

UNIVERSITÉ FRANÇOIS – RABELAIS DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU

GREMAN CNRS UMR 7347

THÈSE

présentée par :

Daniela Maria NEACSA

soutenue le : **23 septembre 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université François – Rabelais de Tours**

Discipline/ Spécialité : **PHYSIQUE / MATERIAUX**

PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DE FERRITES DE GALLIUM SUBSTITUEES PAR DES TERRES RARES

THÈSE dirigée par :
Jean-Claude SORET

Professeur, Université François Rabelais, Tours

RAPPORTEURS :
Christophe LEFEVRE
André SULPICE

Chargé de Recherche CNRS, Institut de Physique et Chimie des
Matériaux, Strasbourg
Directeur de Recherche CNRS, Institut Néel, Grenoble

JURY :

Paolo CALVANI
Gisèle GRUENER
Christophe LEFEVRE
Jean-Claude SORET
André SULPICE
Emmanuel Jacques Simon VERON

Professeur, Université La Sapienza, Rome, Italie
Maître de Conférences, Université François Rabelais, Tours
Chargé de Recherche CNRS, IPCM, Strasbourg
Professeur, Université François Rabelais, Tours
Directeur de Recherche CNRS, Institut Néel, Grenoble
Ingénieur de Recherche CNRS, CEMHTI, Orléans

*A ma chère famille et mon cher mari,
A tous mes amis de cœur et
Au futur de la science.*

Remerciements

Afin de boucler ce manuscrit, je tiens à adresser mes remerciements à toutes les personnes qui ont mis une brique à mon projet de recherche pour que je puisse mener cette thèse à son terme.

J'exprime mes profonds remerciements et ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur Jean-Claude Soret, pour m'avoir accueillie dans son équipe, pour avoir toujours suivi de près mon travail et mon avancement, pour son exigence, ses conseils précieux et la confiance qu'il m'a apportée tout au long de ces années de réflexion. Je tiens également à remercier énormément Madame Gisèle Gruener, pour avoir co-encadré cette thèse, pour tous ses conseils, son soutien et sa confiance. Ces années de thèse furent très enrichissantes autant sur le plan professionnel que personnel. Merci beaucoup à ces deux acteurs pour leur bienveillance, pour les nombreuses relectures minutieuses ainsi que pour toutes les remarques constructives à l'amélioration de mon manuscrit.

Mes plus sincères remerciements vont à Monsieur Christophe Lefevre et Monsieur André Sulpice qui m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'à Monsieur Paolo Calvani et Monsieur Emmanuel Veron, qui ont accepté de participer à mon jury de soutenance. Un grand merci à tous les membres du jury d'avoir accepté de lire et commenter mon manuscrit. Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Monsieur Emmanuel Veron pour tous ses précieux conseils sur les affinements structuraux, sa patience, son soutien et pour m'avoir fait profiter de ses connaissances en cristallographie. Merci pour sa collaboration qui a été fructueuse.

Je tiens beaucoup à remercier notre directeur Monsieur Marc Lethiecq pour m'avoir donné la possibilité de travailler au GREMAN et à tous les collègues du laboratoire des trois sites : à Grandmont, à ST et à Blois pour leurs amitiés, leur soutien moral, les précieuses discussions ainsi que pour la bonne ambiance autour du repas de midi ou d'un café. Il me sera très difficile de nommer tout le monde, mais j'ai eu de très bons contacts avec les membres du GREMAN, vous savez que vous resterez toujours dans mon cœur : Sonia Almeida Didry, Mohamed El Amrani, Benjamin Brière, Christophe Honstettre, Nazir Jaber, Erwann Luais, Anoop Nautiyal, Beatrice Negulescu, Viviane Souramasing... Au-delà de la science, j'ai beaucoup apprécié nos échanges. Je remercie vivement Madame Cecile Autret pour m'avoir accueilli pour un poste d'ATER, pour son aide, sa patience et sa compréhension.

J'adresse aussi mes remerciements aux professeurs de la Faculté de Physique de Craiova, Roumanie, en particulier à Madame Gabriela Iacobescu et à Monsieur Petre Rotaru

pour m'avoir accueillie dans le laboratoire en mai 2014. Tous mes remerciements à Monsieur Petre Rotaru pour les mesures d'analyse thermique, toutes ses précieuses explications et sa collaboration qui a été fructueuse, son encouragement et sa gentillesse.

Les précieux conseils apportés par les équipes pédagogiques avec qui j'ai travaillées lors de mon activité complémentaire d'enseignement à Tours ainsi que lors de mon ATER à Blois et Tours m'ont beaucoup appris et m'ont fait me perfectionner dans ce merveilleux métier que j'adore. J'exprime mon gratitude aux responsables Jean Yves Antoine (Blois), Larbi Ammor, Yves Lansac, Xavier Martin, Enrick Olive, Antoine Ruyter (Tours) ainsi qu'à tous mes collègues de ces équipes.

Je remercie Florent Pawula pour son travail et son implication dans le projet lors de son stage de Master1. A cette occasion, un grand merci à ma co-encadrante pour m'avoir fait confiance dans ce travail de stage. Un clin d'œil aux étudiants que j'ai suivis, en espérant leur avoir fait partager mes passions et mes connaissances.

Je remercie vivement et j'adresse toute ma gratitude à Monsieur Xavier Bekaert et son épouse Evelina Rossetto pour leur bienveillance, leurs précieux conseils et leur soutien moral pendant ma thèse. Merci pour m'avoir été toujours là pour moi et m'avoir bien guidé dans mon chemin.

Toutes mes pensées et mes sincères remerciements à Madame Veronica Ruhaut-Serrano et toute sa famille pour avoir été « notre petite famille de Tours ». Merci à vous tous pour votre soutien et générosité, pour avoir toujours été là à chaque moment.

Je remercie énormément ma grande famille, en particulier mes parents et ma sœur, qui m'ont toujours soutenu moralement et aidé durant mes études en France. Je remercie profondément ma mère pour la tendresse et l'amour qu'elle m'a offerts, pour tous ses encouragements et sa confiance en moi surtout dans les moments difficiles de ma vie. Mes pensées et mes remerciements pour ma belle-famille pour tout ce qu'ils représentent pour moi.

Enfin, un grand merci à mon grand amour, mon meilleur ami, mon confident et mon mari qui, à part mes parents, a su m'apporter le bonheur, l'infini soutien et son amour inconditionné. Un grand merci pour tout !

Résumé

Nous présentons une étude expérimentale des propriétés structurales et magnétiques de ferrites de gallium substituées par des éléments de terres rares. Ce travail s'inscrit dans la thématique plus générale des multiferroïques magnétoélectriques. Ces matériaux, pour lesquels il est possible de modifier la polarisation par l'application d'un champ magnétique et, vice versa, de modifier la direction de l'aimantation par l'action d'un champ électrique, sont rares. Depuis 2000, on assiste à un regain d'intérêt pour le composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ qui présente une polarisation spontanée à température ambiante avec la possibilité d'ajuster la température de transition magnétique en variant x .

On s'intéresse d'abord à l'influence de la substitution d'atomes de gallium ou de fer par des éléments de terres rares (Sc, Yb, Er, Sm) sur les paramètres structuraux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec $0,9 \leq x \leq 1,2$ et nous établissons un mécanisme de substitution mettant en évidence une compétition entre le volume et la déformation des sites octaédriques Ga^{2+} de la structure cristalline. L'effet de la substitution par le scandium et l'ytterbium sur la température de transition magnétique et l'aimantation à saturation est montré.

Dans un second temps, on présente une étude expérimentale du magnétisme du composé $\text{Ga}_{0,99}\text{Yb}_{0,01}\text{FeO}_3$, réalisée à partir de mesures de la susceptibilité alternative et de l'aimantation en fonction du champ magnétique, H , et de la température T . Un large domaine d'irréversibilité magnétique est observé dans le diagramme de phase H - T . L'apparition de faible irréversibilité met en évidence une ligne de transition de type *Gabay – Toulouse*, laquelle est suivie à plus basse température par une ligne de type *de Almeida – Thouless* qui marque le seuil de forte irréversibilité magnétique. Ce résultat suggère que $\text{Ga}_{0,99}\text{Yb}_{0,01}\text{FeO}_3$ constitue une nouvelle réalisation expérimentale d'un verre de spin Heisenberg tridimensionnel. L'origine de ce comportement pourrait provenir de la frustration magnétique induite par le désordre cationique.

Mots Clés : Ferrite de gallium, synthèse voie sol-gel, diffraction des rayons X, susceptibilité magnétique, aimantation, aimantation non linéaire, désordre, irréversibilité magnétique, verre de spin.

