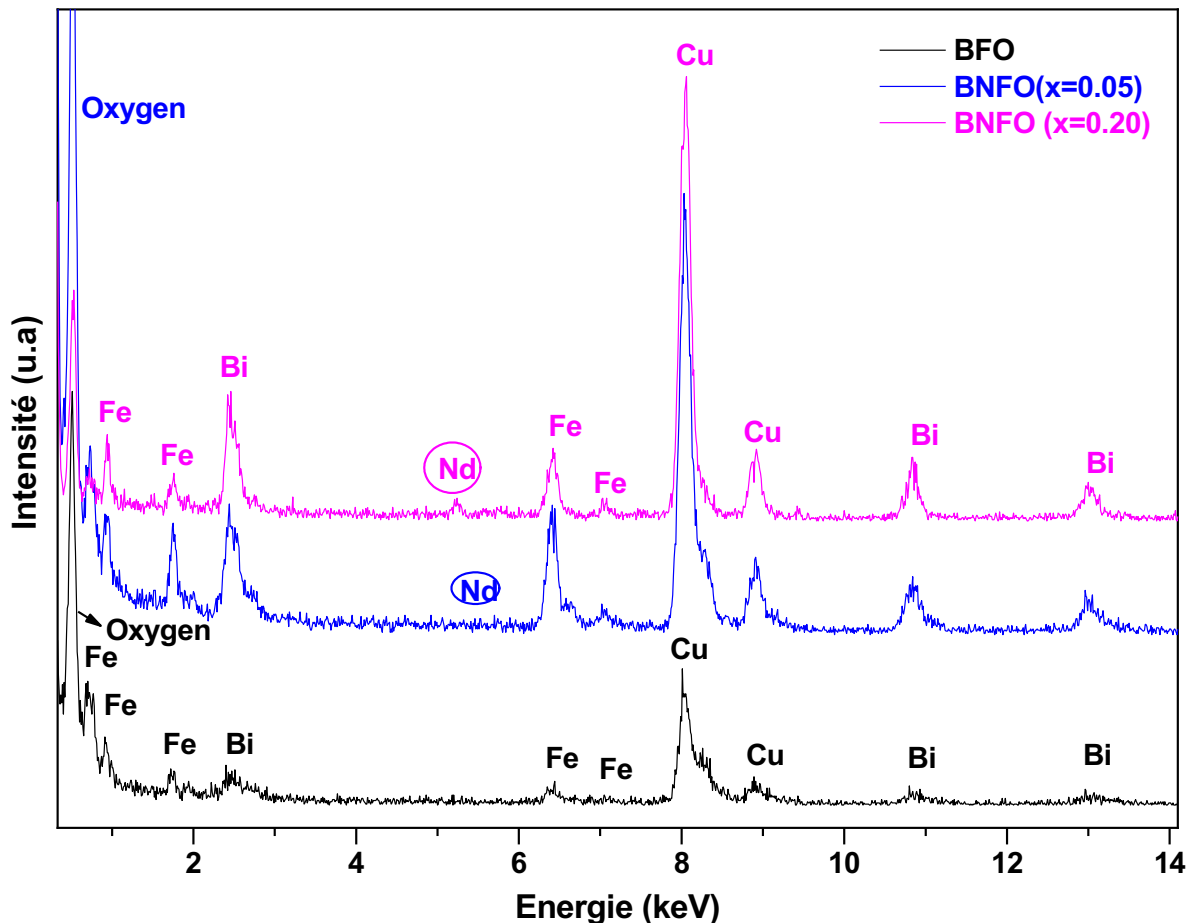


Figure 11. Analyse par dispersion d'énergie des rayons X du système BNFO ($x = 0 - 0.20$).

5. Étude vibrationnelle du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$)

Les spectres infrarouges du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) sont présentés dans la **figure 12**, dans l'intervalle de nombre d'onde ($400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$). Tous les échantillons présentent un comportement vibratoire similaire. Les bandes à 435 et 521 cm^{-1} ont été attribuées à la liaison Fe—O des octaèdres FeO_6 . La bande à 435 cm^{-1} fait référence aux vibrations d'étirement [45] tandis que la bande à 521 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de flexion, qui sont une caractéristique des pérovskites [46]. Les bandes de faible intensité observées entre 847 et 1482 cm^{-1} correspondent aux nitrates piégés [45], [47]. En remplaçant le bismuth par le gadolinium, toutes les positions des bandes restent stables sauf la bande 521 cm^{-1} qui se décale vers une valeur supérieure pour ($x = 0.10$) avant de revenir à une valeur inférieure quand ($x \geq 0.15$). Ceci, peut être attribué à la transition structurale de la phase rhomboédrique ($R3c$) à la phase cubique ($\text{Pm}3m$) pour ($x = 0.10$), et de la phase cubique ($\text{Pm}3m$) à la phase orthorhombique (Pbnm) quand ($x \geq 0.15$) comme mentionné précédemment dans l'étude par diffraction des rayons X.

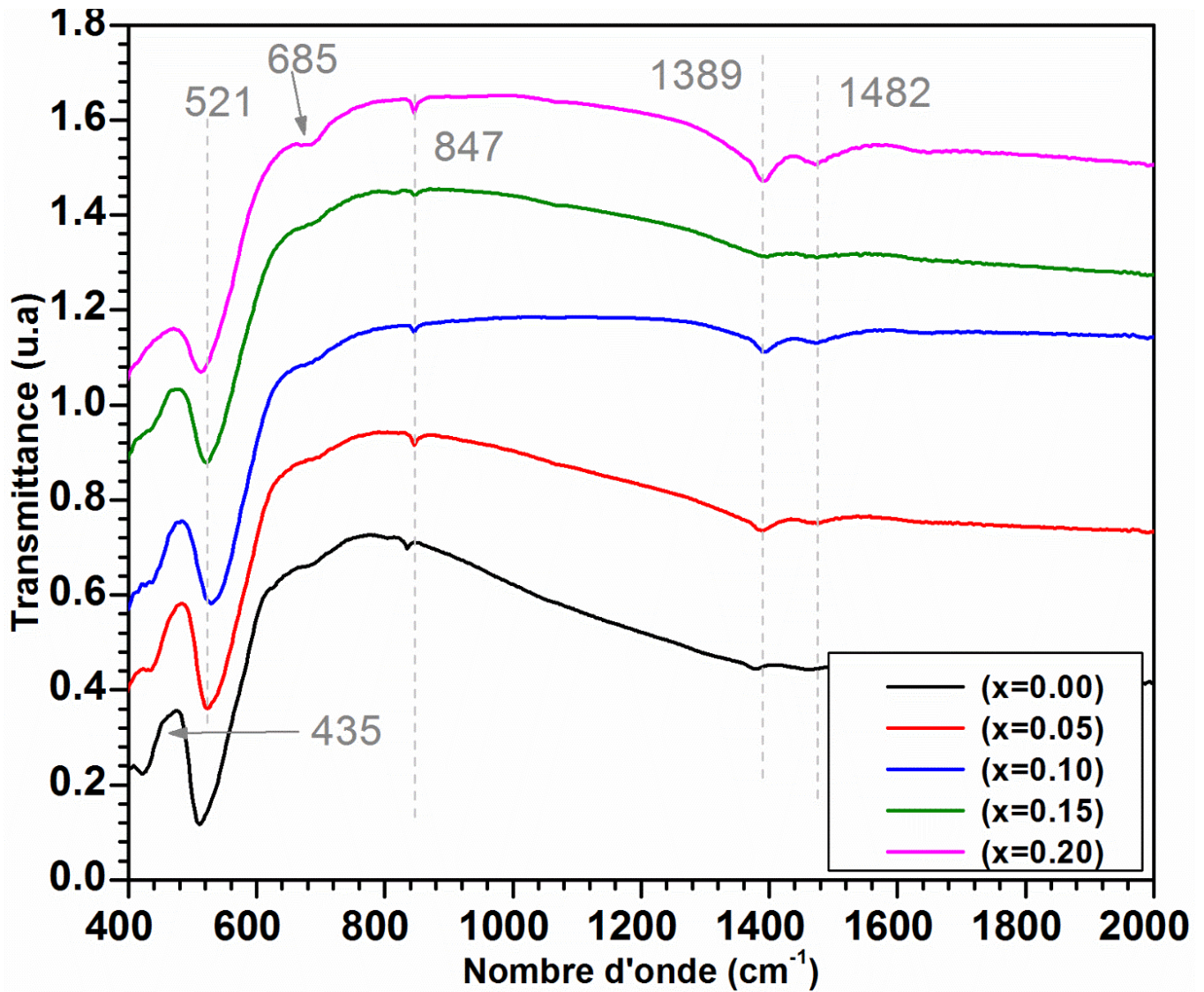


Figure 12. Spectres infrarouges du système BGFO.

6. Étude des propriétés diélectriques des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ (TR = Eu, Nd ; $0 \leq x \leq 0.20$)

Dans la suite de notre étude, nous allons nous intéresser aux propriétés diélectriques des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ (TR = Eu, Nd ; $0 \leq x \leq 0.20$). L'objectif des mesures diélectriques est d'observer l'évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la température et la fréquence. Avant de procéder aux mesures diélectriques, les échantillons doivent être préparés sous forme de pastilles. À cet effet, les poudres ont été comprimées à température ambiante sous une pression de 5 ton/ cm^2 . Les pastilles obtenues ont ensuite été calcinées à une température de 500 °C pendant 24 heures. Enfin, un laquage en argent a été effectuée sur les deux faces des pastilles pour obtenir un condensateur.

6.1. Étude des propriétés diélectriques du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$

La **figure 13** montre l'évolution de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques du système BEFO ($0 \leq x \leq 0.20$), à température ambiante, en fonction de la fréquence.

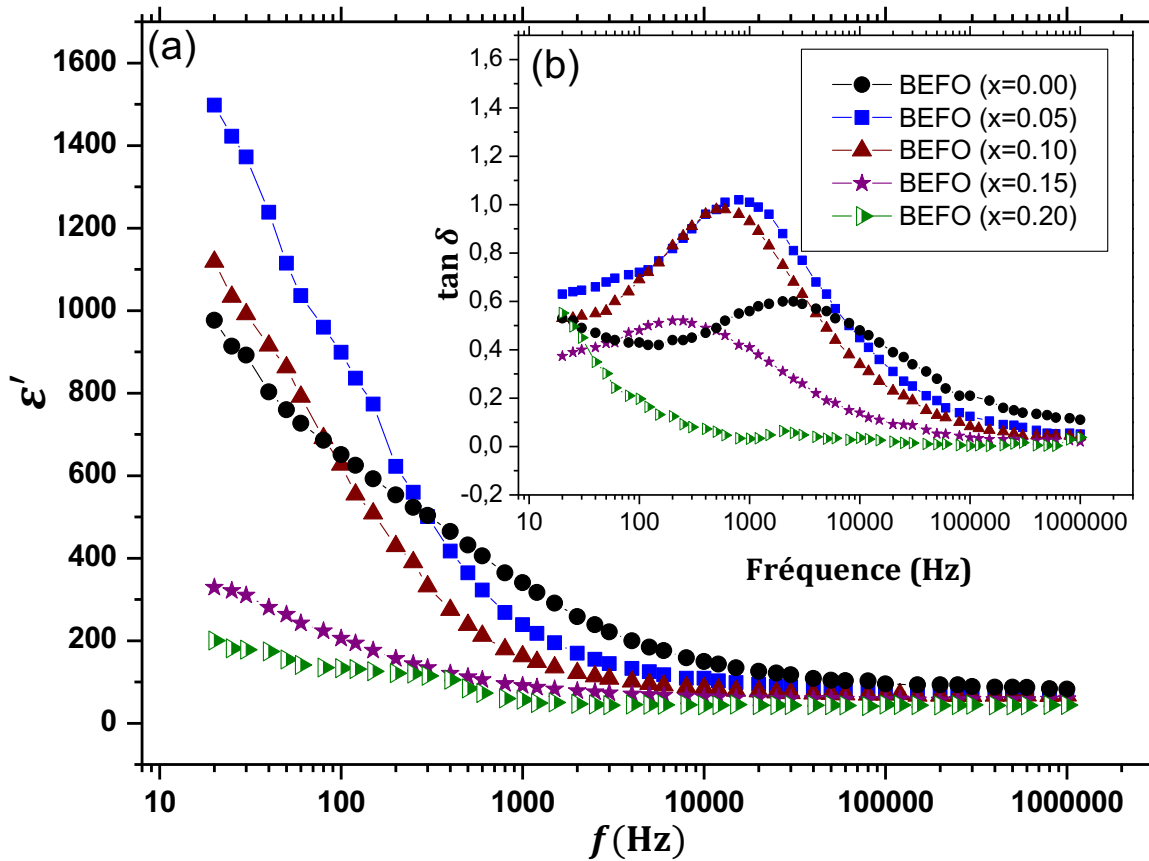


Figure 13. Évolution de la permittivité diélectrique (a) et des pertes diélectriques (b) du système BEFO ($0 \leq x \leq 0.20$), à température ambiante, en fonction de la fréquence.

Dans tous les échantillons, la permittivité diélectrique suit le comportement habituel de la dispersion diélectrique. La dispersion diélectrique se réfère à la variation de la permittivité diélectrique d'un matériau en fonction de la fréquence de l'excitation électrique. On observe une valeur maximale de la permittivité diélectrique aux basses fréquences pour ensuite chuter brusquement avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à environ 1000 Hz. La valeur élevée de la permittivité diélectrique observée est due aux processus de relaxation diélectrique, où les charges se déplacent ou se réorientent plus facilement en réponse au champ électrique. Cependant, à mesure que la fréquence augmente, la permittivité diélectrique diminue. Cela peut être dû à une limitation des mouvements des charges à des fréquences plus élevées, où elles ne peuvent pas suivre les variations rapides du champ électrique ce qui réduit leur contribution au processus de

polarisation. Cela s'explique par le fait que le temps nécessaire pour que les dipôles se réajustent au champ électrique appliqué est insuffisant. ϵ' reste pratiquement stable aux hautes fréquences, car la polarisation orientationnelle prend fin et aucune énergie n'est nécessaire pour faire tourner les dipôles.

Les **figures 14 et 15** présentent l'évolution de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la température du système BEFO ($0 \leq x \leq 0.20$) à une fréquence de 2 kHz.

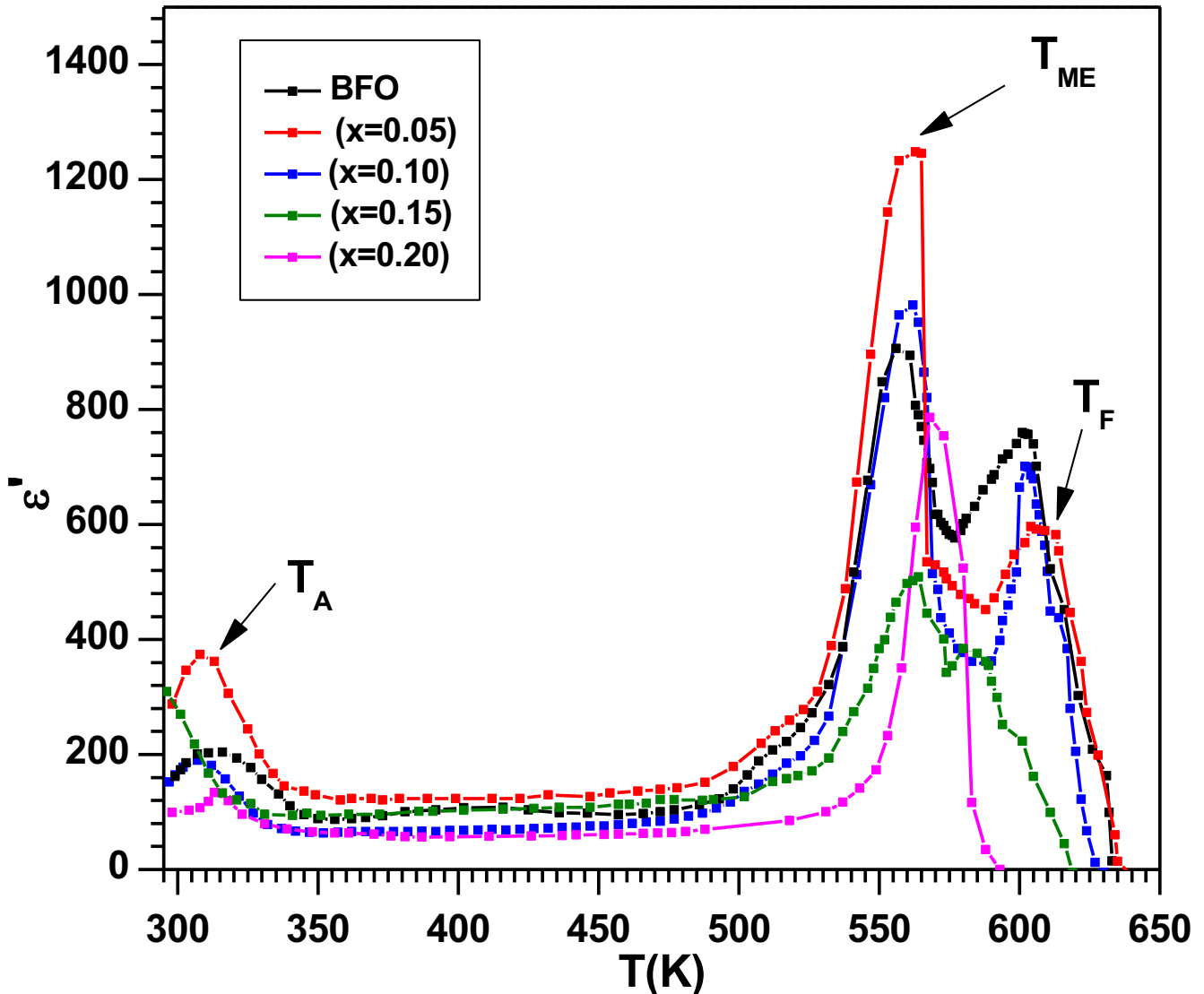


Figure 14. Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température du système BEFO à une fréquence de 2 kHz.

À haute température, une diminution de la permittivité jusqu'à des valeurs négatives est observée dans tous les échantillons. Les propriétés diélectriques du BEFO semblent être complexes, car les résultats indiquent que les échantillons deviennent de bons conducteurs électriques autour de 633 K quand ($x \leq 0.15$) et 592 K pour ($x = 0.20$).

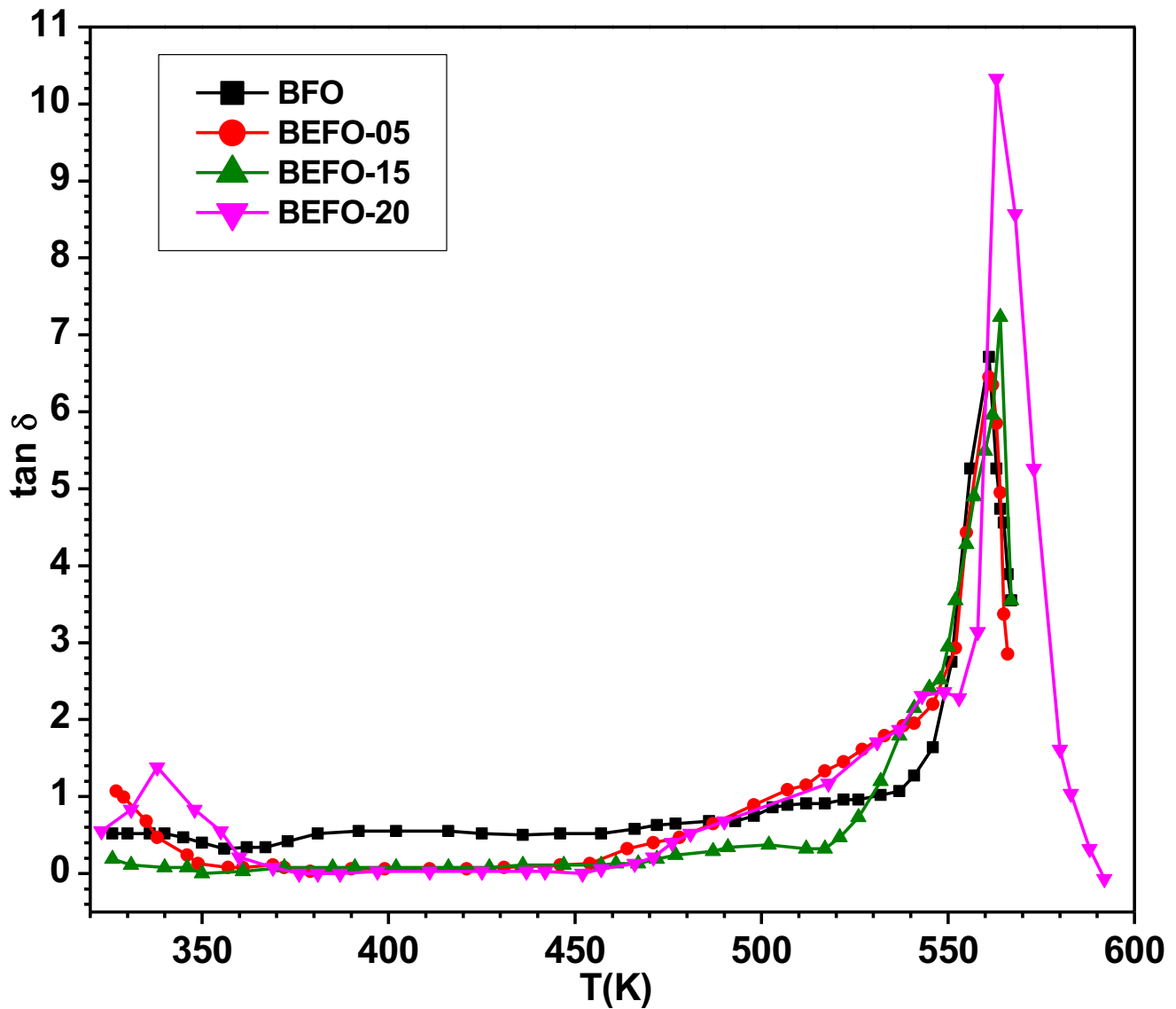


Figure 15. Variation des pertes diélectriques ($\tan \delta$) en fonction de la température du système BEFO à une fréquence de 2 kHz.

Sur la [figure 14](#), on observe trois pics nommés T_A , T_{ME} , et T_F . Le premier pic à T_A à environ 300 K correspond à une transition d'un ordre cycloïdal anharmonique à longue portée à basse température vers une structure plus harmonique. Cette transition peut être reliée à des réorientation de spin, comme l'indique la spectroscopie Mössbauer pour BiFeO_3 [48]. Cette transition est importante à comprendre car elle reflète l'évolution de la structure magnétique de BiFeO_3 en fonction de la température. En effet, le moment magnétique net résiduel de l'état antiferromagnétique incliné est annulé par une structure de spin modulée à longue portée avec une période d'environ 62 nm. Cette modulation à longue portée peut être modélisée par une structure cycloïdale anharmonique des moments magnétiques de Fe^{3+} et évolue en fonction de la température, comme le montre la [figure 16](#) [48].

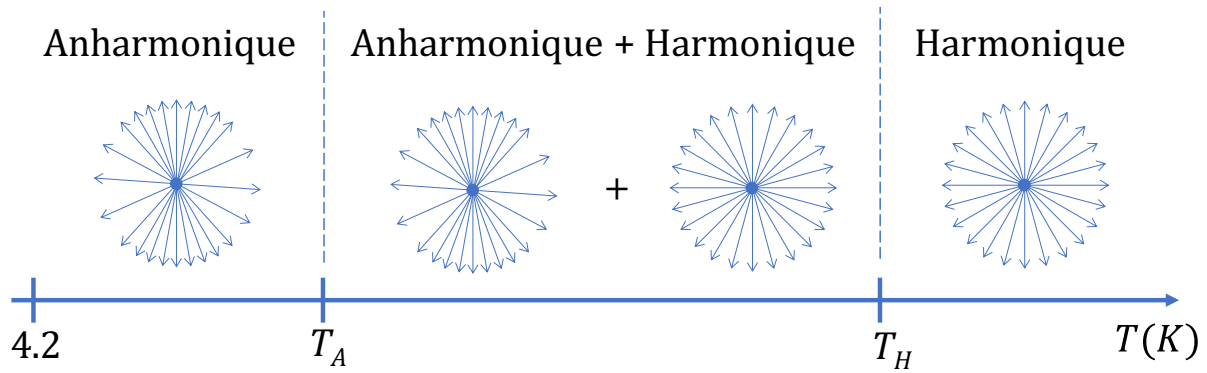


Figure 16. Évolution de la structure cycloïdale de BiFeO_3 en fonction de la température.

Pour $T < T_A$ la structure cycloïdale de BFO est anharmonique, tandis qu'entre T_A et T_H , la structure cycloïdale est composée d'un mélange d'ordres harmonique et anharmonique, T_H étant la température de la disparition de l'ordre cycloïdal anharmonique à longue portée. Après T_H , la structure cycloïdale devient harmonique.

En examinant les données du **tableau 8**, nous constatons que la température T_A décroît quand ($0 \leq x \leq 0.15$), puis remonte à 313 K pour $x = 0.20$. L'introduction de l'euporium dans la matrice de BFO modifie l'interaction entre $\vec{P}$ et $\vec{M}$, d'où la diminution de T_A dans le réseau rhomboédrique, tandis qu'elle augmente dans le réseau cubique. On peut noter que des transitions de réorientation de spin ont été signalées dans plusieurs systèmes tels que NdFeO_3 où deux transitions de réorientation de spin à $T_{SR_1} = 66$ K et $T_{SR_2} = 158$ K ont été identifiées par spectroscopie Mössbauer [49]. De plus, nous observons une bosse extrêmement large et aplatie entre 300 K et 450 K dans la **figure 14**. Il est intéressant de noter que cet intervalle de température correspond à l'élargissement observé dans les spectres Mössbauer de BFO entre 160 et 420 K [48] indiquant l'apparition de différents comportements magnétiques à 160 K, 300 K et 420 K comme le montre la **figure 17**.

Tableau 8. Températures de transition détectées par les mesures diélectriques du système BEFO.

Échantillon	T_A (K)	T_{ME} (K)	T_F (K)
BFO	315	558	602
BEFO-05	309	562	606
BEFO-10	307	560	603
BEFO-15	290	562	580
BEFO-20	313	-	570

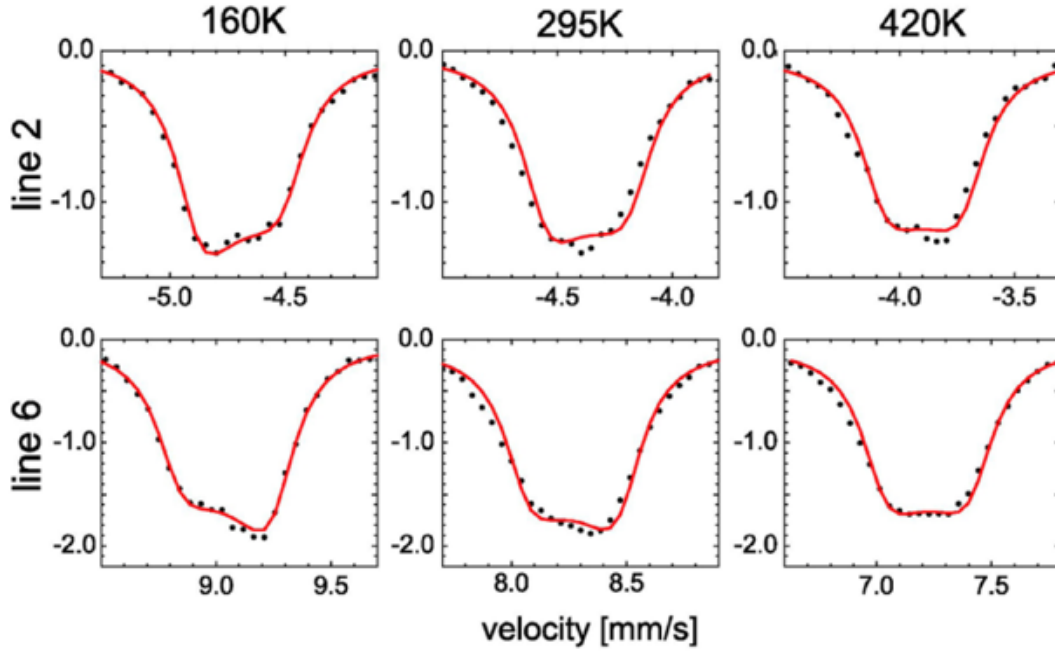


Figure 17. Agrandissement des lignes 2 et 6 des spectres Mössbauer à 160, 295 et 420 K [48].

Le second pic à T_{ME} vers 560 K et clairement observé dans les courbes $\tan \delta = f(T)$ de la **figure 15**, correspond à un effet de couplage magnéto-électrique entre l'ordre électrique et magnétique : la polarisation électrique influe le moment magnétique et réciproquement [50], [51]. En effet, la magnitude du couplage magnétoélectrique est mesurée par le coefficient de couplage magnétoélectrique α_{ME} [52] qui diminue en fonction de la température. T_{ME} déjà observée dans la littérature mais ignorée est interprétée comme la température correspondant à l'annulation du coefficient de couplage magnétoélectrique α_{ME} .

Le couplage magnéto-électrique est observé uniquement pour ($0 \leq x \leq 0.15$), et les valeurs présentées dans le **tableau 8** montrent que T_{ME} reste pratiquement constante dans cet intervalle. Cela indique que la substitution par l'euprécium n'influe pas sur l'évolution de T_{ME} . En revanche, pour BEFO-20, le pic à T_{ME} n'est pas détecté, ce qui n'est pas surprenant puisqu'aucun ordre ferroélectrique n'a été détecté dans cet échantillon en accord avec la structure centrosymétrique déterminée par la DRX et confirmée par les mesures ATD et l'optique non linéaire comme cela sera discuté plus tard.

Le troisième pic observé à la température T_{F} peut être attribué à une transition de phase du premier ordre due à la coexistence de phases paramagnétiques et antiferromagnétiques, comme l'a montré la spectroscopie Mössbauer pour BFO (**figure 18**) [48], juste avant la transition magnétique.

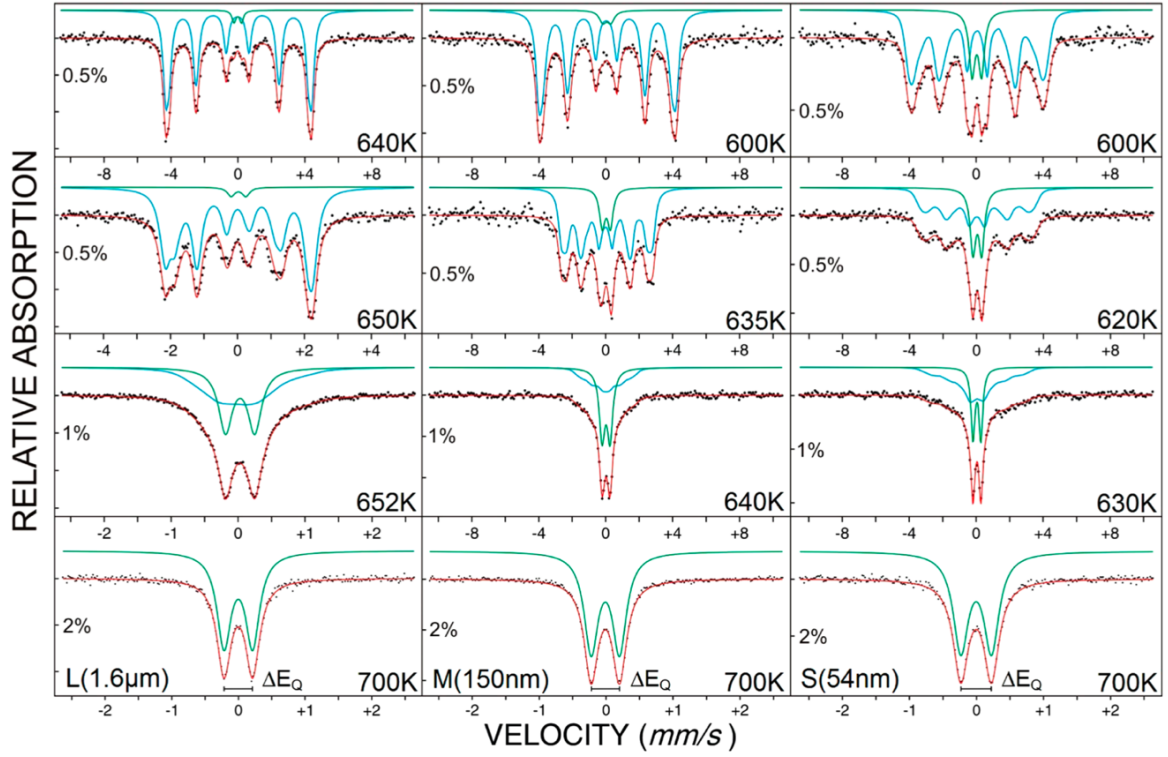


Figure 18. Spectres Mössbauer de BiFeO_3 [48].

Cette observation est en accord avec la théorie de la transition de phase de Landau-Devonshire [16]. D'un autre côté, il a été prouvé théoriquement que le couplage fort entre la déformation du réseau et la structure électronique donne lieu à une transition du premier ordre [16]. La coexistence des phases paramagnétiques et antiferromagnétiques a été déjà observé dans les systèmes frustrés (figure 19) et expliquée par l'existence d'une corrélation à courte distance entre les spins [49], [53]–[55].

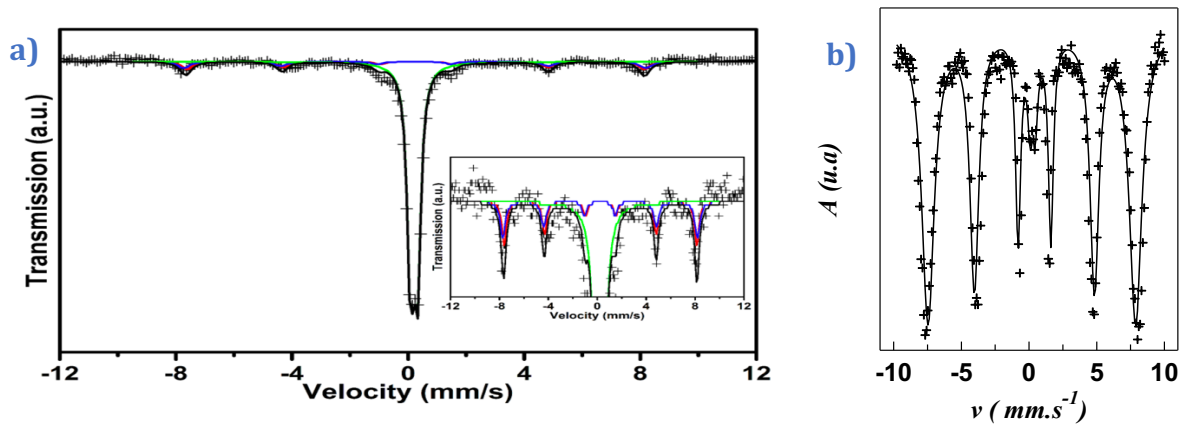


Figure 19 : Spectres Mössbauer à 300 K des échantillons **a)** $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_3$ et **b)** $\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_3$ [54], [55].

La superposition des doublets paramagnétiques et des sextuplets ne peut être attribuée à une impureté car la contribution de l'impureté serait détectée même à basse température puisque la technique d'effet Mössbauer est une sonde locale permettant de

détecter efficacement les impuretés non détectées aussi bien par les rayons X que par la mesure de grandeurs microscopique comme l'aimantation ou la susceptibilité. Les résultats montrent que la valeur de T_F semble constante quand ($0 \leq x \leq 0.10$) et diminue au-delà d'un taux de substitution de 10%.

6.2. Étude des propriétés diélectriques du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$

Dans ce qui suit, nous allons étudier les propriétés diélectriques du système BNFO en effectuant des mesures diélectriques à différentes températures, allant de 290 K à 650 K, à une fréquence constante de 10 kHz.

La **figure 20** représente la variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température. On remarque que dans tous les échantillons étudiés, la permittivité diélectrique devient négative aux hautes températures. Ce qui indique un changement des propriétés électriques du système étudié.

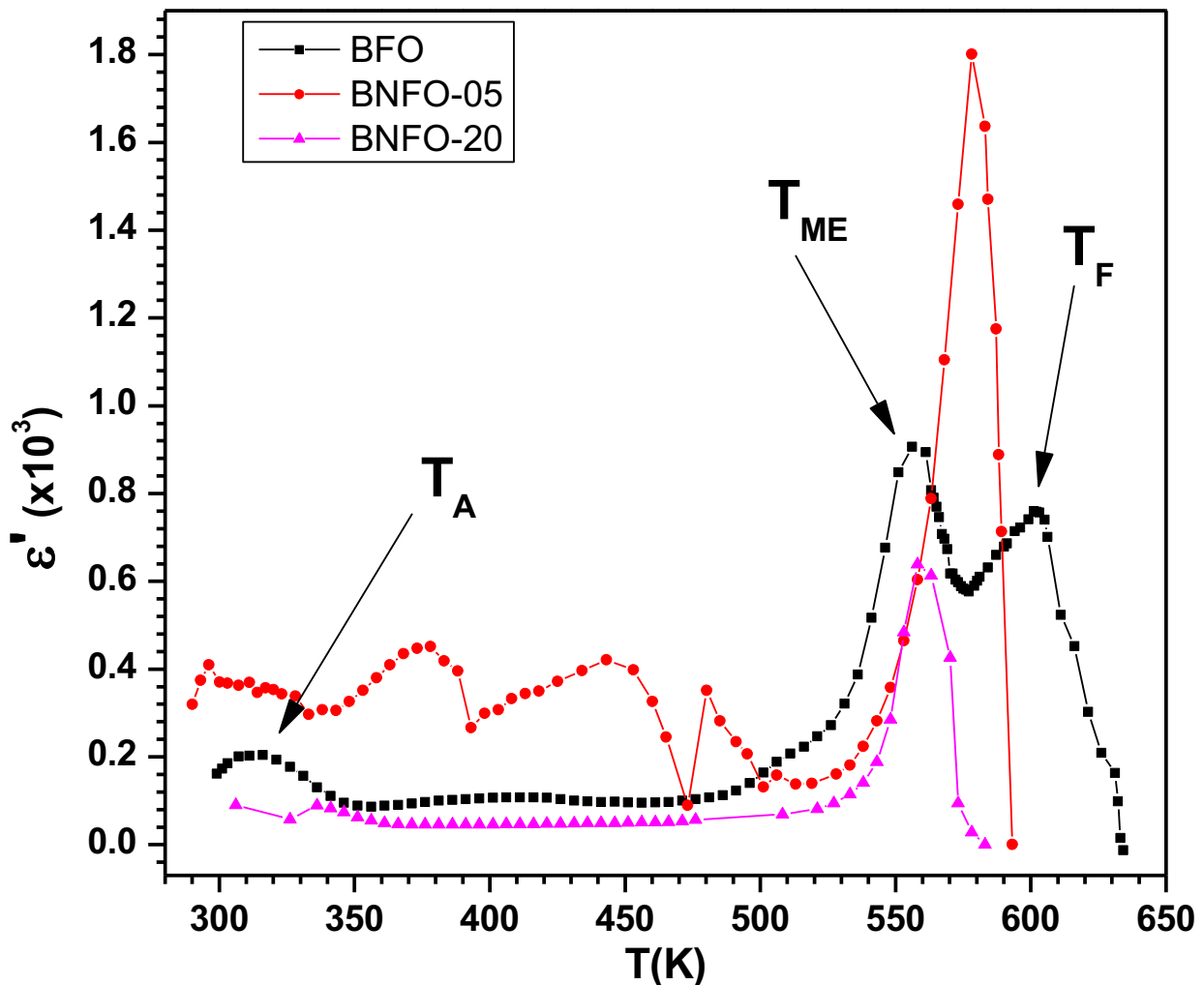


Figure 20. Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température du système BNFO à une fréquence de 10 kHz.

Bien que les composés constituant ce système soient des semi-conducteurs, on observe qu'à des hautes fréquences, ils deviennent conducteurs électriques à des températures respectives de 635, 592 et 583 K pour (BFO), (BNFO-05) et (BNFO-20). En analysant ces résultats, on peut conclure que la substitution par le néodyme entraîne une diminution de la température de transition de l'état semi-conducteur à l'état conducteur. Cependant, plusieurs pics ont été observés dans la **figure 20**, notamment les pics à T_A , T_{ME} et T_F qui ont également été signalés dans le système BEFO précédemment étudié. Le large pic à T_A correspond à la transition d'un ordre cycloïdal de spin anharmonique à un ordre plus harmonique. On note que ce pic apparaît uniquement dans la phase mère à 315 K, tandis que sa disparition dans les autres compositions suggère que cette transition se produit à des températures inférieures à l'intervalle de mesure ($T_A < 300$ K).

La **figure 21** présente les courbes $\tan \delta = f(T)$ pour les différents échantillons du système BNFO. On observe que le pic à T_{ME} qui correspond à la température d'annulation du coefficient de couplage magnétoélectrique α_{ME} est également présent dans ces courbes.

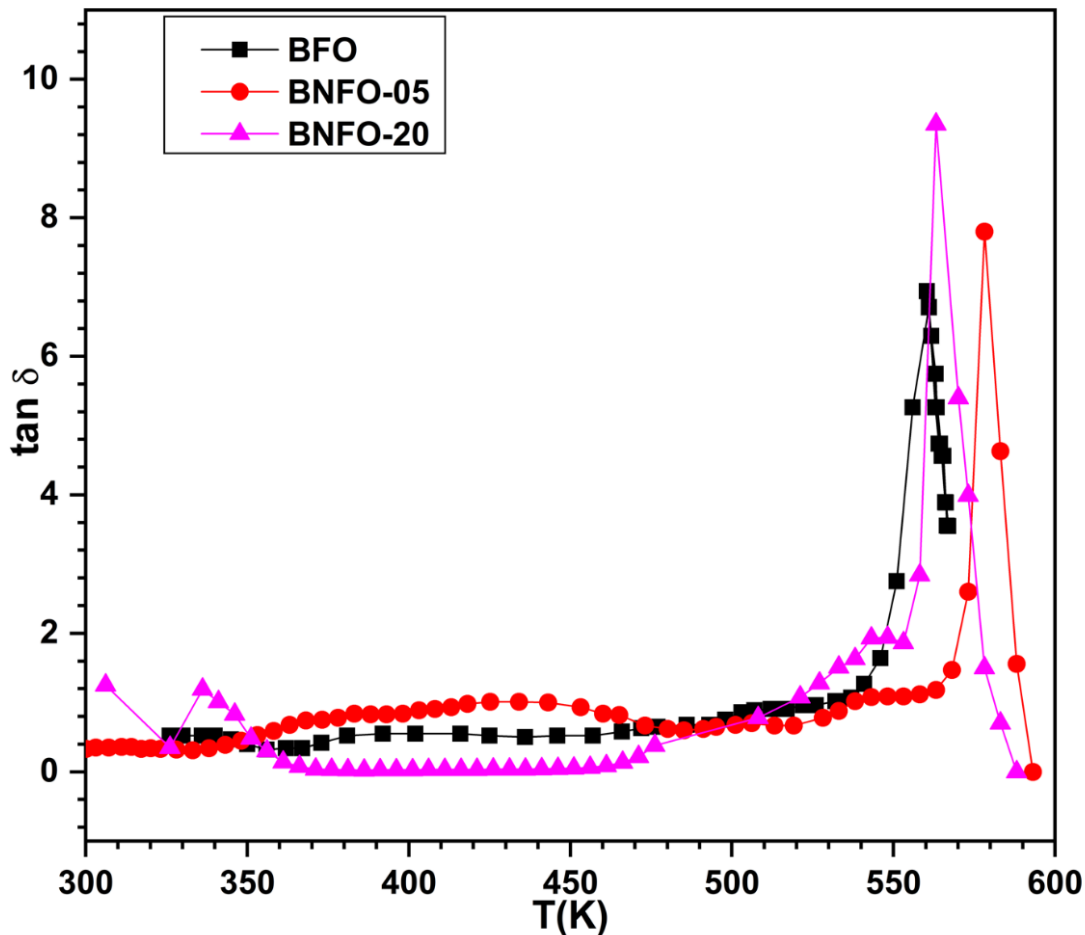


Figure 21. Variation des pertes diélectriques en fonction de la température du système BNFO à une fréquence de 10 kHz.