Abstract

We present an experimental study to the structural and magnetic properties of gallium ferrites substituted by rare earth elements. This work is part of the more general theme of magnetoelectric multiferroics. These materials, for which it is possible to change the polarization by applying a magnetic field and vice versa, change the direction of the magnetization by the action of an electric field, are very scarce. Since 2000, there has been a renewed interest in the $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ compound having a spontaneous polarization at room temperature with the possibility of tuning the magnetic transition temperature by varying x .

Firstly, we study the influence of the substitution of gallium or iron atoms with rare earth elements (Sc, Yb, Er, Sm) on the structural parameters of $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ with $0.9 \leq x \leq 1.2$ and we establish a substitution mechanism showing a competition between the volume and the deformation of Ga2 octahedral sites of the crystal structure. The effect of the substitution by scandium and ytterbium on the magnetic transition temperature and the saturation magnetization is shown.

Secondly, we present an experimental study of the magnetism of $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$, performed using ac susceptibility and magnetization measurements as a function of magnetic field, H , and temperature T . A wide irreversible magnetic domain is observed in the phase diagram $H-T$. The emergence of weak irreversibility highlights a *Gabay – Toulouse* like line, which is followed at lower temperature by a *de Almeida - Thouless* like line which marks the onset of strong irreversibility. This result suggests that $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ is a new experimental realization of the three-dimensional Heisenberg spin glass. The origin of this behavior could arise from the magnetic frustration induced by cationic disorder.

Keywords: Gallium ferrites, sol-gel synthesis, X-ray diffraction, magnetic susceptibility, magnetization, nonlinear magnetization, disorder, magnetic irreversibility, spin glass.

Table des matières

Remerciements	3
Résumé	5
Abstract	6
Table des matières	7
Liste des tableaux	11
Liste des figures	12
Liste des annexes	23
Introduction	24
Chapitre 1	26
Etat de l'art sur les ferrites de gallium orthorhombiques $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	27
1.1 Propriétés structurales	27
1.1.1 La structure cristalline	27
1.1.2 Désordre cationique sur les sites	31
1.2 Propriétés magnétiques	32
1.2.1 Ordre magnétique	32
1.2.2 Interactions magnétiques	35
1.2.3 Transition verre de spin	36
1.3 Propriétés optiques	38
1.4 Propriétés électriques	39
1.5 Couplage magnéto-électrique	42
1.6 Dopage du $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	45
1.6.1 Historique	45
1.6.2 La famille des oxydes $\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y}\text{FeO}_3$ où $0 \leq y \leq 1$	47
1.6.3 La substitution au Scandium : $\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$ où $0 \leq x \leq 0.3$	49
1.6.4 Autres substitutions	51
Conclusions	55
Bibliographie	56
Chapitre 2	58
Techniques d'élaboration et de caractérisation	59
2.1 Méthodes de synthèses	59
2.1.1 Réaction à l'état solide	59
2.1.2 Méthodes sol-gel par voie citrate modifiée	60

2.2 Analyses thermiques	62
2.3 Analyses structurales	66
2.3.1 Diffraction des Rayons X	66
2.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	71
2.3.3 Rétrodiffusion (BSE)	72
2.4 Détermination des compositions	72
Analyses dispersive en énergie (EDX)	72
2.5 Magnétométrie	74
Bibliographie	75
Chapitre 3	77
Elaboration et caractérisation des composés	78
3.1 Motivation de la substitution	78
3.2 Synthèse des différentes familles substituées	79
3.2.1 La famille de composés substitués Yb	79
3.2.2 La famille des composés substitués Sc	94
3.2.3 La famille des composés substitués TE=Er, Sm	98
3.3 Discussions et conclusions	107
Bibliographie	108
Chapitre 4	110
Substitution du $Ga_{2-x}Fe_xO_3$	111
4.1 Substitution des ferrites de gallium $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ (étude structurale)	111
4.1.1 L'étude structurale du $Ga_{1-y}TE_yFe_1O_3$ et $Ga_1TE_yFe_{1-y}O_3$	111
4.1.2 L'étude structurale du $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ et $Ga_{1.99-x}TE_{0.01}Fe_xO_3$	124
4.2 Substitution des ferrites de gallium $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ (étude magnétique)	134
4.2.1 L'étude magnétique du $Ga_{1-y}TE_yFe_1O_3$ et $Ga_1TE_yFe_{1-y}O_3$	134
4.2.2 L'étude magnétique du $Ga_{1.99-x}TE_{0.01}Fe_xO_3$ comparés à $Ga_{2-x}Fe_xO_3$	139
4.3 La relation entre les propriétés structurales et magnétiques	141
Composés $Ga_{1-y}TE_yFe_1O_3$ et $Ga_1TE_yFe_{1-y}O_3$	142
4.4 Discussions et conclusions	146
Bibliographie	146
Chapitre 5	148
$Ga_{0.99}Yb_{0.01}Fe_1O_3$: un verre de spin de type Heisenberg	149
5.1 Introduction	149

5.2 Résultats expérimentaux préliminaires.....	150
5.2.1 Mesures d'aimantation.....	150
5.2.2 Mesures de susceptibilité magnétique	152
5.3 Etude de $\chi(T, \omega)$ près de T_g.....	153
5.3.1 Présentation des résultats expérimentaux	153
5.3.2 Analyse de $T_f(T)$ dans le cadre de l'hypothèse du ralentissement critique	154
5.3.3 Analyse de $T_f(T)$ dans le cadre de l'hypothèse du ralentissement thermiquement activé	156
5.3.4 Conclusions	157
5.4 Etude de la susceptibilité statique non linéaire près de T_g	159
5.4.1 Rappels théoriques	159
5.4.2 Les résultats expérimentaux	160
5.4.2.1 Détermination de χ_{nl}	161
5.4.2.2 Détermination de l'exposant γ	163
5.4.2.3 Détermination des exposants β et δ	164
5.4.2.4 Détermination des autres exposants	165
5.4.3 Conclusion	166
5.5 Le diagramme de phase $H - T$.....	167
5.5.1 Rappels théoriques	167
5.5.1.1 Le modèle de champ moyen des verres de spin avec anisotropie	167
5.5.1.2 Le modèle chiral	168
5.5.1.2.1 Définition de la chiralité	168
5.5.1.2.2 Le scénario chiral de la transition verre de spin	169
5.5.2 Les résultats expérimentaux	170
5.5.2.1 Détermination du diagramme de phase $H - T$	171
5.5.2.2 Analyse des résultats	173
5.5.2.2.1 Analyse suivant le modèle de champ moyen	173
5.5.2.2.2 Analyse suivant le modèle chiral	174
5.5.3 Conclusion	175
5.6 Conclusions	175
Bibliographie.....	176
Conclusions	179
Résumé	204

Abstract	204
-----------------------	-----

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1.1 Positions atomiques et facteurs d'agitation thermiques pour les 4 sites cationique et les 6 sites non équivalents des oxygènes pour le GaFeO_3 . [S. C. Abrahams, J. M. Reddy, J. L. Bernstein, *The Journal of Chemical Physics* 42, 3957-3968 (1965)]

Tableau 1.2 Rayon ionique des éléments par coordinance

Tableau 1.3 Les températures de transition Curie rapportés dans la littérature pour les différentes méthodes de synthèses

Tableau 1.4 Les rayons ioniques des éléments utilisées pour la substitution du GaFeO_3

Tableau 1.5. Valeurs magnétiques des composés GaFeO_3 substitués scandium en fonction du taux de substitution en scandium. [Al. Thomasson, Thèse soutenue le 17 septembre 2013, Institut de Physique et Chimie des Matériaux Strasbourg]

Chapitre 3

Tableau 3.1 Les compositions monophasées $\text{Ga}_{1-y}\text{TE}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$, $\text{Ga}_1\text{TE}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ où $\text{TE} = \text{Sc}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Sm}$ et $\text{Ga}_{1.99-x}\text{TE}_{0.01}\text{Fe}_x\text{O}_3$ où $\text{TE} = \text{Sc}, \text{Yb}$ avec la structure $\text{Pc}2_1n$.

Chapitre 4

Tableau 4.1. Rayon ionique des éléments par coordinance.

Tableau 4.2. Site de substitution pour la terre rare dans la structure $\text{Pc}2_1n$ des composés $\text{Ga}_{1-y}\text{TE}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ ($\text{TE}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$) et $\text{Ga}_1\text{TE}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ ($\text{TE}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$).

Tableau 4.3. Site de substitution pour la terre rare dans la structure $\text{Pc}2_1n$ des composés $\text{Ga}_{1.99-x}\text{TE}_{0.01}\text{Fe}_x\text{O}_3$ où $\text{TE}=\text{Sc}, \text{Yb}$.

Chapitre 5

Tableau 5.1 Valeurs expérimentales des exposants critiques de $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ et de verres de spin conventionnels.

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1.1 Structure cristalline de GaFeO_3 sans tenir compte du désordre cationique. [J. D.S. Walker, A. P. Grosvenor, *Journal of Solid State Chemistry* 197, 147-153 (2013)]

Figure 1.2 Projection de la structure selon l'axe Oy. Empilement des plans d'oxygènes dans des plans compacts ABAC...ABAC. [E. F. Bertaut et al, *Journal de Physique* 27 (7-8), 433-448 (1966)]

Figure 1.3. Diagramme des phases des oxydes de fer et de gallium et le domaine d'existence pour l'ortho ferrite de gallium pure. [H. J. Van Hook, *Journal of the American Ceramic Society* 48(9), 470-472 (1965)]

Figure 1.4. L'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour a) un ferrimagnétique classique et b) des différentes compositions $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. [Gisèle Gruener and al, *PHYSICAL REVIEW B* 84, 224427 (2011)]

Figure 1.5. Structure magnétique du GaFeO_3 . Les flèches indiquent les moments magnétiques de Fe^{3+} . [T. Arima and al, *Phys Rev B* 70, 064426 (2004)]

Figure 1.6. (a) Mesures de l'aimantation dc en température (ZFC et FC) à 100Oe (symboles pleins) et 500Oe (symboles creux). La température T_{irr} est donné par la bifurcation entre les courbes ZFC et FC et la cuspide dans la courbe ZFC est noté T_p . Variation en température de la susceptibilité ac (a) réelle (χ') et (b) imaginaire (χ'') à différentes fréquences. L'encart montre le zoom sur l'évolution du pic du χ' à basse température. [S. Mukherjee, A. Garg, R. Gupta, *Applied Physics Letters* 100, 112904 (2012)]

Figure 1.7. Représentation schématique du groupe ponctuel cristallographique dans la notation Hermann-Mauguin

Figure 1.8. La polarisation partielle des ions individuels au long de la direction cristallographique b. L'intensité et la direction de la polarisation est représentée par la taille et la direction des flèches. [A. Roy and al, *Journal of Physics: Condensed Matter* 23, 325902 (2011)]

Figure 1.9. L'évolution de la susceptibilité magnétoélectrique (ME) avec la température mesurée à l'aide de l'effet (ME)_E (les cercles) sous l'application d'un champ E et l'effet (ME)_H (les triangles) sous l'application d'un champ H. La valeur du champ de polarisation a été de 4450 Oe. [G. T. Rado, *Physical Review Letters* 10 (13), 335-337 (1964)]

Figure 1.10. a) Mesure de la polarisation magnétoélectrique (ME) avec le champ appliqué sur c (traits pleins) et sur b (traits pointillés) sur des cristaux de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$; b) Les déplacements u_i des fers par rapport au centre des sites octaédriques Fe_i permet de donner une explication qualitative des grandes différences entre α_{bc} et α_{cb} . [T. Arima and al, *Phys Rev B* 70, 064426 (2004)]

Figure 1.11. L'évolution du T_N en fonction du taux de fer x dans les composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. Comparaison des résultats obtenus expérimentalement par Arima et al [T. Arima and al, *Phys Rev B* 70, 064426 (2004)], Remeika et al [J.P. Remeika, *Journal of Applied Physics* 31, 263-264 (1960)] et Thomasson et al [F. Roulland and al. *Journal of the European Ceramic Society* 33, 1029-1035 (2013) ; Al. Thomasson, Thèse soutenue le 17 septembre 2013, Institut de Physique et Chimie des Matériaux Strasbourg]

Figure 1.12. La structure (a) cristalline et (b) magnétique des composés $Al_{1-x}Ga_xFeO_3$ pour $x=0$; 0.5 ; 1. [R. Saha and al, *Journal of Solid State Chemistry* 184, 494-501 (2011)]

Figure 1.13. Les spectres normalisés pour a) Ga K-edge et b) Fe K-edge dans les composés $Al_{1-x}Ga_xFeO_3$ où $x=0.00$; 0.15 ; 0.35 ; 0.50 ; 0.65 ; 0.85 ; 1.00. Le pic A correspond au taux d'occupation des Ga dans le site tétraédrique et le pic B au taux d'occupation des Ga dans le site octaédrique. [J. D.S. Walker, A. P. Grosvenor, *Journal of Solid State Chemistry* 197, 147-153 (2013)]

Figure 1.14. Evolution du volume de la maille élémentaire des composés $Ga_{1-x}Sc_xFeO_3$ en fonction de la température. [K.R. Chakraborty and al, *Journal of Applied Physics* 117, 123915 (2015)]

Figure 1.15. Evolution de l'aimantation en fonction de la température en ZFC et FC pour $x=0-0.3$ sous un champ magnétique de 200Oe, ainsi que la décroissance du T_N avec le taux de scandium x dans les composés $Ga_{1-x}Sc_xFeO_3$. [K.R. Chakraborty and al, *Journal of Applied Physics* 117, 123915 (2015)]

Figure 1.16. L'évolution de la température de Curie T_C et celle de l'aimantation de saturation M_S , ainsi que celle de l'aimantation rémanente M_R en fonction du taux de substituant x dans les composés $Ga_1Cr_xFe_{1-x}O_3$ et $Ga_{1-x}Cr_xFeO_3$. [R. Saha and al, *Journal of Solid State Chemistry* 184, 2353-2359 (2011)]

Figure 1.17. L'évolution de la température de Curie T_C et celle de l'aimantation à saturation M_S , ainsi que celle de l'aimantation rémanente M_R en fonction du taux de substituant x dans les composés $Ga_1Mn_xFe_{1-x}O_3$ et $Ga_{1-x}Mn_xFeO_3$. [R. Saha and al, *Journal of Solid State Chemistry* 184, 2353-2359 (2011)]

Figure 1.18. (A) Cycles d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour (a) GaFeO_3 ; (b) $\text{Ga}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{FeO}_3$; (c) $\text{Ga}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{FeO}_3$.

(B) Mesures du MC avec une fréquence de 1kHz en fonction du champ magnétique H pour les mêmes composés. [K. Mukhopadhyay, A.S. Mahapatra, P.K. Chakrabarti, *Physica B* 448, 214-218 (2014)]

Chapitre 2

Figure 2.1. Illustration de l'effet du frittage pour la synthèse par voie solide sur la croissance (la température de frittage) et la densification (le temps de frittage) des grains.

Figure 2.2. Illustration de la synthèse par le procédé sol-gel voie citrate modifiée

Figure 2.3. Le gel, la poudre et les pastilles obtenus par le procédé sol-gel voie citrate modifiée

Figure 2.4. Courbe thermogravimétrique de la masse m en fonction de la température T . Les points T_i , $T_{\max}$ et T_f représentent la température initiale à laquelle il y a un changement détectable dans la masse de l'échantillon, la température correspondante à la pente maximale de la courbe (point d'inflexion) et la température finale lorsque la masse de l'échantillon cesse de présenter un changement significatif. Et y_{∞} représente la variation totale de masse.

Figure 2.5. Thermobalance Perkin Elmer ("Diamond Differential/ Thermogravimetric Analyser") au sein du Laboratoire de dynamique non linéaire et physique des plasmas, Craiova, Roumanie

Figure 2.6. La décomposition du complexé $\text{Cu}(\text{DAB})_2$ sous argon avec 2K/min à 600° C. Les courbes représentent: TG - Analyse thermogravimétrique ($m=f(T^{\circ}\text{C})$); DTG - Analyse thermogravimétrique différentielle ($\Delta m =f(T^{\circ}\text{C})$); DTA - Analyse thermique différentielle ($\Delta T =f(T^{\circ}\text{C})$); DSC - Calorimétrie différentielle à balayage ($\Delta H =f(T^{\circ}\text{C})$). [E. Morintale et al, *Physics AUC* 20, 37-42 (2010)]

Figure 2.7. Techniques des caractérisations des matériaux en fonction de l'énergie et la longueur d'onde. [Dr. Gavin Mountjoy, "X-ray absorption Spectroscopy", University of KENT, US]

Figure 2.8. Diffraction des rayons X sur les plans cristallographiques séparés par une distance d_{hkl} .

Figure 2.9. Le diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE et ses composantes.

Figure 2.10. Préparation des échantillons [<http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>]

Figure 2.11. La géométrie Bragg-Brentano.

Figure 2.12. Représentation rudimentaire de la production des électrons secondaires à partir de l'interaction des atomes avec les électrons primaires, les flèches représentant leur trajectoire après l'interaction.

Figure 2.13. Représentation rudimentaire de la production des électrons BSE à partir de l'interaction du noyau des atomes avec les électrons primaires, les flèches représentant leur trajectoire après l'interaction.

Figure 2.14. Représentation rudimentaire de l'émission d'un photon X, la flèche ondulée représentant son émission. En bleu, l'électron de valence qui migrent et le cercle blanc représente la lacune.

Figure 2.15. Le magnétomètre de type PPMS Quantum Design.