Cependant, ce pic se manifeste uniquement quand ($x \leq 0.05$), au-delà de ce taux de substitution, le pic disparaît. Cette disparition est due à la transition de phase de la structure rhomboédrique (non centrosymétrique) vers la structure cubique (centrosymétrique), qui se produit quand ($x \leq 0.15$). Cette transition diffère de celle observée lors de la substitution de BFO par l'euprimum, qui se produit pour ($x = 0.20$) comme mentionné précédemment par la DRX. De plus, les valeurs indiquées dans le **tableau 9** montrent que T_{ME} diminue quand ($0 \leq x \leq 0.05$).

Tableau 9. Températures de transition détectées par les mesures diélectriques du système BNFO.

Échantillon	T_A (K)	T_{ME} (K)	T_F (K)
BFO	315	557	603
BNFO-05	< 300	543	579
BNFO-20	< 300	-	558

Le pic à T_F est détectée dans toutes les compositions du système BNFO comme le montre la **figure 20**. En revanche, le pic à T_F de la phase mère n'est pas observable dans la **figure 21** car sa température est au-delà de l'intervalle de mesure ($T_F > 600$ K) comme indiqué dans le **tableau 9**. T_F correspond à une transition de phase du premier ordre, résultant de la coexistence des phases paramagnétique et antiferromagnétique, comme le montre la spectroscopie Mössbauer pour BFO [48]. La valeur de T_F diminue quand ($0 \leq x \leq 0.20$) comme indiqué dans le **tableau 9**. Il convient également de mentionner la présence d'une bosse très large et aplatie dans la plage de température comprise entre 300 K et 450 K pour BFO, telle qu'illustrée dans la **figure 20**. Il est intéressant de souligner que cette plage de température correspond à l'élargissement observé dans les spectres Mössbauer du BFO entre 160 K et 420 K [48]. Toutefois, nous avons observé des anomalies dans BNFO-05 qui pourraient être des artéfacts de mesure.

7. Analyse thermique des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$

(TR = Eu, Nd, Gd ; $0 \leq x \leq 0.20$)

Il est largement reconnu que de nombreuses transitions physiques sont associées à la génération ou à la consommation de chaleur. Afin de caractériser plus précisément les différentes transitions de phase dans les systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ (TR = Eu, Nd, Gd ; $0 \leq x \leq 0.20$), nous avons réalisé des mesures à l'aide de la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et de l'analyse thermique différentielle (ATD). Les mesures ont été

effectuées sur des échantillons de poudre d'une quantité de 10 mg, dans une plage de température allant de la température ambiante à 1150 K. Les résultats montrent que les systèmes BTRFO présentent plusieurs transitions de phase, qui sont observables à travers les variations de flux de chaleur et de température.

7.1. Analyse thermique du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$

Le système BEFO ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ et 0.20) a été soumis à des mesures par DSC dont la température varie de 300 à 800 K comme le montre la [figure 22](#). En augmentant la température à partir de 300 K, une large vallée est apparue dans toutes les compositions, avec un minimum de température nommé T_H voisine de 425 K qui reste constante. On rappelle ici que T_H avait été préalablement identifié par spectroscopie Mössbauer de BiFeO_3 [48], T_H (~ 420 K) correspond à l'établissement de la structure cycloïdale harmonique comme observé dans la [figure 16](#).

Pour obtenir les paramètres précis de la structure cycloïdale de spin anharmonique, un modèle a été dérivé de sa description théorique [48]. En partant de la cycloïde harmonique, un champ magnétique hyperfin anisotrope B_{hf} a été considéré : le déplacement atomique le long de l'axe de polarisation $P([001]_{\text{hex}})$ conduit à une corrélation de B_{hf} avec l'angle θ par rapport à P :

$$B_{hf}(\theta) = B_{per} + \Delta B_{hf} \cos^2(\theta) \quad (3.2)$$

Avec B_{per} est le champ magnétique hyperfin perpendiculaire à P et ΔB_{hf} la différence avec l'orientation parallèle. Une dépendance similaire peut être observée pour le décalage de niveau quadripolaire nucléaire 2ε en présence d'un gradient de champ électrique (défini ici par l'axe de polarisation) :

$$2\varepsilon(\theta) = \Delta E_Q \frac{\cos^2(\theta) - 1}{2} \quad (3.3)$$

D'après l'équation (3.2), un décalage quadripolaire 2ε identique à ΔE_Q , qui est la séparation quadripolaire du doublet paramagnétique est obtenu, dans le cas d'une orientation de spin parallèle, et $2\varepsilon = -0.5\Delta E_Q$ pour une orientation de spin perpendiculaire par rapport à $[001]_{\text{hex}}$. La superposition des distributions de champ quadripolaire et hyperfine correspondant à des angles θ compris entre 0° et 90° conduit à une asymétrie visible du sextuplet.

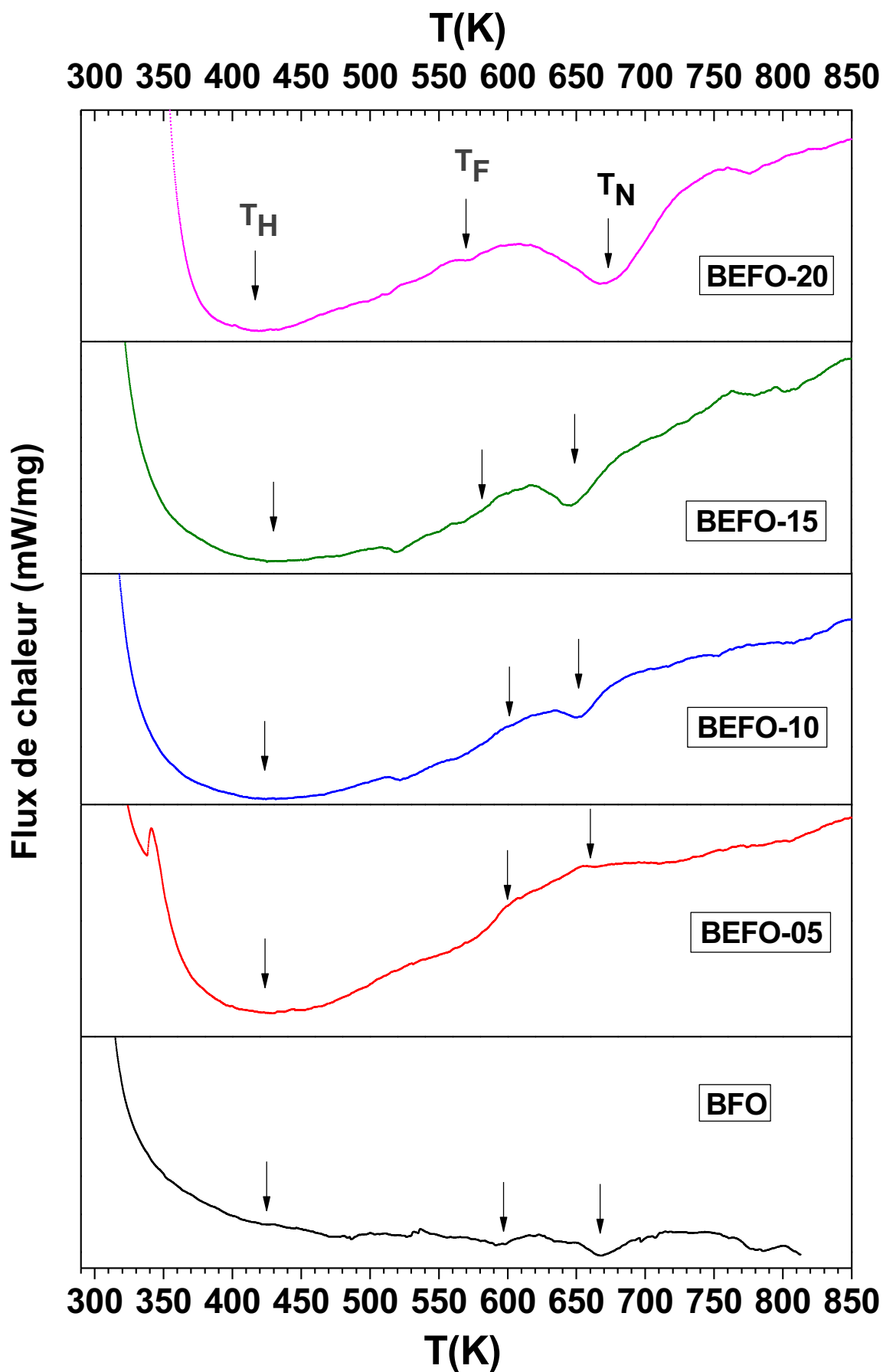


Figure 22. Courbes obtenues par DSC du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) dans un intervalle de température compris entre 300 et 850 K.

Une corrélation linéaire de l'angle θ et de la coordonnée x le long de la direction de propagation de la cycloïde dans la structure harmonique a été attendu, un comportement plus complexe existe dans la cycloïde anharmonique donnée par :

$$\cos(\theta(x)) = \text{sn}\left(\pm \frac{4K(m)x}{\lambda}, m\right) \quad (3.4)$$

$\text{sn}(x)$ est une fonction de Jacobi elliptique, m est un paramètre décrivant le degré d'anharmonicité cycloïdale, $K(m)$ est l'intégrale elliptique du premier ordre et λ est la période de la structure cycloïdale d'environ 62 nm. Cette approche a été utilisée avec succès pour reproduire les spectres de résonance magnétique nucléaire et Mössbauer de BiFeO_3 en bulk [56], [57].

La **figure 23** représente l'évolution du paramètre d'anharmonicité m en fonction de la température, le degré d'anharmonicité cycloïdale m présente une dépendance à la température.

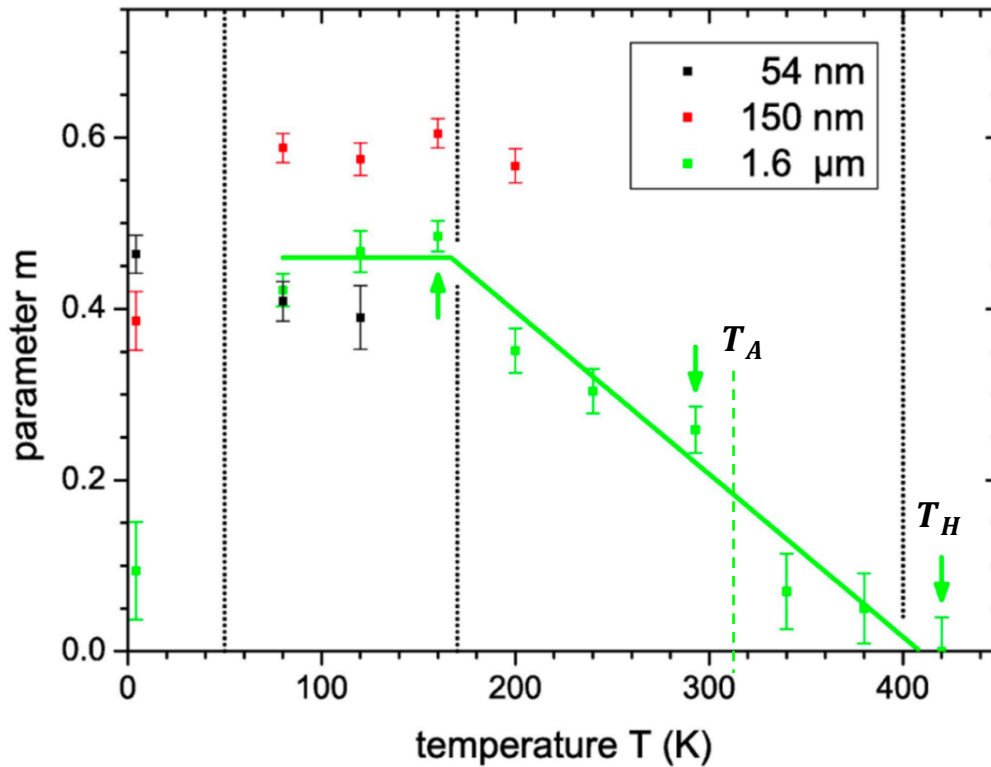


Figure 23. Variation du paramètre d'anharmonicité m en fonction de la température pour BiFeO_3 [48].

À des températures comprises entre environ 80 K et 170 K, m présente des valeurs constantes d'environ 0.4 à 0.6, sans dépendance à la température, suggérant un degré modéré d'anharmonicité. Cependant, à des températures plus élevées, m diminue

progressivement, probablement en raison des transitions de réorientation de spin observées autour de 150-200 K. La dépendance à la température de m montre une région d'anharmonicité constante jusqu'à environ 170 K, suivie d'une diminution progressive en atteignant l'état harmonique au-dessus de 400 K [48].

En augmentant la température, deux anomalies apparaissent. La première à T_F , qui correspond à la coexistence des phases paramagnétique et antiferromagnétique, conduisant à une transition de phase du premier ordre. Cette transition est confirmée par la spectroscopie Mössbauer pour BFO [48]. Cette anomalie confirme les résultats obtenus par les mesures diélectriques du système BEFO. La seconde anomalie correspond à la température de Néel T_N , correspondant à la transition antiferromagnétique-paramagnétique. La valeur de la température de Néel T_N pour BFO est proche de la valeur déterminée par spectroscopie Mössbauer [48]. Toutes les températures identifiées sont présentées dans le [tableau 10](#).

Les [figures 24](#) et [25](#) représentent l'évolution de T_F et T_N en fonction du taux de substitution, on observe que T_F reste pratiquement constante quand ($0 \leq x \leq 0.10$), puis décroît lorsque ($x \geq 0.15$). La température de transition magnétique T_N décroît linéairement quand ($0 \leq x \leq 0.15$) et augmente jusqu'à 667 K pour ($x = 0.20$) qui est proche de la valeur de BFO.

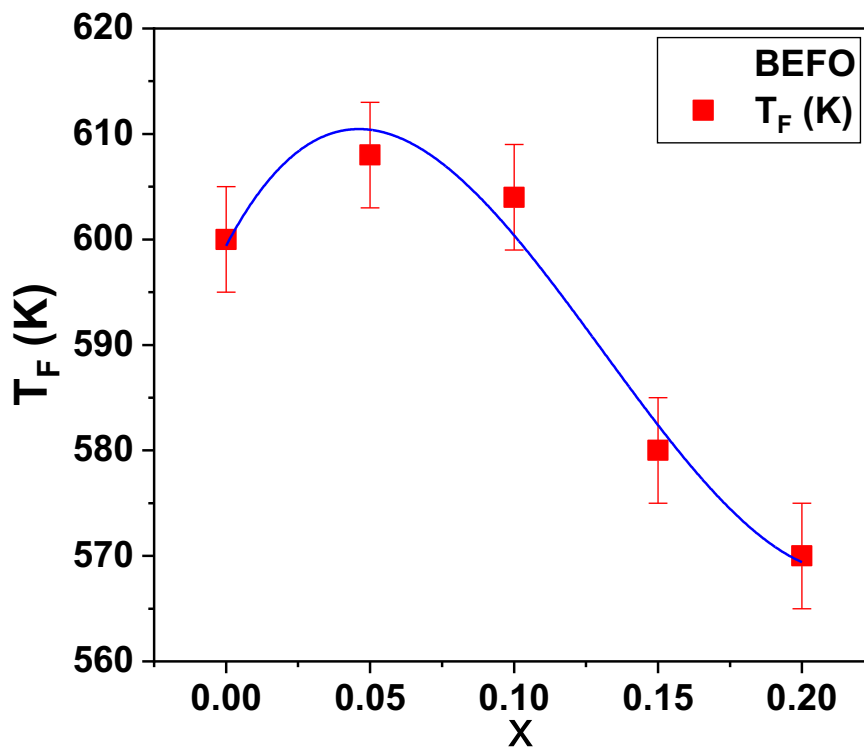


Figure 24. Évolution de T_F en fonction du taux de substitution du système BEFO.

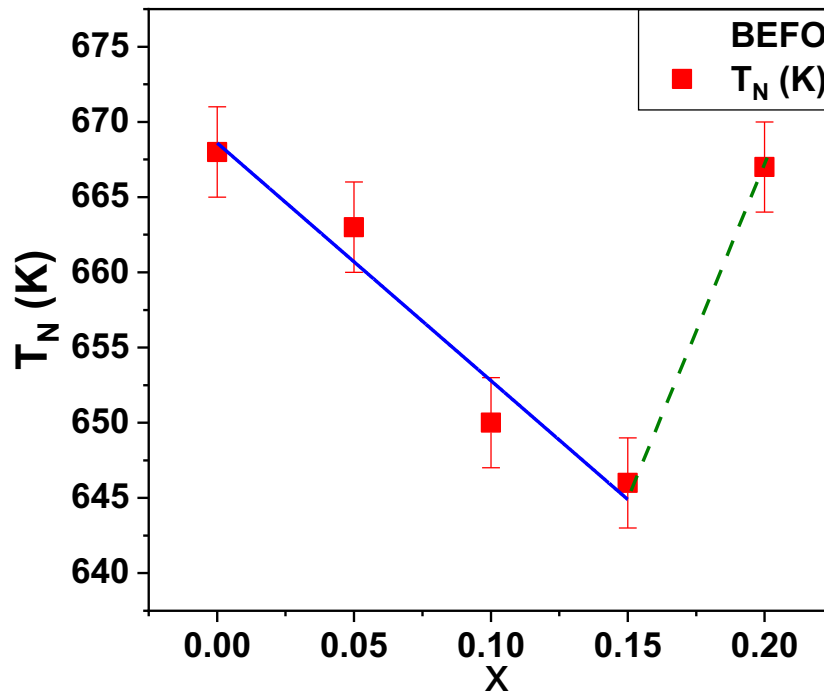


Figure 25. Évolution de T_N en fonction du taux de substitution du système BEFO.

Tableau 10. Températures de transition détectées par la mesure DSC du système BEFO.

Échantillon	Groupe d'espace	$(T_F \pm 3)$ (K)	$(T_N \pm 3)$ (K)	$(T_C \pm 1)$ (K)	$(T_{PD} \pm 1)$ (K)
BFO	R3c	600	668	1103	1130
BEFO-05	R3c	608	663	1106	1132
BEFO-10	R3c	604	650	1109	1133
BEFO-15	R3c	580	646	1111	1135
BEFO-20	Pm3m	570	667	-	-

Dans un système antiferromagnétique, la température de Néel est liée à l'angle d'inclinaison θ par la relation suivante :

$$T_N \propto JZS(S+1) \cos \theta \quad (3.5)$$

Où J est l'interaction d'échange (constante), Z est le nombre moyen de liaisons par ion Fe^{3+} et S est le spin de Fe^{3+} . La diminution de T_N dans nos échantillons est due à une augmentation de l'angle d'inclinaison θ et donc à une diminution de l'angle de liaison $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$ comme cela a été signalé précédemment pour le système BEFO quand ($0 \leq x \leq 0.10$) [58]. Une diminution de T_N a été signalée pour le système BEFO pour ($x = 0.20$) [59], tandis que T. Durga Rao et al. [60] ont observé une augmentation de T_N ,

passant de 646 K pour ($x = 0$) à 672 K pour ($x = 0.10$), attribuée à l'augmentation de l'angle de liaison Fe – O – Fe, passant de 153.2 ° pour ($x = 0$) à 156.9 ° pour ($x = 0.10$).

Afin d'explorer la transition ferroélectrique – paraélectrique, des mesures par analyse thermique différentielle (ATD) ont été effectuées avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 10 K/min sous atmosphère d'Argon. Les thermogrammes obtenus par l'ATD du système BEFO dans la plage de température (1080 – 1150 K) sont illustrés dans la **figure 26**. Quand ($0 \leq x \leq 0.15$), le système BEFO met en évidence deux pics. Le premier pic endothermique indiquant l'apparition d'une transition de phase du premier ordre, de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique à T_C , accompagnée d'une transition structurale ($\alpha \rightarrow \gamma$) de la structure rhomboédrique (R3c) à la structure cubique (Pm3m).

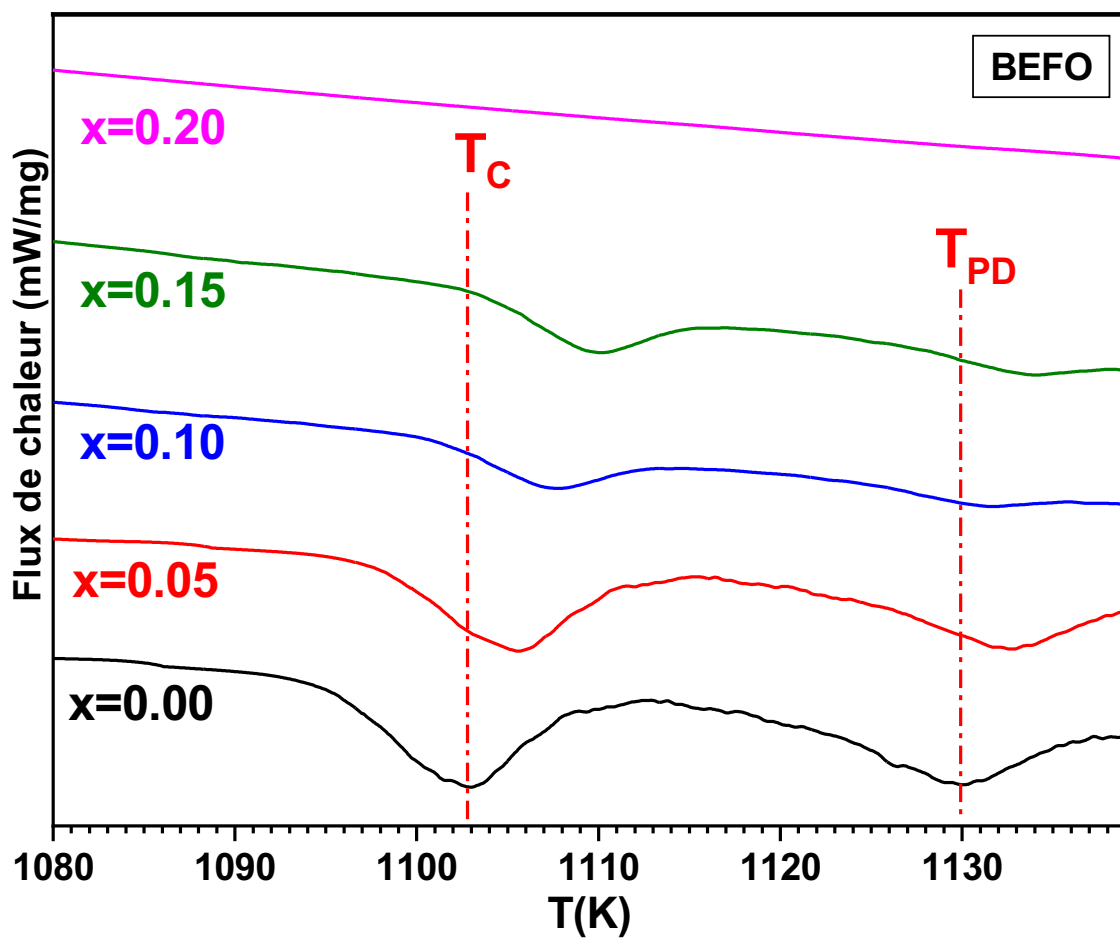


Figure 26. Thermogrammes obtenus par ATD du système BEFO.

Le deuxième pic à T_{PD} correspond à la décomposition péritictique de la phase en flux [61]. Les **figures 27** et **28** montrent l'évolution de T_C et T_{PD} en fonction du taux de substitution, on observe que T_C et T_{PD} croissent de manière linéaire quand ($0 \leq x \leq 0.15$). L'augmentation linéaire de T_C indique que l'introduction d'atomes d'Eu dans le réseau conduit au renforcement de l'ordre ferroélectrique dans BiFeO_3 . En

revanche, pour ($x = 0.20$), le pic à T_C disparaît, ce qui confirme les résultats obtenus par DRX, montrant la stabilisation de la phase γ à 20% de la teneur en europium.

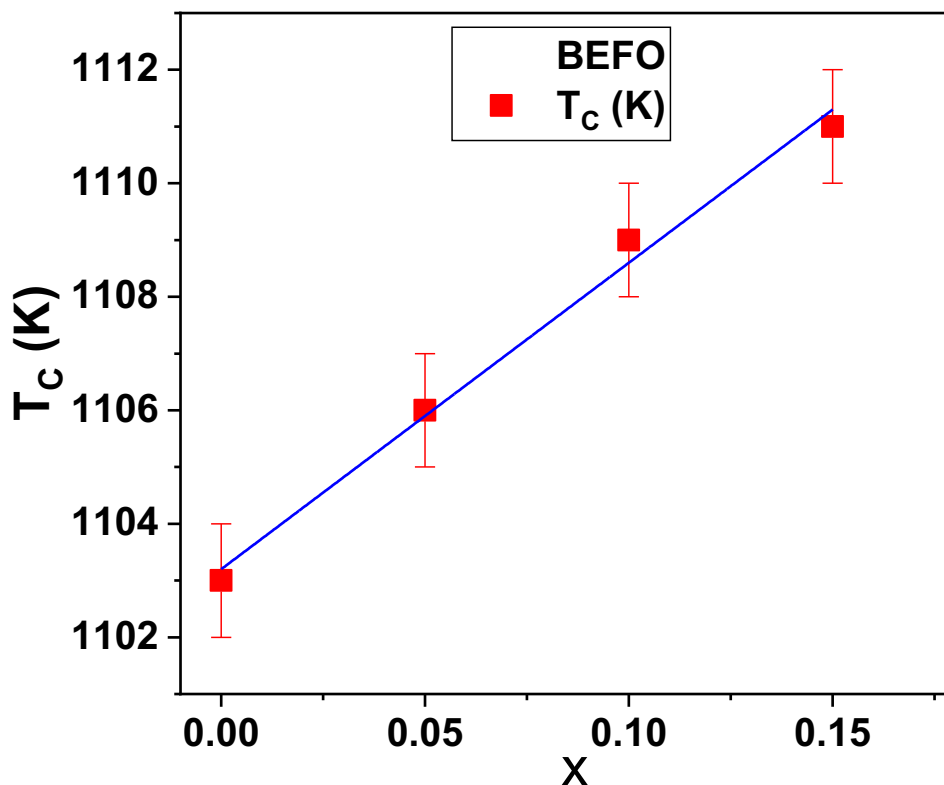


Figure 27. Évolution de T_C en fonction du taux de substitution du système BEFO.

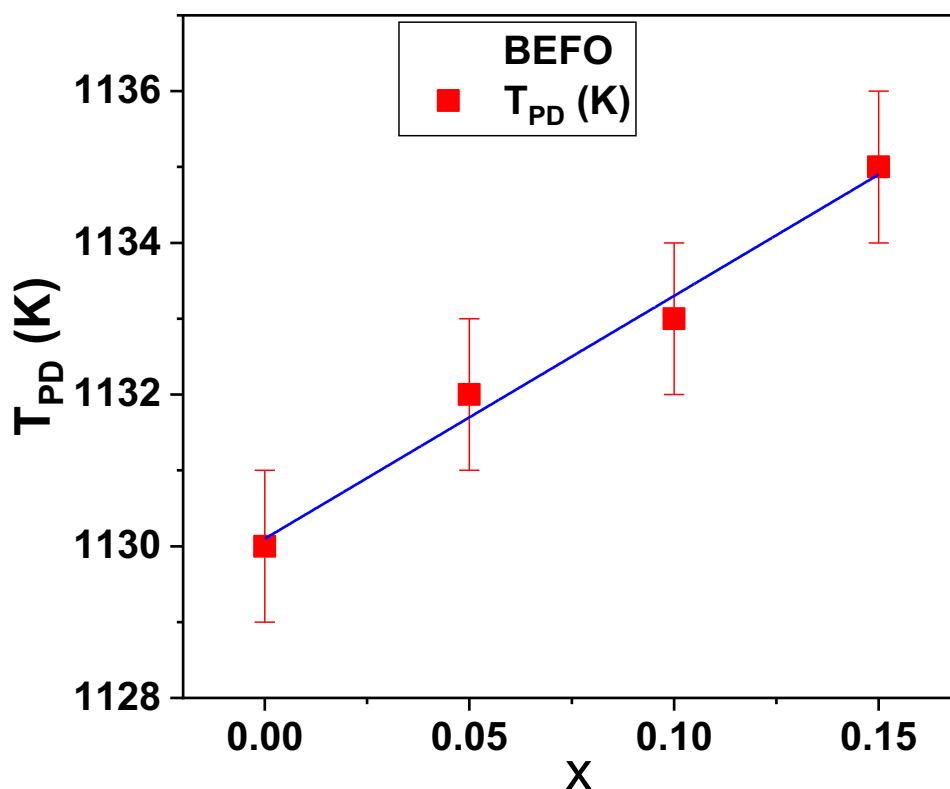


Figure 28. Évolution de T_{PD} en fonction du taux de substitution du système BEFO.

7.2. Analyse thermique du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$

La mesure par DSC du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.00, 0.05, 0.15$ et 0.20) a été effectuée dans une plage de température allant de l'ambiante à 850 K, les thermogrammes obtenus sont montrés dans la **figure 29**.

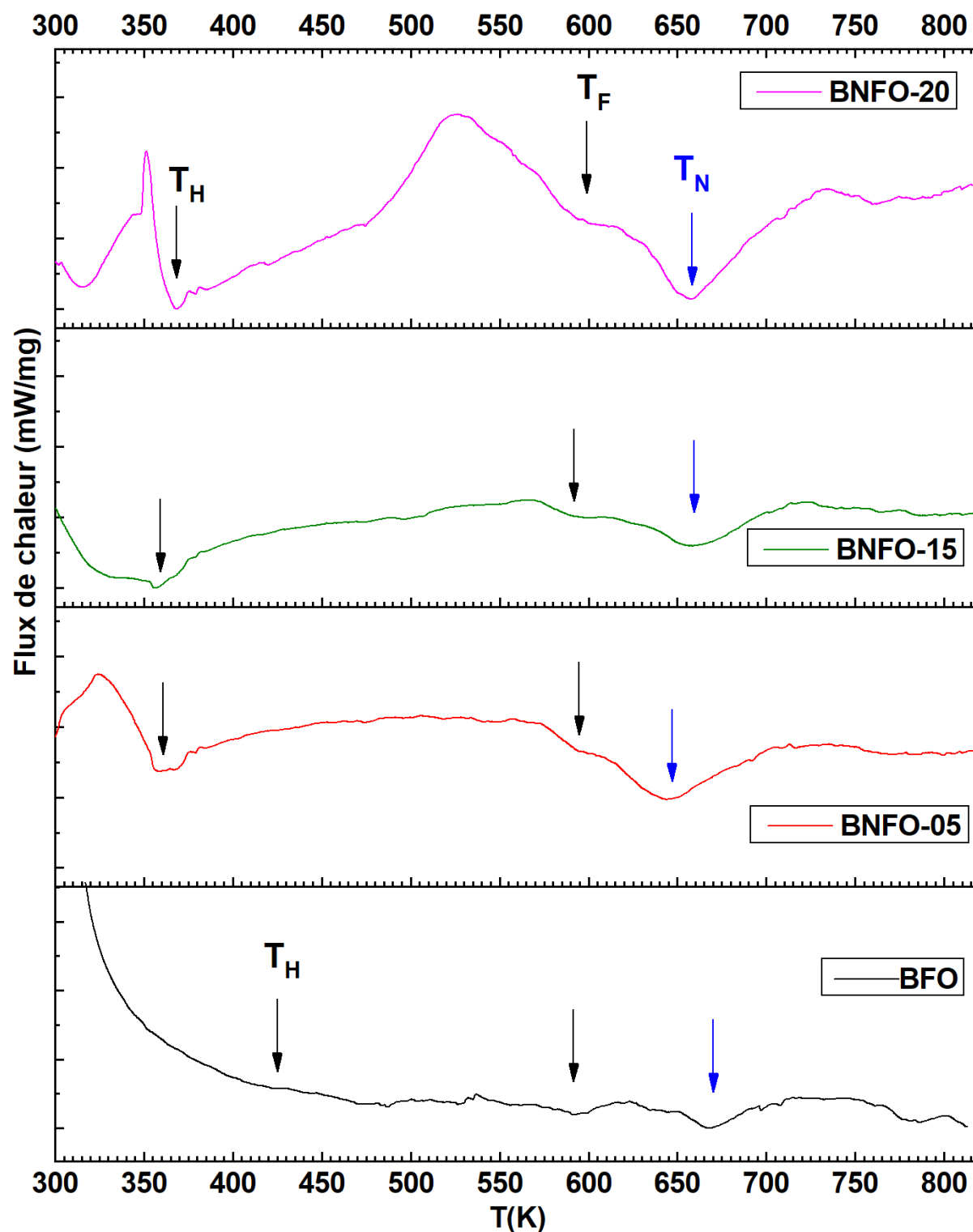


Figure 29. Courbes obtenues par DSC du système BNFO ($0 \leq x \leq 0.20$) dans une plage de température allant de l'ambiante à 850 K.

Toutes les compositions mettent en évidence la présence d'une anomalie à T_H , qui est associée à l'annulation du paramètre m . Cette anomalie indique le passage d'une structure cycloïdale anharmonique à une structure cycloïdale harmonique comme illustré dans la **figure 16**. Tous les échantillons de BNFO mettent en évidence l'existence de deux autres anomalies endothermiques à T_F et T_N . L'anomalie à T_F peut être expliquée par la coexistence de deux phases magnétiques, à savoir la phase paramagnétique et la phase antiferromagnétique juste avant la transition magnétique à T_N . Cette transition de phase du premier ordre a été mise en évidence à travers la spectroscopie Mössbauer dans le cas spécifique de BiFeO_3 [48] et confirmée par les mesures diélectriques dont nous avons précédemment présenté l'étude. L'anomalie à T_N correspond à la transition antiferromagnétique-paramagnétique. La valeur de la température de Neel T_N pour BFO est proche de la valeur déterminée par spectroscopie Mössbauer [48].

L'évolution de T_H et T_F en fonction du taux de substitution est illustrée dans les **figures 30 et 31**, on constate que T_H diminue dans la phase- α ($0 \leq x < 0.15$) tandis qu'elle augmente dans la phase- γ ($0.15 \leq x \leq 0.20$).

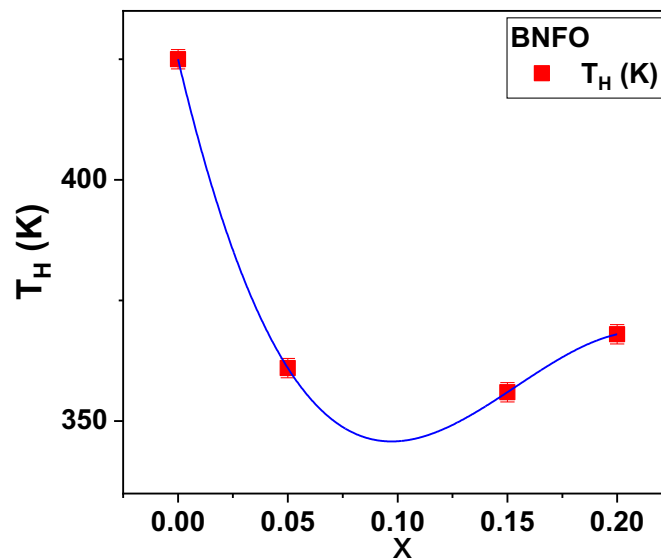


Figure 30. Évolution de T_H en fonction du taux de substitution du système BNFO.

En ce qui concerne T_F elle reste pratiquement constante dans les phases α et γ . Il faut signaler que $(T_H - T_A)_{\text{Nd}} < (T_H - T_A)_{\text{Eu}}$ indiquant que l'établissement de l'ordre harmonique se fait plus rapidement si on substitue le système par du néodyme. La **figure 32** montre l'évolution de T_N en fonction du taux de substitution, on remarque que T_N diminue dans les phases α et γ . De plus les valeurs de T_N dans la phase γ sont plus grandes que ceux de la phase α , T_N atteint 657 K pour ($x = 20$).

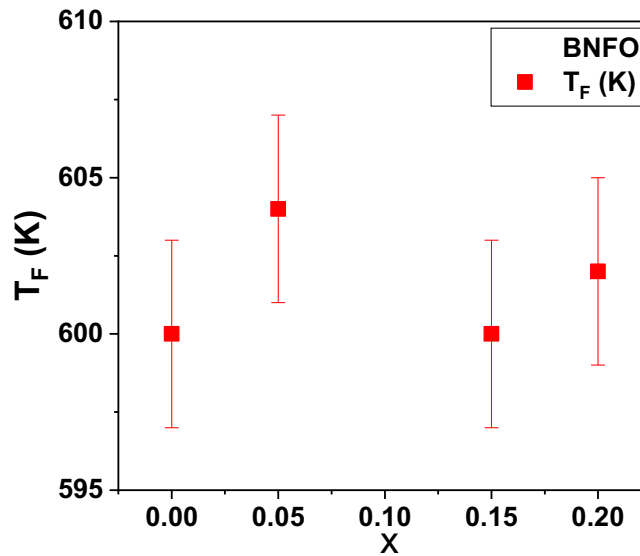


Figure 31. Évolution de T_F en fonction du taux de substitution du système BNFO.

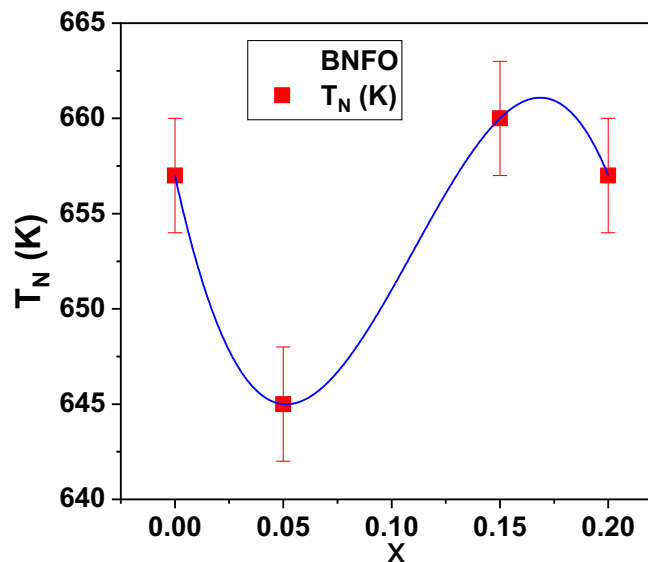


Figure 32. Évolution de T_N en fonction du taux de substitution du système BNFO.

La **figure 33** présente les courbes de l'analyse thermique différentielle (ATD) des composés BFO et BNFO-20 à haute température. La phase mère présente deux pics endothermique et exothermique au voisinage de 1100 K et 1024 K respectivement. Le premier pic correspond à la transition de la phase ferroélectrique vers la phase paraélectrique, qui a lieu autour de la température de Curie T_C . En général, cette transition électrique est la conséquence d'une transformation structurale de la phase R3c (phase- α) à la phase cubique (phase- γ).

Cependant, pour ($x = 0.15$) la structure du système BNFO est cubique ce qui entraîne la disparition du premier pic dans BNFO-20. Le deuxième pic correspond à la décomposition péritectique de la phase en flux [61]. Toutes les températures de transition détectées sont répertoriées dans le **tableau 11**.

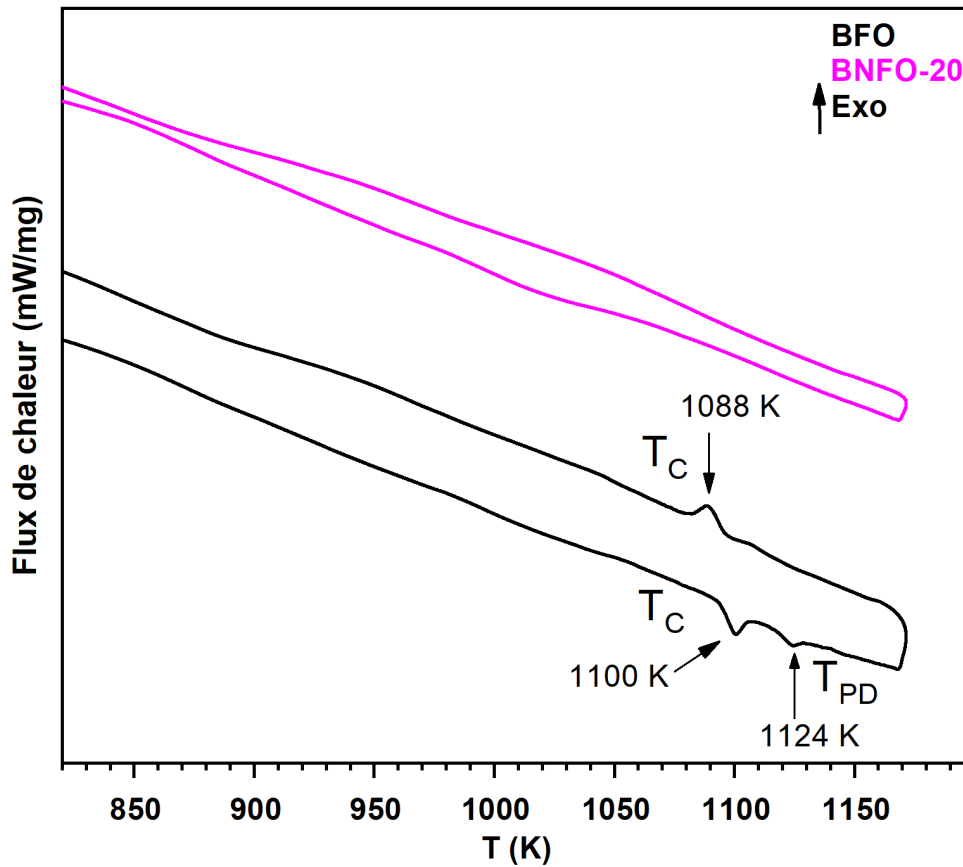


Figure 33. Thermogrammes d'ATD du système BNFO montrant la température de transition ferroélectrique.

Tableau 11. Températures de transition détectées par la mesure DSC et ATD du système BNFO.

Échantillon	Groupe d'espace	$(T_H \pm 3)$ (K)	$(T_F \pm 3)$ (K)	$(T_N \pm 3)$ (K)	T_C (K)
BFO	R3c	425	600	657	1100
BNFO-05	R3c	361	604	645	-
BNFO-15	Pm3m	356	600	660	-
BNFO-20	Pm3m	368	602	657	-

7.3. Analyse thermique du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$

Les thermogrammes du système BGFO ($0 \leq x < 0.20$) obtenus par calorimétrie à balayage différentielle (DSC) dans la plage de température (300 – 820 K) sont présentées dans **figure 34**. Différentes anomalies thermiques sont observées à T_H , T_F et T_N . Dans toutes les courbes on note l'apparition d'une large vallée centrée à T_H . On rappelle ici que T_H a été précédemment identifié par spectroscopie Mössbauer en étudiant le paramètre m décrivant le degré d'anharmonicité cycloïdale dans BiFeO_3 [48] et T_H (~ 420 K) correspond à l'annulation du paramètre d'anharmonicité m indiquant l'établissement de la structure cycloïdale harmonique.