Figure 2.16. Courbes d'aimantation ZFC et FC en fonction de la température pour le GaFeO_3 sous un champ magnétique de 0.1T.

Chapitre 3

Figure 3.1. Diffractogrammes des rayons X pour le composé $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{Fe}_1\text{O}_3$ réalisé par voie solide à différentes températures de frittage en comparaison avec la base des données (GaFeO_3 – PDF 00-062-0890). La phase parasite $\text{Yb}_3\text{Ga}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{12}$ est identifiée par les étoiles rouges et les traces des précurseurs Fe_2O_3 par les étoiles bleus.

Figure 3.2. Diffractogrammes des rayons X pour les composés $\text{Ga}_{1-y}\text{Yb}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ où $y=0.01, 0.02, 0.10, 0.20$ réalisés par voie solide à 1200°C 20h en comparaison avec la base des données (GaFeO_3 – PDF 00-062-0890). La phase parasite $\text{Yb}_3\text{Ga}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{12}$ est identifiée par les étoiles rouges et les traces des précurseurs Fe_2O_3 par les étoiles bleus.

Figure 3.3. Diffractogrammes des rayons X pour le composé $\text{Ga}_1\text{Yb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ réalisé par voie solide à 1200°C 20h. La phase principale est identifiée par la structure cristallographique du GaFeO_3 , pics rouges, et la phase parasite $\text{Ga}_5\text{Yb}_3\text{O}_{12}$ par les pics (étoiles) bleus.

Figure 3.4. En haut, cliché MEB à $10\ \mu\text{m}$ et en bas le cliché à $5\ \mu\text{m}$ avec les dimensions des différents grains pour le composé $\text{Ga}_1\text{Yb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$. Les cercles rouges encadrent les grains de la phase parasite $\text{Ga}_5\text{Yb}_3\text{O}_{12}$.

Figure 3.5. EDX pour le composé $\text{Ga}_1\text{Yb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$. En haut, le cliché à $2.5\ \mu\text{m}$ avec les points représentent les endroits où les scans ont été effectués. En bas à gauche les proportions atomiques de la localisation et à droite l'erreur sur chaque mesure.

Figure 3.6. L'analyse thermogravimétrique pour le gel GaFeO_3 sous air avec $10\ \text{K/min}$ à 1200°C . La masse initiale est de 5.674 mg et la masse résiduelle est 0.0832 mg.

Figure 3.7. L'analyse thermogravimétrique pour le gel $Ga_{0,9}Yb_{0,1}FeO_3$ sous air avec 10 K/min à 1200° C. La masse initiale est de 5.619 mg et la masse résiduelle est 0,2293 mg.

Figure 3.8. Poudres $Ga_{1-y}Yb_yFe_1O_3$ calcinés à 650° C et l'identification de la phase principale $GaFeO_3$.

Figure 3.9. L'analyse thermogravimétrique de la poudre déjà calciné $Ga_{0,9}Yb_{0,1}FeO_3$ à 650° C, sous air avec 10 K/min à 1200° C. La masse initiale est de 1.987 mg.

Figure 3.10. Diffraction des Rayons X in situ en température sur $Ga_{0,95}Yb_{0,05}FeO_3$.

Figure 3.11. Diffractogrammes des rayons X à la température ambiante pour $Ga_{0,995}Yb_{0,005}Fe_1O_3$. Les étoiles rouges identifient les pics correspondants à la phase parasite $Ga_5Yb_3O_{12}$. Tous les pics non identifiés par un symbole appartiennent à la structure cristallographique du $GaFeO_3$ (PDF 00-026-0673).

Figure 3.12. Diffractogrammes des rayons X à la température ambiante pour $Ga_{0,99}Yb_{0,01}Fe_1O_3$. Les étoiles rouges identifient les pics correspondants à la phase parasite $YbFe_2O_4$. Tous les pics non identifiés par un symbole appartiennent à la structure cristallographique du $GaFeO_3$ (PDF 00-026-0673).

Figure 3.13. Diffractogramme des rayons X à température ambiante pour le composé $Ga_{0,985}Yb_{0,015}FeO_3$ fritté à 1000° C 2h (courbe rouge) et à 1200° C 24h (courbe noir) comparés à la base de données. L'inset est un agrandissement de la zone où se situent les pics principaux de la phase parasite $Yb_3Ga_{2,5}Fe_{2,5}O_{12}$ (pics violets).

Figure 3.14. Comparaison des diffractogrammes des rayons X à la température ambiante pour $Ga_{0,995}Yb_{0,005}Fe_1O_3$ fritté à 1000° C 48h et $Ga_{0,99}Yb_{0,01}Fe_1O_3$ fritté à 1200° C 24h avec $GaFeO_3$ fritté à 1200° C 24h.

Figure 3.15. Diffractogrammes des rayons X pour le composé $GaYb_{0,01}Fe_{0,99}O_3$ synthétisé par la méthode sol-gel par voie citrate modifiée et fritté à différentes températures. Le inset est un agrandissement de la zone où se situent les pics principaux de la phase parasite $Yb_3Ga_{2,5}Fe_{2,5}O_{12}$ (étoiles bleus).

Figure 3.16. Diffractogrammes des rayons X pour le composé $GaYb_{0,02}Fe_{0,98}O_3$ synthétisé par la méthode sol-gel par voie citrate modifiée et fritté à différentes températures. Le inset est un agrandissement de la zone où se situent les pics principaux de la phase parasite $Yb_3Ga_{2,5}Fe_{2,5}O_{12}$ (étoiles verts).

Figure 3.17. Diffractogrammes des rayons X à la température ambiante pour $Ga_{1,99-x}Yb_{0,01}Fe_xO_3$ où $x=0.9$ (bleu), $x=1.1$ (rouge) et $x=1.2$ (noir) et pour $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ où $x=0.9$ (vert clair), $x=1.0$ (vert foncé) et $x=1.1$ (violet).

Figure 3.18. Clichés MEB pour le composé $Ga_1Yb_{0.01}Fe_{0.99}O_3$ fritté à 1200°C 24h à 10µm à gauche et à 5µm à droite avec les dimensions des grains.

Figure 3.19. Clichés MEB pour le composé $Ga_1Yb_{0.02}Fe_{0.98}O_3$ fritté à 1200°C 24h à 10µm à gauche et à 5µm à droite avec les dimensions des grains.

Figure 3.20. Clichés MEB pour le composé $Ga_{0.99}Yb_{0.01}Fe_1O_3$ fritté à 1100°C 12h, à gauche, et à 1200°C 12h, à droite.

Figure 3.21. Diffraction des Rayons X in situ en température sur $Ga_{0.98}Sc_{0.02}FeO_3$.

Figure 3.22. Diffractogrammes de rayons X à la température ambiante pour $Ga_{1-y}Sc_yFe_1O_3$ où $y=0.00$ (vert foncé), $y=0.005$ (violet), $y=0.010$ (rouge), $y=0.015$ (marron) et $y=0.050$ (bleu) frittés à 1000°C pendant 24h.

Figure 3.23. Diffractogrammes de rayons X à la température ambiante pour $Ga_1Sc_yFe_{1-y}O_3$ où $y=0.00$ (vert foncé), $y=0.010$ (noir) et $y=0.020$ (rouge) frittés à 1000°C pendant 24h.

Figure 3.24. Diffractogrammes des rayons X à la température ambiante pour $Ga_{1.99-x}Sc_{0.01}Fe_xO_3$ où $x=0.9$ (bleu), $x=1.1$ (rouge) et $x=1.2$ (noir) et pour $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ où $x=0.9$ (vert clair), $x=1$ (vert foncé) et $x=1.1$ (violet).

Figure 3.25. Diffraction des Rayons X in situ en température sur $Ga_{0.98}Sm_{0.02}FeO_3$.

Figure 3.26. Diffractogrammes des rayons X à température ambiante pour les composés $Ga_{1-y}Sm_yFe_1O_3$ frittés à 850°C 72h avec l'identification de la phase secondaire $SmFeO_3$ (étoiles verts).

Figure 3.27. Diffractogrammes des rayons X à température ambiante pour les composés $Ga_1Sm_yFe_{1-y}O_3$ frittés à 850°C 72h avec l'identification de la phase parasite $Sm_3Ga_{2.5}Fe_{2.5}O_3$ (étoiles rouges).

Figure 3.28. Diffractogramme des rayons X à température ambiante pour les composés $Ga_1TE_yFe_{1-y}O_3$ où $TE=Er$ (noir), Sm (bleu) frittés à 850°C 72h avec l'identification des pics pour $GaFeO_3$ (pics rouges).

Figure 3.29. En haut, cliché MEB à 2µm et en bas le cliché BSE à 2µm pour le composé $Ga_1Er_{0.01}Fe_{0.99}O_3$.

Figure 3.30. En haut, cliché MEB à 1µm et en bas le cliché BSE à 1µm pour le composé $Ga_{0.99}Sm_{0.01}Fe_1O_3$.

Figure 3.31. En haut, cliché MEB à 2µm et en bas le cliché BSE à 2µm pour le composé $Ga_1Sm_{0.01}Fe_{0.99}O_3$.

Figure 3.32. En haut, cliché EDX à 100 nm avec la taille des grains et en bas le cliché EDX à 1µm pour le composé $Ga_1Er_{0.01}Fe_{0.99}O_3$.

Figure 3.33. Clichés EDX à 100 nm avec la taille des grains pour le composé $Ga_{0.99}Sm_{0.01}Fe_1O_3$.

Figure 3.34. Clichés EDX à 200 nm avec la taille des grains pour le composé $Ga_1Sm_{0.01}Fe_{0.99}O_3$.

Chapitre 4

Figure 4.1. Evolution des paramètres de maille avec le taux de substituant y pour les composés $Ga_{1-y}TE_yFe_1O_3$ (cercles foncés) et $Ga_1TE_yFe_{1-y}O_3$ (cercles claires) où $TE = Sc$ (verts), Yb (bleus). Pour certains points, l'incertitude est inférieure à la taille du symbole.

Figure 4.2. Evolution du volume de la cellule avec le taux de substituant y pour les composés $Ga_{1-y}TE_yFe_1O_3$ (cercles foncés) et $Ga_1TE_yFe_{1-y}O_3$ (cercles claires) où $TE = Sc$ (verts), Yb (bleus).). Pour certains points, l'incertitude est inférieure à la taille du symbole.

Figure 4.3. Variation relative des paramètres de maille avec y pour les composés A) $Ga_{1-y}Sc_yFe_1O_3$ (cercles rouges, étoiles bleus, triangles verts) et $Ga_1Sc_yFe_{1-y}O_3$ (même symboles vert clair) et B) $Ga_{1-y}Yb_yFe_1O_3$ (cercles rouges, étoiles bleus, triangles verts) et $Ga_1Yb_yFe_{1-y}O_3$ (même symboles vert clair).

Figure 4.4. Evolution des volumes des polyèdres avec y pour les composés $Ga_{1-y}Sc_yFe_1O_3$ (symboles verts foncés) et $Ga_{1-y}Yb_yFe_1O_3$ (symboles bleus foncés). La substitution en site fer est représentée par les symboles verts claires pour $Ga_1Sc_yFe_{1-y}O_3$ et bleus claires pour $Ga_1Yb_yFe_{1-y}O_3$.

Figure 4.5. Variation relative des volumes des polyèdres avec y pour les composés A) $Ga_{1-y}Sc_yFe_1O_3$ (symboles verts foncés) et $Ga_1Sc_yFe_{1-y}O_3$ (symboles verts clairs) ainsi que B) $Ga_{1-y}Yb_yFe_1O_3$ (symboles bleus foncés) et $Ga_1Yb_yFe_{1-y}O_3$ (symboles bleus clairs). Le site $Ga1$ est représenté par les triangles, $Ga2$ par les cercles, $Fe3$ par les carrés et $Fe4$ par les étoiles.

Figure 4.6. Evolution des distorsions des sites en fonction d' y pour les composés $Ga_{1-y}Sc_yFe_1O_3$ (symboles verts foncés), $Ga_1Sc_yFe_{1-y}O_3$ (symboles verts clairs), $Ga_{1-y}Yb_yFe_1O_3$ (symboles bleus foncés), $Ga_1Yb_yFe_{1-y}O_3$ (symboles bleus clairs). Le site $Ga1$ est représenté par des triangles, $Ga2$ par les cercles, le site $Fe3$ par les carrés et le site $Fe4$ par les étoiles.

Figure 4.7. La cellule élémentaire du $GaFeO_3$ avec les quatre sites $Ga1$, $Ga2$, $Fe3$, $Fe4$.

Figure 4.8. Désordre sur les sites cationiques en fonction d' y pour A) la substitution avec Sc et B) la substitution avec Yb . Le site $Ga1$ est représenté par les triangles, $Ga2$ par les cercles, le site $Fe3$ par les carrés et le site $Fe4$ par les étoiles. Les incertitudes sont inférieures à la taille des symboles.

Figure 4.9. Evolution des paramètres de maille avec le taux de fer x pour les composés $Ga_{1.99-x}TE_{0.01}Fe_xO_3$ (cercles verts pour Sc et cercles bleus pour Yb) en comparaison avec $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ (cercles rouges). Pour certains points l'incertitude est inférieure à la taille du symbole.

Figure 4.10. Evolution du volume de la cellule avec x pour les composés $Ga_{1.99-x}TE_{0.01}Fe_xO_3$ (cercles verts pour Sc et cercles bleus pour Yb) en comparaison avec $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ (cercles rouges). Pour certains points l'incertitude est inférieure à la taille du symbole.

Figure 4.11. Variation relative des paramètres de maille avec x pour les composés $Ga_{1.99-x}TE_{0.01}Fe_xO_3$ (symboles vertes pour Sc et symboles bleus pour Yb) en comparaison avec $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ (symboles rouges). Le paramètre a est représenté par les cercles, le paramètre b par les triangles et le paramètre c par les étoiles.

Figure 4.12. Evolution des volumes des polyèdres avec x pour les composés $Ga_{1.99-x}TE_{0.01}Fe_xO_3$ (symboles vertes pour Sc et symboles bleus pour Yb) en comparaison avec $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ (symboles rouges).

Figure 4.13. Distorsions des sites cationiques en fonction de x pour $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. Les symboles rouges représentent nos données expérimentales et les symboles verts celles reportées par Mukherjee et al [14].

Figure 4.14. Evolution des distorsions des sites en fonction du taux de fer x pour les composés $Ga_{1.99-x}Sc_{0.01}Fe_xO_3$ (symboles verts) et $Ga_{1.99-x}Yb_{0.01}Fe_xO_3$ (symboles bleus) comparés aux composés non substitués $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ (symboles rouges : notre étude et jaunes : Lefebvre et al [2]). Le site Ga1 est représenté par des triangles, Ga2 par les cercles, le site Fe3 par les carrés et le site Fe4 par les étoiles.

Figure 4.15. L'évolution du taux de fer sur les quatre sites cationique avec x pour la substitution avec Sc (symboles verts) et la substitution avec Yb (symboles bleus) en comparaison avec les composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ (symboles rouges). Le site Ga1 est représenté par les triangles, Ga2 par les cercles, le site Fe3 par les carrés et le site Fe4 par les étoiles. Les incertitudes sont inférieures à la taille des symboles.

Figure 4.16. Désordre sur les sites octaédriques en fonction de x pour la substitution avec Sc (symboles verts) et la substitution avec Yb (symboles bleus). Le site Ga1 est représenté par les triangles, le site Ga2 par les cercles, le site Fe3 par les carrés et le site Fe4 par les étoiles.

Figure 4.17. Aimantations Zero Field Cooling et Field Cooling en fonction de la température pour $GaFeO_3$ sous un champ magnétique de 0.01T (cercles) et 0.1T (carrés).

Figure 4.18. La dérivée de l'aimantation en fonction de la température pour $GaFeO_3$ sous $H=0.01T$ (cercles – courbe bleu) et $H=0.1T$ (carrés – courbe rouge).

Figure 4.19. La seconde dérivée de l'aimantation en fonction de la température pour GaFeO_3 sous $H=0.01\text{T}$ (cercles – courbe bleu) et $H=0.1\text{T}$ (carrés – courbe rouge).

Figure 4.20. Evolution du T_c en fonction d'y pour la substitution avec A) Sc et B) Yb. Les symboles rouges correspondent aux composés $\text{Ga}_{1-y}\text{TE}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ et les symboles bleus correspondent aux composés $\text{Ga}_1\text{TE}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$. Les lignes en pointée sont un guide pour les yeux.

Figure 4.21. Evolution de l'aimantation à saturation M_S avec y pour la substitution avec A) Sc et B) Yb. Les symboles rouges correspondent aux composés $\text{Ga}_{1-y}\text{TE}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ et les symboles bleus correspondent aux composés $\text{Ga}_1\text{TE}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$.

Figure 4.22. L'évolution de la T_C avec le taux de fer dans les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Figure 4.23. L'évolution de la M_S avec le taux de fer dans les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Figure 4.24. L'évolution de la T_C avec le taux de fer dans les composés $\text{Ga}_{1.99-x}\text{TE}_{0.01}\text{Fe}_x\text{O}_3$ où $\text{TE} = \text{Sc}, \text{Yb}$. Les lignes en pointée sont un guide pour les yeux.