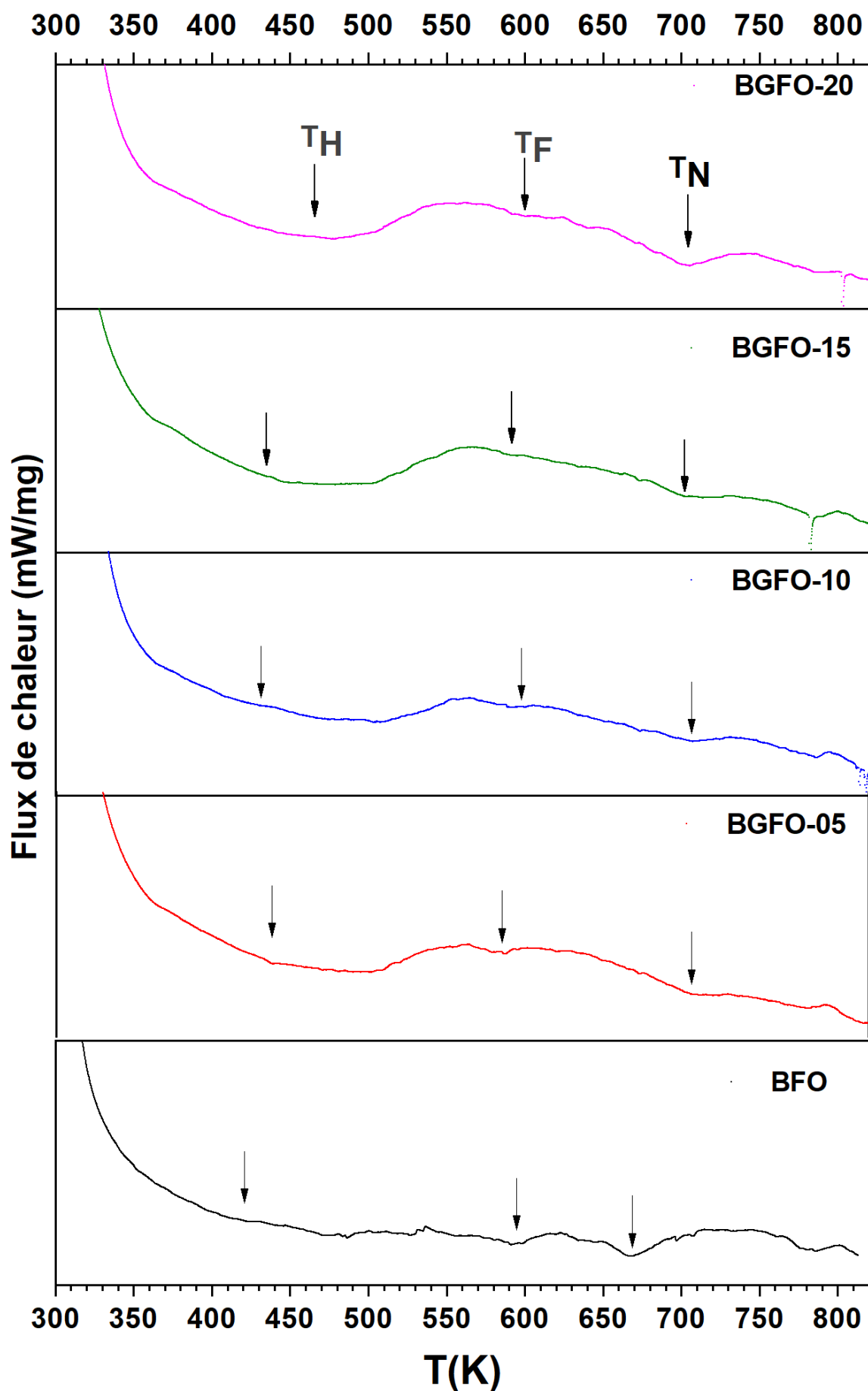


Figure 34. Thermogrammes obtenus par DSC du système BGFO ($0 \leq x \leq 0.20$) dans une plage de température de l'ambiante à 850 K.

Selon la **figure 35**, T_H présente une tendance différente en fonction des phases étudiées. T_H augmente dans les phases α et β . Elle atteint une valeur de 463 K pour ($x = 0.20$). On note que ces variations de T_H sont liées aux changements structuraux induits par la substitution en gadolinium.

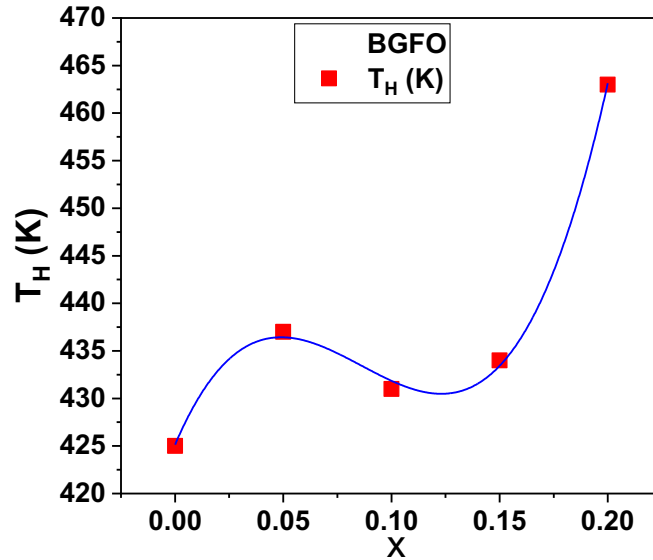


Figure 35. Évolution de T_H en fonction du taux de substitution du système BGFO.

La **figure 34** montre aussi l'apparition de deux autres anomalies à T_F et T_N . On remarque que la substitution par le gadolinium modifie la valeur de T_F . Comme mentionné précédemment, la diffraction des rayons X a montré que le système BGFO subit une double transition structurale. Toutes les températures de transition détectées sont montrées dans le **tableau 12**.

Tableau 12. Températures de transition détectées par la mesure DSC du système BGFO.

Échantillon	Groupe d'espace	$(T_H \pm 3)$ (K)	$(T_F \pm 3)$ (K)	$(T_N \pm 3)$ (K)
BFO	R3c	425	600	668
BGFO-05	R3c	437	587	707
BGFO-10	Pm3m	431	597	706
BGFO-15	Pbnm	434	591	703
BGFO-20	Pbnm	463	600	707

La **figure 36** montre l'évolution de T_F en fonction du taux de substitution, quand ($x \leq 0.05$) (structure rhomboédrique) une diminution linéaire de T_F est observée. Dans la phase β , T_F subit une augmentation jusqu'à 600 K pour ($x = 0.20$). La valeur de T_N dans la phase mère BFO est de 668 K, mais elle augmente à 707 K lorsque la teneur en gadolinium est faible (5%). Dans les autres compositions, elle reste constante autour de 705 K comme le montre la **figure 37**.

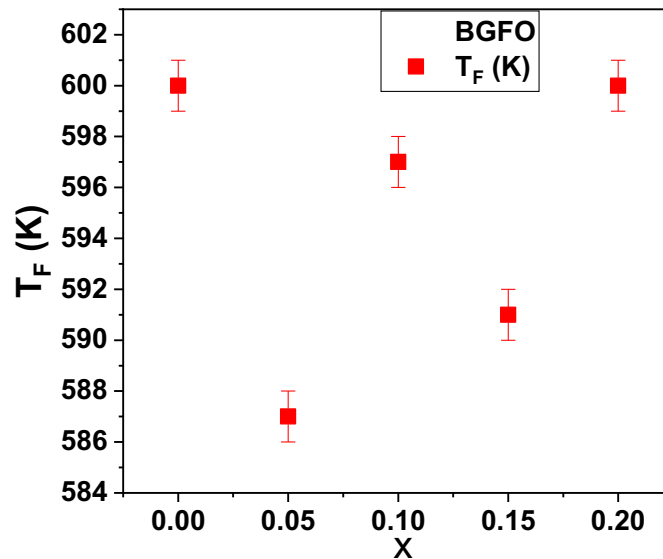


Figure 36. Évolution de T_F en fonction du taux de substitution du système BGFO.

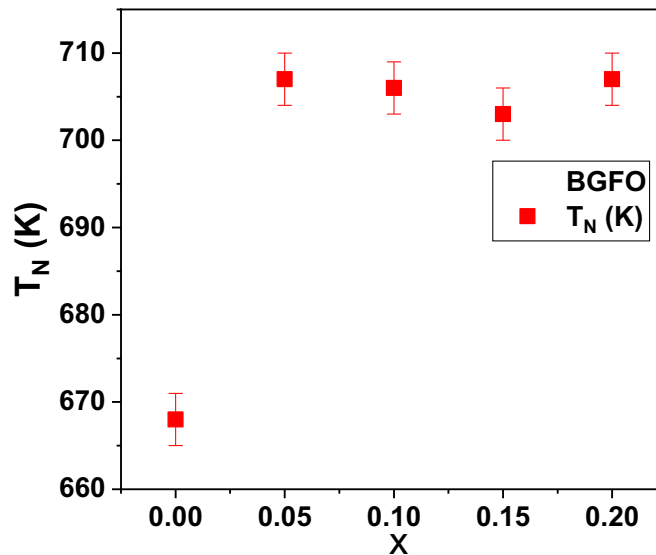


Figure 37. Évolution de T_N en fonction du taux de substitution du système BGFO.

8. Étude des propriétés magnétiques du système $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ (TR = Eu, Nd, Gd ; $0 \leq x \leq 0.20$)

Afin d'étudier le comportement magnétique des systèmes BTRFO, des mesures d'aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (Vibrating Sample Magnetometer (VSM) en anglais). La plage de champ magnétique appliqué est limitée à 17 kOe. Les propriétés magnétiques de BTRFO ne sont pas directement affectées par les atomes de bismuth, mais plutôt par leur influence sur la structure cristalline. La substitution des atomes de bismuth par des terres rares (Eu, Nd et Gd) conduit à une modification des propriétés magnétiques, en raison de l'effet qu'elle a sur la structure cristalline.

8.1. Étude des propriétés magnétiques du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$

La **figure 38** représente les cycles d'hystérésis du système BEFO, les cycles montrent l'existence d'un ordre magnétique non colinéaire constitué d'une composante antiferromagnétique superposée à une composante faible ferromagnétique [34].

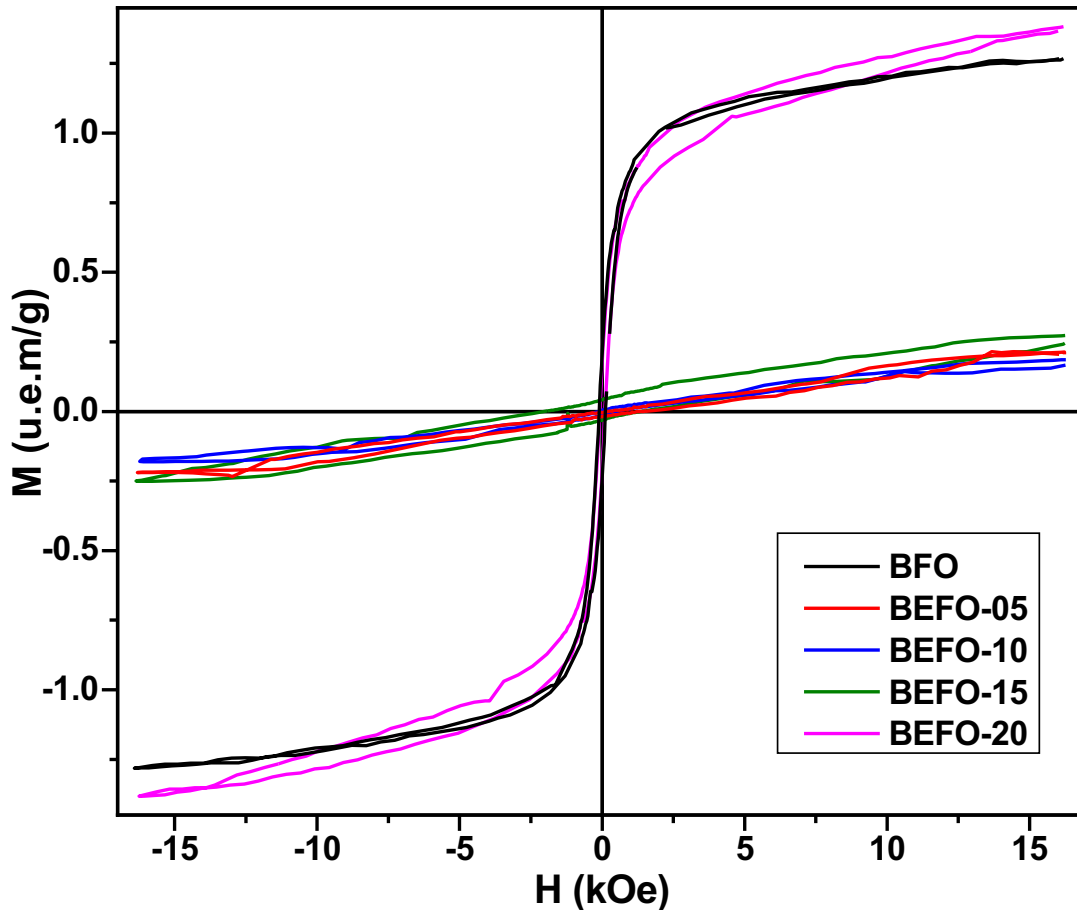


Figure 38. Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique du système BEFO à température ambiante.

En effet, ce comportement magnétique est similaire à celui généralement observé dans la littérature pour les pérovskites BiFeO_3 dans le cas d'une faible taille de particules [62]–[64]. Selon certains auteurs, ce comportement peut être attribué aux impuretés [65] ou à la substitution partielle de Bi^{3+} par des ions TR^{3+} [66]. La diffraction des rayons X a montré que BFO est pur et ne présente aucune impureté, ceci permet d'écarter les hypothèses précédentes et donne une indication claire que cet échantillon présente des lacunes Bi, qui peuvent induire de la même manière, des distorsions structurales qui sont à l'origine de l'aimantation nette observée comme la substitution par une terre rare [67]. Cependant, certains auteurs ont trouvé que la structure magnétique des pérovskites BiFeO_3 est antiferromagnétique de type G avec une aimantation moyenne nulle [24], [68].

Quand le champ magnétique appliqué est maximal, les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$) montrent que les cycles d'hystérésis sont toujours ouverts contrairement aux échantillons BFO et BEFO-20. Nous observons donc que la substitution par l'euprium a modifié le comportement magnétique de BFO, ceci est probablement dû à la différence entre la structure électronique et les électrons de valence de Bi ($6s^2 6p^3$) et d'Eu ($4f^7 6s^2$) [21].

Le tracé du cycle d'hystérésis corrigé ($M - M_{AF}, H$) donne une description précise de l'évolution de la composante faible ferromagnétique en fonction du champ magnétique appliqué (M_{WF}, H) et permet une détermination plus exacte de ses caractéristiques. Le cycle d'hystérésis brut peut être décomposé en deux composantes, faible ferromagnétique (M_{WF}, H) et antiferromagnétique (M_{AF}, H) (avec $M_{AF} = \chi_{AF}H$ où χ_{AF} est la pente de $M(H)$ à un haut champ). Les cycles d'hystérésis bruts et corrigés de BFO et BEFO-20 sont illustrés dans la **figure 39**, et le **tableau 13** présente leurs paramètres respectifs, y compris l'aimantation à saturation de la composante faible ferromagnétique M_s , l'aimantation rémanente M_r et le champ coercitif H_C .

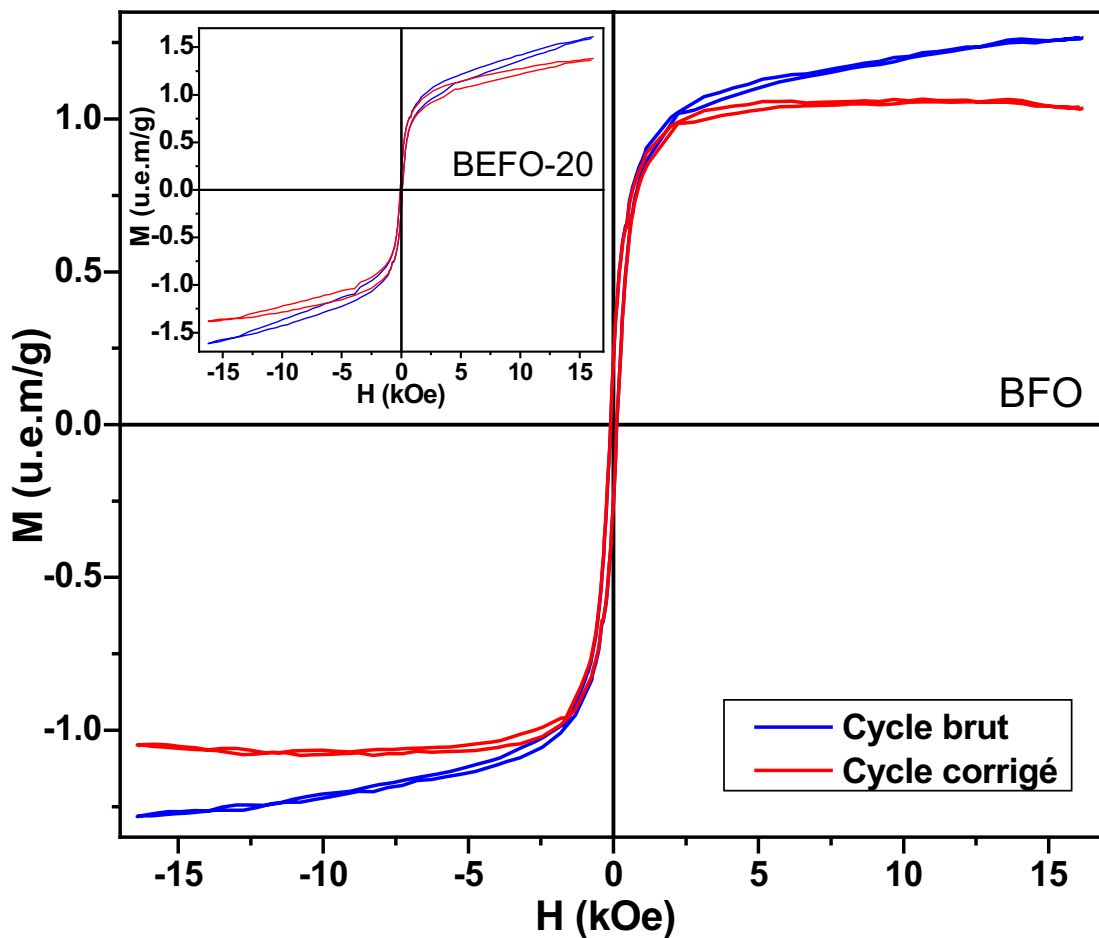


Figure 39. Cycles d'hystérésis bruts et corrigés des composés BFO et BEFO-20 à température ambiante et sous un champ maximal de 15 kOe.

Quand ($0.05 \leq x \leq 0.15$) les cycles sont encore ouvertes à 17 kOe ce qui rend la détermination de l'aimantation à saturation M_s impossible. Nous observons également une augmentation à la fois de l'aimantation rémanente et du champ coercitif dans cet intervalle. Il est bien connu que le champ coercitif est proportionnel à la constante d'anisotropie K et inversement proportionnel à l'aimantation M :

$$H_c = \frac{\alpha K^n}{M} \quad (3.6)$$

Tableau 13. Paramètres des cycles corrigés du système BEFO.

Échantillon	Groupe d'espace	M_s (u.e.m/g)	M_r (u.e.m/g)	H_c (Oe)
BFO	R3c	1.1	0.24	110
BEFO-05	R3c	-	0.003	480
BEFO-10	R3c	-	0.008	520
BEFO-15	R3c	-	0.087	1400
BEFO-20	Pm3m	1.6	0.17	60

L'augmentation de H_c quand ($0.00 \leq x \leq 0.15$) peut être liée à une augmentation de l'anisotropie et à une diminution de l'aimantation. Le même comportement a été observé dans une co-substitution de BiFeO_3 par Sm et Sc, et qui s'explique par la modification de l'anisotropie structurale et l'amélioration de l'aimantation par des distorsions structurales telles que le changement de l'angle de liaison Fe – O – Fe dans les composés substitués [69]. De plus, l'augmentation du champ coercitif H_c est également attribué à la diminution de la taille des particules [70] quand ($0.05 \leq x \leq 0.15$). Comme il a été observé précédemment par la MET et DRX, la taille des grains du système BEFO diminue en fonction de la substitution, la taille des grains du système BEFO est plus petite que celle du BFO, une augmentation de H_c est attendue quand ($0.00 \leq x \leq 0.15$), ce qui est cohérent avec les valeurs indiquées dans le **tableau 13**.

La substitution du bismuth par 20% d'euporium conduit simultanément à une augmentation de l'aimantation à saturation M_s jusqu'à 1.6 u. e. m/g et à une réduction du champ coercitif comme précédemment observé pour $\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_3$ [71], dans ce cas l'effet de la taille des grains sur l'augmentation du champ coercitif est négligé devant le changement de l'anisotropie magnéto-cristalline qui résulte de la transition structurale de la structure rhomboédrique à la structure cubique qui se produit pour ($x = 0.20$) comme observé par la DRX.

8.2. Étude des propriétés magnétiques du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$

La **figure 40.a** montre l'évolution d'aimantation du système BNFO en fonction du champ magnétique (0-17 kOe) à température ambiante. Les courbes $M = f(H)$ montrent l'établissement d'un ordre faible ferromagnétique dans chacun des composés, avec un cycle d'hystérésis autour de l'origine. Malgré l'augmentation du champ magnétique appliqué jusqu'à H_{max} , les échantillons ne parviennent pas à atteindre la saturation magnétique.

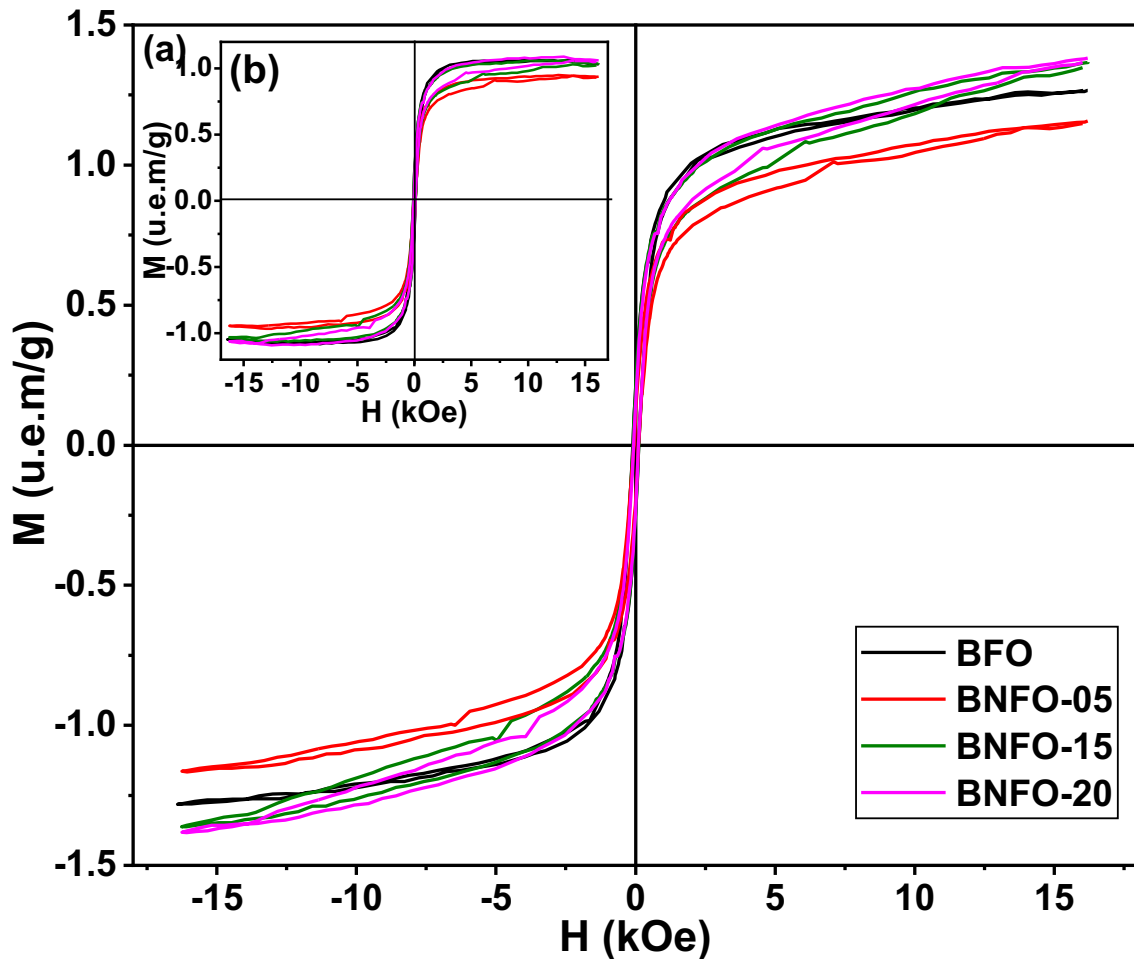


Figure 40. Cycles d'hystérésis bruts et corrigés du système BNFO à température ambiante et sous un champ maximal de 17 kOe.

Dans BNFO, les interactions d'échange entre $\text{Fe}^{3+}\text{--Fe}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+}\text{--Fe}^{3+}$ et $\text{Nd}^{3+}\text{--Nd}^{3+}$ coexistent en raison de la présence de deux sous-réseaux magnétiques de Fe^{3+} et Nd^{3+} . Dans BFO, l'interaction du super-échange $\text{Fe}^{3+}\text{--Fe}^{3+}$ domine, donnant lieu à l'ordre antiferromagnétique. En augmentant la concentration de néodyme dans le réseau BFO, les interactions entre les ions $\text{Nd}^{3+}\text{--Fe}^{3+}$ et $\text{Nd}^{3+}\text{--Nd}^{3+}$ découplent les interactions antiferromagnétiques entre les ions Fe^{3+} et contribuent à l'ordre faible ferromagnétique. De plus, l'interaction d'échange antisymétrique Dzyaloshinskii–Moriya (DM) entre spins

voisins induite par l'interaction spin-orbite contribue également à la composante faible ferromagnétique [35].

La **figure 40.b** montre les cycles corrigés du système BNFO, les paramètres corrigés des cycles d'hystérésis (champ coercitif H_c , aimantation rémanente M_r et aimantation à saturation de la composante faible ferromagnétique M_s) sont répertoriés dans le **tableau 14**.

Tableau 14. Paramétrés des cycles corrigés du système BNFO.

Échantillon	Groupe d'espace	M_s (u.e.m/g)	M_r (u.e.m/g)	H_c (Oe)
BFO	R3c	1.1	0.24	114
BNFO-05	R3c	0.95	0.13	91
BNFO-15	Pm3m	1.06	0.21	106
BNFO-20	Pm3m	1.08	0.16	89

On remarque que les paramètres des cycles d'hystérésis M_r , M_s et H_c diminuent dans la phase α . Cependant, dans la phase β , M_r et H_c diminuent tandis que M_s augmente. Ces résultats ne sont pas en accord avec les résultats publiés sur ce système [35]. La différence fondamentale c'est que ces derniers sont obtenus uniquement à partir des cycles bruts. Alors que les vraies valeurs sont déduites à partir des cycles corrigés.

8.3. Étude des propriétés magnétiques du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$

Les cycles d'hystérésis du système BGFO ($0.00 \leq x \leq 0.20$) ont été mesurés à température ambiante et sous un champ magnétique maximal $H_{max} = 17$ kOe, les cycles d'hystérésis bruts et corrigés du système BGFO sont illustrés dans la **figure 41 (a)** et **(b)** respectivement. Dans la phase α ($x \leq 0.05$) un comportement faible ferromagnétique est observé mais la saturation n'est pas atteinte dans les deux échantillons (BFO et BGFO-05) même si on augmente le champ appliqué jusqu'à H_{max} .

Dans les phases β et γ , les échantillons donnent lieu à un état antiferromagnétique prédominant superposé à de petites composantes faibles ferromagnétiques. Par contre, On observe que tous les cycles sont symétriques autour de zéro avec des valeurs non nulles d'aimantation rémanente M_r et de champ coercitif H_c .

La **figure 41 (b)** montre les cycles corrigés du système BGFO. Les paramètres corrigés des cycles d'hystérésis (champ coercitif H_c , aimantation rémanente M_r et aimantation à saturation de la composante faible ferromagnétique M_s) sont listés dans le **tableau 15**.

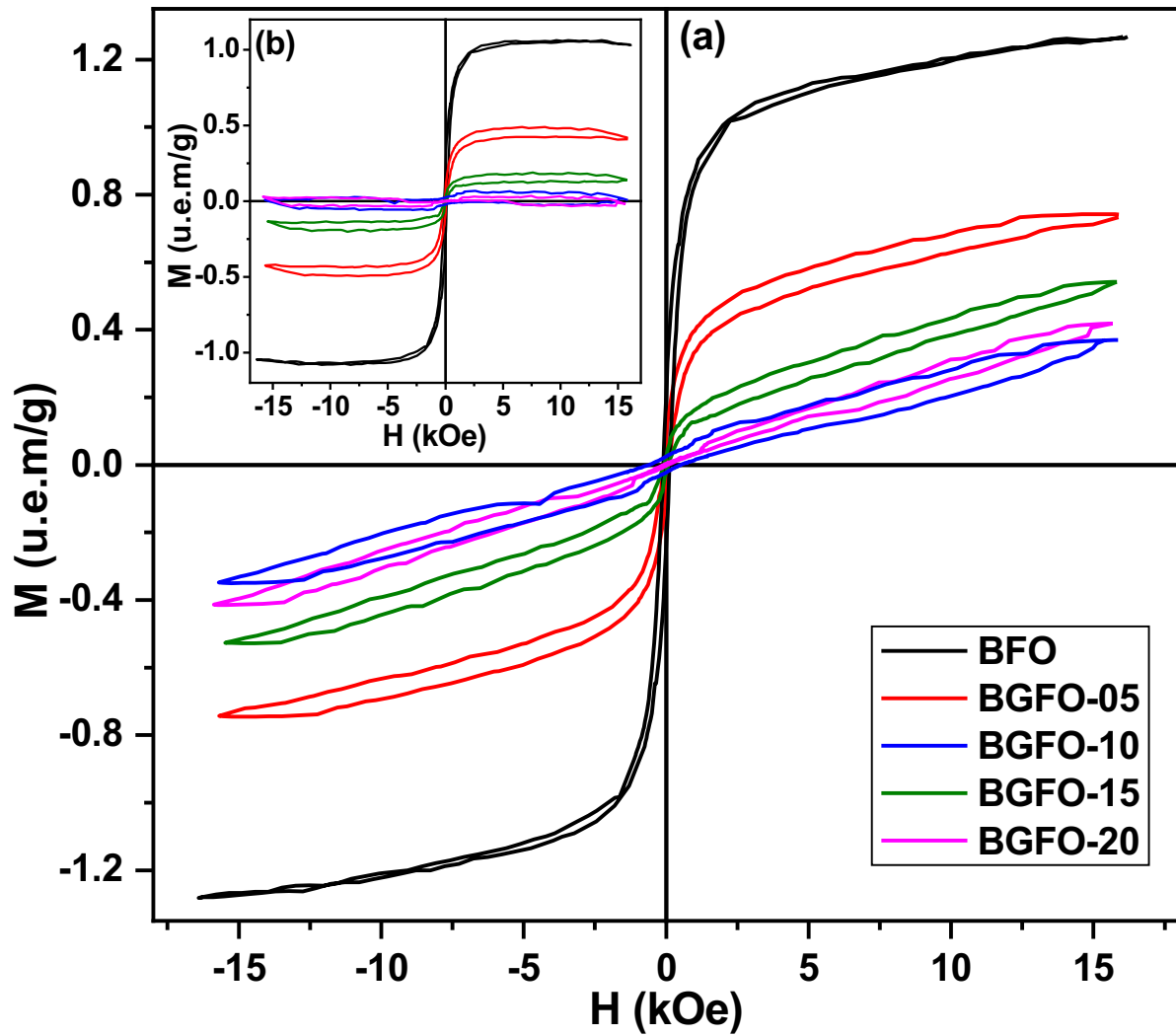


Figure 41. Cycles d'hystérésis bruts et corrigés du système BGFO à température ambiante et sous un champ maximal de 17 kOe.

Tableau 15. Paramètres des cycles corrigés du système BGFO.

Échantillon	Groupe d'espace	M_S (u. e. m/g)	M_r (u. e. m/g)	H_C (Oe)
BFO	R3c	1.1	0.23	115
BGFO-05	R3c	0.50	0.10	85
BGFO-10	Pm3m	0.07	0.03	545
BGFO-15	Pbnm	0.20	0.03	93
BGFO-20	Pbnm	0.05	0.003	70

Une augmentation de la valeur de coercivité est observée pour $x = 0.10$ (phase- γ), qui peut probablement s'expliquer par une augmentation de l'anisotropie magnétique probablement due à la coexistence de deux contributions d'anisotropie magnéto-élastique et magnéto-cristalline dans la structure cubique. Une autre possibilité est l'augmentation de l'angle dans la liaison Fe–O–Fe entraînant la diminution de l'aimantation de la composante faible ferromagnétique. La transition structurale $\alpha \rightarrow \gamma$ peut conduire à une compensation magnétique et à la stabilisation du comportement

antiferromagnétique dans (BGFO-10). Pour la phase β , une forte diminution des paramètres du cycle d'hystérésis est observée, ce qui peut s'expliquer par la possibilité d'une double interaction d'échange, entre l'oxygène et les différents ions ($\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Gd}^{3+}$) ou/et le changement dans les angles et les longueurs des liaisons en substituant BFO par Gd ce qui peut modifier l'angle d'inclinaison de FeO_6 .

9. Étude des propriétés de l'optique non linéaire du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$)

La génération photoinduite de seconde harmonique optique est très populaire dans les matériaux non centrosymétriques, en raison de la rupture de la symétrie macroscopique. De plus, il a été démontré que cette méthode est sensible à la structure basse dimensionnelle. Ces matériaux possèdent une contribution renforcée du sous-système phononique (un ensemble de modes de vibration d'un matériau), en particulier des modes anharmoniques, qui définissent des propriétés optiques non linéaires spécifiques. Il est bien connu que l'anharmonicité électron-phonon est décrite par des tenseurs polaires de troisième rang, de manière similaire aux effets optiques d'ordre deux, y compris la génération de la seconde harmonique (SHG). Par conséquent, dans le présent travail, l'effet photoinduit de la SHG près des transitions de phase ferroïques sera exploré pour des nanopoudres du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$). La sensibilité de la SHG photoinduite à l'effet observé sera étudiée.

La cinétique de la génération de la seconde harmonique (SHG) se réfère à l'évolution temporelle de la génération de la lumière avec une fréquence double de celle de la lumière incidente. La SHG est un phénomène optique non linéaire dans lequel deux photons de fréquence ω se combinent pour produire un photon de fréquence 2ω . Cependant, pour que cela se produise, le matériau doit présenter une non-centrosymétrie, ce qui permet la génération d'un champ électrique secondaire qui est responsable de la génération de la SHG [72]. La **figure 42** représente la cinétique de la génération de la seconde harmonique (SHG) du système BEFO quand ($0.05 \leq x \leq 0.20$). On observe clairement la présence d'un signal dû à la rupture de symétrie des surfaces de nanopoudre, ce qui indique que le matériau est capable de générer une seconde harmonique. Ce phénomène est causé par l'interaction de la lumière avec les électrons de conduction de la surface de la nanopoudre du système BEFO. En conséquence, les électrons de conduction sont déplacés de leur position d'équilibre et un champ électrique est créé, ce qui génère un signal de SHG.

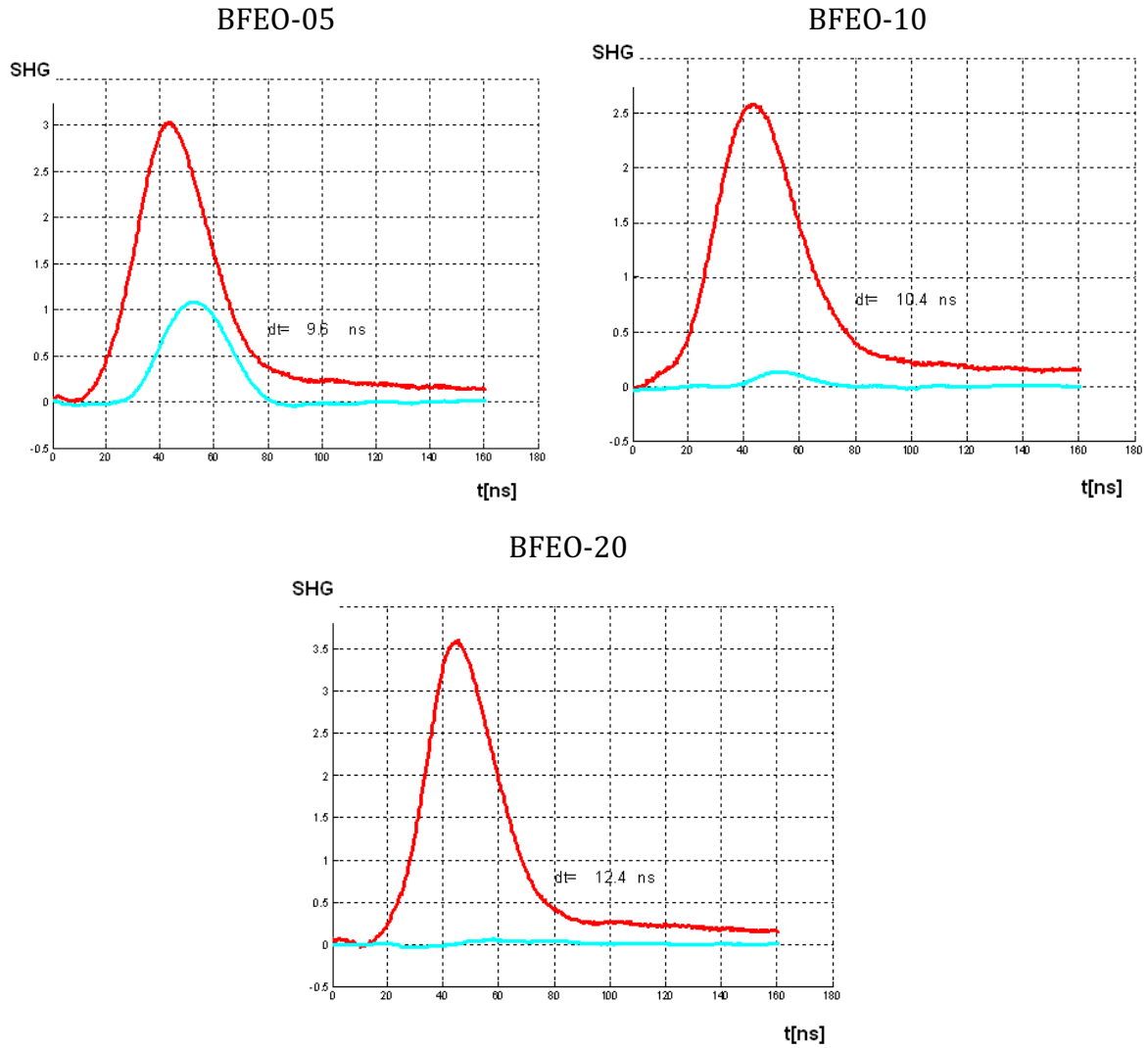


Figure 42. Cinétique de la SHG dans les nano-poudres de BFE0 ($0.05 \leq x \leq 0.20$) [73].

La diffusion hyper Rayleigh (HRD) est un processus de diffusion inélastique de photons, qui implique l'interaction de la lumière avec les dipôles du milieu optique. La SHG dépend également de l'interaction de la lumière avec les dipôles du milieu optique. Dans la plupart des cas, la SHG est la conséquence de la diffusion hyper Rayleigh, car les deux phénomènes dépendent des mêmes dipôles de la matière. Plus précisément, la SHG est souvent considérée comme un processus de "rectification optique", dans lequel la diffusion hyper Rayleigh est suivie par une rectification des dipôles induits pour générer la seconde harmonique. La **figure 42.a** montre que le délai important entre le signal fondamental et le signal de fréquence doublée (pouvant aller jusqu'à 9,6 ns) confirme une contribution significative de la diffusion hyper Rayleigh. Cette contribution est quasi-dominante en raison de sa dépendance linéaire par rapport à la fluence fondamentale (la HRD est donc proportionnelle à la puissance optique du faisceau fondamental). De plus,

la **figure 42** montre que plus le taux de substitution est élevé, plus la SHG diminue et le délai entre le signal fondamental et le signal de fréquence doublée augmente, ce qui confirme le rôle important de la diffusion de la lumière par les ions Eu^{3+} , qui interfèrent avec le processus de génération de la SHG. Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X (DRX) expliquent ces observations. En effet, la structure cristalline du matériau BEFO pour ($x = 0$) a été déterminée comme étant rhomboédrique (non-centrosymétrique), en augmentant davantage le taux de substitution, la structure du matériau évolue vers une structure cubique (centrosymétrique) pour ($x = 0.20$). Cette transition vers une symétrie centrosymétrique est responsable de la diminution de la production de la SHG et de l'augmentation des délais observés lors de substitution par Eu^{3+} . Si le délai entre le signal fondamental et le signal de fréquence doublée augmente lorsque le système passe d'une structure non-centrosymétrique à une structure centrosymétrique, cela peut indiquer une diminution de la contribution de la diffusion hyper Rayleigh à la génération de la seconde harmonique (SHG). En effet, la diffusion hyper Rayleigh est un processus qui est fortement dépendant de la symétrie du milieu optique. Dans une structure non-centrosymétrique, les dipôles de la matière ne sont pas parfaitement alignés et leur contribution à la SHG peut être plus importante que dans une structure centrosymétrique, où les dipôles sont alignés de manière opposée et leur contribution à la SHG peut s'annuler. En outre, la **figure 42.c** montre une très faible de réponse SHG en raison de sa symétrie centrosymétrique. Cette observation est confirmée la disparition des pics à T_{ME} et T_C dans les mesures diélectriques et les analyses thermiques respectivement.

La **figure 42** suggère également que les effets photo-thermiques, qui désignent les changements de température provoqués par l'absorption de la lumière dans un matériau, pourraient jouer un rôle important dans l'excitation des anharmonicités induites par électron-phonon, qui sont des phénomènes non linéaires se produisant lorsque les vibrations des atomes dans un matériau sont perturbées par des facteurs externes tels que la lumière. Ces anharmonicités peuvent déformer la structure cristalline du matériau, ce qui peut affecter ses propriétés optiques et électriques. Les tenseurs polaires de troisième rang décrivent ces anharmonicités en quantifiant la réponse du matériau à ces perturbations. Ainsi, les effets photo-thermiques peuvent affecter les propriétés du matériau en excitant ces anharmonicités.

La génération de la seconde harmonique induite par photo-excitation (PISHG) est un phénomène optique non linéaire qui se produit lorsque la lumière interagit avec un

matériau, provoquant l'émission de lumière à une fréquence double (ou une longueur d'onde divisée par deux) de la lumière originale.