Figure 4.25. L'évolution de la M_S avec le taux de fer dans les composés $\text{Ga}_{1.99-x}\text{TE}_{0.01}\text{Fe}_x\text{O}_3$ où $\text{TE} = \text{Sc}, \text{Yb}$. Les lignes en pointée sont un guide pour les yeux.

Figure 4.26. Chaines antiferromagnétiques dominantes dans la direction du c entre les sites Fe3 et Fe4 . [J. Atanelov, P. Mohn, *Physical Review B* 92, 104408 (2015)]

Figure 4.27. Évolution des longueurs de liaison Fe3-O5-Fe4 (les cercles) et Fe3-O3-Fe4 (les étoiles) en fonction du taux de substitution en scandium : $\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ (symboles verts pleins), $\text{Ga}_1\text{Sc}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (symboles creux) et en ytterbium: $\text{Ga}_{1-y}\text{Yb}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ (symboles bleus pleins). Les incertitudes sont inférieures à la taille des symboles.

Figure 4.28. Évolution des angles Fe3-O5-Fe4 (les cercles) et Fe3-O3-Fe4 (les étoiles) en fonction du taux de substitution en scandium : $\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ (symboles verts pleins), $\text{Ga}_1\text{Sc}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (symboles creux) et en ytterbium : $\text{Ga}_{1-y}\text{Yb}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ (symboles bleus pleins). Les incertitudes sont inférieures à la taille des symboles.

Figure 4.29. Taux de fer sur les sites Fe3 (carrés) et Fe4 (étoiles) en fonction de la substitution par le scandium (A) et l'ytterbium (B). Les incertitudes sont inférieures à la taille des symboles.

Chapitre 5

Figure 5.1. (a) et (b) Courbes d'aimantation en fonction de la température pour trois valeurs de champ magnétique (0.01T, 0.1T et 9T). **(c)** $\partial M / \partial T$ et **(d)** $\partial^2 M / \partial T^2$ calculées à partir de l'aimantation field-cooled sous les champs 0.01T (les cercles) et 0.1T (les carrés).

Figure 5.2. Dépendance en température de la partie imaginaire de la susceptibilité de $Ga_{0.99}Yb_{0.01}FeO_3$. Les mesures ont été réalisées en appliquant un champ magnétique d'amplitude de 1 mT et de fréquence $f = 1$ kHz.

Figure 5.3. Dépendance en température de la partie réelle (a) et de la partie imaginaire (b) de la susceptibilité de $Ga_{0.99}Yb_{0.01}FeO_3$ à différentes fréquences (de la gauche vers la droite : $f = 10, 50, 75, 100, 250, 500, 750, 1000, 2500, 5000, 7500, 10\,000$ Hz). En encart : $\ln T_f$ en fonction de $\log f$ où T_f représente la position du maximum de χ' . La pente de la droite de régression (représentée par la ligne en pointillé) fournit une estimation du paramètre $\delta_f \approx 0.0015$.

Figure 5.4. Meilleur ajustement des données expérimentales dans le cadre du modèle du ralentissement critique (cf. Equation (2)) avec $T_g = 213.5$ K.

Figure 5.5. Position T_p (H) du pic de l'aimantation zero-field-cooled. La droite de régression (représentée par la ligne en pointillé) conduit à l'approximation $T_p(0) = 214.1 \pm 0.4$ K.

Figure 5.6. Meilleur ajustement des données expérimentales avec la loi de Vogel – Fulcher (cf. Equation (3)) avec $T_0 = 212.9$ K.

Figure 5.7. Position T_f du pic de χ' en fonction de la fréquence. La ligne en pointillé et la ligne continue indiquent respectivement les ajustements des données expérimentales avec les relations (2) et (3).

Figure 5.8. Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique à différentes températures au voisinage de T_g (du haut vers le bas : $T = 214.0, 214.5, 215.0, 215.5, 216.0, 216.5, 217.0, 217.5, 218.0, 219.0$ K). Les lignes en pointillé sont les ajustements des points avec le polynôme (10).

Figure 5.9. Comparaison entre la partie réelle $\chi'(T)$ de la susceptibilité ac mesurée à 10 Hz (les losanges) et la susceptibilité linéaire $\chi_0(T)$ (les cercles) déterminée par l'ajustement des données d'aimantation avec le polynôme (10).

Figure 5.10. Rapport entre la susceptibilité non linéaire et la susceptibilité linéaire en fonction du carré du champ magnétique à différentes températures au voisinage de T_g (du haut vers le bas : $T = 214.5, 215.0, 215.5, 216.0, 216.5, 217.0, 217.5, 218.0, 219.0$ K).

Figure 5.11. χ_1 en fonction de la température réduite. La ligne en pointillé représente la droite de régression dont la pente donne $\gamma = 4.3 \pm 0.1$. En encart : Divergence de χ_1 lorsque la température s'approche de T_g .

Figure 5.12. Loi d'échelle obtenue pour la susceptibilité non linéaire avec $T_g = 213.7$ K, $\gamma = 4.3$ et $\beta = 1.0$ (cf. équation (7)). Les lignes en pointillé représentent les deux comportements asymptotiques de la fonction d'échelle : $f(x) \propto x$ pour les températures suffisamment éloignées

de T_g et $f(x) \sim x^{1/\delta}$ pour les températures proches de T_g , d'où est déduit l'exposant critique $\delta = 5.0 \pm 0.5$.

Figure 5.13. Haut : représentation des deux états possibles pour les spins XY sur les sommets d'un triangle avec une interaction antiferromagnétique. Bas : le choix de la chiralité d'un seul triangle détermine l'ordre chiral sur le réseau.

Figure 5.14. Diagramme de phase champ – température d'un verre de spin Heisenberg avec anisotropie aléatoire (P, SG et CG signifient phases paramagnétique, spin glass et chiral glass), d'après Kawamura. [Hikaru Kawamura, *J. Magn. Magn. Mater.* 310, 1487(2007)]

Figure 5.15. Application du critère (20). En (a) et (b) sont représentés les histogrammes des mesures d'aimantation M_{ZFC} (rectangles rouges) et de M_{FC} (rectangles bleus) réalisées sous un champ de $\mu_0 H = 7.5$ mT. Les histogrammes des températures des mesures sont montrés en (c) et (d) avec le même code de couleur. Les lignes verticales et horizontales indiquent respectivement la valeur moyenne et l'écart-type des distributions d'où l'on tire $T_{irr} = 208.3 \pm 0.5$ K.

Figure 5.16. Aimantation irréversible en fonction de la température pour deux valeurs de champ appliqué. Le critère définissant la température d'apparition d'irréversibilité est décrit dans le texte et illustré sur la figure 5.16. Les lignes en pointillé et tiret montrent le passage entre le régime de faible irréversibilité et le régime de forte irréversibilité. La température T_s est définie par l'interaction de la ligne en tiret avec l'axe des abscisses.

Figure 5.17. Diagramme de phase magnétique de $Ga_{0.99}Yb_{0.01}FeO_3$. Les cercles et les losanges représentent respectivement $T_{irr}(H)$ et $T_s(H)$: les températures d'apparition de faible et forte irréversibilité. La ligne continue est un ajustement de $T_{irr}(H)$ avec une ligne du type Gabay – Toulouse (cf. Eq (13)). La ligne en tiret correspond à une ligne du type Almeida – Thouless (cf. Eq (12)) obtenue sans paramètre d'ajustement.

Figure 5.18. Régime champ faible du diagramme de phase (cf. figure 5.17). En encart : diagramme de phase du modèle chiral, d'après. [Daisuke Imagawa and Hikaru Kawamura, *Physical Review B* 70, 144412 (2004)]

Liste des annexes

Annexe 1 Les calculs de masses à prélever pour la synthèse.

Annexe 2 Mesures d'analyse thermiques (DTG, DSC, DTA et TG) des précurseurs et des adjuvants utilisés dans la synthèse par voie sol-gel citrate modifiée.

Annexe 3 L'analyse DRX du composé $\text{Yb}_3\text{Ga}_{2,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_{12}$ (seconde phase dans les composés biphasés) synthétisé par voie sol gel citrate modifiée.

Annexe 4 Mesures EDX pour confirmer la différence de composition des deux types de grains pour le composé $\text{Ga}_1\text{Yb}_{0,01}\text{Fe}_{0,99}\text{O}_3$ et $\text{Ga}_1\text{Yb}_{0,02}\text{Fe}_{0,98}\text{O}_3$.

Annexe 5 Les résultats des affinements structuraux.

Introduction

« Le secret d'un bon discours, c'est d'avoir une bonne introduction et une bonne conclusion. Ensuite, il faut s'arranger pour que ces deux parties ne soient pas très éloignées l'une de l'autre. » George Burns

Les matériaux multiferroïques présentant simultanément des propriétés particulières électriques et magnétiques sont très intéressants dans le domaine de spintronique : capteurs magnétiques, dispositifs de mémorisation de données... Une classe très rare est représentée par les multiferroïques avec un couplage magnéto électrique (ME), dont fait partie l'oxyde ferrimagnétique et ferroélectrique $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Depuis 2000, on assiste à un regain d'intérêt pour cette famille de composés qui présente l'avantage d'une température d'ordre magnétique relativement élevée, au-dessous de laquelle l'aimantation et la polarisation spontanées coexistent.