La variation de PISHG en fonction de la température est une technique utilisée pour étudier différentes propriétés de surface et d'interface des matériaux, notamment leur transition de phases, leur conformation moléculaire, leur densité de charge de surface, leur ordre moléculaire et leur symétrie. Le principe de mesure de la PISHG en fonction de la température est basé sur l'utilisation de deux faisceaux laser cohérents bi-couleurs incident sous des angles différents pour produire un signal de seconde harmonique optique dans l'échantillon. Lorsque la température de l'échantillon augmente, cela peut entraîner des changements dans la symétrie et/ou l'ordre du système étudié, ce qui se traduit par des changements dans les propriétés optiques de l'échantillon, y compris sa réponse à la PISHG. La PISHG présente l'avantage d'être plus sensible que la SHG conventionnelle pour détecter les transitions de phase dans les matériaux multiferroïques, car elle permet de détecter des changements de symétrie même en l'absence d'un moment magnétique.

La **figure 43** représente l'évolution de la SHG photo-induite en fonction de la teneur en Eu pour un traitement optimal par un laser bi-couleur Er: verre à 1540/770 nm. Lorsqu'on compare la PISHG à la génération de second harmonique classique due à la diffusion hyper Rayleigh (**figure 42**), on remarque une différence notable dans les courbes obtenues. Nous observons une amélioration importante de la SHG à dans toutes les phases qui se traduit par l'apparition d'un pic autour de 380 °C qui correspond à une transition de phase ferroïque [74], [75]. Ce pic correspond à la transition antiferro-paramagnétique observée précédemment par la DSC, ceci confirme que la SHG photoinduite est un outil très sensible pour détecter les transitions de phase ferroïques.

De plus, l'augmentation du taux de substitution a pour effet de déplacer le maximum de la réponse SHG vers des températures plus basses. Ces résultats sont en accord avec la mesure par DSC dans laquelle on a vu que T_N subit une décroissance quand ($0 \leq x \leq 0.15$). A haute température on observe une chute radicale de la production SHG due au changement du champ photo-induit. De plus, en augmentant davantage le taux de substitution du système BEFO, on observe une augmentation substantielle de PISHG, malgré que les ions d'euprium empêchent la transition de phase antiferromagnétique, ils présentent un effet photo-excitation supplémentaire due à leurs polarisabilités plus élevées. Des améliorations similaires ont été observées dans ces composés lors d'études d'électro-optique et photo-induites [76].

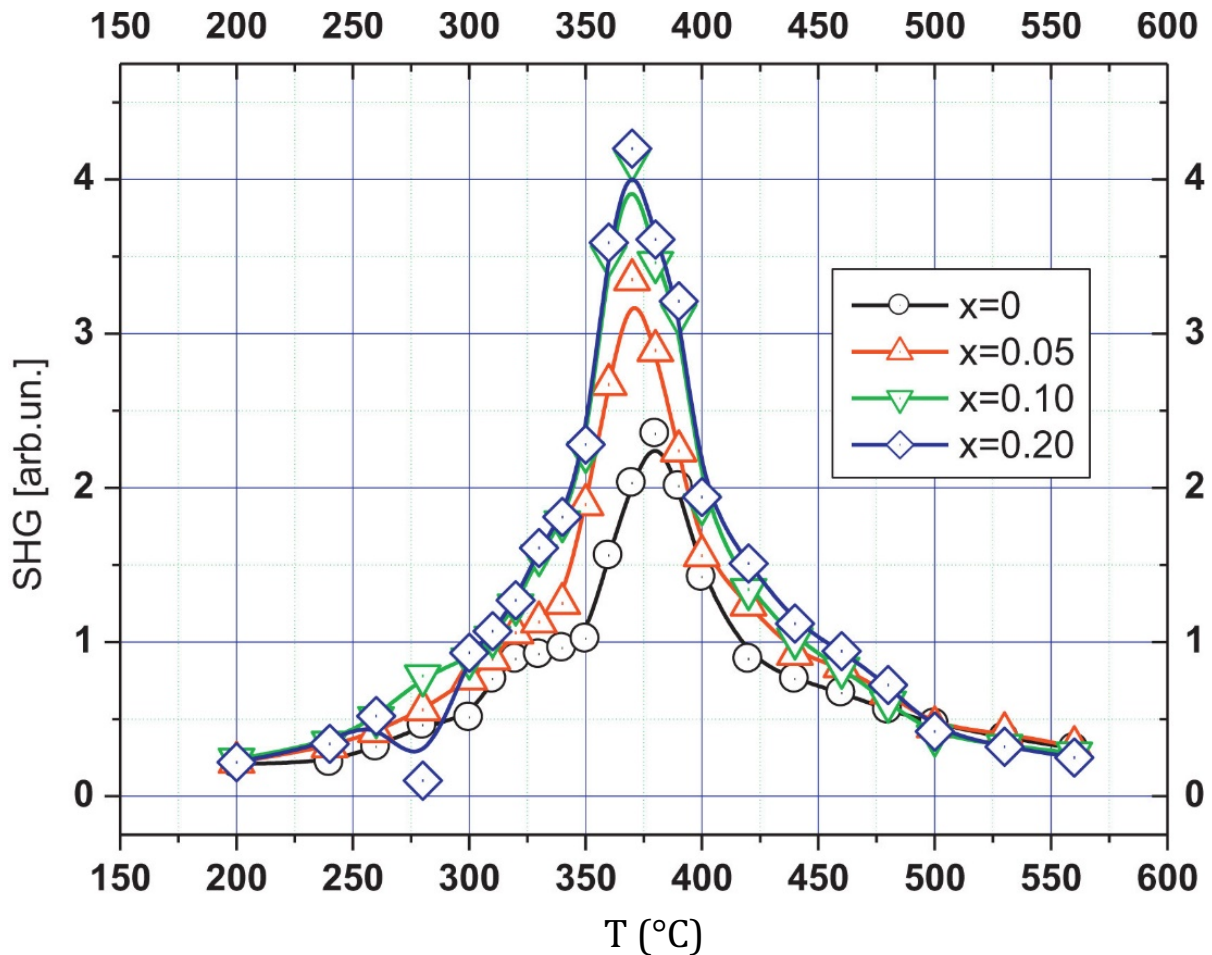


Figure 43. Mesure GSH photoinduite en fonction de la température du système BEFO ($x = 0.00, 0.05, 0.15$ et 0.20) [73].

La **figure 44** présente les images obtenues des micro-fusions des couches BEFO ($0 \leq x \leq 0.20$). Les images montrent clairement que la fréquence spatiale est maximale pour $x = 0.15$, cette fréquence diminue quand la substitution augmente à 20%.

Par contre, quand la concentration du substituant diminue de 0.05 à 0.00%, on observe le même phénomène. Ceci dépend notamment des paramètres du laser qui varient entre 0.4 et 0.6 GW/cm^2 pour la densité d'énergie et entre 23 et 31 degrés pour l'angle de polarisation. En ce qui concerne le phénomène photo-induit observé, plusieurs formes ont été détectées et avec différentes tailles. Les effets dit piézo-optique et piézo-électrique sont responsable de ce phénomène. Les valeurs des coefficients piézo-optique et piézo-electrique sont de l'ordre de $10^{-14} \text{ N}^2/\text{m}$ et inférieure à 0.2 pm/V respectivement. Pour la phase non substituée, ces deux effets sont localisés sur la surface. Il est important de noter que la présence des ions d'euprium dans la matrice d'oxyde entraine un transfert photo-induit des électrons et des phonons définit dans le tenseur polaire de troisième ordre [77], [78].

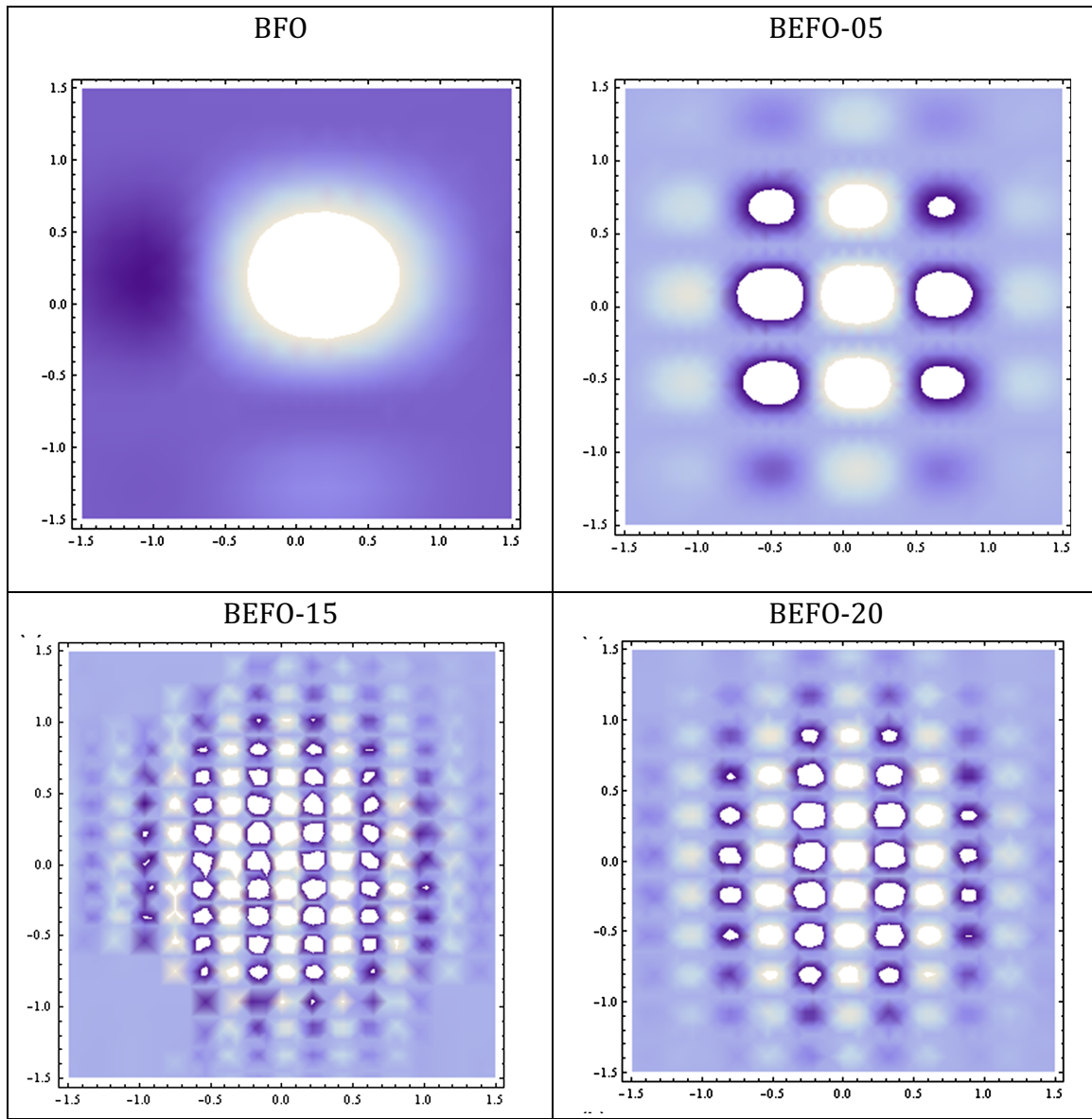


Figure 44. Images obtenues par microscope optique des échantillons BEFO ($x = 0.00, 0.05, 0.15$ et 0.20) [79].

10. Conclusion

Les systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ (TR = Eu, Nd, Gd ; $0 \leq x \leq 0.20$) ont été synthétisées par la méthode sol-gel. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que tous les échantillons sont purs et ne présentent aucune impureté. Lorsque les taux de substitution par Eu, Nd et Gd atteignent respectivement 20%, 15% et 10%, tous les systèmes présentent une transition structurale de la phase- α à la phase- γ , passant d'une structure rhomboédrique de groupe d'espace R3c à une structure cubique de groupe d'espace Pm3m. De plus, le système BGFO subit une deuxième transition structurale de la phase- γ à la phase- β , passant d'une structure cubique de groupe d'espace Pm3m à une structure

orthorhombique de groupe d'espace Pbnm lorsque $x \geq 0.15$. Une diminution des paramètres de maille des systèmes BEFO, BNFO et BGFO est observée lors de leur phase- α . En outre, la phase- γ de BNFO montre également une diminution des paramètres de maille. En revanche, dans le cas de la phase- β de BGFO, le paramètre a diminue tandis que les paramètres b et c augmentent. De plus, une contraction de volume de la maille est constatée dans tous les systèmes étudiés. Parallèlement, la taille moyenne des grains diminue dans toutes les phases des systèmes, sauf dans la phase- β de BGFO où elle augmente. La (MET) a montré que la substitution de BFO par l'euporium et le néodyme conduit à une diminution de la taille des particules, sachant que les particules de BNFO ont une taille plus faible que celle de BEFO à cause du faible rayon ionique de néodyme ($r_{Nd} = 0.983 \text{ \AA}$) en comparaison avec celui de l'euporium ($r_{Eu} = 0.947 \text{ \AA}$).

La DRX atteste que nos systèmes présentent des transitions structurales, ses dernières sont accompagnées par des transitions de phase magnétique et/ou électrique. Cependant, les mesures diélectriques et l'analyse thermique par (ATD) et (DSC) nous ont permis de les confirmer. Ces analyses ont révélé l'apparition des pics aux températures T_A , T_{ME} , T_F , T_H , T_N et T_C associés aux différentes transitions citées auparavant. Le pic à T_A correspond à une transition d'un ordre cycloïdal anharmonique à longue portée à basse température vers une structure plus harmonique. T_{ME} déjà observée dans la littérature mais ignorée est interprétée comme la température correspondant à l'annulation du coefficient de couplage magnétoélectrique α_{ME} . Le pic observé à la température T_F peut être attribué à une transition de premier ordre due à la coexistence de phases paramagnétiques et antiferromagnétiques, juste avant la transition magnétique à T_N . T_H correspond à l'établissement de la structure cycloïdale harmonique. T_N correspond à la température de Néel, correspondant à la transition antiferromagnétique-paramagnétique. T_C correspond à une transition de phase du premier ordre, de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique. Le pic à T_{PD} correspond à la décomposition péritictique de la phase en flux.

Dans la phase α du système BEFO, les températures détectées présentent des variations distinctes. Tout d'abord, la température T_A montre une diminution. En ce qui concerne la température de transition magnétique T_N , ainsi que les températures T_C et T_{PD} , on observe une variation linéaire, mais avec des tendances opposées. T_N augmente tandis que les températures T_C et T_{PD} diminuent. De plus, T_F reste pratiquement constante lorsque ($0 \leq x \leq 0.10$), puis diminue quand ($x \geq 0.15$). Finalement, T_H et T_{ME} restent

constantes. Dans la phase γ , on remarque la disparition des pics associés aux températures T_{ME} et T_{C} car le système devient paraélectrique.

Au cours de la phase α du système BNFO, les températures T_{A} , T_{ME} , T_{H} et T_{N} diminuent. En revanche, dans la phase γ , les températures T_{F} et T_{H} augmentent tandis que la température T_{N} diminue. De plus, T_{F} reste constante dans les phases α et γ .

Les températures T_{H} et T_{F} diminuent dans la phase α du système BGFO, tandis qu'elles augmentent dans la phase β . T_{N} augmente dans la phase α puis reste constante dans les phases γ et β .

Les mesures magnétiques ont montré des propriétés magnétiques différentes dans les 3 systèmes. Le système BFO possède une structure antiferromagnétique couplé à une composante faible ferromagnétique. Dans ce qui précède, on a remarqué que les propriétés magnétiques dépendent fortement du substituant. Le système BEFO a montré que la substitution élimine la contribution de la composante faible ferromagnétique quand ($0.05 \leq x < 0.20$), tandis que cette dernière réapparaît pour $x = 0.20$ suite à la transition structurale vers la phase cubique. Par contre les systèmes BNFO et BGFO ont montré que la substitution renforce l'ordre faible ferromagnétique. Ceci est due à la nature du substituant et son interaction lors de son inclusion dans la matrice de BFO.

L'étude des propriétés d'optique non linéaire (ONL) du système BEFO a montré la génération de la seconde harmonique dans la phase- α qui diminue en fonction de la substitution jusqu'à sa disparition dans la phase- γ confirmant la transition structurale de la structure rhomboédrique (non-centrosymétrique) à la structure cubique (centrosymétrique). De plus, la PISHG a confirmé la transition magnétique antiferromagnétique – paramagnétique observé à T_{N} , ces résultats indiquent que la technique PISHG peut mettre en évidence les transitions ferroïques. De plus, le phénomène photo-induit observé montre plusieurs formes avec différentes tailles. Les effets dites piézo-optique et piézo-électrique sont responsables de ce phénomène.

11. Références

- [1] C. Tablero, "An evaluation of BiFeO_3 as a photovoltaic material," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 171, pp. 161–165, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2017.06.049.
- [2] W. JG, Z. Fan, X. DQ, Z. JG, and J. Wang, "Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 84, pp. 335–402, 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2016.09.001.
- [3] J. Wang *et al.*, "Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures," *Science (80-.)*, vol. 299, no. 5613, pp. 1719–1722, 2003, doi: 10.1126/science.1080615.
- [4] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe, "First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO_3 ," *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 1, p. 14113, Jan. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.014113.
- [5] S. R. Das *et al.*, "Structural and multiferroic properties of La-modified BiFeO_3 ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 3, p. 34104, Feb. 2007, doi: 10.1063/1.2432869.
- [6] S. Zhang, L. Wang, Y. Chen, D. Wang, Y. Yao, and Y. Ma, "Observation of room temperature saturated ferroelectric polarization in Dy substituted BiFeO_3 ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 7, p. 74105, Apr. 2012, doi: 10.1063/1.3702405.
- [7] G. Catalan and J. F. Scott, "Physics and Applications of Bismuth Ferrite," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 24, pp. 2463–2485, Jun. 2009, doi: 10.1002/adma.200802849.
- [8] M. Tokunaga, M. Azuma, and Y. Shimakawa, "High-Field Study of Strong Magnetoelectric Coupling in Single-Domain Crystals of BiFeO_3 ," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 79, no. 6, p. 64713, Jun. 2010, doi: 10.1143/JPSJ.79.064713.
- [9] N. Masó and A. R. West, "Electrical Properties of Ca-Doped BiFeO_3 Ceramics: From p-Type Semiconduction to Oxide-Ion Conduction," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 2127–2132, Jun. 2012, doi: 10.1021/cm300683e.
- [10] W. Chen *et al.*, "Robust Antiferromagnetism and Structural Disorder in $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{FeO}_3$ Perovskites," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 10, pp. 2085–2093, May 2009, doi: 10.1021/cm8031048.
- [11] I. O. Troyanchuk, M. V Bushinsky, A. N. Chobot, O. S. Mantytskaya, and N. V Tereshko, "Weak ferromagnetism in BiFeO_3 -based multiferroics," *JETP Lett.*, vol. 89, no. 4, pp.

- 180–184, 2009, doi: 10.1134/S0021364009040043.
- [12] M. Kumar and K. L. Yadav, “Study of room temperature magnetoelectric coupling in Ti substituted bismuth ferrite system,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 7, p. 74111, Oct. 2006, doi: 10.1063/1.2349491.
- [13] X. Zhang, Y. Sui, X. Wang, Y. Wang, and Z. Wang, “Effect of Eu substitution on the crystal structure and multiferroic properties of BiFeO_3 ,” *J. Alloys Compd.*, vol. 507, no. 1, pp. 157–161, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.07.144.
- [14] J. Bielecki *et al.*, “Structural and magnetic properties of isovalently substituted multiferroic BiFeO_3 : Insights from Raman spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 18, p. 184422, Nov. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.184422.
- [15] J. K. Kim, S. S. Kim, and W.-J. Kim, “Sol–gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO_3 ,” *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 29–30, pp. 4006–4009, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.matlet.2005.07.050.
- [16] R. Mazumder, P. Sujatha Devi, D. Bhattacharya, P. Choudhury, A. Sen, and M. Raja, “Ferromagnetism in nanoscale BiFeO_3 ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 6, p. 062510, Aug. 2007, doi: 10.1063/1.2768201.
- [17] T. T. Carvalho and P. B. Tavares, “Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO_3 ,” *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 24, pp. 3984–3986, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2008.05.051.
- [18] X. Zhang, Y. Sui, X. Wang, J. Tang, and W. Su, “Influence of diamagnetic Pb doping on the crystal structure and multiferroic properties of the BiFeO_3 perovskite,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 7, p. 07D918, Apr. 2009, doi: 10.1063/1.3079770.
- [19] A. R. Makhdoom, M. J. Akhtar, M. A. Rafiq, and M. M. Hassan, “Investigation of transport behavior in Ba doped BiFeO_3 ,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 5, pp. 3829–3834, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.01.032.
- [20] S. N. Kallaev, Z. M. Omarov, A. G. Bakmaev, R. G. Mitarov, L. A. Reznichenko, and K. Bormanis, “Thermal properties of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0\text{--}0.40$) ceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 3044–3047, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.347.
- [21] P. C. Sati, M. Kumar, S. Chhoker, and M. Jewariya, “Influence of Eu substitution on structural, magnetic, optical and dielectric properties of BiFeO_3 multiferroic ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 2, pp. 2389–2398, Mar. 2015, doi:

- 10.1016/j.ceramint.2014.10.053.
- [22] I. I. Makoed *et al.*, “Evolution of structure and magnetic properties in $\text{Eu}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ multiferroics obtained under high pressure,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 489, p. 165379, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165379>.
- [23] D. Arnold, “Composition-driven structural phase transitions in rare-earth-doped BiFeO_3 ceramics: a review,” *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 62, no. 1, pp. 62–82, Jan. 2015, doi: 10.1109/TUFFC.2014.006668.
- [24] C. Tian *et al.*, “The influence of Nd substitution on microstructural, magnetic, and microwave absorption properties of BiFeO_3 nanopowders,” *J. Alloys Compd.*, vol. 859, p. 157757, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157757.
- [25] A. Gautam, K. Singh, K. Sen, R. K. Kotnala, and M. Singh, “Crystal structure and magnetic property of Nd doped BiFeO_3 nanocrystallites,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 4, pp. 591–594, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2010.11.002.
- [26] A. Gautam, K. Singh, K. Sen, R. K. Kotnala, and M. Singh, “Magneto-electric properties of Nd substituted BiFeO_3 polycrystalline samples,” *J. Alloys Compd.*, vol. 517, pp. 87–91, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.12.025.
- [27] Y. Zhang *et al.*, “Enhanced electromagnon excitations in Nd-doped BiFeO_3 nanoparticles near morphotropic phase boundaries,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 38, pp. 21381–21388, 2019, doi: 10.1039/C9CP04194J.
- [28] D. Wang *et al.*, “Sol-gel synthesis of Nd-doped BiFeO_3 multiferroic and its characterization,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 7, pp. 8768–8772, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.03.100.
- [29] T. Wang, X.-L. Wang, S.-H. Song, and Q. Ma, “Effect of rare-earth Nd/Sm doping on the structural and multiferroic properties of BiFeO_3 ceramics prepared by spark plasma sintering,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 10, pp. 15228–15235, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.03.061.
- [30] R. K. Mishra, D. K. Pradhan, R. N. P. Choudhary, and A. Banerjee, “Dipolar and magnetic ordering in Nd-modified BiFeO_3 nanoceramics,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 21, pp. 2602–2607, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.jmmm.2008.05.005.
- [31] S. Pattanayak and R. N. P. Choudhary, “Synthesis, electrical and magnetic characteristics of Nd-modified BiFeO_3 ,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 8, pp. 9403–9410, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.03.318.

- [32] X. Yuan, X. Li, Y. Liu, and C. Li, "Fabrication and property of Nd-doped BiFeO_3 nanofibers by electrospinning," *AIP Adv.*, vol. 7, no. 7, p. 075018, Jul. 2017, doi: 10.1063/1.4986531.
- [33] S. Liu *et al.*, "Effect of Nd-doping on structure and microwave electromagnetic properties of BiFeO_3 ," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 426, pp. 267–272, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jmmm.2016.11.080.
- [34] T. El Bahraoui *et al.*, "Characterization of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ powders prepared by sol-gel method," *Mater. Lett.*, vol. 182, pp. 151–154, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.06.118.
- [35] T. S. Tlemçani *et al.*, "Effect of Nd substitution on physical properties of multiferroic compound BiFeO_3 ," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 73, no. 3, pp. 673–678, Mar. 2015, doi: 10.1007/s10971-015-3654-z.
- [36] A. Ablat *et al.*, "Structural analysis and magnetic properties of Gd doped BiFeO_3 ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 9, pp. 14083–14089, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.05.137.
- [37] P. Godara, A. Agarwal, N. Ahlawat, and S. Sanghi, "Crystal structure, dielectric and magnetic properties of Gd doped BiFeO_3 multiferroics," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 550, pp. 414–419, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.physb.2018.08.045.
- [38] R. Guo, L. Fang, W. Dong, F. Zheng, and M. Shen, "Enhanced Photocatalytic Activity and Ferromagnetism in Gd Doped BiFeO_3 Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 49, pp. 21390–21396, Dec. 2010, doi: 10.1021/jp104660a.
- [39] V. A. Khomchenko *et al.*, "Effect of Gd substitution on the crystal structure and multiferroic properties of BiFeO_3 ," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 17, pp. 5137–5145, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2009.07.013.
- [40] G. D. Jadav, S. K. Chavda, P. V. Kanjariya, and J. A. Bhalodia, "Influence of the Gd substitution on the structural, magnetic and electrical properties of BiFeO_3 ," *Mater. Today Proc.*, vol. 47, pp. 510–516, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.780>.
- [41] S. Pattanayak, R. N. P. Choudhary, S. R. Shannigrahi, P. R. Das, and R. Padhee, "Ferroelectric and ferromagnetic properties of Gd-modified BiFeO_3 ," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 341, pp. 158–164, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.041>.

- [42] M. Othman, I. Mallek-Zouari, H. Akrouit, and N. T. Mliki, "Synthesis and properties of ultra-small BiFeO_3 nanoparticles doped with cobalt," *Ceram. Int.*, vol. 49, no. 7, pp. 10580–10587, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.245>.
- [43] G. Dhir, P. Uniyal, and N. K. Verma, "Effect of Particle Size on the Multiferroic Properties of Tb-Doped BiFeO_3 Nanoparticles," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 29, no. 10, pp. 2621–2628, 2016, doi: 10.1007/s10948-016-3582-3.
- [44] N. Wang *et al.*, "Structure, Performance, and Application of BiFeO_3 Nanomaterials," *Nano-Micro Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 81, 2020, doi: 10.1007/s40820-020-00420-6.
- [45] T. Liu, Y. Xu, S. Feng, and J. Zhao, "A Facile Route to the Synthesis of BiFeO_3 at Low Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 9, pp. 3060–3063, Sep. 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04536.x.
- [46] A. Mukherjee, S. M. Hossain, M. Pal, and S. Basu, "Effect of Y-doping on optical properties of multiferroics BiFeO_3 nanoparticles," *Appl. Nanosci.*, vol. 2, no. 3, pp. 305–310, Sep. 2012, doi: 10.1007/s13204-012-0114-8.
- [47] S. Chandel, P. Thakur, M. Tomar, V. Gupta, and A. Thakur, "Investigation of structural, optical, dielectric and magnetic studies of Mn substituted BiFeO_3 multiferroics," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 16, pp. 13750–13758, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.088.
- [48] J. Landers, S. Salamon, M. Escobar Castillo, D. C. Lupascu, and H. Wende, "Mössbauer Study of Temperature-Dependent Cycloidal Ordering in BiFeO_3 Nanoparticles," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 6061–6065, Nov. 2014, doi: 10.1021/nl5031375.
- [49] J. Ramesh *et al.*, " ^{57}Fe Mössbauer study of spin reorientation transition in polycrystalline NdFeO_3 ," *J. Alloys Compd.*, vol. 711, pp. 300–304, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.03.353.
- [50] G. A. Smolenskiĭ and I. E. Chupis, "Ferroelectromagnets," *Sov. Phys. Uspekhi*, vol. 25, no. 7, pp. 475–493, 1982, doi: 10.1070/pu1982v025n07abeh004570.
- [51] J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, and W. J. James, "Ferroelectric BiFeO_3 X-ray and neutron diffraction study," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 32, no. 6, pp. 1315–1320, Jan. 1971, doi: 10.1016/S0022-3697(71)80189-0.
- [52] R. Gupta and R. K. Kotnala, "A review on current status and mechanisms of room-temperature magnetoelectric coupling in multiferroics for device applications," *J. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 27, pp. 12710–12737, 2022, doi: 10.1007/s10853-022-

07377-4.

- [53] M. Lahlou Mimi, Y. Pennec, J. M. Bassat, M. Leblanc, and J. M. Greneche, "Magnetic properties of the iron chromium fluoride mixed series," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 129, no. 2–3, pp. 289–301, Jan. 1994, doi: 10.1016/0304-8853(94)90122-8.
- [54] L. Boudad, M. Taibi, W. Belayachi, M. Sajieddine, and M. Abd-Lefdil, "High temperature dielectric investigation, optical and conduction properties of $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite," *J. Appl. Phys.*, vol. 127, no. 17, p. 174103, May 2020, doi: 10.1063/1.5141991.
- [55] E. Loudghiri *et al.*, "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 J. Condens. Matter; Vol 3*, 2011, [Online]. Available: <https://revues.imist.ma/index.php/MJCM/article/view/71>
- [56] A. V Zaleskii, A. A. Frolov, T. A. Khimich, and A. A. Bush, "Composition-induced transition of spin-modulated structure into a uniform antiferromagnetic state in a $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ system studied using ^{57}Fe NMR," *Phys. Solid State*, vol. 45, no. 1, pp. 141–145, Jan. 2003, doi: 10.1134/1.1537425.
- [57] A. V Zalesky, A. A. Frolov, T. A. Khimich, A. A. Bush, V. S. Pokatilov, and A. K. Zvezdin, " ^{57}Fe NMR study of spin-modulated magnetic structure in BiFeO_3 ," *Europhys. Lett.*, vol. 50, no. 4, pp. 547–551, May 2000, doi: 10.1209/epl/i2000-00304-5.
- [58] A. Tamilselvan, S. Balakumar, M. Sakar, C. Nayek, P. Murugavel, and K. Saravana Kumar, "Role of oxygen vacancy and Fe–O–Fe bond angle in compositional, magnetic, and dielectric relaxation on Eu-substituted BiFeO_3 nanoparticles," *Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 15, pp. 5731–5738, 2014, doi: 10.1039/C3DT52260A.
- [59] S. W. Hyun, K. R. Choi, and C. S. Kim, "The Magnetic Properties for Europium-Doped BiFeO_3 ," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 24, no. 1–2, pp. 635–639, Jan. 2011, doi: 10.1007/s10948-010-0959-6.
- [60] T. Durga Rao, R. Ranjith, and S. Asthana, "Enhanced magnetization and improved insulating character in Eu substituted BiFeO_3 ," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 12, p. 124110, Mar. 2014, doi: 10.1063/1.4869775.
- [61] A. Perejón, P. E. Sánchez-Jiménez, J. M. Criado, and L. A. Pérez-Maqueda, "Kinetic Analysis of Complex Solid-State Reactions. A New Deconvolution Procedure," *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 8, pp. 1780–1791, Mar. 2011, doi: 10.1021/jp110895z.
- [62] J.-L. Mi, T. N. Jensen, M. Christensen, C. Tyrsted, J. E. Jørgensen, and B. B. Iversen,

- “High-Temperature and High-Pressure Aqueous Solution Formation, Growth, Crystal Structure, and Magnetic Properties of BiFeO_3 Nanocrystals,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 5, pp. 1158–1165, Mar. 2011, doi: 10.1021/cm102575w.
- [63] T.-J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, A. R. Moodenbaugh, and S. S. Wong, “Size-Dependent Magnetic Properties of Single-Crystalline Multiferroic BiFeO_3 Nanoparticles,” *Nano Lett.*, vol. 7, no. 3, pp. 766–772, Mar. 2007, doi: 10.1021/nl063039w.
- [64] V. S.V and R. Kanagadurai, “Size dependent magnetic properties of BiFeO_3 nanoparticles: A multifunctional material for saving energy,” *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 8, pp. 436–440, Jan. 2015.
- [65] M. S. Bernardo *et al.*, “Intrinsic Compositional Inhomogeneities in Bulk Ti-Doped BiFeO_3 : Microstructure Development and Multiferroic Properties,” *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 9, pp. 1533–1541, May 2013, doi: 10.1021/cm303743h.
- [66] A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, S. Trimper, and J. M. Wesselinowa, “Antiferroelectricity and weak ferromagnetism in rare earth doped multiferroic BiFeO_3 ,” *Solid State Commun.*, vol. 300, p. 113692, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.ssc.2019.113692.
- [67] I. Levin *et al.*, “Displacive Phase Transitions and Magnetic Structures in Nd-Substituted BiFeO_3 ,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 8, pp. 2166–2175, Apr. 2011, doi: 10.1021/cm1036925.
- [68] L. Pan *et al.*, “Superior room-temperature magnetic field-dependent magnetoelectric effect in BiFeO_3 -based multiferroic,” *J. Alloys Compd.*, vol. 762, pp. 184–189, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.05.241.
- [69] T. Durga Rao, K. Raja Kandula, A. Kumar, and S. Asthana, “Improved magnetization and reduced leakage current in Sm and Sc co-substituted BiFeO_3 ,” *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 24, p. 244104, Jun. 2018, doi: 10.1063/1.5023720.
- [70] L. Zhai, Y. G. Shi, S. L. Tang, L. Y. Lv, and Y. W. Du, “Large magnetic coercive field in $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ polycrystalline compound,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, no. 16, p. 165004, Aug. 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/16/165004.
- [71] G. S. Arya, R. K. Kotnala, and N. S. Negi, “Structural and multiferroic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 4, p. 044107, Jan. 2013, doi: 10.1063/1.4788668.

- [72] H. W. K. Tom, "Studies of Surface Kinetics Using Second-Harmonic Generation BT - Kinetics of Interface Reactions," 1987, pp. 54–62.
- [73] T. El Bahraoui *et al.*, "Journal of Magnetism and Magnetic Materials Specific features of nonlinear optical properties of Eu^{3+} doped BiFeO_3 nanopowders near antiferromagnetic transition," vol. 398, pp. 127–130, 2016, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.09.017.
- [74] I. V Kityk, M. I. Kolinko, R. V Lutciy, and L. O. Shpaner, "Influence of domains on the second harmonic generation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ single crystals," *Ferroelectrics*, vol. 172, no. 1, pp. 393–396, Oct. 1995, doi: 10.1080/00150199508018502.
- [75] I. V Kityk and E. Jakubczyk, "Magnetically induced nonlinear diagnostic features of Fe–Co–Si–B metallic glasses," *Appl. Opt.*, vol. 38, no. 24, pp. 5162–5167, 1999, doi: 10.1364/AO.38.005162.
- [76] T. Łukasiewicz, A. Majchrowski, I. V Kityk, and J. Kroog, "Influence of the rare-earth doping on the photoinduced EOE in the GdCOB ," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 1, pp. 130–133, Nov. 2002, doi: 10.1016/S0167-577X(02)00718-8.
- [77] I. V. Kityk, J. Wasylak, D. Dorosz, and J. Kucharski, " Eu^{3+} doped glass materials for red luminescence," *Opt. Laser Technol.*, vol. 33, no. 3, pp. 157–160, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0030-3992(01)00012-3.
- [78] G. Lakshminarayana, J. Qiu, M. G. Brik, and I. V Kityk, "Photoluminescence of Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} and Tm^{3+} doped transparent GeO_2 – TiO_2 – K_2O glass ceramics," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 33, p. 335106, Aug. 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/33/335106.
- [79] T. El Bahraoui *et al.*, "Multiferroic Eu doped BiFeO_3 microparticle polymer composites as materials for laser induced gratings," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 12, pp. 9949–9954, 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3671-2.

Chapitre 4

Synthèse et caractérisations

du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$

($0 \leq x \leq 0.25$)

1. Introduction

Lors de la synthèse de la poudre de BiFeO_3 , diverses phases intermédiaires émergent, notamment $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Dans le cadre de nos recherches, nous avons utilisé le diagramme de phase $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [1] (figure 1) afin de déterminer les températures de formation de ces phases intermédiaires. On s'est focalisé sur la synthèse de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, dans le but d'étudier ses propriétés structurales, morphologiques, thermiques, diélectriques et optiques. Cependant, ma collègue, Houda Jebari, mène en parallèle une thèse se concentrant spécifiquement sur l'étude de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Par le biais de notre collaboration, nous contribuons conjointement à une compréhension approfondie des propriétés des différentes phases formées lors de la synthèse de la poudre de BiFeO_3 .

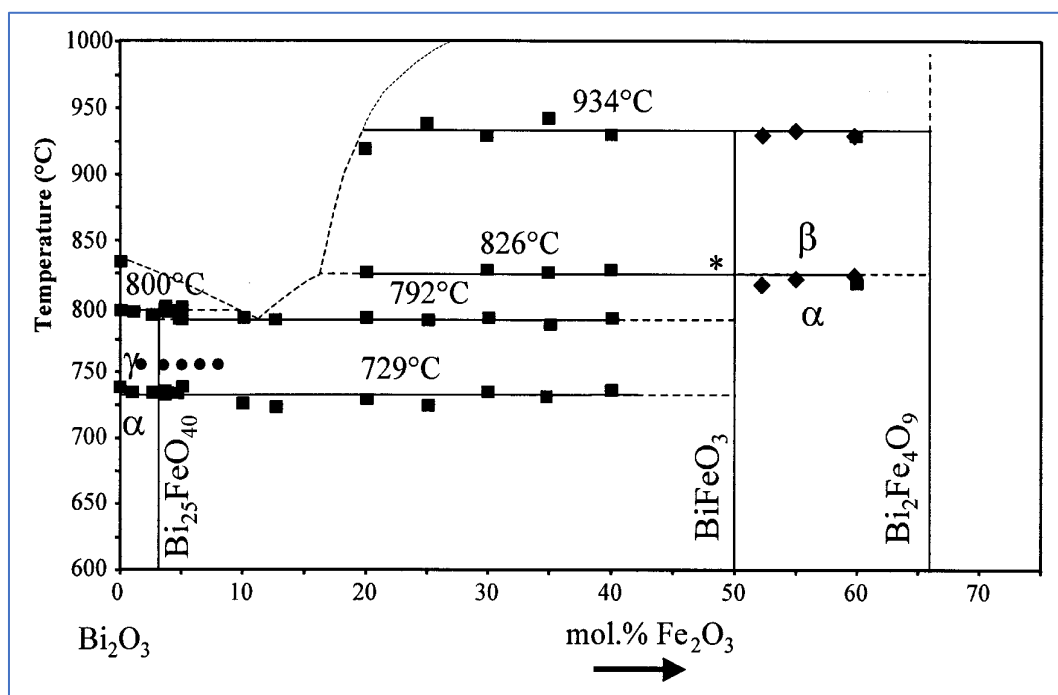


Figure 1. Diagramme de phase de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [1].

Afin d'améliorer les propriétés de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, l'une des solutions envisageables est la substitution des sites Fe ou(et) Bi. De nombreuses études ont été menées, substituant le site Fe par des éléments tels que Sc, Al, Ti, Co, Cr et Mn [2-7], allant jusqu'à des taux de substitution de 100%. De même, le site Bi a été substitué par des éléments tels que Gd, Ho, La et Nd [8-11] dans la limite de 30%. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons à la substitution de l'élément bismuth par le néodyme au sein du composé $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Il convient toutefois de noter que dans la littérature la plupart des substitutions du site Bi entraînent la formation de phases secondaires, même pour des taux de substitution n'excédant pas 3%. Ainsi, nous avons initialement entrepris de synthétiser le

système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$) par la méthode sol-gel. Malheureusement, toutes nos tentatives ont abouti à l'obtention d'échantillons contenant des phases secondaires stables. Face à ce problème, nous avons modifié notre approche en abandonnant la méthode sol-gel au profit de la technique de réaction en phase solide.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude détaillée de la synthèse du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, ainsi que les différentes caractérisations que nous avons effectuées. Nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX) pour identifier les phases obtenues et calculer la taille moyenne des cristallites en utilisant l'équation de Scherrer. Nous avons également eu recours à la microscopie électronique à transmission (MET) pour observer la morphologie des grains constituant la poudre de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et calculer leurs tailles. Par ailleurs, nous avons effectué deux mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) : une première pour analyser le processus de formation de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, et une seconde pour observer les différentes transitions de phase possibles dans le système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$. Dans le but d'étudier les propriétés optiques du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et la spectroscopie UV-visible. De plus, nous avons effectué des mesures diélectriques et d'optique non linéaire pour compléter l'étude de la phase mère $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

2. Synthèse du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$)

Dans cette partie nous présentons les différentes étapes de synthèse du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$), aussi bien par la technique sol-gel que par réaction en phase solide.

2.1. Synthèse du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$) par la méthode Sol-Gel

La synthèse de la phase pure de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ a été l'objet de nombreux efforts de recherche, impliquant diverses techniques de synthèse. Cependant, plusieurs études ont rapporté la formation de phases secondaires, notamment BiFeO_3 [12] et $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ [13], lors de la préparation de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. La préparation du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$) par la méthode sol-gel repose sur un protocole spécifique, tel qu'illustré dans la [figure 2](#).

La synthèse du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$) nécessite un mélange de précurseurs spécifiques, à savoir le nitrate de bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), le nitrate de Néodyme ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et le nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), fournis par le fabricant Sigma-Aldrich avec une pureté de 99,99 %, 99,9 % et 99,95 % respectivement.

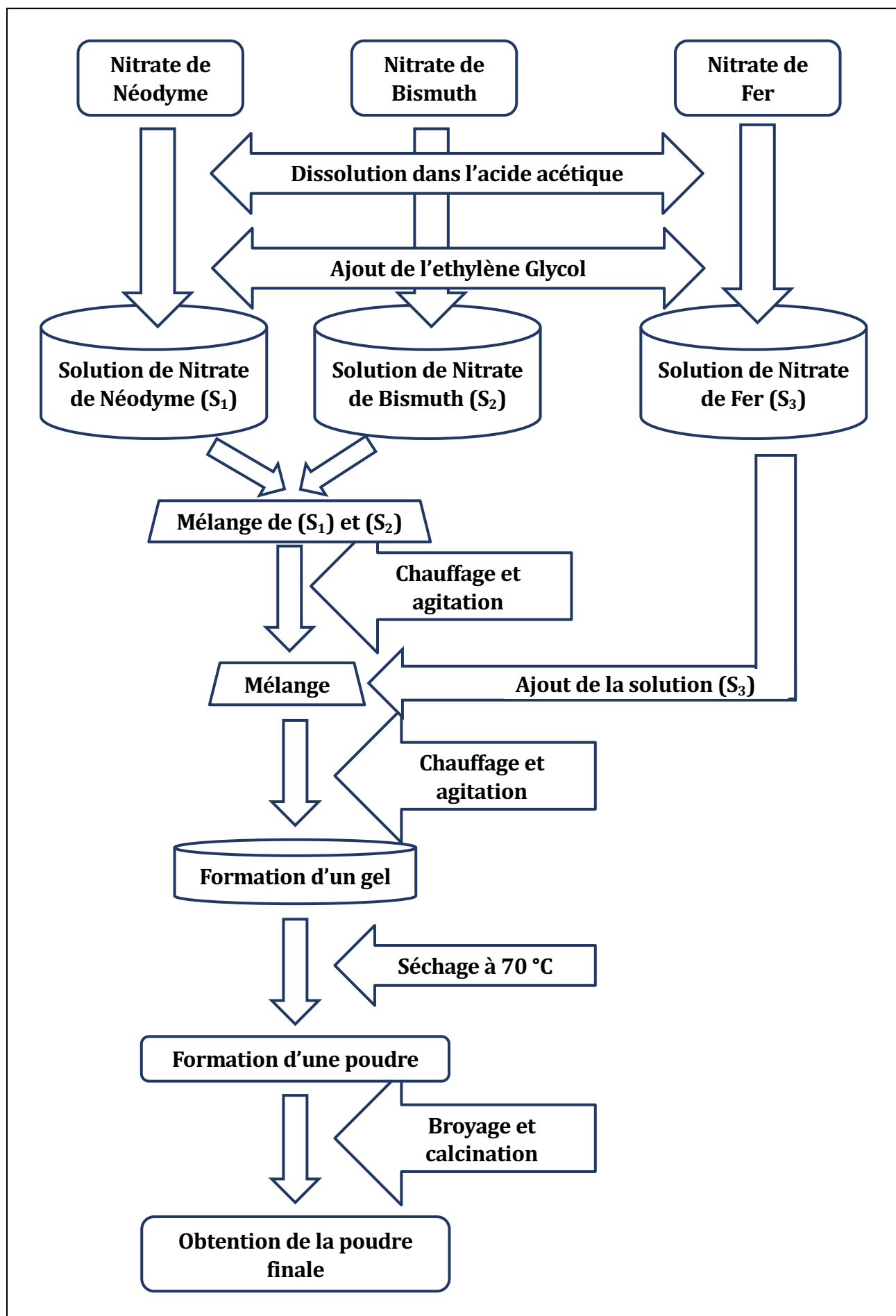


Figure 2. Protocole de synthèse du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ par la méthode sol-gel.

Cette haute pureté est essentielle pour assurer la qualité de la poudre produite et minimiser la formation de phases secondaires indésirables.

La synthèse du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ a été réalisée en plusieurs étapes. À température ambiante, les précurseurs ont été pesés dans les proportions stoechiométriques, les nitrates ont été dissous séparément dans de l'acide acétique sous une agitation constante. Ensuite, de l'éthylène glycol a été ajouté pour favoriser l'homogénéité des solutions. Les solutions obtenues sont notées (S_1), (S_2) et (S_3) comme indiqué dans la [figure 2](#). Ensuite, les solutions (S_1) et (S_2) ont été mélangées dans un seul bécher en maintenant une agitation constante et en appliquant un chauffage progressif jusqu'à 50 °C pendant une heure. Finalement, la solution (S_3) a été ajoutée au mélange précédent. Cette étape est cruciale car elle a permis d'assurer une homogénéité optimale du mélange de réactifs avant de passer à la prochaine étape de la synthèse. En maintenant le mélange à une température et une agitation constantes, on a remarqué que la viscosité de la solution a augmenté et qu'un gel marron foncé s'est formé. Ce dernier a été séché dans l'étuve à 70 °C pour obtenir le système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$. Pour améliorer l'homogénéité du système, un broyage intermédiaire a été effectué à l'aide d'un mortier en agate, suivi d'un traitement thermique à l'air à 200 °C et 400 °C pendant 2 et 4 heures respectivement. Enfin, le système a subi un broyage final avant d'être fritté à 700 °C pendant 20 heures.

Dans l'objectif d'obtenir des phases pures du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 < x \leq 0.25$), huit synthèses numérotées de 1 à 8 et nommées ($S1$ - $S8$) ont été réalisées. Le détail de chacune de ces synthèses est présenté dans le [tableau 1](#).

Le résultat de la synthèse noté ($S1$) a révélé la présence d'une impureté BiFeO_3 . Afin d'éliminer cette phase secondaire, une étape de recuit à 800 °C a été réalisée. Cependant, l'impureté n'a pas été totalement éliminée. Nous avons alors décidé de modifier le processus de synthèse en utilisant uniquement de l'éthylène glycol pour dissoudre les précurseurs ($S2$). Cette modification n'a pas eu d'impact sur le résultat final de la synthèse même après un recuit. Nous avons choisi de faire la synthèse par la méthode réaction en phase solide.

Tableau 1. Détails des tentatives de synthèse du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Échantillon	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Conditions de synthèse	Sol-gel 700 °C/24 h 10%	Sol-gel 700 °C/24 h 10% Ethylène glycol	RPS 750 °C/24 h 10%	RPS 750 °C/24 h 5%	RPS 820 °C/24 h 20% Pastille	RPS 600 °C/24 h 20% Pastille	RPS 600 °C/24 h 10% Pastille	RPS 600 °C/24 h 25% Pastille
Résultat	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ BiFeO_3	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ BiFeO_3	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ BiFeO_3 Fe_2O_3 Bi_2O_3	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ BiFeO_3 Fe_2O_3 Bi_2O_3	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ BiFeO_3 Fe_2O_3 Bi_2O_3	$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	Phase inconnue	Phase inconnue
Recuit 1	800 °C/24 h	950 °C/48 h	800 °C/24 h	850 °C/48 h Pastille	850 °C/48 h Pastille	700 °C/24 h Pastille	650 °C/24 h Pastille	650 °C/24 h Pastille
Résultat	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ BiFeO_3	Phase inconnue	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Fe_2O_3 Bi_2O_3	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ BiFeO_3 Fe_2O_3 Bi_2O_3	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ BiFeO_3 Fe_2O_3 Bi_2O_3	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ BiFeO_3 Fe_2O_3 Bi_2O_3	Phase inconnue	Phase inconnue
Recuit 2			850 °C/48 h Pastille		950 °C/48 h	750 °C/24 h Pastille	700 °C/24 h Pastille	700 °C/24 h
Résultat			$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ BiFeO_3 Fe_2O_3 Bi_2O_3		Phase inconnue	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ BiFeO_3 Fe_2O_3	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Fe_2O_3 Bi_2O_3	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Fe_2O_3 Bi_2O_3
Recuit 3							750 °C/24 h Pastille	750 °C/24 h
Résultat							$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Fe_2O_3 Bi_2O_3

2.2. Synthèse du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 < x \leq 0.25$) par réaction en phase solide

La préparation du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ par réaction en phase solide a été faite à l'aide des oxydes de bismuth (Bi_2O_3), de néodyme (Nd_2O_3) et de fer (Fe_2O_3), fournis par le fabricant Sigma-Aldrich avec les puretés respectives de 99.999 %, 99.99 % et 99.9 %, selon le protocole présenté sur la [figure 3](#).

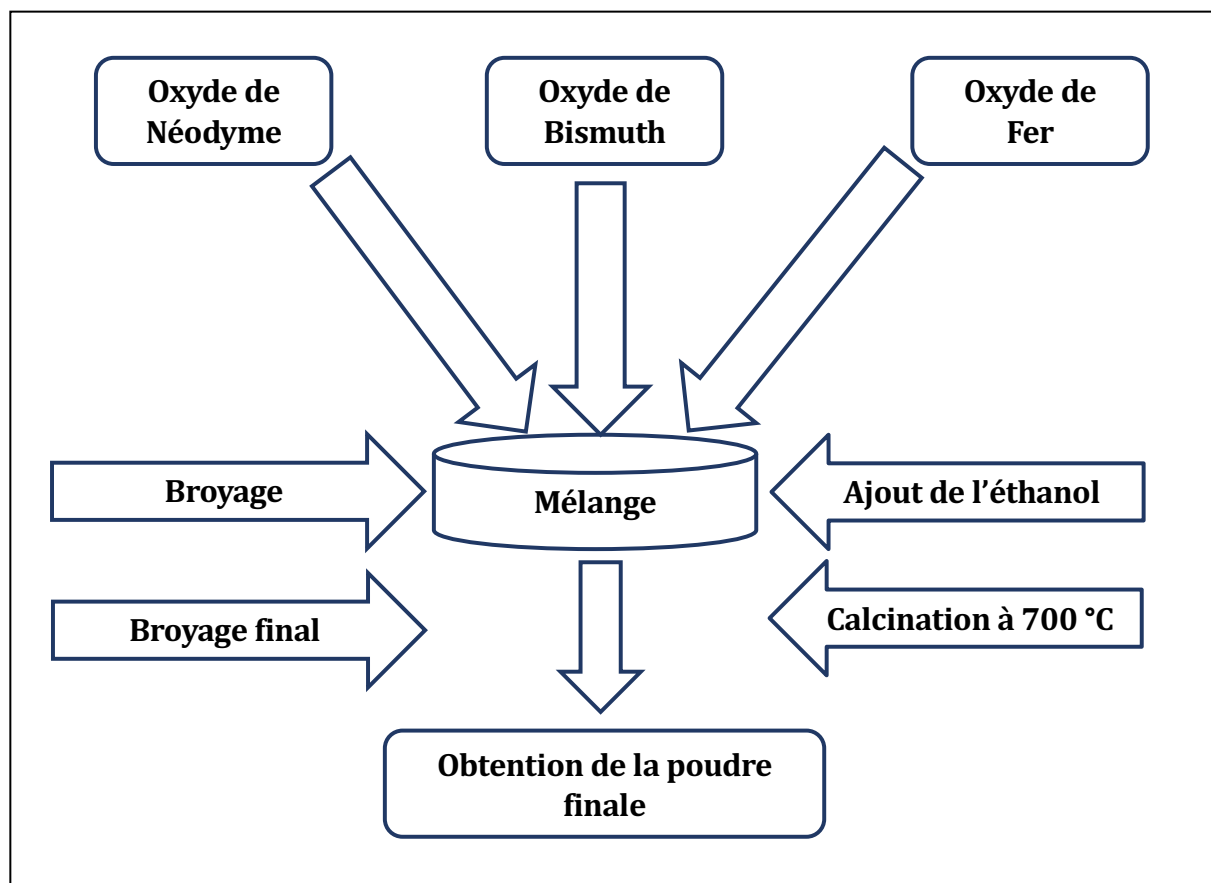


Figure 3. Protocole de synthèse du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ par réaction en phase solide.

À température ambiante, les précurseurs ont été pesés selon les proportions stœchiométriques requises, puis mélangés par broyage constant en utilisant un mortier en agate. Pour augmenter l'homogénéité du mélange, de l'éthanol a été ajouté. La poudre ainsi obtenue a été introduite dans un creuset en platine et a subi une calcination à 750 °C pendant 24 heures pour achever la synthèse (S3).

Le résultat de la synthèse (S3) a révélé la présence de la phase souhaitée ainsi que des phases secondaires correspondant à BiFeO_3 , Bi_2O_3 et Fe_2O_3 . Dans le but d'éliminer les phases secondaires, l'augmentation de la température de recuit était l'une des options

envisagées. Par conséquent, un deuxième traitement thermique a été réalisé, cependant, le résultat a montré une augmentation des phases secondaires. Pour tenter de purifier la poudre, un troisième traitement thermique a été effectué à 850 °C. Cette fois, le résultat a montré la disparition du pic associé à BiFeO_3 , mais les phases secondaires Bi_2O_3 et Fe_2O_3 sont toujours présentes.

En raison des résultats obtenus lors des synthèses précédentes, nous avons pris en compte l'influence de la concentration du substituant sur le résultat final de la synthèse. Ainsi, pour la synthèse (S4), nous avons choisi une substitution de 5% et nous avons suivi le même protocole de synthèse (S3). Les analyses montrent la présence des mêmes phases secondaires.

Après avoir constaté la persistance d'impuretés lors des synthèses précédentes, une nouvelle synthèse (S5) a été entreprise en utilisant une concentration de 20% du substituant et un protocole de synthèse impliquant la formation d'une pastille avant la calcination à 820 °C. Le résultat de cette synthèse a mis en évidence la présence des mêmes impuretés. Ces résultats suggèrent la nécessité de poursuivre les investigations en explorant d'autres paramètres de synthèse pour atteindre l'objectif visé.

Les différents essais de synthèse mentionnés précédemment (S3, S4, S5) ont révélé que les phases secondaires demeuraient présentes malgré les modifications apportées au processus, telles que l'augmentation de la température de traitement thermique ou la réalisation d'une pastille. Ainsi, une autre solution a été envisagée consistant à prolonger la durée du traitement thermique. Dans cette optique, les produits des synthèses (S3) et (S4) ont également été comprimés sous forme de pastille avant d'être soumis à un recuit à 850 °C pendant 48 heures, tout comme le produit de la synthèse (S5). Cependant, les résultats n'ont montré aucune amélioration significative, les mêmes phases secondaires étant toujours présentes.

Une tentative a été entreprise dans le but d'améliorer les résultats en augmentant la température de recuit et la durée pour les échantillons (S2) et (S5). Cependant, cette opération a conduit à la formation de phases non identifiées. En conséquence, nous avons conclu que l'augmentation de la température de calcination de départ n'améliore pas les résultats. Nous avons donc procédé à une nouvelle synthèse (S6) avec un taux de substitution de 20% et un traitement thermique à 600 °C, qui a permis la formation de la phase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Le traitement thermique du produit issu de la synthèse (S6) à 700 °C a permis la formation de la phase souhaitée, accompagnée de phases secondaires

correspondant à BiFeO_3 , Bi_2O_3 et Fe_2O_3 . Cependant, un second traitement thermique à 750°C a permis l'élimination de la phase secondaire Bi_2O_3 .

Nous avons également effectué deux nouvelles synthèses, (S7) et (S8), en utilisant respectivement des taux de substitution de 10% et 25%. Le même protocole de synthèse que celui utilisé pour (S6) a été suivi. Les résultats montrent que le produit de (S7) donne une phase pure, tandis que celui de (S8) est accompagné de phases secondaires.

Dans la suite de ce chapitre, nous utilisons la phase mère préparée par la méthode sol-gel, ainsi que les phases obtenues à partir des synthèses (S6), (S7) et (S8), que nous avons nommées respectivement (BFO9), (BNFO-10), (BNFO-20) et (BNFO-25). Il est à noter que l'obtention d'une phase substituée à 10% pure est remarquable, car la littérature rapporte une limite de substitution maximale de 3% pour le néodyme [11].

3. Étude structurale du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$)

3.1. Diffractogrammes du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$)

Les résultats de la diffraction des rayons X du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$) seront présentés dans cette section. Les diffractogrammes, l'affinement de la structure et l'évolution des paramètres cristallographiques en fonction du taux de substitution seront exposés. La DRX a été réalisée à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 sur poudre, avec un angle 2θ variant dans la plage de ($10^\circ - 70^\circ$) et un pas de 0.04° , le rayonnement est produit par une anticathode de cuivre (de longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$). Nous avons ensuite effectué un deuxième enregistrement de données, avec un pas de 0.04° (2θ) et un temps de comptage de 25 s/pas, afin d'affiner la structure de l'échantillon par la méthode Rietveld. Cette méthode nous a permis de générer les paramètres de maille ainsi que les positions des atomes dans la structure. Pour l'affinement des données DRX expérimentales, nous avons utilisé le logiciel Jana 2006. Enfin, nous avons calculé la taille moyenne des cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer. Les figures 4,5,6 et 7 présentent les diffractogrammes du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$). L'analyse par diffraction des rayons X montre que les composés $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$) cristallisent dans une structure orthorhombique de groupe d'espace Pbam.

Lorsque ($x \leq 0.10$), les diffractogrammes ne présentent aucune trace d'impureté, et les pics observés ont été indexés à partir de la fiche JCPDS N° 74-1098. Cependant, pour ($x = 0.20$), une faible quantité de BiFeO_3 et de Fe_2O_3 , indiquées par les symboles "O" et

"*", respectivement, est détectée dans les poudres de $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$. De plus, la présence d'impuretés augmente considérablement quand ($x > 0.20$).

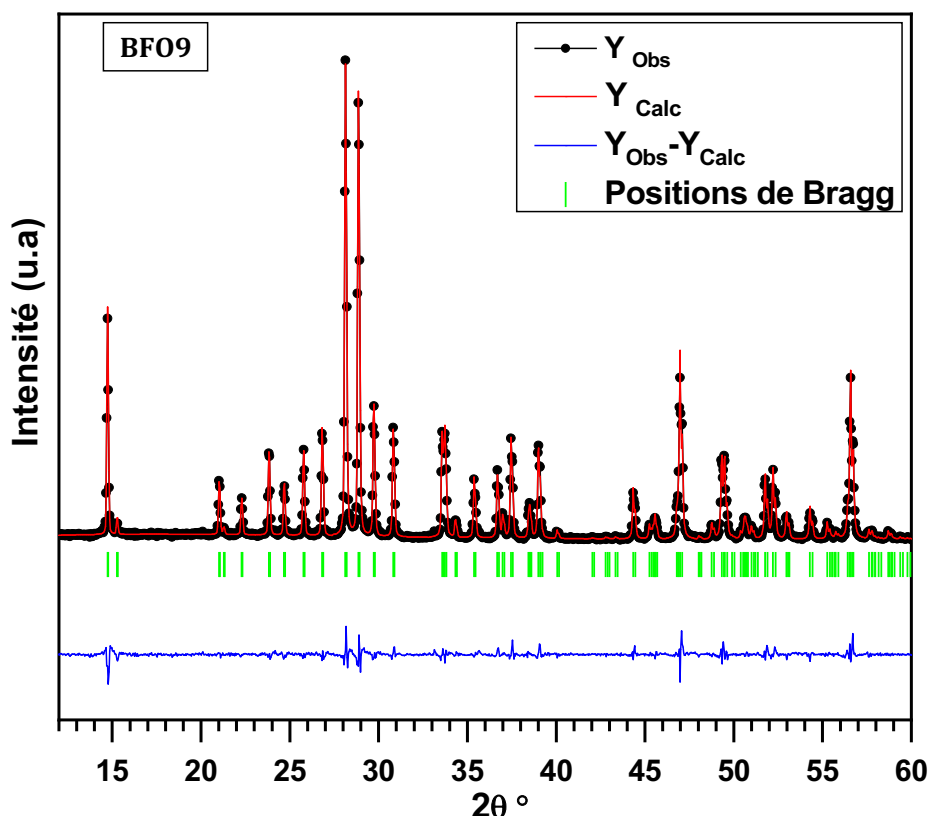


Figure 4. Diffractogrammes observé, calculé et la différence entre eux de la poudre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

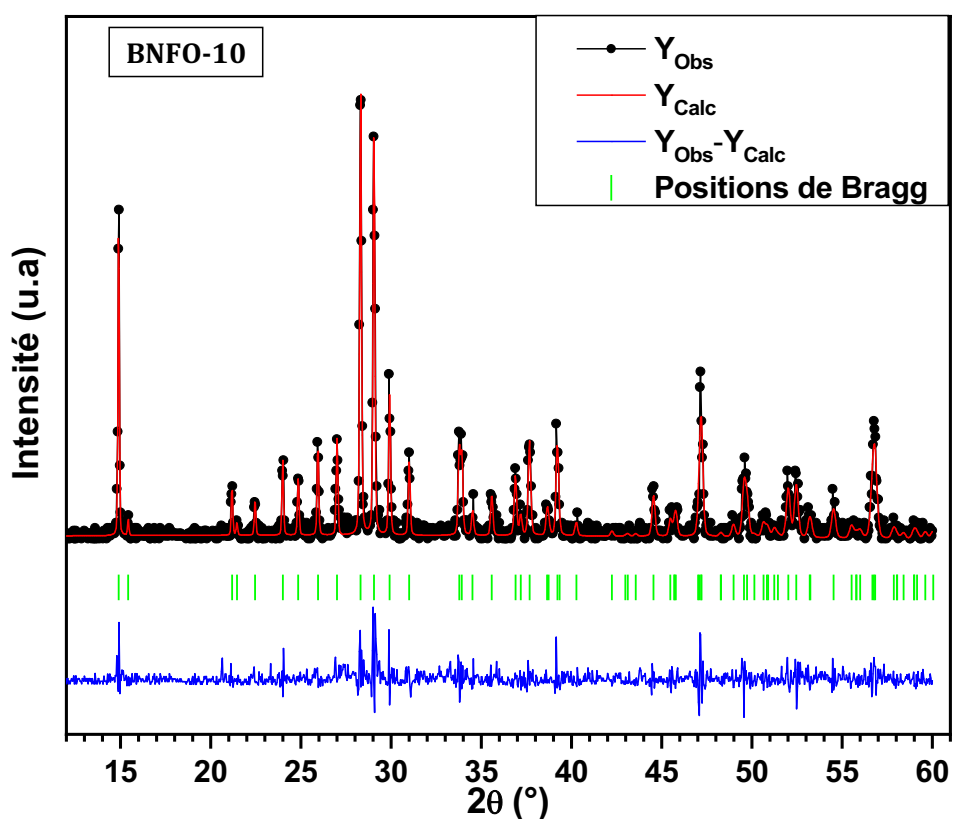


Figure 5. Diffractogrammes observé, calculé et la différence entre eux de la poudre $\text{Bi}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_4\text{O}_9$.

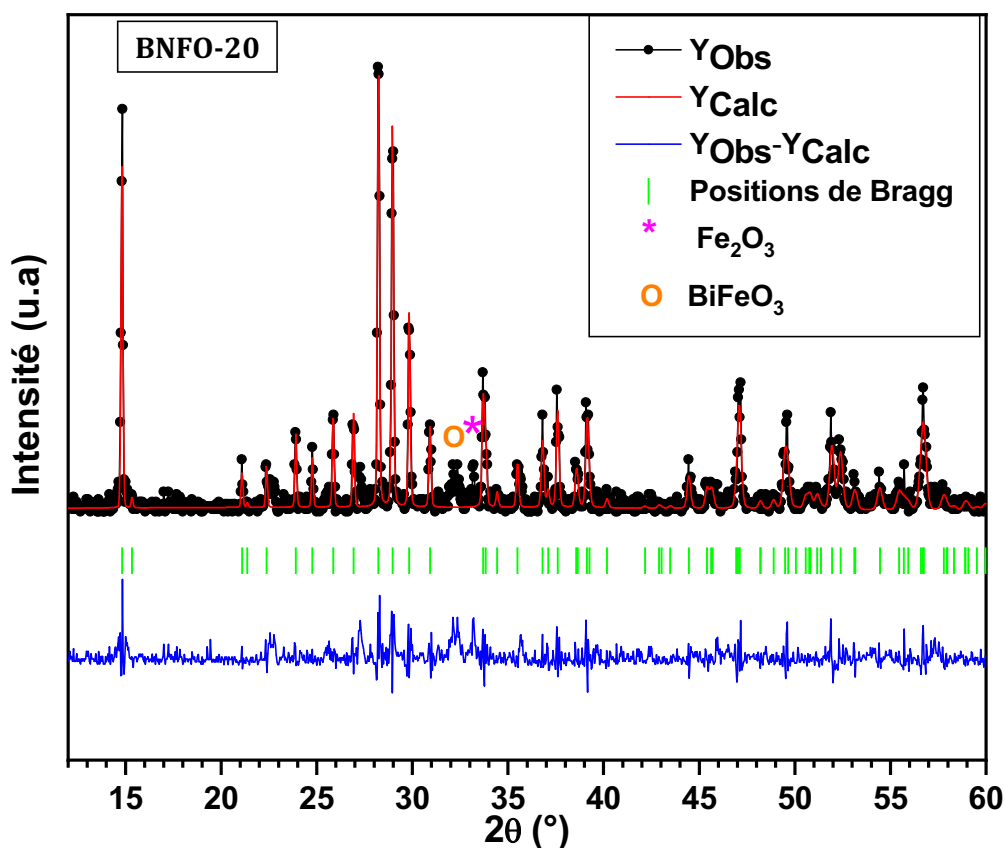


Figure 6. Diffractogrammes observé, calculé et la différence entre eux de la poudre $\text{Bi}_{1.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_4\text{O}_9$.

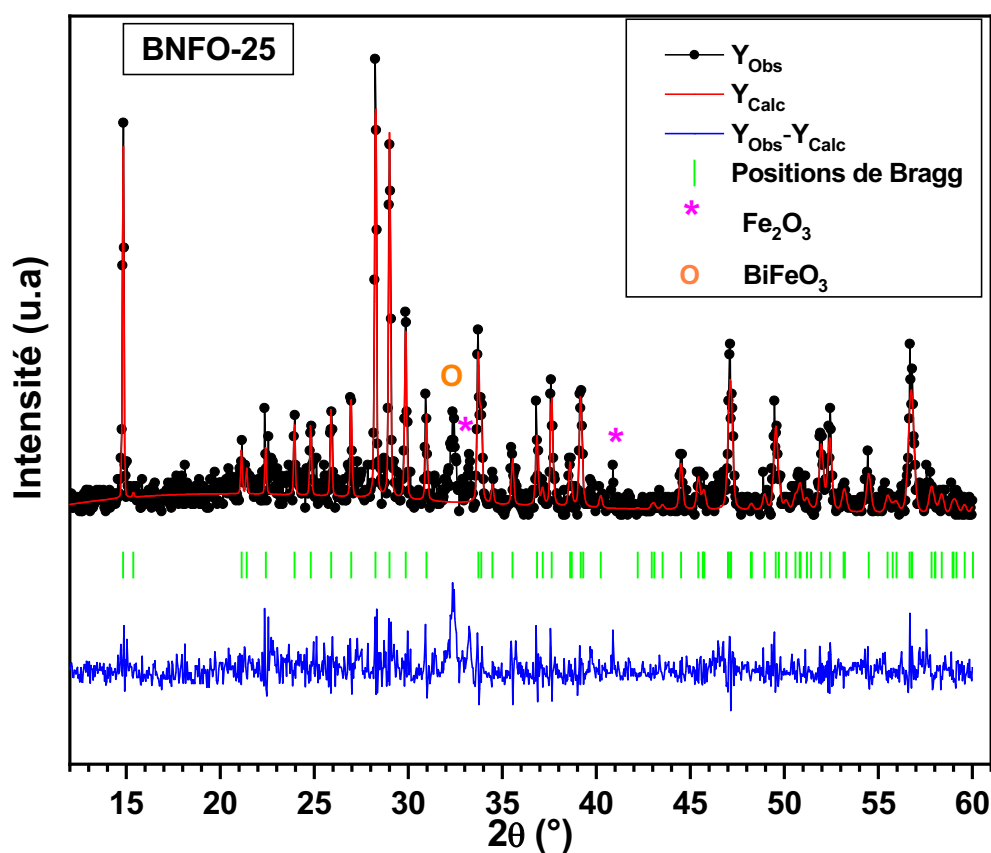


Figure 7. Diffractogrammes observé, calculé et la différence entre eux de la poudre $\text{Bi}_{1.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_4\text{O}_9$.

L'affinement de Rietveld a été réalisé en utilisant les données collectées sur poudre. Le bruit de fond a été estimé à l'aide de la fonction de Legendre et la fonction pseudo-Voigt a été appliquée pour décrire la forme des pics. L'affinement a convergé de manière satisfaisante, aboutissant à de bons facteurs de confiance et à un accord adéquat entre les diffractogrammes observés et calculés pour ($x \leq 0.10$). En revanche, une différence a été observée entre les spectres expérimentaux et calculés pour ($x \geq 0.20$), en raison de la présence d'impuretés.

Les paramètres cristallographiques du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$) sont présentés dans le **tableau 2**, ils sont comparables aux paramètres cristallographiques de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ observés dans la littérature pour ce type de composé [5,14–16]. On note que la valeur de χ^2 diminue avec l'augmentation du taux de substitution, tandis que les valeurs de R_p et R_{wp} augmentent pour $x \leq 0.10$ puis se stabilisent.

Tableau 2. Paramètres cristallographiques du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$).

Formule brute	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	$\text{Bi}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_4\text{O}_9$	$\text{Bi}_{1.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_4\text{O}_9$	$\text{Bi}_{1.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_4\text{O}_9$
La masse molaire (g/mol)	798			
Système cristallin	Orthorhombique			
Groupe d'espace	Pbam (No.55)			
Diffractomètre	Siemens D5000			
Radiation	$\lambda_{\text{Cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$			
Temperature (K)	298			
Fonction de profil	Pseudo-Voigt			
Bruit de fond	Fonction polynomiale de 5 termes			
Z	4			
R_p	11.17	32.52	32.90	32.59
R_{wp}	14.11	43.09	44.68	43.87
$R(F)$	3.34			
R_{Bragg}	3.52			
χ^2	2.22	1.06	1.22	1.25

Le **tableau 3** présente les paramètres de maille affinés du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) ainsi que ceux trouvés dans la littérature pour $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. On constate que les valeurs affinées de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ présentent un écart relatif inférieur à 0.3% par rapport aux valeurs de la littérature, cet écart relatif peut être due à la technique de synthèse utilisée. Les résultats montrent que les paramètres de maille b et c diminuent de 0.1% et a augmente de 0.1% lorsque ($x \leq 0.10$). De même, le volume de la maille et la

taille des cristallites diminuent également de 0.4% et 51% respectivement quand ($0.00 \leq x \leq 0.25$), comme indiqué dans le **tableau 4**.

Tableau 3. Paramètres de maille affinés du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) comparés à ceux obtenus par des poudres préparées par d'autres techniques de synthèse.

Échantillon	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Technique de synthèse	Référence
BFO9	7.9642(4)	8.4368(4)	6.0007(3)	Sol-gel	Ce travail
BNFO-10	7.9565(10)	8.4331(12)	5.9941(3)	Réaction en phase solide	
BNFO-20	7.9556(20)	8.4335(14)	5.9924(11)		
BNFO-25	7.9497(15)	8.4281(17)	5.9929(12)		
BFO9	7.9730	8.4410	6.0020	Réaction en phase solide	[14]
BFO9	7.9745(7)	8.4449(9)	6.0067(4)	Glycérine	[17]
BFO9	7.9735(2)	8.4414(4)	6.0027(5)	Réaction en phase solide	[9]
BFO9	7.95	8.428	6.005	Fiche JCPDS N° 74-1098	-

Tableau 4. Volume et taille des cristallites du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$).

Échantillon	V (nm ³)	D (nm)
BFO9	403.201(4)	249
BNFO-10	402.192(5)	199
BNFO-20	402.051(14)	181
BNFO-25	401.529(14)	121

Ces observations sont cohérentes avec les résultats de la littérature pour les systèmes de $\text{Bi}_{2-x}\text{TR}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ avec TR étant une terre rare (Gd, Ho, Nd) dont la limite est fixée à 3% [8,9,11,18]. Quand ($0.10 \leq x \leq 0.20$), les paramètres de maille restent pratiquement constants, tandis que les paramètres *a* et *b* augmentent de 0.1% quand ($x > 0.20$). Cette variation aléatoire des paramètres de maille est due à l'apparition de phases secondaires et à la contribution de la substitution par les ions de Nd^{3+} . Cette substitution entraîne une

distorsion structurale et une modification continue du réseau des échantillons de $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, similaire aux résultats obtenus pour le même système dopé par Ti et Cr [4,19]. Il est important de souligner que la distorsion de la structure cristalline a une influence sur les propriétés magnétiques et ferroélectriques. En outre, une augmentation de la teneur en Nd conduit à la détection de la phase d'impureté BiFeO_3 , dont la quantité augmente en fonction de la teneur en Nd. Ces résultats montrent que la substitution favorise la formation de la phase BiFeO_3 , confirmant ainsi les observations précédemment rapportées dans la littérature [10].

Le **tableau 5** répertorie les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique associés à la structure cristalline de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Ce dernier cristallise dans une structure orthorhombique de groupe d'espace Pbam. Les atomes de Fe2 et O2 occupent la position spéciale 4h, tandis que les atomes de Bi et O3 sont situés dans la position de Wyckoff 4g.

Tableau 5. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Atome	Position de Wyckoff	Symétrie	x	y	z	U (iso)
Fe1	4f	2	0	0.5	0.26800	0.0066
Fe2	4h	m	0.3533	0.34188	0.5	0.0144
Bi	4g	m	0.17646	0.17564	0	0.0199
O1	8i	1	0.37151	0.21070	0.2681	0.0082
O2	4h	m	0.1408	0.40027	0.5	0.0014
O3	4g	m	0.14126	0.43849	0	0.0070
O4	2b	2/m	0	0	0.5	0.0014

Par ailleurs, l'atome Fe1 est localisé sur le site 4f, les atomes de O4 et O1 occupent respectivement les positions spéciales 2b et générale 8i. Ces résultats sont en accord avec les données cristallographiques précédemment publiées dans la littérature pour ce type de composé [14].

3.2. Description de la structure du composé $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Les distances et les angles interatomiques de la poudre de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sont présentés dans le **tableau 6**. Les distances moyennes de Fe1-O (1.7747 Å) sont plus courtes que celles de Fe2-O (2.0203 Å), témoignant d'une différence dans les environnements atomiques de ces deux types d'atomes de fer. En effet, Fe1 est entouré par quatre atomes d'oxygène, Fe1-O2, Fe1-O3 et Fe1-O4, adoptant ainsi un environnement tétraédrique (**figure 8.a et 8.b**), tandis que Fe2 est entouré par six atomes d'oxygène, Fe2-O1, Fe2-O2 et Fe2-O3, adoptant un environnement octaédrique (**figure 8.c et 8.d**).

Tableau 6. Longueurs et angles des liaisons dans $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Nom de liaison	Longueur de liaison (Å)	Nom de liaison	Angle de liaison (°)
Fe1-O3	1.7604	O3-Fe1-O4	115.046
Fe1-O4	1.7732	O3-Fe1-O2	104.387
Fe1-O2	1.7826	O3-Fe1-O2	104.387
Fe1-O2	1.7826	O4-Fe1-O2	114.454
O1-Fe2	2.0283	O4-Fe1-O2	114.454
O1-Fe2	2.0283	O2-Fe1-O2	102.697
O1-Bi	2.2394	O1-Bi-O2	87.459
O1-Bi	2.4699	O1-Bi-O2	87.459
O1-Bi	2.4705	O1-Bi-O1	151.206
O1-Bi	2.2394	O2-Bi-O2	91.107
O2-Bi	2.2526	O2-Bi-O1	72.678
O2-Bi	2.2526	O2-Bi-O1	72.678
O1-Bi	2.4699	O3-Fe2-O3	90.535
Fe2-O3	1.9771	O3-Fe2-O1	97.788
Fe2-O3	1.9771	O3-Fe2-O1	168.797
Fe2-O1	2.0283	O3-Fe2-O2	94.929
Fe2-O1	2.0283	O3-Fe2-O2	85.095
Fe2-O2	2.0554	O3-Fe2-O1	168.797
Fe2-O2	2.0554	O3-Fe2-O1	97.788
		O3-Fe2-O2	85.095
		O3-Fe2-O2	94.929
		O1-Fe2-O1	75.037
		O1-Fe2-O2	86.722
		O1-Fe2-O2	93.252
		O1-Fe2-O2	93.252
		O1-Fe2-O2	86.722
		O2-Fe2-O2	179.967

Les distances interatomiques moyennes de l'environnement tétraédrique de Fe1 sont plus petites que celles rapportées par Murshed et al. [17], ce qui peut être attribué aux différences dans les techniques de synthèse utilisées. En revanche, la distance moyenne de l'environnement octaédrique de Fe2 est comparable à la valeur trouvée par Murshed et al. [17]. Par ailleurs, l'atome de bismuth présente une coordinence égale à 6 (**figure 8.e et 8.f**), étant entouré par deux atomes d'oxygène de type O1 et quatre atomes d'oxygène de type O2. La distance moyenne de liaison Bi-O est mesurée à 2.5588 Å.

La structure cristalline de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ est représentée dans la **figure 9**, elle se compose de tétraèdres déformés FeO_4 avec une distance moyenne de 1.7747 Å et d'octaèdres FeO_6 avec une distance moyenne de 2.0203 Å.

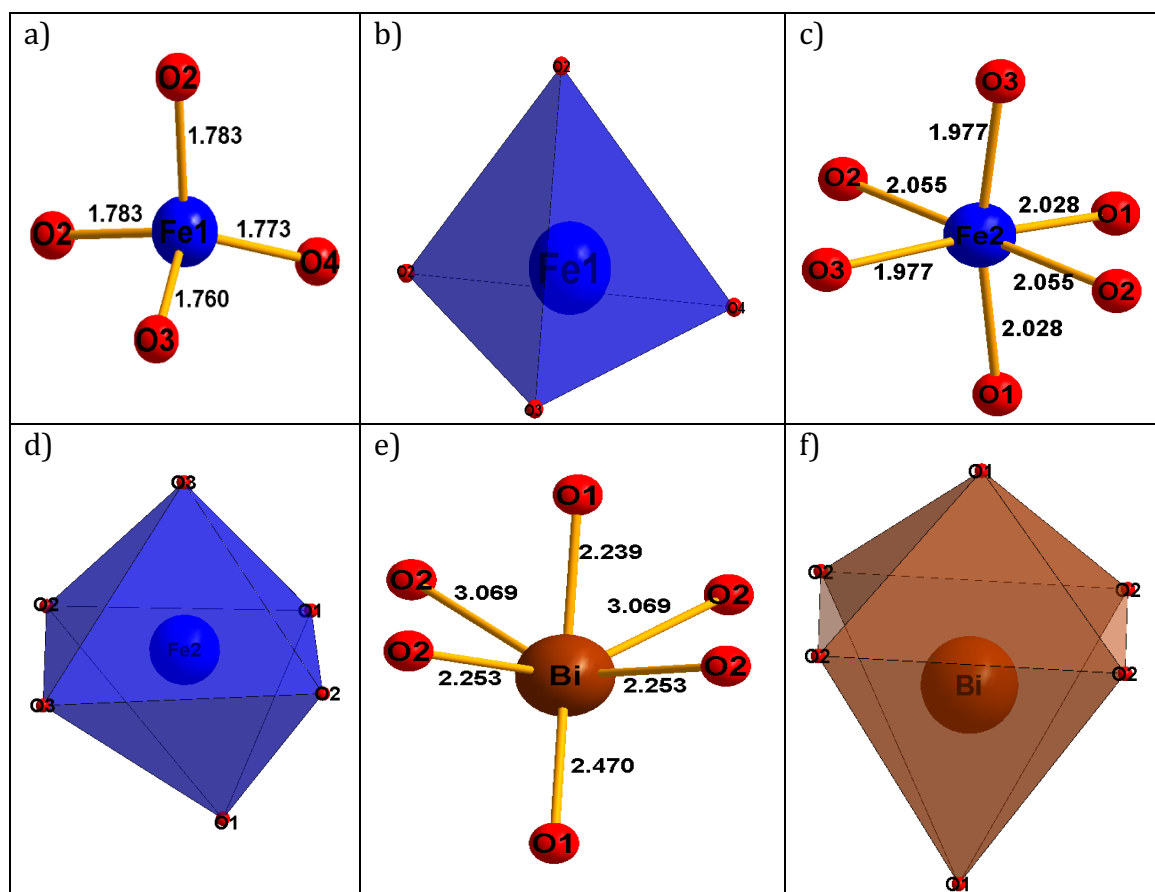


Figure 8. Représentation des octaèdres et des tétraèdres de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

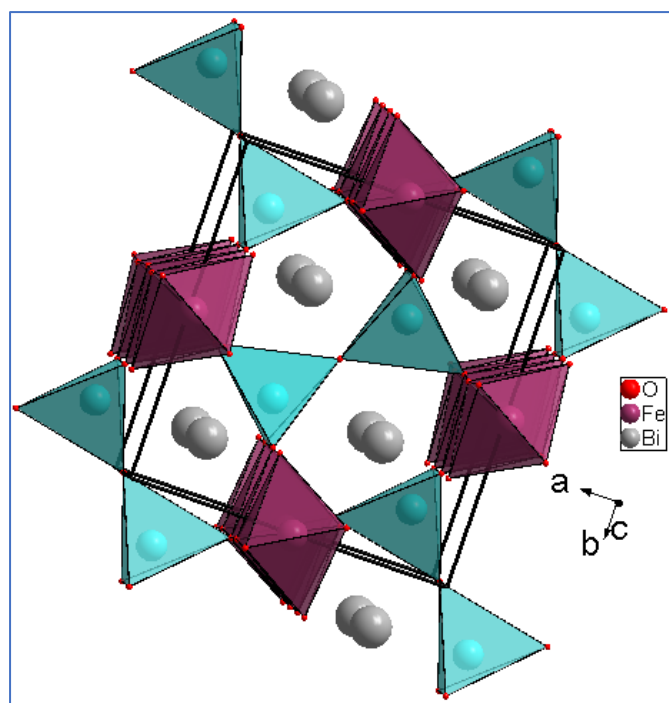


Figure 9. Représentation de la maille orthorhombique de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Les atomes de bismuth sont situés dans les espaces entre ces deux types de polyèdres Fe-O. Les octaèdres partagent les arêtes pour former des couches le long de l'axe c. Deux

tétraèdres de fer perpendiculaires à cet axe se connectent aux couches de FeO_6 avec un coin d'oxygène commun ; cette connexion conduit à former une structure tridimensionnelle. Cette architecture cristalline est en accord avec les résultats antérieurs rapportés dans la littérature pour ce composé [20].

3.3. Étude morphologique de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

La poudre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ a été soumise à une analyse par la MET afin de déterminer ses caractéristiques morphologiques. L'analyse par microscopie électronique à transmission (MET) a permis d'observer la présence d'agglomérats de grains dans la poudre de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, comme le montre la **figure 10**. Cette observation a cependant empêché la détermination de la taille moyenne des grains, même après une tentative de dispersion.

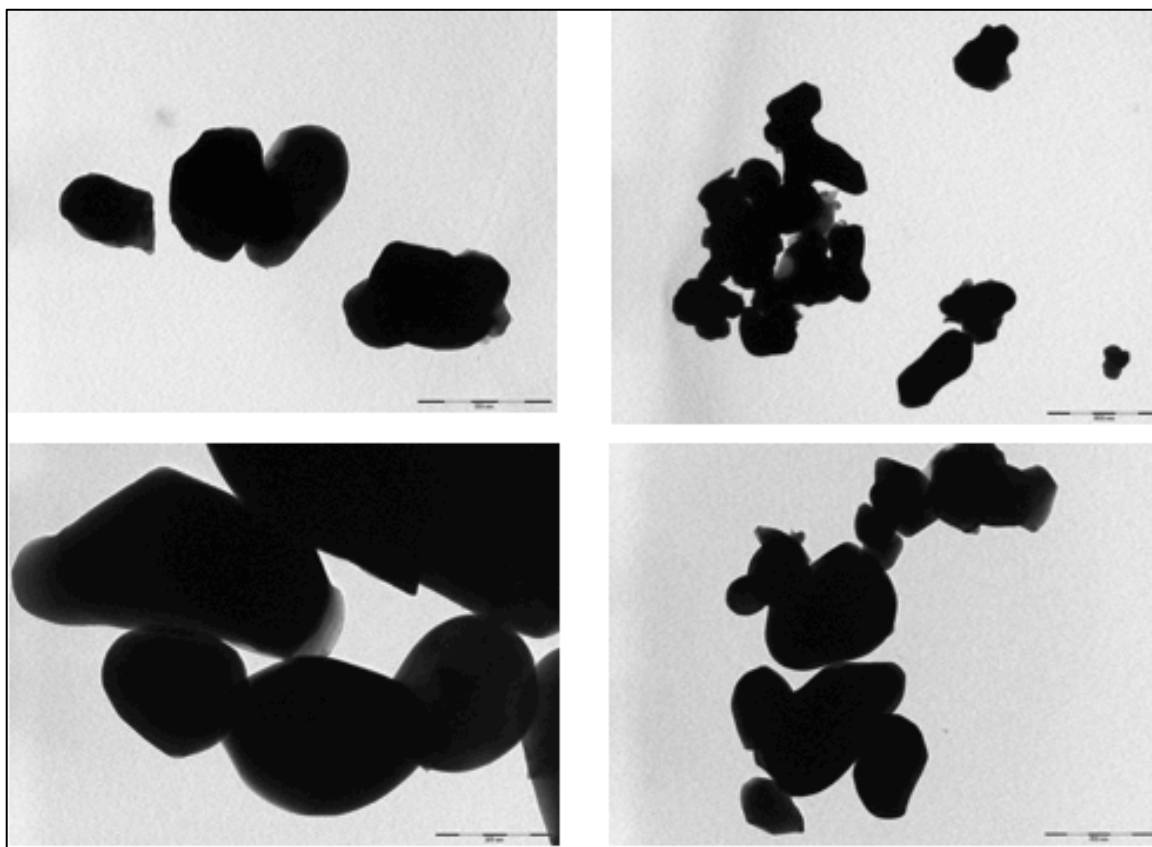


Figure 10. Images du MET de la poudre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ préparé par la méthode Sol-gel.