L'objectif de la thèse est la synthèse puis la caractérisation de ferrites de gallium substituées par des éléments de terres rares. A notre connaissance, ce type de substitutions n'a pas été référencé dans la littérature. L'idée est d'apporter une meilleure compréhension des propriétés structurales et magnétiques et de leur lien dans ces composés.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, de ses propriétés ainsi que des substitutions réalisées sur ces composés.

Les techniques utilisées durant les travaux de recherche pour l'élaboration et la caractérisation des ferrites de gallium substitués sont détaillées dans le chapitre 2.

Le troisième chapitre expose la synthèse de chaque famille des composés $\text{Ga}_{2-x-y}\text{TE}_y\text{Fe}_x\text{O}_3$ où $\text{TE} = \text{Sc}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Sm}$, ainsi que les conditions optimales de calcination et frittage pour chaque cas. L'analyse chimique et morphologique des échantillons est présentée aussi dans cette partie. Un tableau avec les composés monophasés obtenus est présenté en fin de chapitre.

Une étude détaillée des propriétés structurales et magnétiques est réalisée dans le chapitre 4. On s'intéresse d'abord à l'influence de la substitution d'atomes de gallium ou de fer par des éléments de terres rares (Sc, Yb) sur les paramètres structuraux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec $0.9 \leq x \leq 1.2$. Une analyse complète des distorsions et du désordre pour chaque famille de substituant est présentée pour aboutir au mécanisme de substitution. Ensuite une étude détaillée des propriétés magnétiques et de leur évolution avec le dopage est présentée.

Le cinquième chapitre présente une première étude expérimentale des propriétés magnétiques du composé $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{Fe}_1\text{O}_3$ réalisée à partir de mesures de susceptibilité alternative et de l'aimantation en fonction du champ magnétique, H , et de la température, T . Une analyse du diagramme de phase $H - T$ ainsi que des domaines d'irréversibilité magnétique est exposée et discutée en termes de verre de spin.

Chapitre 1

« La structure ouvre une perspective. La perspective un horizon. Et quand on regarde l'horizon, on se sent plus calme. » Peter James

Etat de l'art sur les ferrites de gallium orthorhombiques $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

1.1 Propriétés structurales

1.1.1 La structure cristalline

Synthétisé pour la première fois en 1959 par JP Remeika [1], GaFeO_3 est un candidat important dans la famille des multiferroïques à la fois ferromagnétique et piézoélectrique. En 1965, Abrahams et al [2] identifie GaFeO_3 comme un composé de symétrie orthorhombique cristallisant dans le groupe d'espace non-centrosymétrique n°33 $\text{Pc}2_1\text{n}$ avec $a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Les paramètres de maille sont $a=8.7193 \pm 0.0008 \text{ \AA}$, $b=9.3683 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ et $c=5.0672 \pm 0.0002 \text{ \AA}$. La particularité de ce groupe d'espace est d'avoir une position générale unique a de multiplicité 4, donc pour un atome donné, il existe 4 positions équivalentes dans la maille. Au total, la maille contient 40 atomes.

Les ions de gallium ont une valence formelle $3+$ avec une configuration d^{10} non magnétique. Les ions de fer ont la même valence $3+$ comme les galliums, mais avec une configuration d^5 magnétique.

Les cations Ga^{3+} et Fe^{3+} entourés par des anions, oxygènes en rouge dans la figure 1.1 [3], sont distribués sur quatre sites différents: un site tétraédrique Ga1 et un site octaédrique Ga2 qui sont principalement occupés par des galliums et deux sites octaédriques Fe3 et Fe4 occupés principalement par des fers (*cf.* figure 1.1).

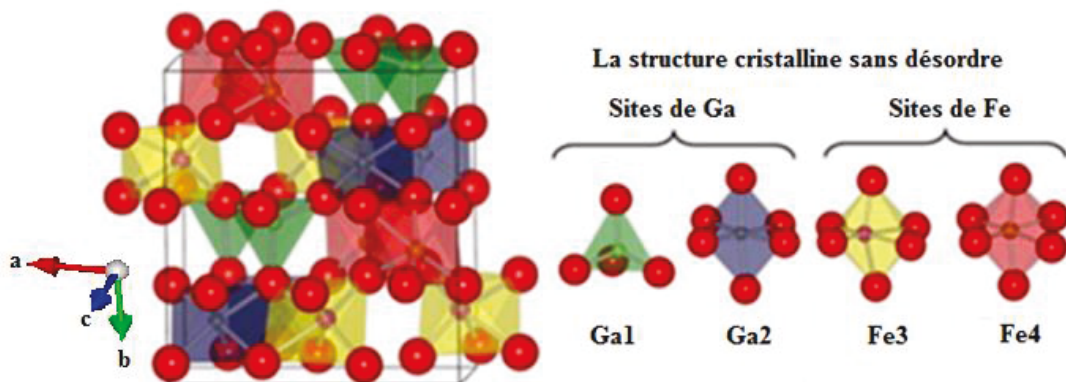


Figure 1.1 Structure cristalline de GaFeO_3 [3] sans tenir compte du désordre cationique.

Les anions (les oxygènes) forment un empilement hexagonal des plans compacts ABACABAC...ABAC selon l'axe b (l'axe Oy sur la figure 1.2). Cette succession de plans compacts est dû à la présence d'un axe hélicoïdal binaire 2_1 selon cet axe. [4]

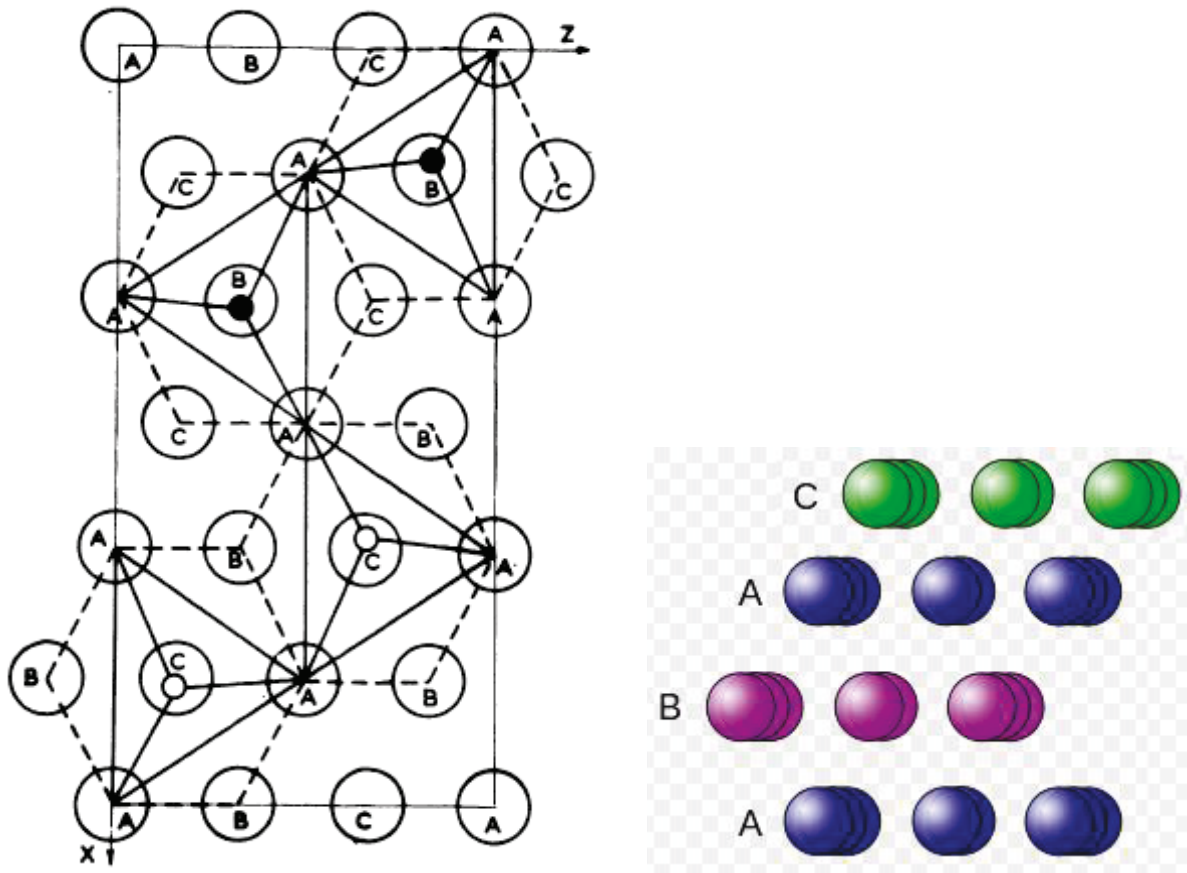


Figure 1.2. Projection de la structure selon l'axe Oy . Empilement des plans d'oxygènes dans des plans compacts ABAC...ABAC. [4]

Les coordonnées atomiques pour les cations et les anions dans le GaFeO₃, ainsi que les facteurs d'agitation thermiques B sont présentes dans le tableau 1.1.