Il est à noter que ces agglomérats peuvent avoir une contribution significative en raison de leur surface relativement élevée. En effet, les surfaces des grains agrégés sont plus importantes que celles des grains isolés, ce qui peut influencer les propriétés physiques et chimiques du composé $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

L'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (**figure 11**) confirme la présence des composants de la poudre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ par la présence de pics associés aux éléments de Bi, Fe

et oxygène. Les pics de cuivre et de carbone observés dans le spectre ont pour origine la grille du porte-échantillon. Il est important de noter que notre échantillon n'a révélé aucune phase secondaire dans la limite de détection de l'appareillage utilisé, ce qui confirme sa grande pureté.

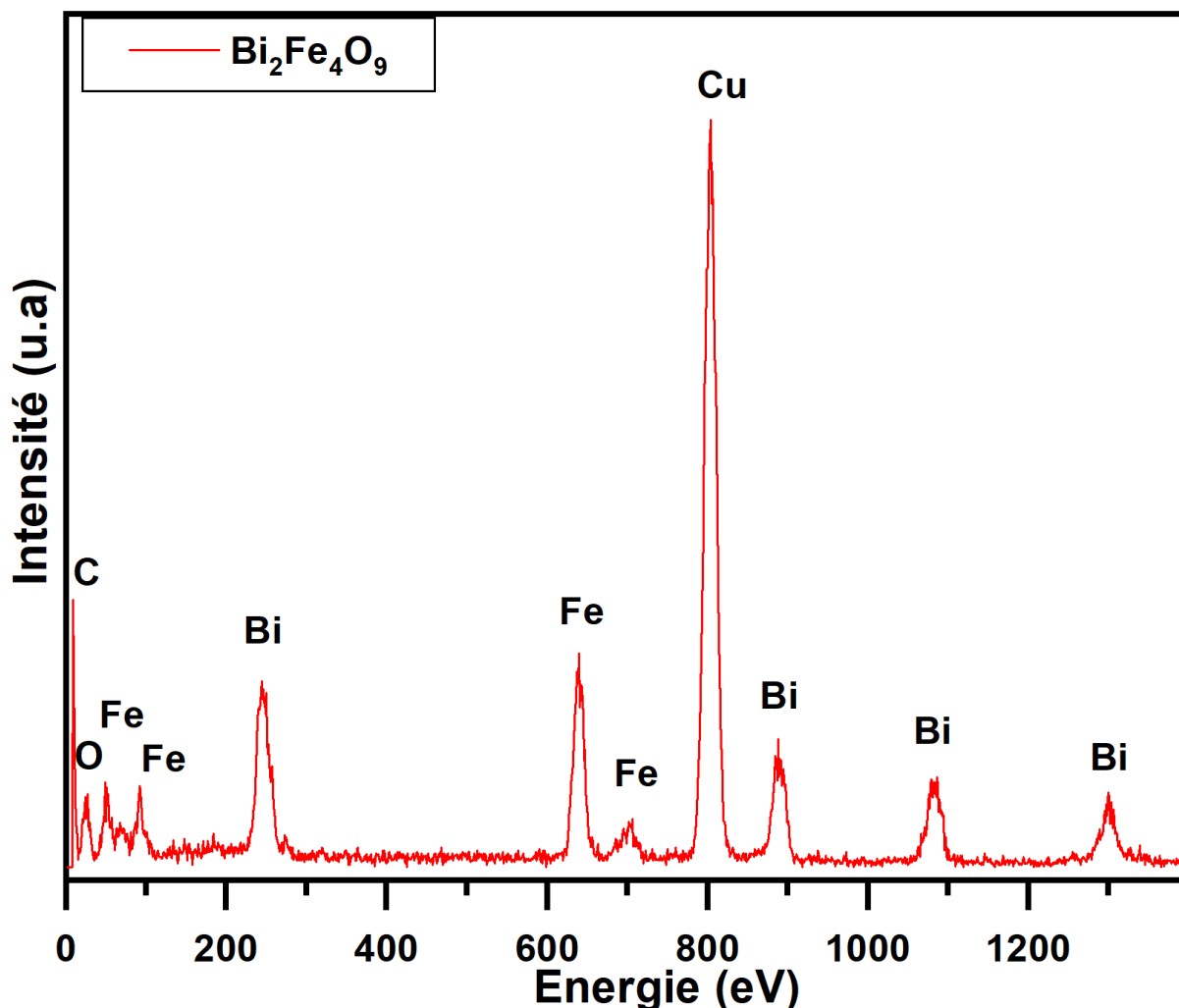


Figure 11. Spectre EDAX de la poudre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

4. Propriétés optiques du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$)

Dans cette section, nous présentons les propriétés optiques du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$). Pour cela, deux techniques de caractérisation ont été utilisées, à savoir la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et la spectroscopie UV-vis. Grâce à la spectroscopie FT-IR, nous avons pu analyser les propriétés vibrationnelles des poudres. En utilisant la spectroscopie UV-vis, nous avons également pu identifier les régions d'absorption des poudres et déduire leurs énergies de gap. Si ces poudres présentent une capacité d'absorption dans le spectre visible, elles pourraient alors être utilisées comme photocatalyseurs.

4.1. Propriétés vibrationnelles du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$)

La figure 12 montre les spectres infrarouges du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$). Ces spectres ont été décomposés en cinq intervalles de vibrations.

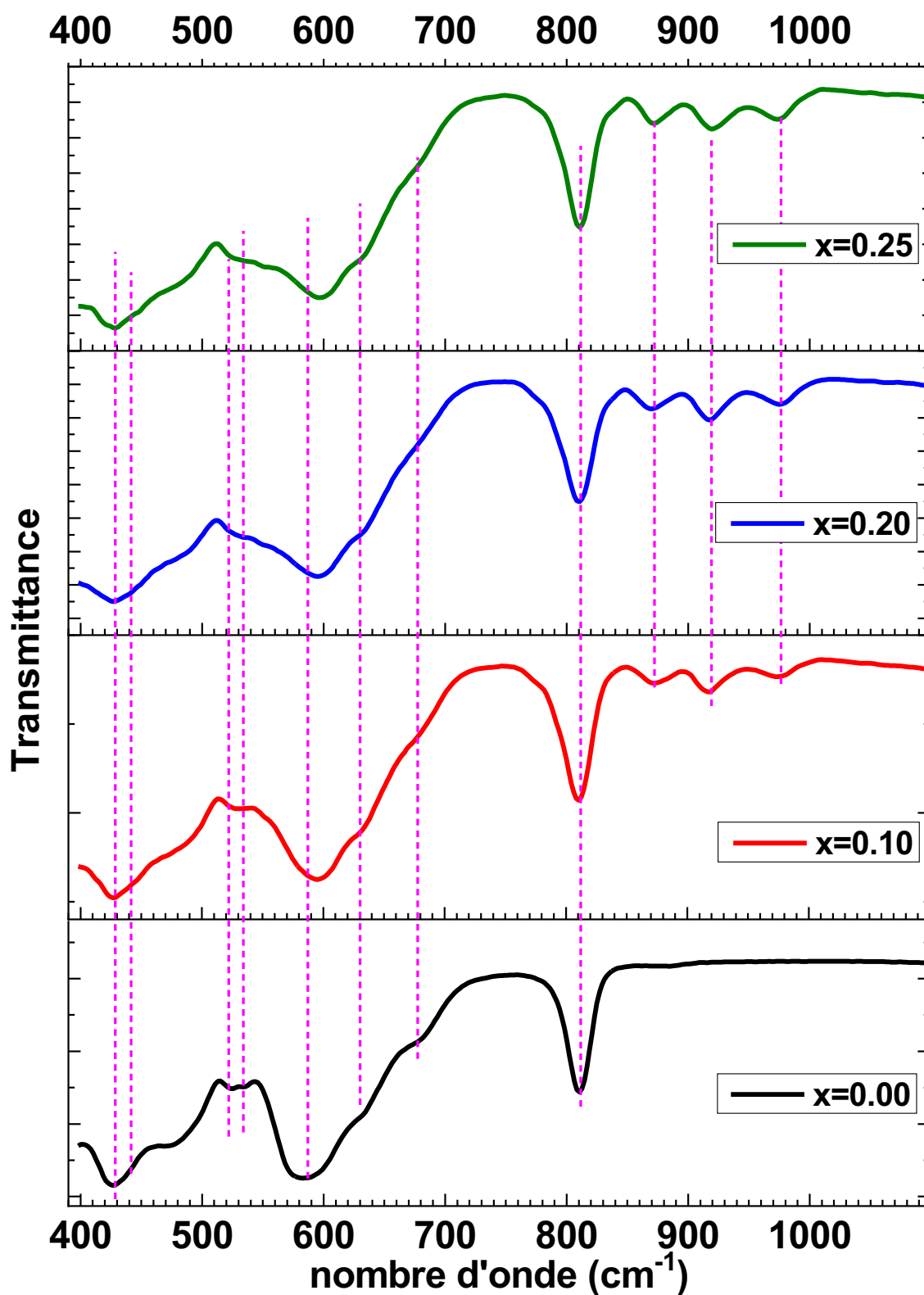


Figure 12. Spectres infrarouges du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) à la température ambiante.

Les tétraèdres (FeO_4) présentent deux vibrations de déformation ainsi qu'une vibration d'élongation des liaisons O-Fe-O ($500\text{-}550\text{ cm}^{-1}$), Fe-O-Fe ($550\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) et Fe-O ($650\text{-}850\text{ cm}^{-1}$), respectivement. Quant à l'octaèdre (FeO_6), il présente une vibration d'élongation de la liaison Fe-O ($400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$). Enfin, l'intervalle de 850 à 1000 cm^{-1} est réservé aux transitions électroniques de Nd^{3+} . Le **tableau 7** présente les positions des différents pics du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$).

Tableau 7. Différentes propriétés vibrationnelles et transitions électroniques du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$).

Type de vibration	Polyèdre	Liaison	Pics associés en (cm^{-1})			
			BF09	BNFO-10	BNFO-20	BNFO-25
Déformation	FeO_4	O-Fe-O	538	545	555	552
			525	526	529	529
	FeO_4	Fe-O-Fe	632	634	636	636
			585	596	598	598
Élongation	FeO_4	Fe-O	812	812	812	813
			677	679	679	680
	FeO_6	Fe-O	437	439	447	444
			426	426	426	426
Transition électronique			-	873	871	870
			-	917	920	917
			-	975	974	975

On remarque que les pics détectés dans la phase mère sont toujours présents dans les phases substituées et que leurs positions ne changent pas significativement en fonction de la substitution par le néodyme. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés dans la littérature [11,17,21–24]. En revanche, de nouveaux pics apparaissent dans les phases substituées (BNFO-10), (BNFO-20) et (BNFO-25) dans l'intervalle ($850\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$). ce qui peut être dû à la transition électronique de Nd^{3+} du niveau du sol $4\text{I}_{9/2}$ au niveau excité $4\text{F}_{3/2}$ [25].

4.2. Caractérisation des propriétés optiques du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$) par spectroscopie UV-vis

Dans cette section, nous allons présenter la caractérisation des propriétés optiques du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ par spectroscopie UV-vis. Nous allons d'abord examiner les propriétés d'absorption des poudres, suivie de l'étude de l'énergie de gap qui peut être déduite à partir des régions d'absorbance dans le visible.

La **figure 13** représente les spectres d'absorption du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$) tel que préparé, les spectres sont transformés de la diffuse réflectance selon la théorie de Kubelka-Munk [26].

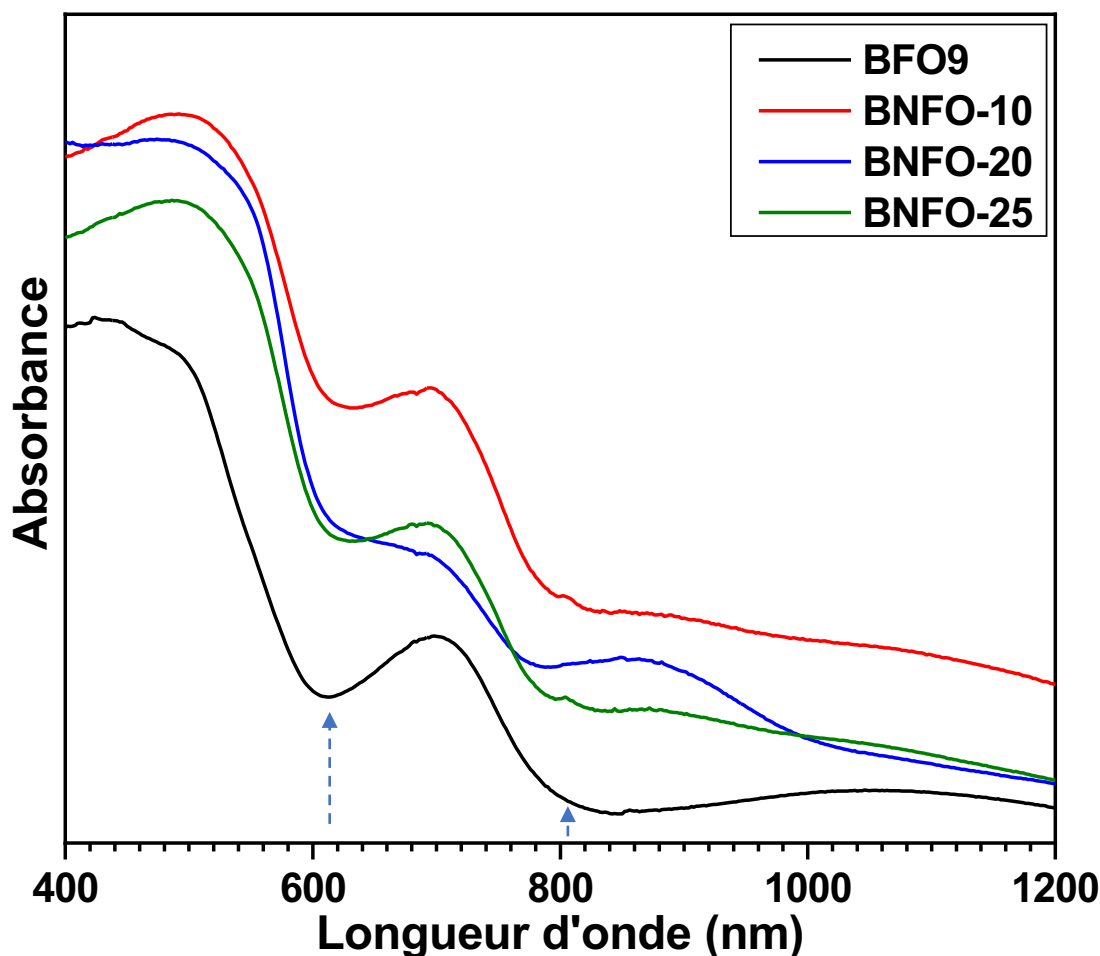


Figure 13. Spectres d'absorption du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) à la température ambiante en fonction de la longueur d'onde.

Tous les spectres d'absorption montrent un comportement similaire, avec une forte absorption dans la région du visible, notamment aux longueurs d'onde de 600 et 800 nm. Ces bandes d'absorption peuvent être attribuées aux champs cristallins tétraédriques et octaédriques des orbitales 3d de Fe [27,28]. Ces résultats indiquent que les poudres de $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ présentent une forte capacité d'absorption de la lumière solaire, en particulier dans la plage de longueurs d'onde visibles ce qui montre qu'elles peuvent être utilisées comme photocatalyseurs. On remarque également que la substitution par le Néodyme a une légère influence sur les positions de ces bandes.

Des calculs *ab initio* ont été effectués pour évaluer les structures électroniques de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et ont montré qu'il s'agit d'un semi-conducteur multibande [29], comme le montre la **figure 14**. De plus, le bas de la bande de conduction (BC) et la bande médiane

(BM) sont principalement constitués d'orbitales Fe 3d, tandis que le haut de la bande de valence (BV) est principalement constitué d'orbitales O 2p [29].

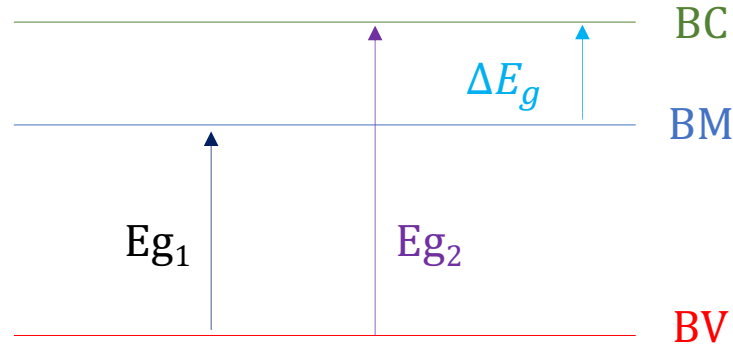


Figure 14. Bandes d'énergie de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Le lien entre l'absorption UV-vis et la structure électronique, ainsi que les bandes d'énergie d'un semi-conducteur, est largement connu. Pour mesurer cette énergie de gap, la méthode de Kubelka-Munk a été utilisée pour extrapoler la partie linéaire à l'axe $h\nu$ (énergie photonique), comme présenté dans la **figure 15**. La formule (4.1) est utilisée pour ce calcul.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (4.1)$$

où α , h , E_g , A et n représentent respectivement le coefficient d'absorption, la constante de Plank, l'énergie de gap, une constante et n qui dépend des caractéristiques de la transition dans un semi-conducteur. La valeur de n est de 1 pour une transition directe et de 4 pour une transition indirecte. Dans le cas du $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, il est considéré comme un semi-conducteur à gap direct [30]. La **figure 13** révèle la présence de deux bandes d'absorption, correspondant aux énergies de gap E_{g1} et E_{g2} , respectivement de la bande de valence (BV) à la bande médiane (BM) et de la bande de valence à la bande de conduction (BC).

Les valeurs d'énergies de gap E_{g1} et E_{g2} , ainsi que leur différence ($\Delta E_g = E_{g2} - E_{g1}$), sont présentées dans le **tableau 8**. Lorsque la concentration en Nd^{3+} est faible ($x \leq 0.10$), leur présence dans le réseau cristallin augmente l'énergie de gap. Cela est dû au fait que les ions Nd^{3+} occupent principalement les sites de substitution prévus pour eux dans le réseau cristallin du matériau, ce qui modifie les propriétés électroniques de la matrice. Ainsi, l'énergie de gap augmente.

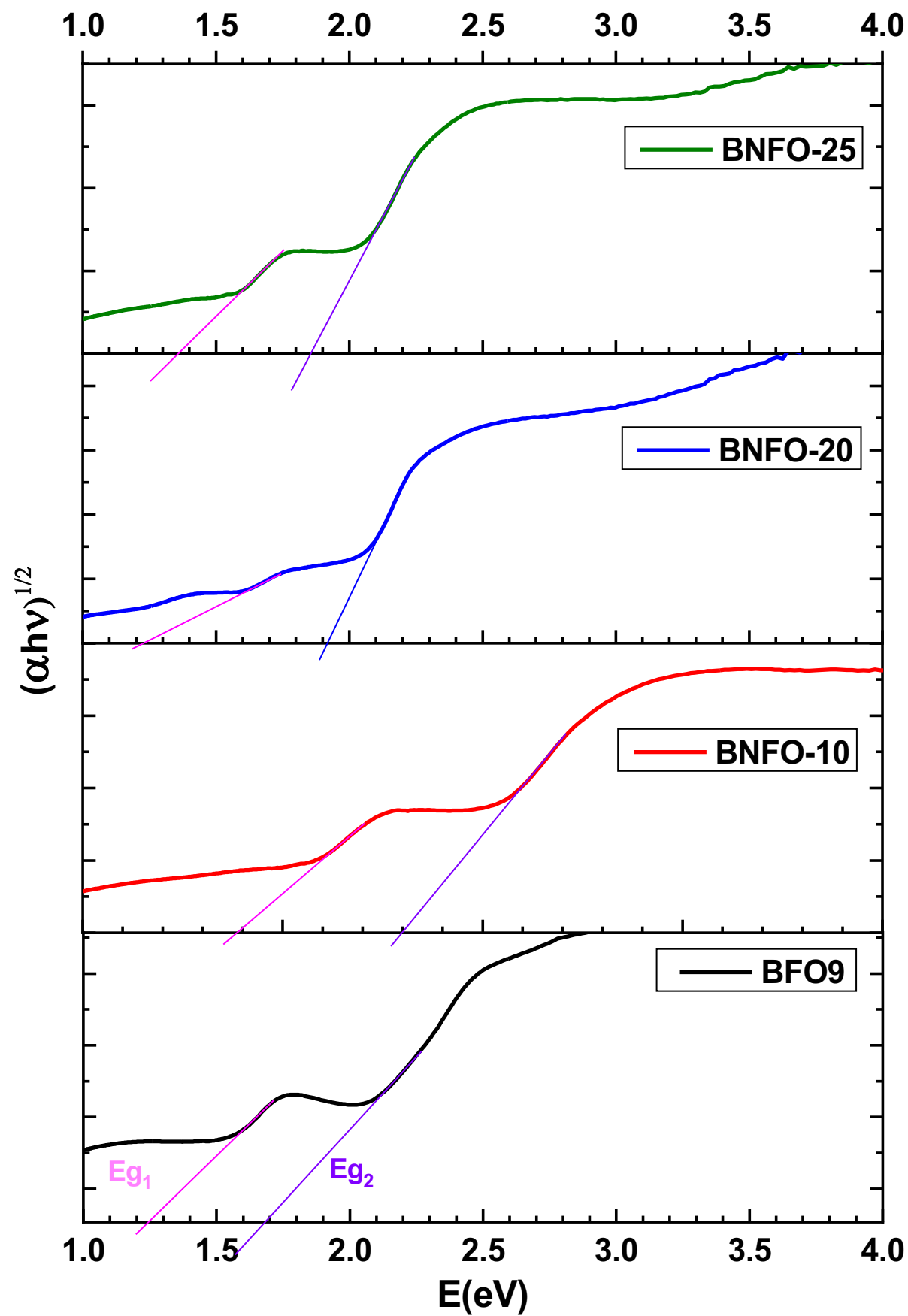


Figure 15. Spectres d'absorption du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) à la température ambiante en fonction de l'énergie des photons.

Tableau 8. Énergies de gap du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$).

Échantillon \ Énergie	E_{g1}	E_{g2}	$\Delta E_g = E_{g2} - E_{g1}$	Référence
BFO9	1.25	1.68	0.43	Ce travail
BNFO-10	1.57	2.17	0.60	
BNFO-20	1.15	1.61	0.46	
BNFO-25	1.36	1.85	0.49	
BFO9	1.43	1.58	0.15	[30]

Cependant, lorsque le taux de substitutions augmente ($0.10 \leq x \leq 0.20$), les ions Nd^{3+} peuvent occuper des sites supplémentaires dans le réseau cristallin qui ne sont pas initialement prévus pour leur substitution. Cela peut conduire à l'apparition de phases secondaires telles que BiFeO_3 et Fe_2O_3 , comme l'indique la DRX. Ces phases secondaires ont des propriétés électroniques différentes de la phase mère et peuvent donc modifier l'énergie de gap. Dans ce cas, l'apparition de ces phases secondaires peut conduire à une diminution de l'énergie de gap. Lorsque la concentration de Nd^{3+} est supérieure à 20 %, les phases secondaires deviennent plus abondantes et leur contribution éclipse celle du néodyme. Cela peut conduire à une augmentation de l'énergie de gap.

5. Analyse thermique de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Afin de caractériser la poudre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et d'analyser le processus de décomposition et d'oxydation des précurseurs, nous avons mené des mesures par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) de la poudre non traitée de la phase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ainsi que ceux du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$). Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de poudre pesant chacun 10 mg, dans une plage de température allant de l'ambiante à 1050 K à l'aide de l'appareillage (NETZSCH STA 449C), avec une vitesse de chauffage de 10 K/min dans l'air statique. Dans la suite de notre étude, nous présenterons en détail les résultats de l'analyse thermique.

5.1. Analyse thermique de la poudre non traitée de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Le thermogramme de la poudre non traitée de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, présenté dans la [figure 16](#), permet de mettre en évidence les caractéristiques thermiques de la poudre lors du cycle de chauffage et de refroidissement. Durant le cycle de chauffage, trois pics exothermiques ont été observés respectivement à 715 K, 861 K et 963 K, tandis que deux pics endothermiques ont été détectés à 769 K et 995 K. Au cours du cycle de refroidissement, un seul pic a été observé à 988 K.

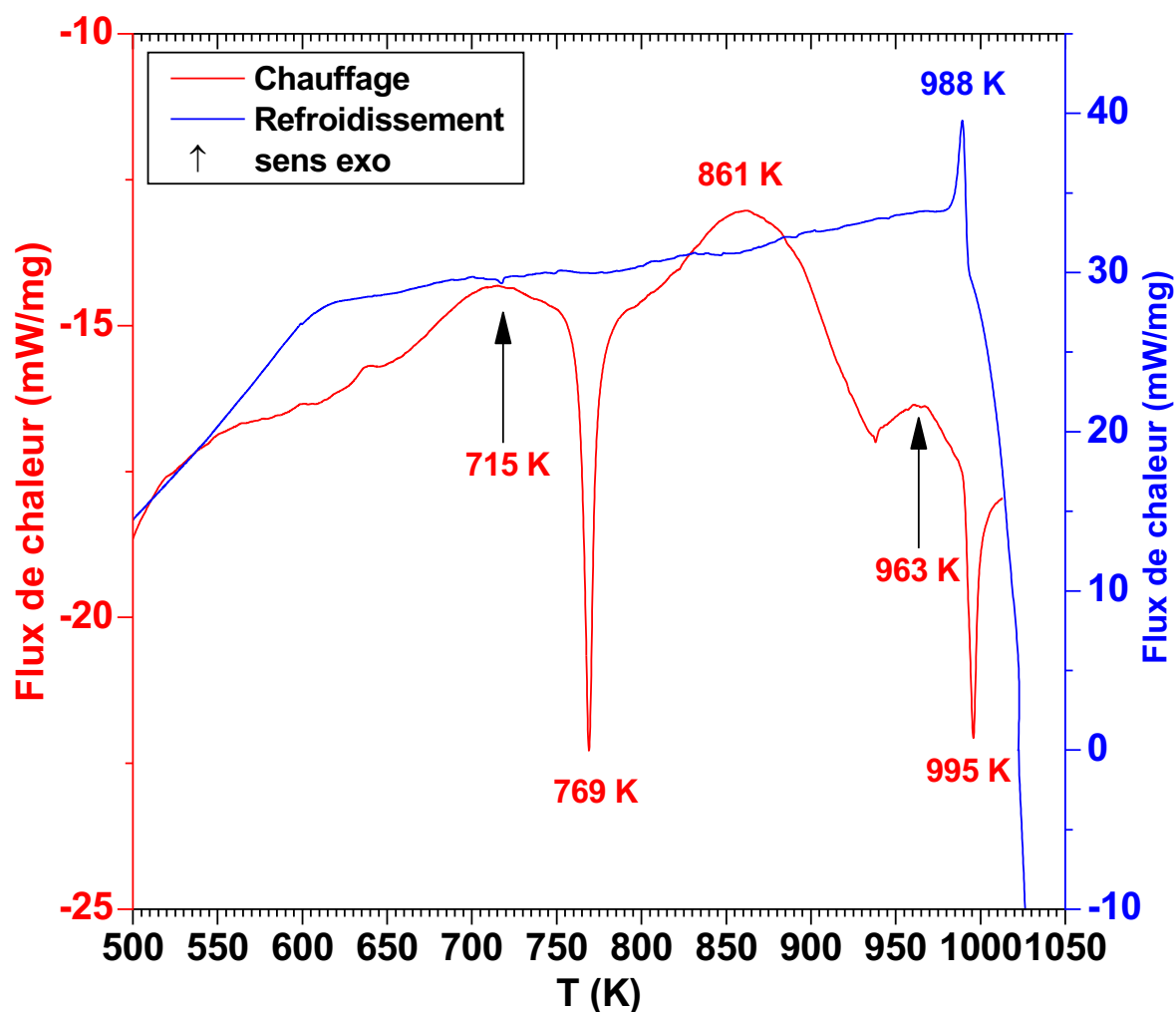


Figure 16. Cycles de chauffage et de refroidissement de la poudre non traitée de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Le premier pic exothermique à 715 K correspond à la combustion des espèces organiques présentes dans l'échantillon, tandis que le pic endothermique à 769 K correspond à la décomposition des carbonates issus de l'éthylène glycol ou de l'acide acétique glaciale utilisés lors de la synthèse. Le pic très large observé autour de 861 K correspond à la cristallisation du composé $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, indiquant que ce dernier passe de l'état amorphe à l'état cristallin à une température supérieure à 861 K, ce résultat étant en accord avec les études publiées antérieurement [21,23,31]. Par ailleurs, un pic fin exothermique observé autour de 995 K dans le processus de chauffage et de refroidissement, indique une transition réversible, pouvant être due à la formation d'une phase intermédiaire telle que $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ou $\text{Bi}_{40}\text{Fe}_2\text{O}_{63}$, qui subissent une transition structurale de la phase α à la phase γ à 1003 K, comme indiqué dans le diagramme de phase de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [1,32]. Enfin, une fusion partielle de la poudre, phénomène observé dans des composés similaires [33], peut également expliquer la présence de ce pic exothermique.

5.2. Analyse thermique du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$)

Après avoir effectué le traitement final du gel de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, nous avons procédé à une nouvelle analyse par calorimétrie à balayage différentiel du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$). Les résultats obtenus ont révélé l'apparition de plusieurs anomalies dans la phase mère lors du cycle de chauffage, à savoir à 471 K, 485 K, 788 K et 918 K, comme illustré dans la [figure 17](#).

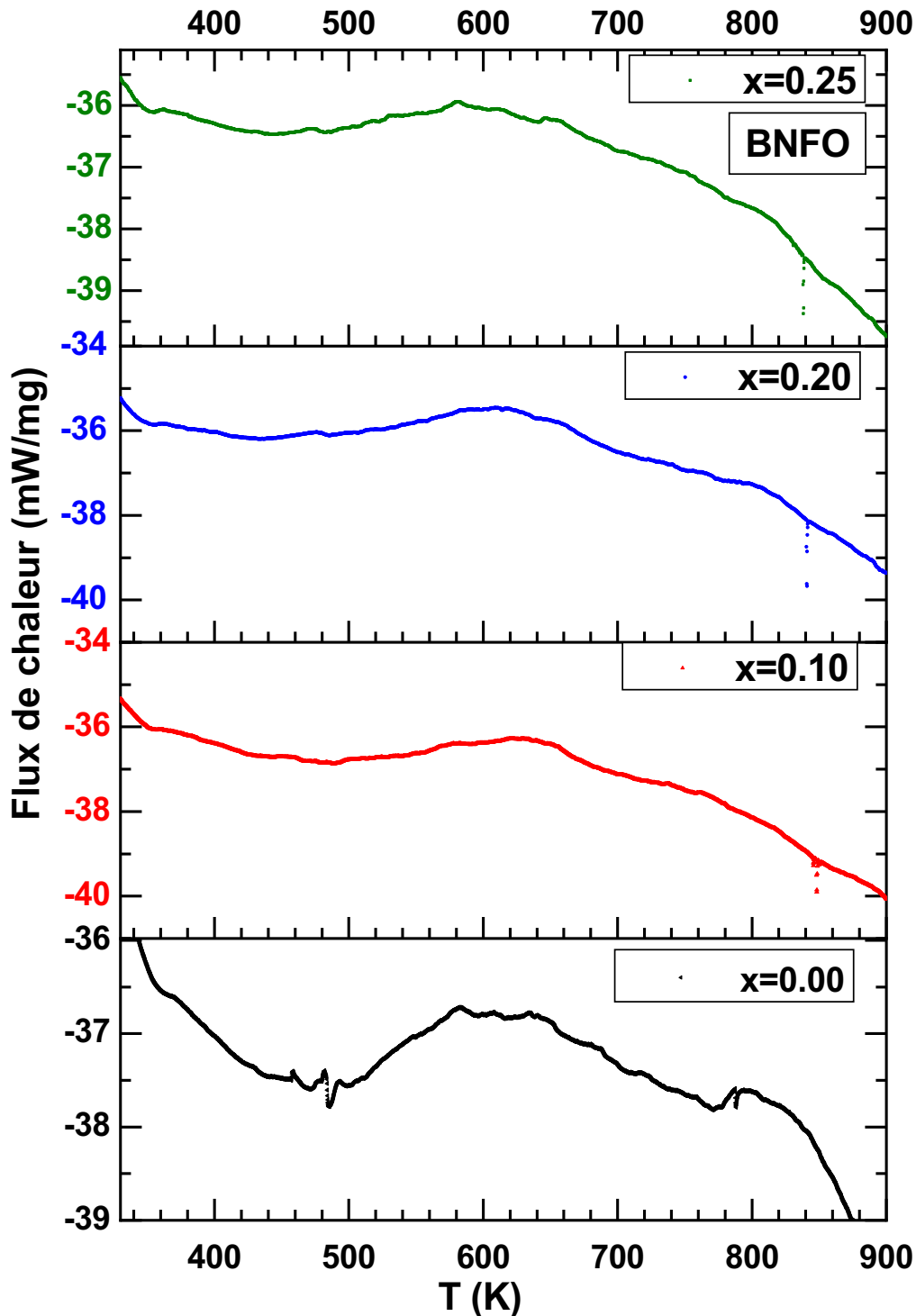


Figure 17. Thermogrammes du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) dans l'intervalle de température 330-900 K.

Ces pics ne peuvent être associés à aucun changement d'ordre magnétique puisque $T_N < 293$ K, d'autant plus qu'une étude à haute température par spectroscopie Mössbauer n'a montré aucun changement dans le spectre Mössbauer entre la température ambiante et 1073 K [34]. Pour pouvoir attribuer une transition quelconque à chacun de ces pics, une étude de diffraction des rayons x à haute température est nécessaire. Dans les phases substitués toutes les anomalies disparaissent à l'exception de celle détectée à 788 K qui apparait à une température supérieure vers 840 K. Ce qui confirme la nécessité de recourir obligatoirement à une technique de mesure supplémentaire tel que la diffraction des rayons X à haute température pour pouvoir trancher.

6. Etudes des propriétés diélectriques de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Dans le cadre de cette étude, nous avons effectué des mesures diélectriques visant à caractériser la poudre de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Ces mesures consistent à suivre l'évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la température et de la fréquence. Les mesures ont été effectuées sur une plage de fréquences allant de 10 Hz à 1 MHz, ainsi qu'à des températures comprises entre la température ambiante et 673 K.

Avant de procéder aux mesures diélectriques, il était nécessaire de préparer les échantillons sous forme de pastilles. À cet effet, les poudres ont été comprimées à température ambiante sous une pression de 5 tonnes/cm², afin d'obtenir des pastilles. Les pastilles ainsi obtenues ont ensuite été calcinées à une température de 773 K pendant 24 heures. Enfin, un dépôt de laque d'argent a été effectué sur les deux faces des pastilles afin d'obtenir un condensateur.

6.1. Mesures diélectriques en fonction de la fréquence

La **figure 18** présente l'évolution de la permittivité diélectrique du composé $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ en fonction de la fréquence pour différentes températures, allant de 305 K à 673 K. Aux basses fréquences, on observe une augmentation significative de la permittivité diélectrique, qui est associée à des pertes diélectriques également accrues, comme le montre la **figure 19**. Cette observation suggère fortement la présence d'une relaxation diélectrique, cette dernière peut être due aux plusieurs types de polarisation, la contribution de chaque type dépend de plusieurs facteurs. La relaxation diélectrique observée est attribuable à la polarisation de charge d'espace, phénomène survenant pour des fréquences inférieures au kHz [35]. La contribution de la polarisation de charge

d'espace diminue à mesure que la fréquence augmente, ce qui entraîne une diminution de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques dans la région de hautes fréquences [36].

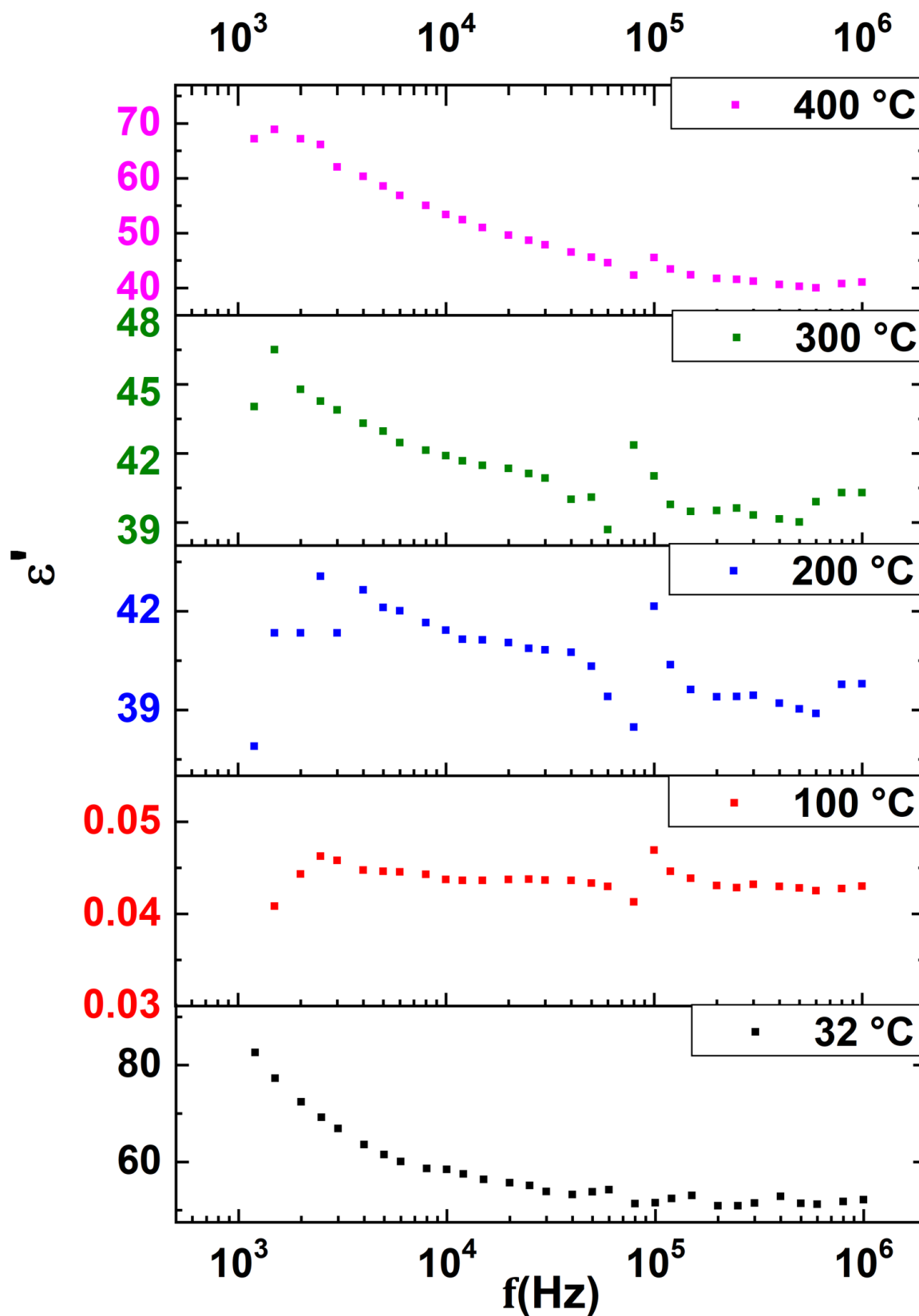


Figure 18. Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence à diverses températures allant de 305 K à 673 K.

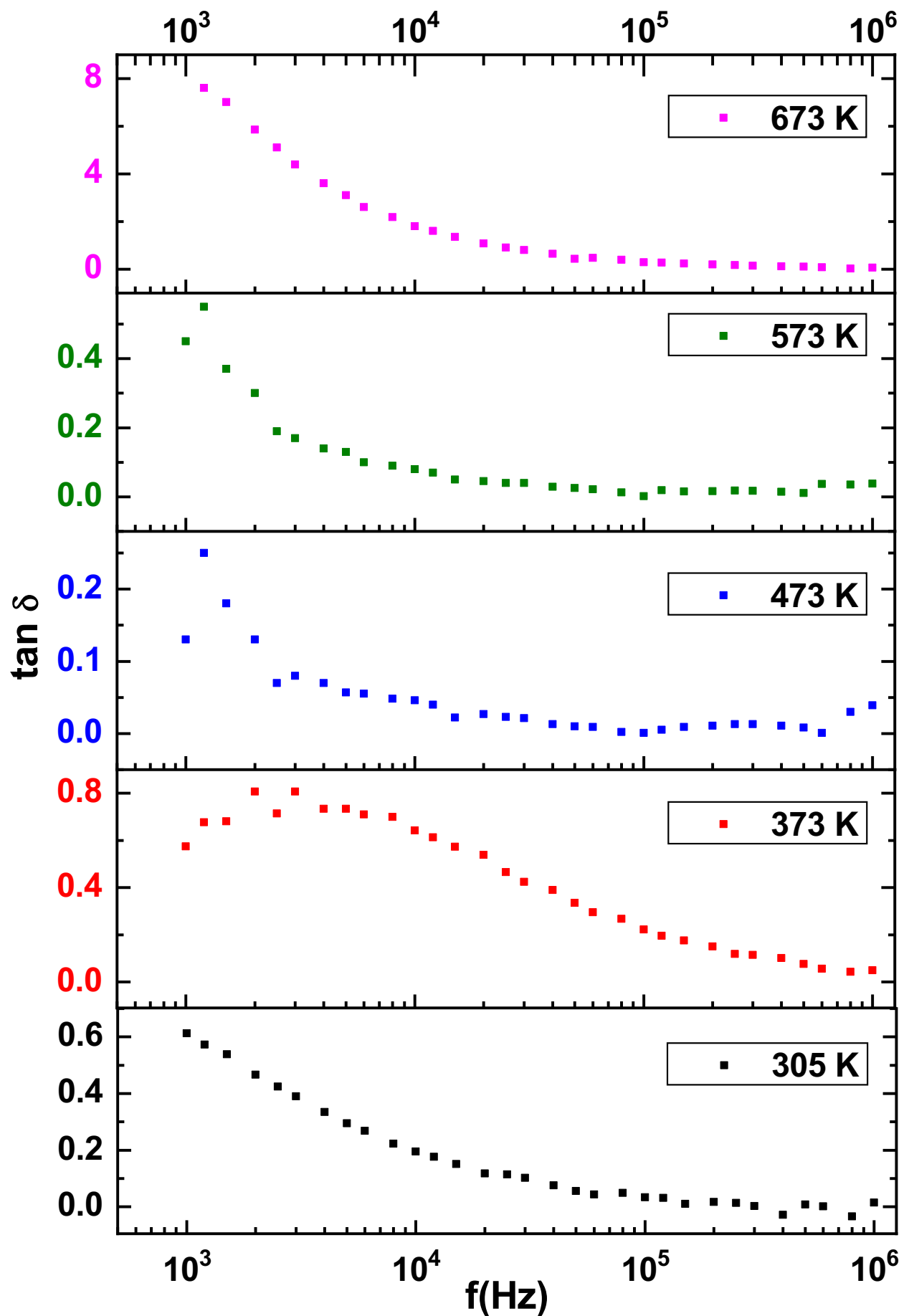


Figure 19. Variation des pertes diélectriques ($\tan(\delta)$) en fonction de la fréquence à différentes températures allant de 305 K à 673 K.

La température joue un rôle crucial dans les propriétés diélectriques du composé $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. En effet, l'augmentation de la température entraîne une augmentation des lacunes d'oxygène et une forte mobilité des charges. Cette situation se traduit par une augmentation significative de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques. Toutefois, il est important de noter que, pour les basses fréquences, les pertes diélectriques dépassent 1 lorsque la température est supérieure à 573 K. Dans de telles conditions de température et de fréquence, le comportement de la poudre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ cesse d'être celui d'un diélectrique et devient celui d'un conducteur, étant donné que l'énergie dissipée est supérieure à l'énergie accumulée par l'échantillon. À des fréquences plus élevées ($f > 25$ kHz), la réponse diélectrique de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ est dominée par d'autres processus, tels que la polarisation électronique ou ionique, qui peuvent réduire les pertes diélectriques et empêcher le matériau de devenir conducteur.

Dans les différentes températures, on remarque l'apparition d'une anomalie dans la permittivité diélectrique au voisinage de 100 kHz, tandis qu'une anomalie est observée aux alentours de 1.2 kHz dans les pertes diélectriques. Ces observations sont caractéristiques de phénomènes de relaxations diélectriques.

6.2. Mesures diélectriques en fonction de la température

Les **figures 20 et 21** montrent l'évolution de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques respectivement en fonction de la température à différentes fréquences. La permittivité diélectrique montre l'apparition d'un pic autour de 503 K quand la fréquence atteint 100 kHz. De plus, une anomalie est signalée autour de 673 K à différentes fréquences. Ces observations sont caractéristiques des relaxations diélectriques. Les résultats montrent que les pertes diélectriques diminuent quand la fréquence augmente comme il a été observé précédemment. À haute température, les pertes diélectriques augmentent à cause de l'agitation thermique qui peut entraîner une augmentation des mouvements des charges.

Cependant, à des fréquences inférieures à 10 kHz, le facteur de dissipation dépasse 1 indiquant que le matériau devient conducteur, tandis qu'au-delà de cette fréquence, il reste un diélectrique. En effet, le comportement conducteur du matériau dépend également de la fréquence de l'excitation électrique. À des fréquences inférieures à 10 kHz, la mobilité des charges dans le matériau est suffisante pour qu'il devienne conducteur aux hautes températures. Au-delà de cette fréquence, la mobilité des charges est limitée et le matériau conserve ses propriétés diélectriques.

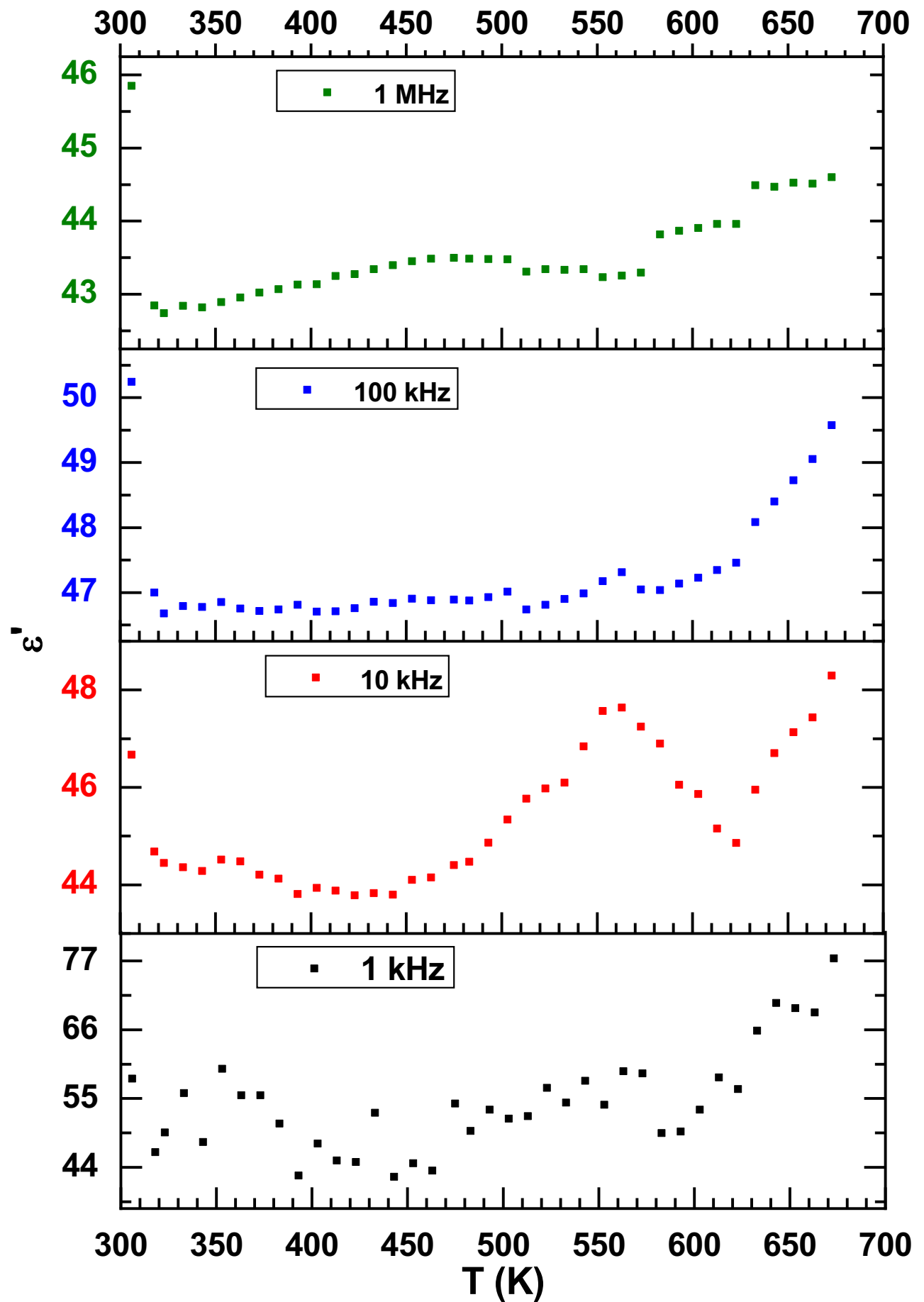


Figure 20. Variation de la permittivité diélectrique de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ en fonction de la température à différentes fréquences.

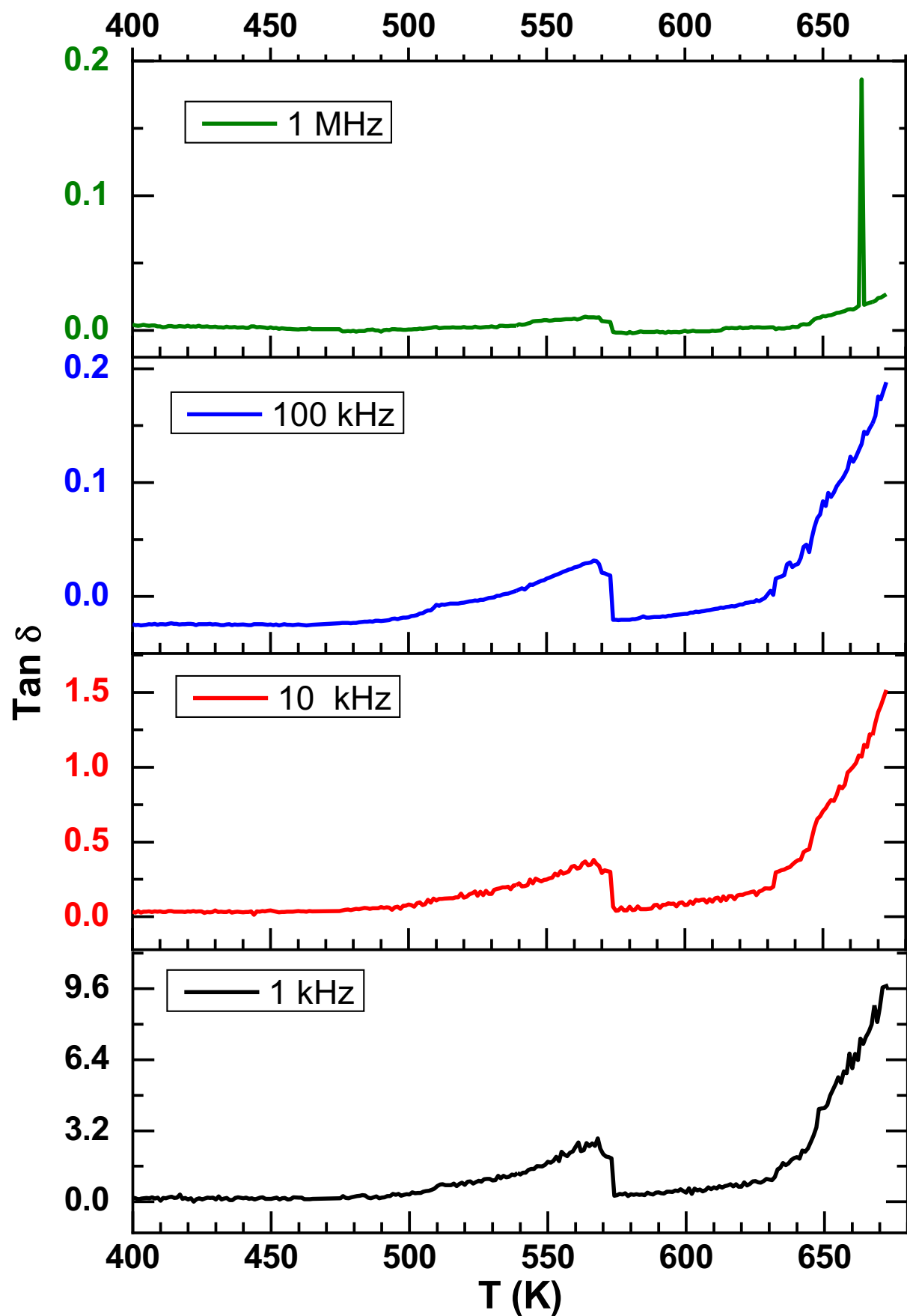


Figure 21. Variation des pertes diélectriques ($\tan(\delta)$) de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ en fonction de la température à différentes fréquences.

6.3. Analyse de de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ par spectroscopie d'impédance

Afin d'étudier le comportement électrique de la poudre de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ dans la gamme de fréquence étudiée, nous avons mené une étude d'impédance complexe à plusieurs températures. Les résultats obtenus sont tracés dans la [figure 22](#).

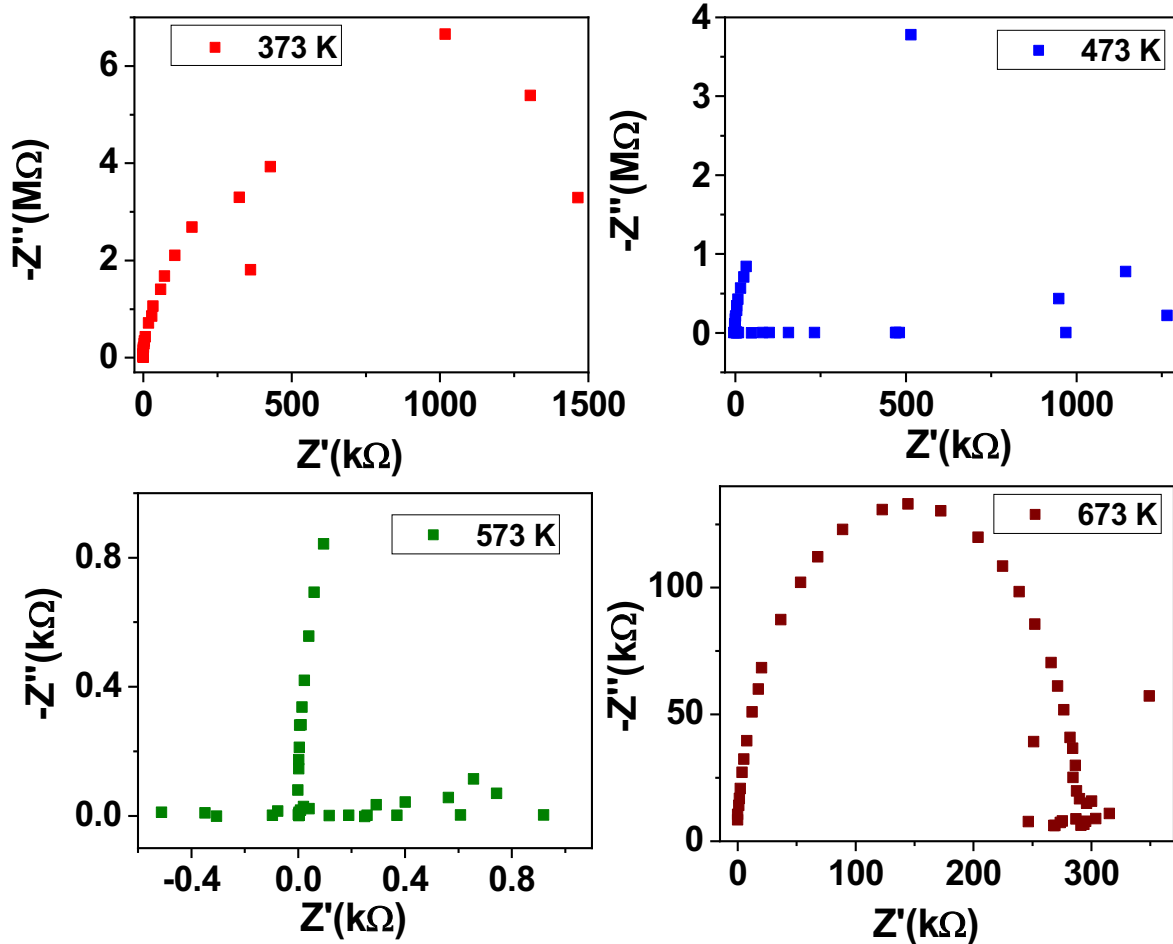


Figure 22. Tracé complexe d'impédances de la poudre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ à différentes températures.

À $T = 673 \text{ K}$, un demi-cercle unique est observé, qui correspond à la conduction à travers le matériau. La résistance de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ massif est alors déterminée à partir de l'intersection du demi-cercle élargi avec l'axe réel Z' et a une valeur d'environ $294 \text{ k}\Omega$. On note que le rayon de l'arc semi-circulaire, correspondant à la résistance, diminue avec l'augmentation de la température, ce qui indique un comportement de résistance à coefficient de température négatif (CTN) similaire aux matériaux semi-conducteurs. À $T = 573 \text{ K}$, deux modes de fonctionnement ont été observés, ce qui signifie qu'à cette température, la poudre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ peut avoir des propriétés électriques différentes en fonction de la fréquence. À cette température, une anomalie dans la permittivité diélectrique et les pertes diélectriques a également été observée.

6.4. Conductivité et énergie d'activation de la poudre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

La **figure 23** montre l'évolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour une plage allant de 300 K à 673 K. On observe que la conductivité reste stable en-dessous de 600 K, tandis qu'au-delà de cette température, deux pics se manifestent, correspondant à des valeurs maximales de conductivité.

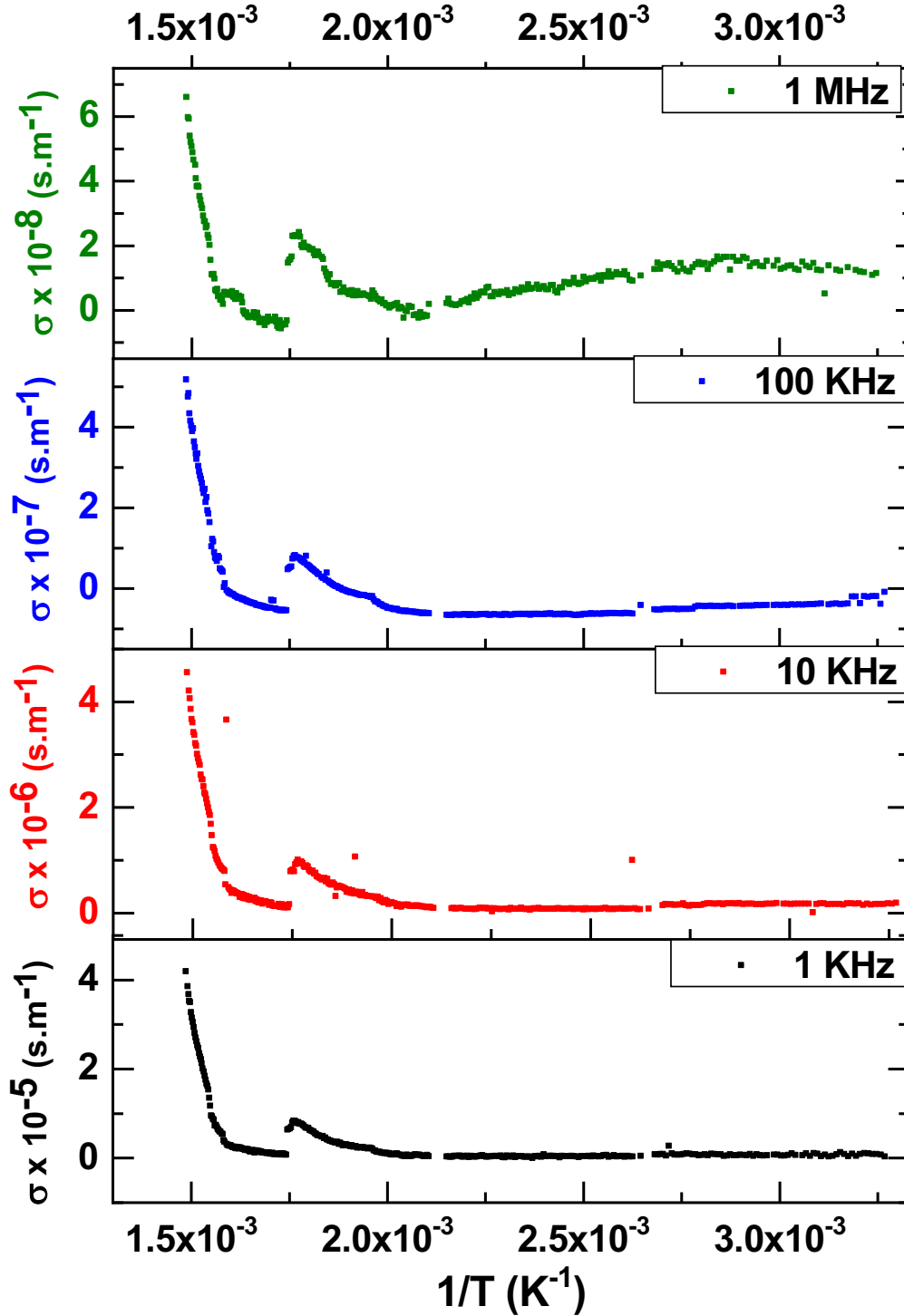


Figure 23. Tracé de la conductivité en fonction de $1/T$ de la poudre de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ dans la plage de température allant de 300 K à 673 K.

Il est également remarqué que la valeur de la conductivité diminue avec l'augmentation de la fréquence, ce qui est en accord avec les résultats de mesure des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

La **figure 24** montre les tracés d'Arrhenius de la conductivité en fonction de la température de la poudre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ dans la plage de température allant de 641 à 673 K. On peut observer une variation linéaire, qui a été évaluée à l'aide de l'équation d'Arrhenius suivante :

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)} \quad (4.2)$$

Dans cette équation, σ_0 , E_a et K_B représentent le facteur pré-exponentiel, l'énergie d'activation des porteurs de charge mobiles et la constante de Boltzmann respectivement. Les valeurs de l'énergie d'activation sont répertoriées dans le **tableau 9**. On constate que la valeur d'énergie d'activation diminue en augmentant la fréquence jusqu'à 100 kHz puis augmente à 1 MHz.

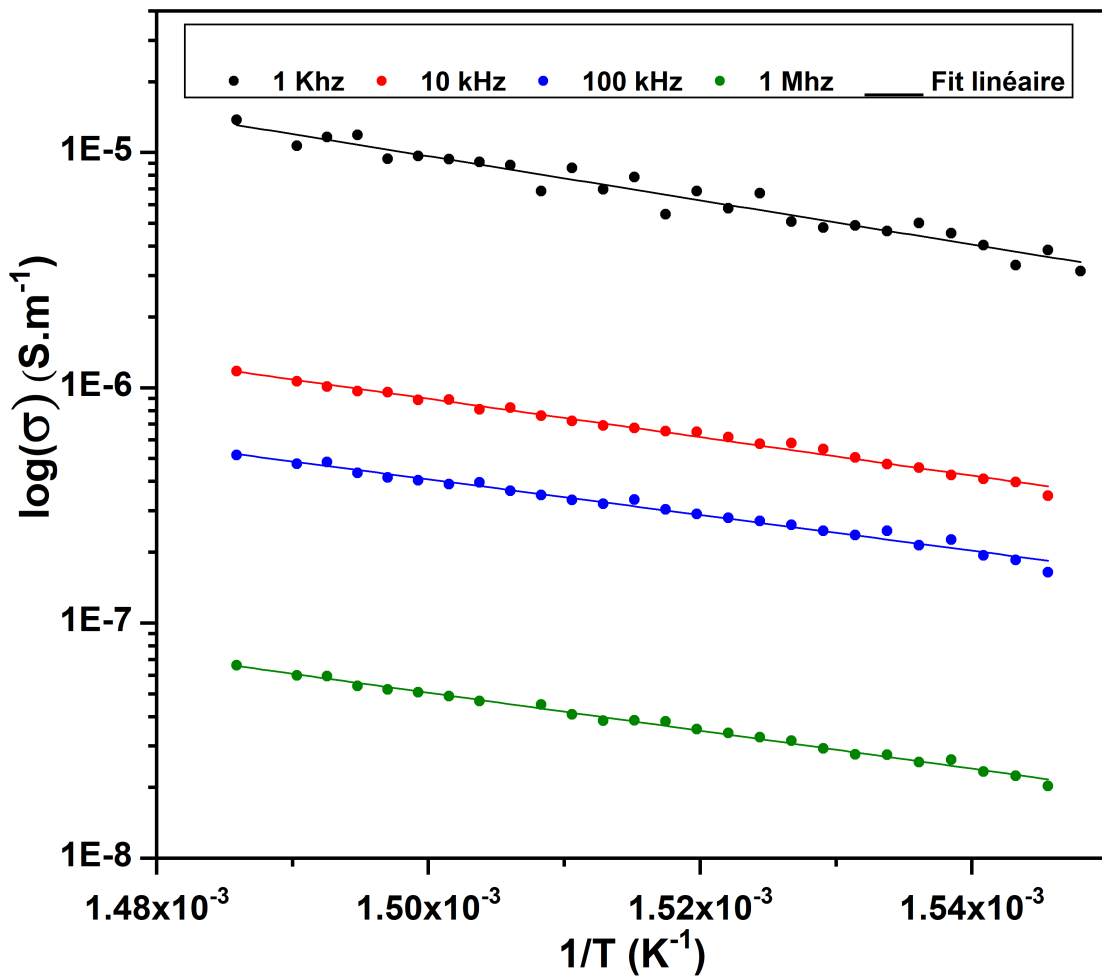


Figure 24. Tracé d'Arrhenius de la conductivité de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ en fonction de la température allant de 641 à 673 K.

Tableau 9. Énergie d'activation de la poudre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ à différentes fréquences.

$f(\text{kHz})$	$E_a(\text{eV})$
1	0.81 ± 0.04
10	0.70 ± 0.02
100	0.65 ± 0.02
1000	0.70 ± 0.02

7. étude des propriétés de l'optiques non linéaires du troisième ordre du multiferroïque $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats des études faites sur la poudre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ pour analyser ses caractéristiques optiques non linéaires, la mesure a été faite en présence de champs magnétiques externes et de faisceaux photo-induits. L'étude de la génération de la troisième harmonique (THG) et de l'absorption à deux photons (TPA) photo-induits a été réalisée en utilisant un laser Er : verre de 20 ns fonctionnant à 1540 nm.

La génération de la troisième harmonique (ou THG pour "Third Harmonic Generation" en anglais) est un processus non linéaire optique dans lequel trois photons de fréquences égales interagissent dans un matériau non linéaire pour produire un photon ayant trois fois la fréquence des photons initiaux.

L'absorption à deux photons (ou TPA pour "Two-Photon Absorption" en anglais) est un processus de l'optique non linéaire dans lequel deux photons de fréquences égales interagissent simultanément avec un matériau pour exciter un électron d'un état fondamental à un état excité de manière efficace. Contrairement à l'absorption conventionnelle où un photon est absorbé par un électron, l'absorption à deux photons ne se produit que lorsque la densité de puissance optique est suffisamment élevée, telle que dans les faisceaux lasers de haute intensité.

Les mesures TPA ont été effectuées en mesurant la transmission de l'échantillon sous l'influence du faisceau laser à la longueur d'onde fondamentale du CO_2 , en fonction de la puissance de la pompe. Cette technique permet de déterminer l'effet de l'absorption à deux photons sur l'échantillon.

De plus, le dispositif utilisé a permis le balayage de la surface de l'échantillon par les faisceaux lumineux fondamentaux avec un incrément de 0.1 mm. La séquence de profil des faisceaux a une forme similaire à une gaussienne. Les valeurs des coefficients TPA ont

été déterminées en faisant varier l'intensité du faisceau de pompe et en mesurant la transparence T du matériau en utilisant l'expression suivante :

$$T = 1 - BdI_p \quad (4.3)$$

Où B est le coefficient TPA évalué ; d est l'épaisseur de l'échantillon ; I_p est la densité de puissance du faisceau de pompage. L'absorption linéaire de la lumière a été définie par l'équation :

$$I_t = I_0 e^{-\alpha d} \quad (4.4)$$

Où : α est le coefficient d'absorption de la lumière ; d est l'épaisseur de la couche absorbante ; I_0 et I_t sont respectivement les puissances d'incidence et de sortie du faisceau lumineux. Pour les intensités plus élevées du faisceau laser, l'absorption est non linéaire par rapport à la puissance incidente. Dans ce cas, la transparence de la lumière est une fonction comportant deux termes d'absorptions, linéaire (α) et non linéaire (β), liées linéairement au terme TPA.

$$T = \frac{I(d)}{I(0)} = \frac{\alpha e^{-\alpha d}}{\alpha + \beta I(0)(1 - e^{-\alpha d})} \quad (4.5)$$

la contribution des phonons à la TPA varie de manière brusque et non linéaire près de la température critique de la transition de phase. L'intensité du TPA dépend des oscillations des électrons dans le matériau, qui sont liées aux moments dipolaires du matériau, eux-mêmes influencés par la partie phonon sensible à la température. Ceci est la principale différence par rapport à THG. Ces parties (dépendantes des phonons et des magnons) déterminent une dépendance de Lorentz en température près du point critique T_C .

Les effets optiques non linéaires du troisième ordre sont des outils efficaces pour détecter les interactions entre le magnétisme et l'électricité près des points multicritiques typiques des multiferroïques. Les effets optiques non linéaires sont décrits par des tenseurs de quatrième ordre et ne nécessitent pas de non-centrosymétrie. En étendant les tenseurs de quatrième ordre pour les composantes magnétiques et électriques en courant continu, il est possible d'introduire des tenseurs de sixième ordre pour la susceptibilité optique non linéaire magnéto-électrique :

$$P_i = \chi_{ijklmn} E_j E_k E_l H_m E_n^0 \quad (4.6)$$

où : P_i est la polarisation du milieu ; $E_{i,j,k}$ sont les composantes particulières (i,j,k) du champ électrique faisant partie des champs optiques ; H_m est la composante du champ magnétique ; E^0 est le champ électrique local formé optiquement ; Le tenseur à six rangs χ_{ijklmn} joue ici un rôle principal et prend en compte les deux composantes du champ optique de sondage (composantes j,k,l et la composante du champ magnétique et l'intensité de champ électrique local polarisée optiquement E_n^0).

Dans une approche semi-empirique à trois niveaux, le tenseur de susceptibilité optique de troisième rang peut être décrit sous la forme de :

$$\gamma_{ijkl}^t = \frac{\mu_{01}^2 (\mu_{12}^2 + \Delta\mu_1^2)}{(E_{01} - \frac{E_{02}}{2})^2 \Gamma} \quad (4.7)$$

où : μ_{01} est la variation du moment dipolaire c'est-à-dire la différence entre le premier état excité (1) et l'état fondamental (0);

μ_{02} est la variation du moment dipolaire, c'est-à-dire la différence entre le premier état excité (1) et l'état supérieur (2);

E_{01} est énergie de transition entre l'état fondamental (0) et le premier état excité (1) ;

E_{02} est énergie de transition entre le premier état excité (1) et l'état supérieur (2) ;

$\Delta\mu_1$ est la différence de moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité le plus bas de transfert de charge.

La **figure 25** montre les variations de la THG photoinduite en fonction du champ magnétique pour différentes densités de puissance. On constate que seul l'application simultanée d'un champ magnétique suffisamment fort (environ 0.3 T) et d'une densité de puissance photoinduite d'environ 0.7 à 0.9 mJ/cm² permet d'obtenir une THG suffisamment élevée. Cela peut être la conséquence d'orientations de spin efficaces qui contribuent par des effets magnéto-électriques linéaires à l'hyperpolarisabilité du troisième ordre correspondante (voir les équations (4.3) à (4.5)). L'augmentation ultérieure de la puissance photoinduite jusqu'à environ 0.5 mJ/cm² modifie considérablement la dépendance du champ magnétique à la THG photoinduite.

Il convient de souligner que le signal maximal de PITHG a été observé à une température d'environ 292 K, ce qui est proche de la transition de phase antiferromagnétique comme le montre la **figure 26**. Celle-ci se produit dans une plage de température étroite (environ 4 K). Cela pourrait être dû à des phonons anharmoniques supplémentaires stimulés par des densités de puissance photoinduites plus élevées au

voisinage de la transition de phase. En revanche, la TPA ne montre pas de dépendances significatives.

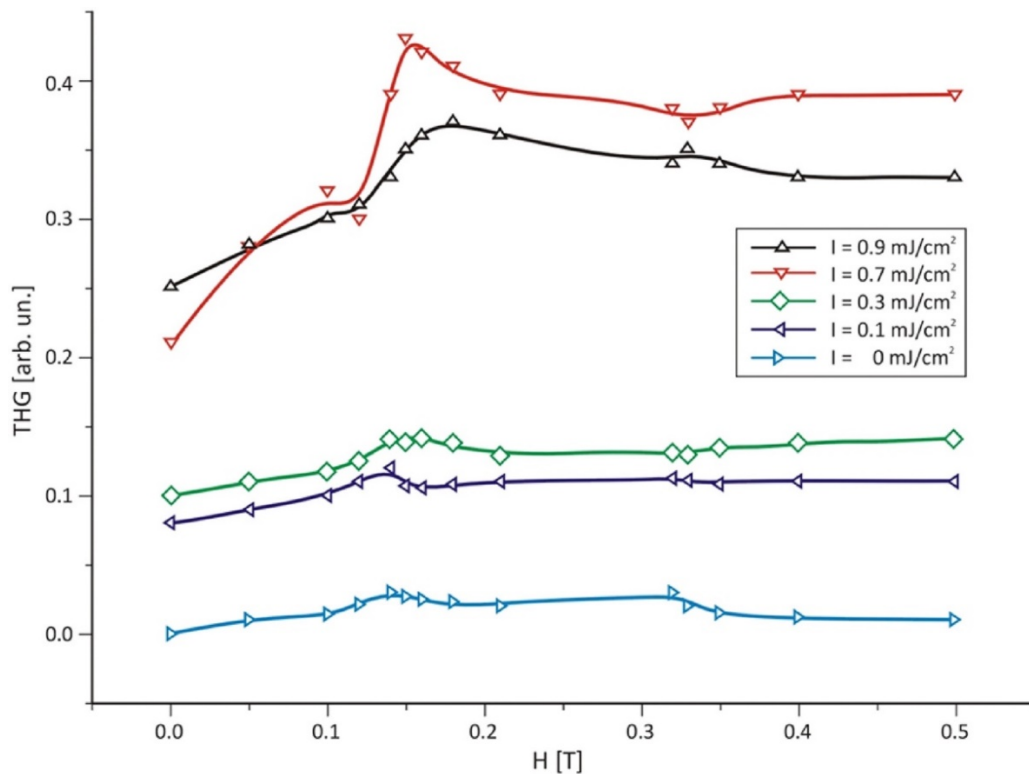


Figure 25. Évolution de la THG en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement à la direction du faisceau laser propagé, pour différentes illuminations laser cohérentes du laser Er: verre photo-induit. Les mesures ont été faites près de la transition de phase antiferromagnétique à environ 290 K.

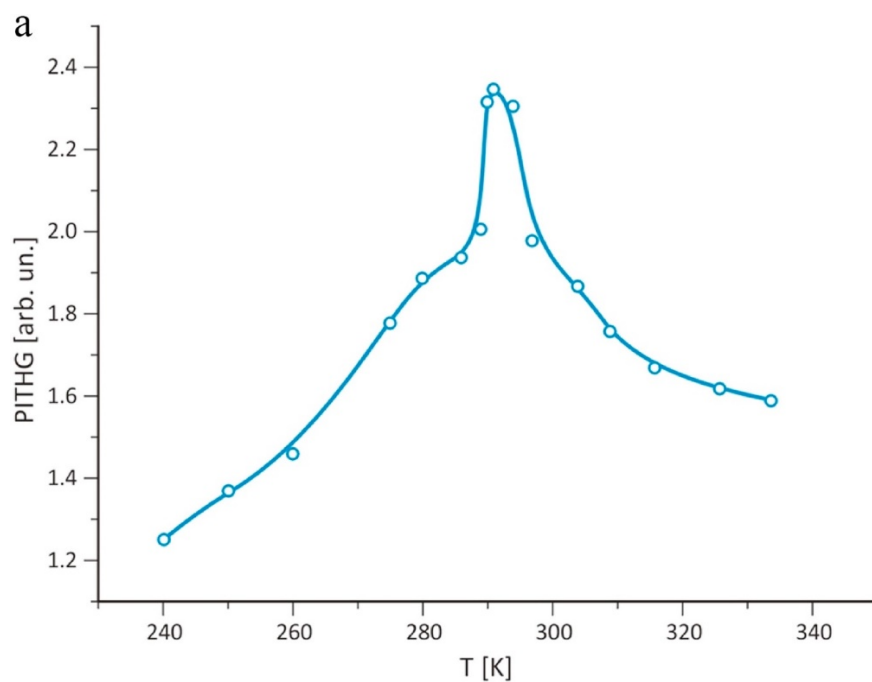


Figure 26. Dépendance à la température du PITHG à un champ magnétique de 0.25 T et une puissance énergétique de 0.7 mJ/cm^2 .

Les variations de la TPA sont comparables au bruit de fond dans l'ensemble des plages de champs externes et même au voisinage de la transition de phase, elles sont inférieures à 5%. Cela pourrait être dû à la contribution de signes différents du sous-système phononique à la TPA et à la THG (Cela signifie que le sous-système de phonons peut contribuer positivement à l'effet TPA, augmentant ainsi sa force, mais peut également contribuer négativement à l'effet THG, en réduisant sa force. Cela peut être dû à des différences dans la nature de l'interaction photon-phonon entre les deux effets non linéaires), ce qui peut supprimer ces anomalies.

La diminution ultérieure de la THG en fonction le champ magnétique pourrait être due à la formation d'un potentiel d'écran formé par les porteurs libres photoinduits. De plus, la variation de l'angle de ce potentiel montre une caractéristique typique de la sortie de THG (voir [figure 27](#)).

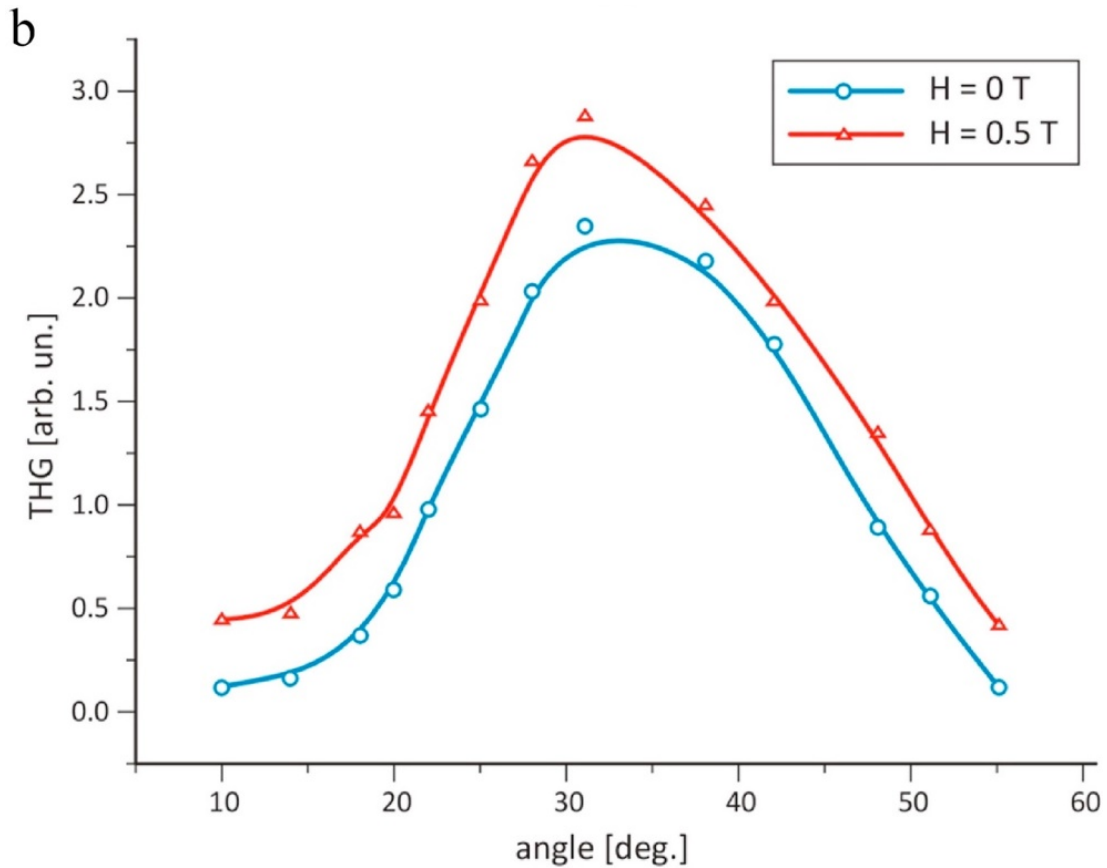


Figure 27. Dépendance angulaire typique du THG à différents champs magnétiques et à puissance photoinduite fixe au voisinage de la transition de phase antiferromagnétique à 290 K.

Par ailleurs, l'observation du signal de sortie de la génération de troisième harmonique lors de l'application de champs externes a mis en évidence un profil de séquence d'intensité particulier ([figure 28](#)). Pour obtenir ce résultat, une matrice de détecteurs

infrarouge a été utilisée afin de reconstruire la séquence d'intensité du signal de sortie de la génération de troisième harmonique à travers le filtre infrarouge. La **figure 28** montre une claire occurrence du signal de génération de troisième harmonique (THG) aux champs externes appliqués. Après la désactivation des champs magnétiques ou photoinduits, le signal THG observé ainsi que les images ont disparu. Le temps de relaxation était d'environ 40 ms. De plus, le processus est complètement réversible. Il est nécessaire de souligner que pour distinguer le signal optique non linéaire THG par rapport à la fluorescence, la cinétique temporelle de la sortie THG a été éliminée. De plus, l'énergie de gap est égale environ 1,54 eV (ce qui est proche d'autres recherches [17]) ce qui permet de s'attendre à une contribution substantielle des niveaux de piège qui augmentent généralement la THG.

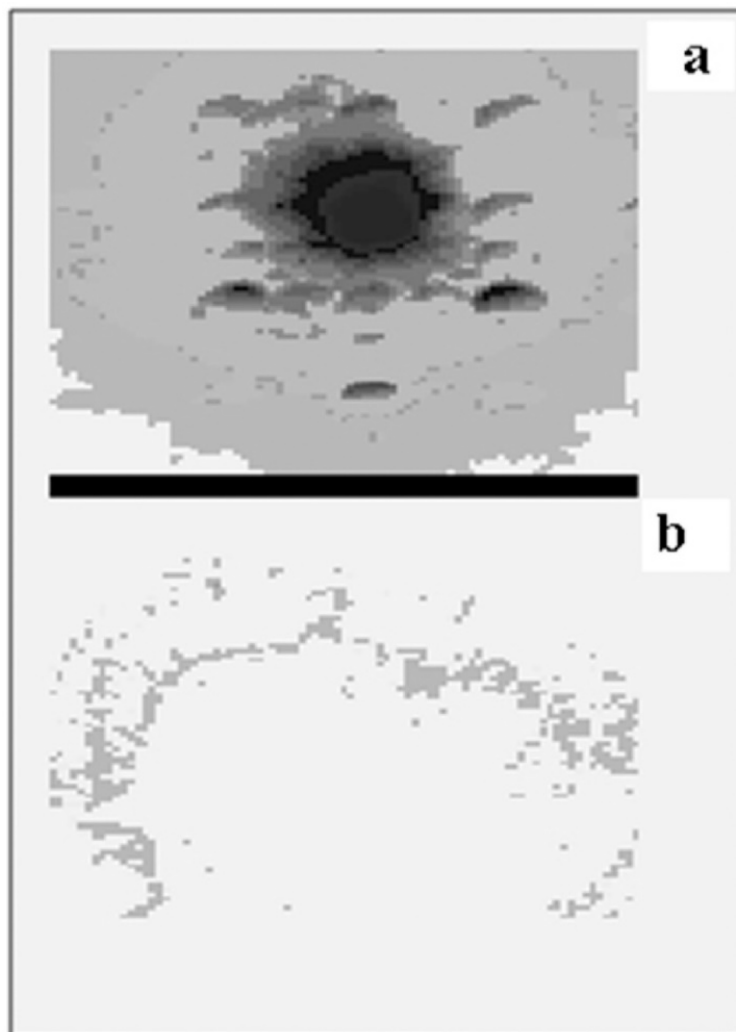


Figure 28. Contours spatiaux de la THG photo-induite à deux champs magnétiques différents observées à travers le filtre à a) $H = 0.3$ T ; b) $H = 0.05$ T. L'enregistrement a été effectué à une température de 92 K et avec un faisceau photo-induit d'environ 0.7 mJ/cm^2 .

8. Conclusion

Dans ce chapitre, on a tenté de synthétiser des phases pures du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) en utilisant deux techniques de synthèse différentes : la technique sol-gel et la réaction en phase solide. Afin d'obtenir des phases pures, plusieurs synthèses ont été réalisées en modifiant les paramètres de synthèse tels que la température, la durée et la concentration du substituant Nd.

Les résultats de la diffraction des rayons X du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) ont montré que les composés cristallisent dans une structure orthorhombique. Lorsque ($x \leq 0.10$), les diffractogrammes ne présentent aucune trace d'impureté, mais quand ($x \geq 0.20$), la présence d'impuretés est observée. L'affinement de Rietveld a été réalisé avec succès, avec des facteurs de confiance adéquats et un accord entre les diffractogrammes observés et calculés quand ($x \leq 0.10$). Cependant, une différence est observée lorsque ($x \geq 0.20$) en raison de la présence d'impuretés. De plus, les paramètres cristallographiques sont comparables à ceux trouvés dans la littérature pour ce type de composé. Les paramètres de maille affinés ont montré un écart relatif inférieur à 0.3% par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature. Une diminution des paramètres de maille en fonction de la substitution quand ($x \leq 0.10$) a été observée, tandis que lorsque ($x > 0.20$), une variation aléatoire des paramètres de maille est signalée en raison de l'apparition de phases secondaires et de la contribution de la substitution par les ions de Nd^{3+} . La quantité d'impureté BiFeO_3 augmente également en fonction de la teneur en Nd.

L'analyse par microscopie électronique à transmission a permis d'observer la présence d'agglomérats de grains dans la poudre de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, ce qui peut influencer ses propriétés. Cependant, l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X a confirmé la présence des composants de la poudre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et sa grande pureté.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été utilisée pour étudier les propriétés vibrationnelles système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$). Les résultats ont montré l'existence de pics d'absorption associés aux vibrations d'élongation et de déformation dans les octaèdres et tétraèdres de FeO_6 et FeO_4 . De plus, les positions des pics ne changent pas significativement en fonction de la substitution par le néodyme. Cependant, des pics apparaissent dans les phases substituées dans l'intervalle ($850\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$), ce qui peut être dû aux transitions électroniques de Nd^{3+} . Les résultats de la spectroscopie UV-vis ont montré que le système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) présente une forte capacité d'absorption de la lumière solaire, en particulier dans la plage

de longueurs d'onde visibles. Les bandes d'absorption dans la région visible sont attribuées aux champs cristallins tétraédriques et octaédriques des orbitales 3d de Fe. Les résultats ont également montré que la substitution par le néodyme peut modifier l'énergie de gap, en fonction de la concentration de Nd^{3+} dans le réseau cristallin. Lorsque la concentration en Nd^{3+} est faible, leur présence augmente l'énergie de gap. Cependant, lorsque la concentration de Nd^{3+} augmente, des phases secondaires peuvent apparaître, ce qui peut conduire à une diminution de l'énergie de gap.

L'analyse thermique de la poudre de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ non traitée a mis en évidence les caractéristiques thermiques de l'échantillon lors du cycle de chauffage et de refroidissement. Les pics exothermiques et endothermiques observés ont été associés à la combustion des espèces organiques, à la décomposition des carbonates, à la cristallisation du composé $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. En revanche, l'analyse thermique du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) a révélé l'apparition de plusieurs anomalies lors du cycle de chauffage, qui ne peuvent être associés à aucun changement d'ordre magnétique puisque $T_N < 293$ K. Pour pouvoir attribuer une transition quelconque à chacun de ces pics, une étude de diffraction des rayons x à haute température est nécessaire.

Les propriétés diélectriques du $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ont été étudiées en fonction de la température et de la fréquence. À basse fréquence, il y a une augmentation significative de la permittivité diélectrique et des pertes, due à la polarisation de charge d'espace. À mesure que la fréquence augmente, la contribution de la polarisation de charge d'espace diminue, entraînant une diminution de la permittivité diélectrique et des pertes à hautes fréquences. Aux hautes températures et basses fréquences, le matériau se comporte comme un conducteur en raison de la dissipation d'énergie dépassant l'énergie accumulée par l'échantillon. La réponse diélectrique du matériau est dominée par d'autres processus à hautes fréquences, tels que la polarisation électronique ou ionique, qui peuvent réduire les pertes et empêcher le matériau de devenir un conducteur. L'apparition d'anomalies dans la permittivité diélectrique et les pertes à certaines fréquences et températures a été signalée, qui sont caractéristiques des phénomènes de relaxation diélectrique. L'impédance du matériau est également analysée à différentes températures, avec un arc semi-circulaire observé correspondant à la conduction à travers le matériau. La résistance du $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ diminue avec l'augmentation de la température, indiquant un comportement similaire à une résistance à coefficient de température négatif (CTN). Le tracé d'Arrhenius de la conductivité montre que l'énergie d'activation diminue en augmentant la fréquence jusqu'à 100 kHz puis augmente à 1 MHz.

La génération de troisième harmonique dans $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ est fortement dépendante de l'application simultanée d'un champ magnétique suffisamment fort et d'une densité de puissance photoinduite adéquate. Cette dépendance pourrait être due à des effets magnéto-électriques linéaires résultant d'orientations de spin efficaces. De plus, le signal maximal de PITHG a été observé près de la transition de phase antiferromagnétique à une température d'environ 292 K. Par ailleurs, la TPA n'a pas montré de dépendances significatives.

9. Références

- [1] A. Maître, M. François, J.C. Gachon, Experimental study of the Bi_2O_3 - Fe_2O_3 pseudo-binary system, *J. Phase Equilibria Diffus.* 25 (2004) 59–67. <https://doi.org/10.1007/s11669-004-0171-0>.
- [2] D.P. Dutta, C. Sudakar, P.S. V Mocherla, B.P. Mandal, O.D. Jayakumar, A.K. Tyagi, Enhanced magnetic and ferroelectric properties in scandium doped nano $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, *Mater. Chem. Phys.* 135 (2012) 998–1004. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.005>.
- [3] S. Huang, L.R. Shi, Z.M. Tian, S.L. Yuan, C.M. Zhu, G.S. Gong, Y. Qiu, Effect of Al^{3+} substitution on the structural, magnetic, and electric properties in multiferroic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ceramics, *J. Solid State Chem.* 227 (2015) 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.03.025>.
- [4] Z.M. Tian, Y. Qiu, S.L. Yuan, M.S. Wu, S.X. Huo, H.N. Duan, Enhanced multiferroic properties in Ti-doped $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ceramics, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 064110. <https://doi.org/10.1063/1.3478705>.
- [5] S.R. Mohapatra, B. Sahu, M. Chandrasekhar, P. Kumar, S.D. Kaushik, S. Rath, A.K. Singh, Effect of cobalt substitution on structural, impedance, ferroelectric and magnetic properties of multiferroic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ceramics, *Ceram. Int.* 42 (2016) 12352–12360. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.008>.
- [6] Y. Du, Z.X. Cheng, S.X. Dou, X.L. Wang, Effect of chromium substitution on structure and magnetic properties of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2251–2254. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.06.071>.
- [7] M. Pooladi, H. Shokrollahi, S.A.N.H. Lavasani, H. Yang, Investigation of the structural, magnetic and dielectric properties of Mn-doped $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ produced by reverse chemical co-precipitation, *Mater. Chem. Phys.* 229 (2019) 39–48. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.076>.
- [8] S.R. Mohapatra, A. Swain, C.S. Yadav, S.D. Kaushik, A.K. Singh, Unequivocal evidence of enhanced magnetodielectric coupling in Gd^{3+} substituted multiferroic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, *RSC Adv.* 6 (2016) 112282–112291. <https://doi.org/10.1039/C6RA24525K>.
- [9] S.R. Mohapatra, P.N. Vishwakarma, S.D. Kaushik, A.K. Singh, Effect of Holmium substitution on the magnetic and magnetodielectric properties of multiferroic

- $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, J. Appl. Phys. 122 (2017) 134103. <https://doi.org/10.1063/1.4994645>.
- [10] J.H. Miao, T.T. Fang, H.Y. Chung, C.W. Yang, Effect of la doping on the phase conversion, microstructure change, and electrical properties of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 2762–2764. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03238.x>.
- [11] S. Krishna Rao, E. Meher Abhinav, D. Jaison, A. Sundararaj, M. Santhiya, R. Althaf, C. Gopalakrishnan, Investigation of room temperature multi-functional properties of Nd doped mullite $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, Vacuum. 172 (2020) 109109. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.109109>.
- [12] F. Gheorghiu, R. Tanasa, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, C.G. Pastravanu, E. Popovici, L. Mitoseriu, Preparation of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ particles by hydrothermal synthesis and functional properties, Phase Transitions. 86 (2013) 726–736. <https://doi.org/10.1080/01411594.2012.741238>.
- [13] Y. Xiong, M. Wu, Z. Peng, N. Jiang, Q. Chen, Hydrothermal Synthesis and Characterization of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Nanoparticles, Chem. Lett. 33 (2004) 502–503. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.502>.
- [14] S.R. Mohapatra, B. Sahu, T. Badapanda, M.S. Pattanaik, S.D. Kaushik, A.K. Singh, Optical, dielectric relaxation and conduction study of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ceramic, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 27 (2016) 3645–3652. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-4203-9>.
- [15] K.L. Da Silva, C.F.C. MacHado, M. Fabián, M. Harničárová, J. Valíček, H. Hahn, V. Šepelák, A local distortion of polyhedra in the novel chromium doped mullite-type bismuth ferrite $\text{Bi}_2(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_4\text{O}_9$, Mater. Lett. 161 (2015) 488–490. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.021>.
- [16] T. Debnath, A. Ullah, C.H. Rüschler, A. Hussain, Chromium substitution in mullite type bismuth aluminate: $\text{Bi}_2\text{Cr}_x\text{Al}_{4-x}\text{O}_9$ with $0 < x < 2.0$, J. Solid State Chem. 220 (2014) 167–171. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.08.021>.
- [17] M.M. Murshed, G. Nénert, M. Burianek, L. Robben, M. Mühlberg, H. Schneider, R.X. Fischer, T.M. Gesing, Temperature-dependent structural studies of mullite-type $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, J. Solid State Chem. 197 (2013) 370–378. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.08.062>.
- [18] S.K. Rao, A. Kalai Priya, S. Manjunath Kamath, P. Karthick, B. Renganathan, S. Anuraj,

- D. Sastikumar, K. Jeyadheepan, C. Gopalakrishnan, Unequivocal evidence of enhanced room temperature sensing properties of clad modified Nd doped mullite $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ in fiber optic gas sensor, *J. Alloys Compd.* 838 (2020) 155603. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155603>.
- [19] Y. Qiu, Z.J. Zou, R.R. Sang, H. Wang, D. Xue, Z.M. Tian, G.S. Gong, S.L. Yuan, Enhanced magnetic and ferroelectric properties in Cr doped $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 1732–1736. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2600-0>.
- [20] M. Pooladi, I. Sharifi, M. Behzadipour, A review of the structure, magnetic and electrical properties of bismuth ferrite ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$), *Ceram. Int.* 46 (2020) 18453–18463. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.241>.
- [21] T. Liu, Y. Xu, C. Zeng, Synthesis of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ via PVA sol-gel route, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 176 (2011) 535–539. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.01.009>.
- [22] D. Voll, A. Beran, H. Schneider, Variation of infrared absorption spectra in the system $\text{Bi}_2\text{Al}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ ($x = 0-4$), structurally related to mullite, *Phys. Chem. Miner.* 33 (2006) 623–628. <https://doi.org/10.1007/s00269-006-0108-8>.
- [23] J. Zhao, T. Liu, Y. Xu, Y. He, W. Chen, Synthesis and characterization of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ powders, *Mater. Chem. Phys.* 128 (2011) 388–391. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.03.011>.
- [24] M. Kong, H. Song, F. Li, D. Dai, H. Gao, Facile synthesis of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanoplate and its application as a novel adsorbent for Cu(II) removal, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.020>.
- [25] V. Monteseguro, M. Rathaiah, K. Linganna, A.D. Lozano-Gorrín, M.A. Hernández-Rodríguez, I.R. Martín, P. Babu, U.R. Rodríguez-Mendoza, F.J. Manjón, A. Muñoz, C.K. Jayasankar, V. Venkatramu, V. Lavín, Chemical pressure effects on the spectroscopic properties of Nd^{3+} doped gallium nano-garnets, *Opt. Mater. Express.* 5 (2015) 1661–1673. <https://doi.org/10.1364/OME.5.001661>.
- [26] A. Kirsch, M.M. Murshed, M. Schowalter, A. Rosenauer, T.M. Gesing, Nanoparticle Precursor into Polycrystalline $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$: An Evolutionary Investigation of Structural, Morphological, Optical, and Vibrational Properties, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 18831–18840. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04773>.

- [27] X. Wang, M. Zhang, P. Tian, W.S. Chin, C.M. Zhang, A facile approach to pure-phase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanoparticles sensitive to visible light, *Appl. Surf. Sci.* 321 (2014) 144–149. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.166>.
- [28] Y. Li, Y. Zhang, W. Ye, J. Yu, C. Lu, L. Xia, Photo-to-current response of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanocrystals synthesized through a chemical co-precipitation process, *New J. Chem.* 36 (2012) 1297–1300. <https://doi.org/10.1039/c2nj40039a>.
- [29] S. Sun, W. Wang, L. Zhang, M. Shang, Visible Light-Induced Photocatalytic Oxidation of Phenol and Aqueous Ammonia in Flowerlike $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Suspensions, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12826–12831. <https://doi.org/10.1021/jp810098f>.
- [30] J.C. Tiantian Wang, Hongmei Deng, Liangqing Zhu, Pingxiong Yang, Modified magnetization and electron transition behavior in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ and $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ Tiantian, *Ceram. Int.* 24 (2017) 145401. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/14/145401>.
- [31] S.A.N.H. Lavasani, O. Mirzaee, H. Shokrollahi, A.K. Moghadam, M. Salami, Magnetic and morphological characterization of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanoparticles synthesized via a new reverse chemical co-precipitation method, *Ceram. Int.* 43 (2017) 12120–12125. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.069>.
- [32] A.V. Meera, R. Ganesan, T. Gnanasekaran, Partial phase diagram of Bi-Fe-O system and the standard molar Gibbs energy of formation of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, *J. Alloys Compd.* 692 (2017) 841–847. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.070>.
- [33] H.F. Guo, S.X. Guo, L. Ben Li, Low-Temperature Synthesis and Characterization of Single-Phase BiFeO_3 Nano-Crystallites, *Appl. Mech. Mater.* 164 (2012) 115–119. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.164.115>.
- [34] S.-U. Weber, T. Gesing, J. Röder, F.J. Litterst, R.X. Fischer, K.-D. Becker, Temperature-dependent ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and local structure of mullite-type $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ ($0.1 \leq x \leq 1$) solid solutions, *Int. J. Mater. Res.* 103 (2012) 430–437. <https://doi.org/10.3139/146.110701>.
- [35] J. Manceau, Etude du phénomène de relaxation diélectrique dans les capacités Métal- Isolant-Métal. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I., (2008).
- [36] A. Zyane, Utilisation de voie écologique et économique pour l'élaboration de nouveaux matériaux composites diélectriques verts, Université Cadi Ayyad. Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech, 2016.

Conclusion générale et perspectives

Le travail réalisé au cours de cette thèse a porté sur la synthèse et la caractérisation des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ ($\text{TR} = \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Gd}$; $0 \leq x \leq 0.20$) et $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$). Notre travail avait pour objectif d'explorer les propriétés structurales, thermiques, diélectriques, magnétiques, optiques linéaires et non linéaires de ces systèmes.

Au cours de notre étude, nous avons réussi à synthétiser avec succès les différents composés des systèmes BTRFO et BNFO9, en utilisant les techniques sol-gel et la réaction en phase solide.

Dans un premier lieu, les systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ ($\text{TR} = \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Gd}$; $0 \leq x \leq 0.20$) synthétisés par la méthode sol-gel ont été soumis à une analyse par diffraction des rayons X. Les résultats indiquent que les échantillons sont purs sans présence d'aucune phase secondaire dans la limite de détection de l'appareillage utilisé. Lorsque les taux de substitution par Eu, Nd et Gd est inférieur à certains seuils (20%, 15% et 10% respectivement), tous les systèmes ont été indexés à partir de la fiche JCPDS N°86-1518 de BiFeO_3 et ont été identifiés comme ayant une structure rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$ (phase- α). Au-delà de ces seuils, les systèmes présentent une transition structurale, passant de la structure rhomboédrique (phase α) à la structure cubique (phase γ) de groupe d'espace $\text{Pm}3\text{m}$. Pour la première fois il a été établi que le système BGFO subit une deuxième transition structurale de la structure cubique (phase γ) vers une structure orthorhombique (phase β) de groupe d'espace Pbnm lorsque ($x \geq 0.15$).

L'étude par microscopie électronique en transmission a montré que la substitution de BFO par l'euprimum et le néodyme conduit à une diminution de la taille des particules. Nous avons trouvé que les particules de BNFO ont une taille plus faible que celle de BEFO à cause du faible rayon ionique de néodyme ($r_{\text{Nd}} = 0.983 \text{ \AA}$) en comparaison avec celui de l'euprimum ($r_{\text{Eu}} = 0.947 \text{ \AA}$).

L'utilisation conjointe des mesures diélectriques et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a permis d'identifier pour la première fois, en plus de la température de Néel antiferromagnétique T_N , quatre nouvelles transitions apparaissant à des températures nommées T_A , T_H , T_{ME} et T_F . La température T_A correspond à une transition d'un ordre cycloïdal anharmonique à longue portée à basse température vers une structure plus harmonique. La température T_H est associée à l'établissement de la

structure cycloïdale harmonique. T_{ME} déjà observée dans la littérature mais ignorée est interprété comme la température correspondant à l'annulation du coefficient de couplage magnétoélectrique α_{ME} . La température T_F peut être attribué à une transition de premier ordre due à la coexistence de phases paramagnétiques et antiferromagnétiques, juste avant la transition magnétique à T_N . De plus, l'analyse thermique différentielle (ATD) met en évidence une transition de phase du premier ordre, de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique à la température de Curie T_C . Les températures de transition ont montré des variations distinctes en fonction des systèmes et des taux de substitution.

Les mesures magnétiques confirment l'existence d'une structure magnétique non colinéaire, en accord avec les résultats de la littérature. La détermination du cycle d'hystérésis corrigé obtenu en retranchant la contribution de la composante antiferromagnétique a permis pour la première fois d'obtenir l'aimantation à saturation M_s de la composante faible ferromagnétique pour ces trois systèmes. Il est clair que les propriétés magnétiques sont fortement influencées par le substituant utilisé. Dans le cas du système BEFO, la substitution élimine la contribution de la composante faible ferromagnétique quand ($0.05 \leq x < 0.20$), mais cette composante réapparaît pour $x = 0.20$ à cause de la transition structurale vers la phase cubique. En revanche, les systèmes BNFO et BGFO montrent que la substitution renforce l'ordre ferromagnétique faible. Cette observation peut être attribuée à la nature spécifique du substituant et à son interaction lorsqu'il est incorporé dans la matrice de BFO.

Par ailleurs, les mesures d'optique non linéaire sur le système BEFO ont révélé la génération de la seconde harmonique dans la phase α , qui diminue avec la substitution jusqu'à disparaître dans la phase γ , confirmant ainsi la transition structurale de la phase rhomboédrique (non-centrosymétrique) à la phase cubique (centrosymétrique). De plus, la technique de génération de la seconde harmonique induite par photo-excitation (PISHG) a permis de confirmer la transition magnétique antiferromagnétique-paramagnétique observée à la température de Néel T_N , suggérant que la PISHG peut être utilisée pour mettre en évidence les transitions ferroïques.

Dans un deuxième lieu, différentes techniques de synthèse ont été mises en œuvre à savoir la méthode sol-gel et la réaction en phase solide pour synthétiser le système $Bi_{2-x}Nd_xFe_4O_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$). Des modifications des paramètres de synthèse tels que la température, la durée et la concentration de Nd ont été faites pour obtenir des phases pures. Les résultats de diffraction des rayons X ont montré que tous les composés cristallisent dans une structure orthorhombique. Lorsque ($x \leq 0.10$), aucun signe

d'impureté n'a été observé, mais à partir de $x = 0.20$, une faible quantité d'impuretés a été détectée, alors que dans la littérature ces impuretés apparaissent des 3%. Les paramètres cristallographiques obtenus étaient comparables à ceux rapportés dans la littérature pour ce type de composé.

L'analyse par microscopie électronique en transmission a révélé la présence d'agglomérats de grains dans la poudre de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, ce qui peut influencer ses propriétés. Cependant, l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X a confirmé la présence des composants de la poudre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a permis d'étudier les propriétés vibrationnelles du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$). Les résultats ont montré des pics d'absorption correspondant aux vibrations d'élongation et de déformation dans les octaèdres et tétraèdres de FeO_6 et FeO_4 . Les positions des pics n'ont pas changé de manière significative en fonction de la substitution par le néodyme, mais de nouveaux pics sont apparus dans les phases substituées, dans la plage de 850 à 1000 cm^{-1} , pouvant être attribués aux transitions électroniques de Nd^{3+} . Les résultats de la spectroscopie UV-vis ont révélé que le système $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$) présente une forte capacité d'absorption de la lumière solaire, en particulier dans la plage des longueurs d'onde visibles. De plus, la substitution par le néodyme a entraîné une modification de l'énergie de gap.

L'analyse thermique du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$) a révélé plusieurs anomalies thermiques qui ne peuvent pas être attribuées à des changements d'ordres magnétique ou électrique, car les températures des transitions magnétique et électrique sont inférieures à 293 K. Une étude de diffraction des rayons X à haute température serait nécessaire pour attribuer ces pics à des transitions spécifiques.

Les propriétés diélectriques du $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ont été étudiées en fonction de la température et de la fréquence. À basse fréquence, la permittivité diélectrique et les pertes diélectriques augmentent tandis qu'une diminution est observée aux hautes fréquences. Aux températures élevées et basses fréquences, le matériau présente un comportement conducteur en raison de la dissipation d'énergie excédant l'énergie accumulée dans l'échantillon. Aux hautes fréquences, la réponse diélectrique est dominée la polarisation électronique ou ionique, ce qui réduit les pertes et empêche le matériau de devenir conducteur. L'impédance du matériau a également été analysée, montrant un arc semi-circulaire correspondant à la conduction à travers le matériau. La résistance du $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

diminue avec l'augmentation de la température, ce qui suggère un comportement similaire à une résistance avec un coefficient de température négatif (CTN). L'énergie d'activation de la poudre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ diminue jusqu'à 100 kHz, puis augmente à 1 MHz.

La génération de troisième harmonique dans $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ dépend fortement de l'application simultanée d'un champ magnétique suffisamment fort et d'une densité de puissance photoinduite adéquate. Cette dépendance peut être attribuée à des effets magnéto-électriques linéaires résultant d'orientations de spin efficaces. Le signal maximal de génération de troisième harmonique a été observé près de la transition de phase antiferromagnétique à une température d'environ 292 K. En revanche, la génération de deux photons n'a pas montré de dépendances significatives.

En conclusion, cette thèse a permis de caractériser et d'explorer en détail les systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ ($\text{TR} = \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Gd}$; $0 \leq x \leq 0.20$) et $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$) en fournissant de nouvelles informations sur leurs propriétés structurales, magnétiques et électriques. Les résultats obtenus à travers ce travail expérimental nous ont conduit à envisager une variété de perspectives intéressantes :

- Caractériser le système BTRFO par spectroscopie Mössbauer.
- Faire des mesures de susceptibilité alternative des systèmes BTRFO pour reconfirmer les transitions observées par les mesures diélectriques et l'analyse thermique.
- La diffraction des rayons X à haute température des systèmes BTRFO et BNFO9.
- Refaire la synthèse de BNFO9 pour faire des caractérisations au voisinage de T_N via une série de mesures tel que les mesures diélectriques, la spectroscopie Mössbauer, l'analyse thermique et la mesure de la susceptibilité alternative.
- Préparer les systèmes BTRFO et BNFO9 sous forme de couche mince et les caractériser.
- La photocatalyse du système BNFO9.

Annexe

Liste des articles publiés

1. Phase transitions in multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ synthesized by sol-gel method

A. El-Bey, S. Dinia, T. El Bahraoui, L. Boudad, M. Taibi, A. Belayachi, M. Abd-Lefdil.

Physica Scripta (2023), 98,025015, 10.1088/1402-4896/acb39c.

2. Structural, dielectric, and magnetic properties of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$

($x = 0.05, 0.15, 0.2$ and $\text{RE} = \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) powders grown by sol-gel method

T. Elbahraoui, E.B. Benamar, A. Ouasri, A. El-Bey, M. Taibi, A. Belayachi, A. Dinia, M. Abd-Lefdil.

Journal of Solid-State Chemistry (2023), 325, 124178, 10.1016/j.jssc.2023.124178.

3. Third order nonlinear optical features of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ multiferroic near antiferromagnetic phase transitions

A. El-Bey, T. El Bahraoui, M. Taibi, A. Belayachi, M. Abd-Lefdil, A.M. El-Naggar, A.A. Albassam, A.O. Fedorchuk, G. Lakshminarayana, P. Czaja, I.V. Kityk.

Journal of Alloys and Compounds (2016), 684, 412-418, 10.1016/j.jallcom.2016.05.130.

4. Characterization of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ powders prepared by sol-gel method

T. El Bahraoui, T. Slimani Tlemçani, M. Taibi, H. Zaarour, A. El-Bey, A. Belayachi, A. Tiburcio Silver, G. Schmerber, A.M. El Naggar, A.A. Albassam, G. Lakshminarayana, A. Dinia, M. Abd-Lefdil.

Materials Letters (2016), 182,151-154, 10.1016/j.matlet.2016.06.118.

Liste des articles en préparation

1. Double structural transition in $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ powders prepared by sol-gel method

A. El-Bey, T. Slimani Tlemçani, L. Atourki, M. Oubla, T. El Bahraoui, M. Taibi, A. Belayachi, S. Dinia, M. Abd-Lefdil

2. Investigations of Physical properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) powders prepared by sol-gel method

A. El-Bey, T. Slimani Tlemçani, T. El Bahraoui, M. Taibi, S. Dinia, L. Atourki, M. Oubla, A. Belayachi, M. Abd-Lefdil

3. Synthesis and characterization of multiferroic $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$) powders

A. El-Bey, M. Taibi, S. Dinia, L. Atourki, M. Oubla, A. Belayachi, M. Abd-Lefdil

Participation à des événements scientifiques

Poster : **Caractérisation du composé multiferroïque $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ préparé par la technique sol-gel** présenté dans « les 39^{èmes} journées du groupe francophone de spectroscopie Mössbauer (GFSM) » à Beni Mellal.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>Third order nonlinear optical features of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ multiferroic near antiferromagnetic phase transitionsA. El-Bey^b, T. El Bahraoui^b, M. Taibi^c, A. Belayachi^b, M. Abd-Lefdil^{b, e}, A.A. Albassam^d, A.O. Fedorchuk^f, G. Lakshminarayana^g, P. Czaja^a, I.V. Kityk^{a, *}^a Faculty of Electrical Engineering, Czestochowa University Technology, Armii Krajowej 17, PL-42-201 Czestochowa, Poland^b University of Mohammed V, Materials Physics Laboratory, P.B. 1014, Rabat, Morocco^c University of Mohammed V, LPCMIN, Ecole Normale Supérieure, Rabat, Morocco^d Research Chair of Exploitation of Renewable Energy Applications in Saudi Arabia, Physics and Astronomy Department, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia^e Physics Department, Faculty of Science, Ain Sham University, Abbasia, Cairo 11566, Egypt^f Department of Inorganic and Organic Chemistry, Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, Pekarska Street 50, 79010 Lviv, Ukraine^g Wireless and Photonic Networks Research Centre, Faculty of Engineering, Universiti Putra Malaysia, 43400 Serdang, Selangor, Malaysia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 April 2016

Received in revised form

11 May 2016

Accepted 13 May 2016

Available online 20 May 2016

Keywords:

Magnetic materials

Nonlinear optics

Multiferroics

ABSTRACT

We have found substantial increase of the infrared third harmonic generation (THG) for the fundamental wavelength $9.4 \mu\text{m}$ of microsecond CO_2 laser for $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ microcrystalline powders. Additional enhancement of the THG signal was achieved by use of Er:glass 20 ns laser generating at 1540 nm before the IR probing of the THG. At the same time the analogous effect for the photoinduced two-photon absorption (TPA) was substantially less. The observed effect is explained within a framework of phenomenological description. Principal role here is played by magneto-electric interactions due to interactions of ferroelectric polarizations and ferromagnetic states. The observed effect may be used for creation of IR laser magneto-optical materials.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The complex oxide crystals possessing multiferroics states [1] may be of interest for different optoelectronic devices [2–5]. All the previous studies with respect to optoelectronics were mainly devoted to different photovoltaic devices. At the same times to the best of our knowledge there is not studies of their infrared nonlinear optical effects. At the same time existence of weak ferromagnetism [6,7] may be an important factor which favors some magneto-electric interactions changing the effective ground state and transition dipole moments defining different kind of nonlinear optical effects. Following their multiferroic features [8] one can expect that they will be occurred not only in the vicinity of the critical transitions temperatures, however outside these critical points.

In the reference [9] the interesting optical, photocatalytic, and

multiferroic features were reported with respect to optoelectronic and photocatalytic applications. A correlation between magnetic, electric, and elastic interactions were established. Their physical properties are very sensitive to the synthesized methods and structural transformations [10]. Following the presented data one can expect that using external optical and magnetic fields one can operate by their optoelectronic features. Additional important factor is a fact that they possess very convenient temperature of ferromagnetic-antiferromagnetic transition (at about 290 K). The principal feature of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ may be determined by relatively large long-range ordering of the ground state dipole moments coexisting with magnetic ordered magnetic spins [11]. Temperature range of a coexistence between ferromagnetic and ferroelectric phases possesses many singularities including high magnitudes of electro-magnetic coupling. This interaction is prevalently linear. However, during application of the external magnetic fields or formation of the electrostatic field during two-beam optical poling these factors are enhanced additionally [12].

So in the vicinity of this anomalous interaction one can expect an occurrence of huge nonlinear optical effects determined by the

* Corresponding author.

E-mail address: iwank74@gmail.com (I.V. Kityk).



PAPER

Phase transitions in multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ synthesized by sol-gel methodRECEIVED
1 September 2022REVISED
20 December 2022ACCEPTED FOR PUBLICATION
16 January 2023PUBLISHED
30 January 2023A EL-Bey^{1,*}, S Dinia¹, T El Bahraoui², L Boudad³, M Taibi³, A Belayachi¹ and M Abd-Lefdil¹¹ Mohammed V University in Rabat, Faculty of Sciences, MANAPSE, Rabat–Morocco² CRMEF, Avenue Allal El Fassi, Madinat Al Irfane, B.P. 6210, 10000 Rabat–Morocco³ Mohammed V University in Rabat, Ecole Normale Supérieure, LPCMIO, Rabat–Morocco

* Author to whom any correspondence should be addressed.

E-mail: ayoub_elbey@um5.ac.maKeywords: BiFeO_3 , phase transitions, eu-doping, dielectric

Abstract

$\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ micropowders $0 \leq x \leq 0.20$ were synthesized by sol-gel method. X-ray diffraction shows that the crystal structure changes from rhombohedral to cubic symmetry at $x = 0.20$. Dielectric properties and loss factor were investigated as a function of temperature. Neel temperature T_N of the compounds was measured by differential scanning calorimetry and found to decrease from 668 K to 646 K for $0 \leq x \leq 0.15$ and bounce to 667 K for $x = 0.20$. The Curie temperature T_C which corresponds to the transition from ferroelectric to paraelectric phases was checked out using differential thermal analysis measurements. The T_C value increases from 1130 K to 1135 K for $0 \leq x \leq 0.15$ while no transition was detected for $x = 0.20$ in accordance with the structural transition from R3c to centrosymmetric Pm3m phase.

1. Introduction

Multiferroics are functional materials which possess more than one ‘ferroic’ order, such as ferromagnetism, ferroelectricity, ferroelasticity and ferrotoroidicity. BiFeO_3 (BFO) is considered a great material for the development of multi-functional devices due to its ferroelectric, magnetic, piezoelectric, and optical properties [1, 2]. The properties of BFO can be largely modified by substitution of Bi^{3+} by rare Earth (RE) ions [3]. P. C. Sati *et al* found that Eu substitution leads to a structural transition from R3c phase to the Pn2₁ one at $x > 0.10$ and an enhancement in remanent magnetization with increasing Eu^{3+} doping [4]. The substitution of Eu in $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) induces changes of the anomalies of thermal diffusion and thermal conductivity at phase transitions characterized by the appearance of minimum at the antiferromagnetic transition temperature T_N and broadening at the ferroelectric transition temperature T_C [5]. $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$, synthesized by sol–gel method and embedded into the PVA polymer matrices can be used as materials for laser induced gratings [6]. It was also observed in $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ that the photoinduced optical second harmonic generation, which uses two bicolor coherent laser beams incident under different angles, gave some enhancement of the SHG output near the antiferromagnetic phase transitions temperature [7, 8]. The effect of Eu substitution on structural, vibrational, and magnetic properties in $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$) solid solution was reported where correlation between concentration, phase, local structure, and magnetism was explained [9]. The investigations of the magnetic properties of $\text{Eu}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) samples, obtained under high pressure, showed the presence of the magnetocaloric effect indicating the possibility of its practical application at temperatures above room temperature [10].

The aim of the present work is to uncover the influence of Eu substitution on the temperature dependence of the dielectric properties, the magnetic and ferroelectric transitions in $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ synthesized by sol-gel method. To our knowledge, up to now, no similar investigation has been performed on this system. The thermal analysis has been done in the wide range temperature [300 K–1150 K], using DSC and DTA techniques simultaneously so as to highlight all the transitions occurring in this system.



Characterization of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ powders prepared by sol-gel method



T. El Bahraoui^a, T. Slimani Tlemçani^a, M. Taibi^b, H. Zaarour^a, A. El Bey^a, A. Belayachi^a,
A. Tiburcio Silver^c, G. Schmerber^d, A.M. El Naggar^{e,g}, A.A. Albassam^e,
G. Lakshminarayana^f, A. Dinia^d, M. Abd-Lefdil^{a,*}

^a Mohammed V University, Materialysis Laboratory, P.B. 1014, Rabat, Morocco

^b Mohammed V University, LPCMIO, Ecole Normale Supérieure Rabat, Morocco

^c Instituto Tecnológico de Toluca-SEP, Apartado Postal 20, 52176 Metepec 3, Estado de México, Mexico

^d IPCMS, CNRS-Université de Strasbourg, 23 rue du Loess, 67037 Strasbourg Cedex 2, France

^e Research Chair of Exploitation of Renewable Energy Applications in Saudi Arabia, Physics and Astronomy Department, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

^f Wireless and Photonic Networks Research Centre, Faculty of Engineering, University Putra Malaysia, 43400 Serdang, Selangor, Malaysia

^g Physics Department, Faculty of Science, Ain Sham University, Abbasia, Cairo 11566, Egypt

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 June 2016

Received in revised form

25 June 2016

Accepted 27 June 2016

Available online 27 June 2016

Keywords:

Multiferroic

Sol-gel

BiFeO_3

Eu doping

Photoinduced optics

ABSTRACT

$\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ (BEFO) powders $0 \leq x \leq 0.20$ were synthesized by sol-gel method. Europium substituted BFO (RE-BFO) materials lead to a change in BiFeO_3 crystal structure from rhombohedral to pseudo-cubic symmetry at $x = 0.20$. Transmission electron microscopy investigation was performed to estimate the particle size. Magnetic measurements indicate that BEFO are antiferromagnetic with a small remanent magnetization and show a typical weak ferromagnetic ordering when $x = 0.20$. Photoinduced optical second harmonic generation has shown a high sensitivity to the different phases.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Materials that combine multiple ferroic properties, such as ferromagnetism, ferroelectricity and ferroelasticity, are defined as multiferroics. Some limited multiferroics compounds are part of the perovskite structure which belongs to the $R3c$ space group. For others multiferroic materials, like TbMnO_3 and HoMnO_3 , though the crystal structures are perovskite-like, the space groups are Pbnm . BiFeO_3 is one of the few known magnetoelectric multiferroics, it is antiferromagnetic for $T < 375^\circ\text{C}$ and ferroelectric for $T < 830^\circ\text{C}$ [1,2]. The material has received considerable attention in the last few years due to the potential applications in data storage, sensors, and devices for spintronics [3]. One of the main obstacles for BiFeO_3 synthesis is the formation of the secondary phases in Bi-Fe-O system, such as, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ and $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_{24}\text{O}_{57}$ [4–6]. Recently, there are several techniques that was successfully used for preparing BiFeO_3 and $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ single phase, in particular

the sol-gel method and solid state reaction methods [7,8]. At present, many researchers are involved in the enrichment of rare earth-BFO multiferroic properties by using dopants such as europium [8–11]. Zhang et al. [11] have studied the $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ multiferroic compounds. They found that the thin samples were transformed from the rhombohedral ($R3c$) phase to orthorhombic ($\text{Pn}21a$) phase for $x = 20\%$.

In this paper, we propose a novel and effective protocol of synthesizing undoped and Eu-doped BiFeO_3 nanoparticles by sol-gel process. We investigate the effect of the replacement of non magnetic element Bi^{3+} with a magnetic element Eu^{3+} on some properties of BFO.

2. Experimental

Powders $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ of (BEFO) with $x = 0, 0.05, 0.10$ and 0.20 were synthesized by sol-gel method. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.05 – 0.07 mol/L), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.067 mol/L) and $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.006 – 0.026 mol/L) were used as starting materials. They were separately dissolved into 10 mL of glacial acetic acid. Ethylene glycol was added

* Corresponding author.

E-mail address: mabdlefdil@gmail.com (M. Abd-Lefdil).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.06.118>

0167-577X/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.



Structural, dielectric, and magnetic properties of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05, 0.15, 0.2$ and $\text{RE} = \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) powders grown by sol-gel method

T. Elbahraoui^a, E.B. Benamar^a, A. Ouasri^{a,*}, A. El-Bey^b, M. Taibi^c, A. Belayachi^b, A. Dinia^d, M. Abd-Lefdil^b

^a Laboratoire de Recherche Scientifique et Innovation Pédagogique, Centre Régional des Métiers d'Éducation et de Formation, Rabat, Morocco CRMEF, Avenue Allal El Fassi, Madinat Al Irfane, B.P. 6210, 10000, Rabat, Morocco

^b Mohammed V University, Faculty of Sciences of Rabat, P. B. 1014, Rabat, Morocco

^c Mohammed V University, LPCMIO, Ecole Normale Supérieure, Rabat, Morocco

^d IPCMS, CNRS-Université de Strasbourg, 23 Rue du Loess, 67037, Strasbourg Cedex, 2, France

ARTICLE INFO

Keywords:

BNFO-BEFO

Structural transition

Dielectric

Antiferromagnetic

ABSTRACT

Rare-earth substituted multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ powders with chemical compositions ($x = 0.05, 0.15, 0.20$ and $\text{RE} = \text{Nd}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$) are synthesized by sol-gel method. The powder X-ray diffraction results manifest that samples are in single phase ($R3c$) for $x < 0.15$; the structural phase transformation from the distorted perovskite $R3c$ to the ideal perovskite ($\text{Pm}3m$) was made for BFO-Nd at $x = 0.15$ and for BFO-Eu (BEFO) at $x = 0.20$. Theoretical analyses allowed us to propose Γ_4^- ($k = 0, 0, 0$) as the irreducible representation associated to the distortion of the ideal perovskite $\text{Pm}3m$ to the $R3c$ distorted one, where the displacement of Fe atom along $[0\ 0\ 1]$ axis is considered as so the parameter order $\eta = (0; 0; \eta_z)$, which drives the transition $\text{Pm}3m - R3c$. Dielectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ change noticeably with concentration and nature of RE-doping. The increase of Nd and Eu concentration decreases clearly the dielectric temperature anomalies corresponding to the ferroelectric-paraelectric phase transitions, which are more shifting towards lower temperature when the dopant is Eu. Magnetic measurements indicate that antiferromagnetic BFO-Nd (BNFO) powders became ferromagnetic at $(0.15 \leq x \leq 0.2)$, while the BFO-Eu (BEFO, $x \leq 0.15$) compounds, antiferromagnetic with a small remanent magnetization, become weak ferromagnetic when $x = 0.20$.

1. Introduction

The perovskite compounds of general formula ABX_3 has held the interest of researchers to the present day, since the structural variation in this family is often subtle, so the variants may differ only slightly from the ideal cubic perovskite structure « aristotype » of space group $\text{Pm}3m$. The ideal structure described as the simplest structure containing two different cations can be distorted to a much wider range of ions, giving perovskites of lower symmetry than the aristotype [1,2].

Three main factors are identified as being responsible for the distortions: Size effects, deviations from the ideal composition, and the Jahn-Teller effect. Different distortions were identified as a result of: BX_6 octahedral units' distortions, B-cation displacements within these octahedra, and BX_6 octahedra tilting relative to another as practically rigid corner-linked units. According to structural variations, phase transi-

tions occurred in response to changes in temperature, pressure or composition [1–3].

Perovskites exhibit electrical and magnetic properties, giving rise to important potential applications. For example, the perovskite BiFeO_3 (BFO) is one of the fascinating materials magneto-electric multiferroics, which is ferroelectric ($T_c \approx 830^\circ\text{C}$) [4] and antiferromagnetic ($T_N \approx 375^\circ\text{C}$) [5]. Furthermore, BFO has a rhombohedrally distorted quasi-cubic perovskite structure belonging to the $R3c$ space group, with Hexagonal parameters: $a_{\text{hex}} = 5.57874(16)\text{Å}$, $c_{\text{hex}} = 13.8688(3)\text{Å}$, $V_{\text{hex}} = 373.802(17)\text{Å}^3$, $Z = 6$, and Rhombohedral ones $a_{\text{rh}} = 5.6343\text{Å}$, $\alpha_{\text{rh}} = 59.348^\circ$, $V_{\text{rh}} = 124.601\text{Å}^3$, $Z = 2$ [6].

In rhombohedral structure, the distorted oxygen octahedron with O...O bond lengths $[2.710(7) - 3.015(9)\text{Å}]$ were rotated by about $\pm \alpha \approx 13-8(3)^\circ$ around the three fold-axis C_3 ; the Fe atom shifts from the distorted oxygen octahedron center by about $0.134(7)\text{Å}$ along C_3 axis,

* Corresponding author.

E-mail address: aouasri@yahoo.fr (A. Ouasri).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124178>

Received 19 March 2023; Received in revised form 20 June 2023; Accepted 22 June 2023
0022-4596/© 20XX

Abstract

Multiferroic materials are compounds in which magnetic and electric orders can coexist within the same phase. This thesis focuses on the synthesis and study of the properties of multiferroic systems $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) with (RE = Eu, Nd, Gd) and $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$).

In the first part of the thesis, significant advancements have been made on multiferroic perovskites $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$. These advancements include the discovery of a double structural transition in the BGFO system, the identification of four new transitions, and the determination of saturation magnetization of the weak ferromagnetic component for all three systems.

The second part of the thesis is dedicated to the synthesis and characterization of $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ system. The study focuses on the structural, thermal, vibrational, and optical properties of this system. Dielectric and nonlinear optical measurements have also been performed on $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ powder. The results indicate that this system has potential applications in fields such as photocatalysis and optoelectronics.

Keywords: multiferroic materials, magnetism, ferroelectricity, magneto-electric coupling, phase transition.

Résumé

Les matériaux multiferroïques sont des composés dans lesquels des ordres magnétiques et électriques peuvent coexister au sein d'une même phase. Cette thèse porte sur la synthèse et l'étude des propriétés des systèmes multiferroïques $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) avec (TR = Eu, Nd, Gd) et $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.25$).

Dans la première partie de la thèse, des avancées significatives ont été réalisées sur les pérovskites multiferroïques $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{FeO}_3$. Ces avancées comprennent la découverte d'une double transition structurale dans le système BGFO, l'identification de quatre nouvelles transitions et la détermination de l'aimantation à saturation de la composante faible ferromagnétique pour les trois systèmes.

La deuxième partie de la thèse a été consacrée à la synthèse et la caractérisation du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$. L'étude a porté sur les propriétés structurales, thermiques, vibrationnelles et optiques de ce système. Des mesures diélectriques et d'optique non linéaire ont également été réalisées sur la poudre de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Les résultats indiquent que ce système présente un potentiel d'utilisation dans des domaines tels que la photocatalyse et l'optoélectronique.

Mots clés : matériaux multiferroïques, magnétisme, ferroélectricité, couplage magnéto-électrique, transition de phase.

Année Universitaire : 2023/2024