Site	x	y	z	B
Ga1	0.15189±0.00022	0.00000	0.17734±0.00029	0.428±0.0018
Ga2	0.16017±0.00017	0.30836±0.00018	0.81015±0.00032	0.363±0.0020
Fe3	0.15292±0.00030	0.58383±0.00020	0.19107±0.00037	0.383±0.0021
Fe4	0.03399±0.00017	0.79557±0.00025	0.67761±0.00035	0.337±0.0017
O1	0.3242±0.0009	0.4290±0.0008	0.9748±0.00020	0.50±0.013
O2	0.4879±0.00010	0.4350±0.0008	0.5187±0.00019	0.27±0.012
O3	0.9958±0.0009	0.2000±0.00010	0.6569±0.00020	0.51±0.011
O4	0.1564±0.00010	0.1966±0.0009	0.1534±0.00018	0.55±0.010
O5	0.1696±0.00010	0.6724±0.00011	0.8487±0.00021	0.87±0.013
O6	0.1684±0.00012	0.9390±0.00011	0.5146±0.00023	0.94±0.014

Tableau 1.1 Positions atomiques et facteurs d'agitation thermiques pour les 4 sites cationique et les 6 sites non équivalents des oxygènes pour le GaFeO_3 . [2]

Les longueurs des liaisons sont différentes d'un site à l'autre car ils ont des environnements différents. Ga1 est presque un tétraèdre régulier orienté le long de l'axe b de la maille élémentaire, avec une moyenne des longueurs des liaisons cation-anion de $1.845 \pm 0.01 \text{ \AA}$.

Les octaèdres sont déformés de tel sort que les longueurs des liaisons cation-anion ne sont pas les mêmes pour tous. Parmi les trois octaèdres, Ga2 est le plus symétrique avec les longueurs des liaisons $\text{Ga2-O} \sim 2 \text{ \AA}$. Les sites Fe3 et Fe4 sont hétérogènes en longueurs des liaisons avec des valeurs qui varient entre 1.85 et 2.41 $\text{\AA}$ [5,6]. Ces sites sont davantage déformés dans le plan (b, c) provoquant le déplacement du cation par rapport au barycentre de l'octaèdre sur l'axe b avec $+0.26 \text{ \AA}$ pour Fe3 et $-0.11 \text{ \AA}$ pour Fe4 respectivement [6]. Fe3 est le site le plus distordu de tous les octaèdres.

Le volume du site tétraédrique est trois fois plus petit que le volume des autres sites. Parmi les sites octaédriques, Fe3 et Fe4 ont des volumes plus grands que le site Ga2, avec 5.66% pour Fe3 et 2.92% pour Fe4 respectivement.

Vue d'ensemble sur les différentes compositions $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec $0.7 < x < 1.4$

Grace à leurs propriétés magnéto-électriques, les ferrites de gallium ont attirés l'attention des chercheurs ces dernières années. L'avantage technologique en termes de stockage d'énergie a fait du $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ une bonne alternative à BiFeO_3 [7], qui présente des

propriétés magnétoélectriques à la température ambiante. Plusieurs études ont été réalisées sur les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec $0.7 < x < 1.4$ afin de déterminer leurs propriétés physiques [6, 8-10].

La figure 1.3 présente le diagramme de phase du GaFeO_3 , établie en 1965 par Van Hook [11] afin de déterminer les limites d'existence pour la phase pure et les conditions de synthèse. La structure devient instable pour $x > 1.4$ et évolue vers une structure similaire aux hématites avec un excès de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Par contre, si $x < 0.7$, le composé aura dans sa structure la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ en excès. La stœchiométrie en oxygène reste stable jusqu'à la température de décomposition.

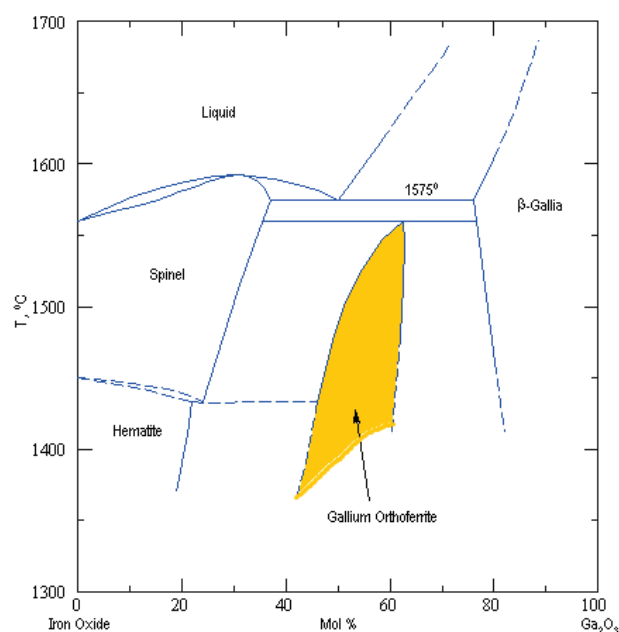


Figure 1.3. Diagramme des phases des oxydes de fer et de gallium et le domaine d'existence pour l'ortho ferrite de gallium pure. [11]

Même si GaFeO_3 est un composé chiral orthorhombique, ses parents oxydes Fe_2O_3 et Ga_2O_3 cristallisent dans les phases rhomboédrique et monoclinique respectivement.

L'évolution des paramètres de maille lorsque le taux de Fe varie entre $0.7 < x < 1.4$ présente une excellente superposition avec l'extrapolation du fit linéaire qui vérifie bien la loi de Vegard: $a_{i(i=1,2,3),\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3} = \frac{2-x}{2} a_{i(i=1,2,3),\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3} + \frac{x}{2} a_{i(i=1,2,3),\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ [12]. Même si elle reste accessible et représente la plus intéressante composition avec une température de

Curie plus grande que la température ambiante, $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3$ reste la plus difficile à obtenir en phase pure. [13, 14]

Il a été observé une augmentation d'approximatif 1% du volume de la cellule élémentaire des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec $0.7 \leq x \leq 1.4$ avec l'augmentation de x [12]. Cette croissance est attendue car le Fe est $\sim 4\%$ plus grand que le Ga (*cf.* tableau 1.2).

Atome	Rayon ionique coordination IV (Å)	Rayon ionique coordination VI (Å)
Gallium (Ga)	0.47	0.62
Fer (Fe)	0.49 (Haut Spin)	0.55 (Bas Spin) 0.645 (Haut Spin)

Tableau 1.2. Rayon ionique des éléments par coordinance

1.1.2 Désordre cationique sur les sites

La complexité de la structure du composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est due aux positions atomiques des quatre sites différents, à leurs distorsions et à l'occupation relative différente des sites en gallium et en fer, ce qu'on appelle le désordre cationique.

Dans le réseau cristallin, les atomes de fer et de gallium sont distribués différemment sur les quatre sites. Dans la littérature, il n'y a pas des mentions d'une occupation parfaite des sites dans le GaFeO_3 , c'est-à-dire que des fers sur les sites Fe3 et Fe4 et que des galliums sur les sites Ga1 et Ga2. Le mélange des atomes Ga/Fe sur chaque site est supposé être dû aux rayons ioniques très proches des cations (*cf.* tableau 1.2).

Pour les différentes compositions $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, Levine et al [8], en utilisant les conditions trouvées par Bertaut et al [4], ont établi les pourcentages d'occupation dans chaque site par les ions de fer en fonction du taux x dans chaque composé:

$$k_{\text{Fe}3} = k_{\text{Fe}4} = 0.43x + 0.40;$$

$$k_{\text{Fe}2} = 1.14x - 0.80;$$

$$k_{\text{Fe}1} = 0.$$

L'occupation des sites cationiques par les ions de Fe^{3+} dans $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ augmente quand le teneur en fer croît. Ga1 est tétraédrique et le gallium privilège la configuration IV avant celle octaédrique. Les fers préfèrent les sites Fe3, Fe4 et Ga2 au site Ga1, dû à la nature (configuration VI) de ces sites [4]. Le site Fe3 est le plus rempli des ions de Fe et, en conséquence, il a été constaté une augmentation plus importante du taux d'occupation en fer sur les sites Ga2 et Fe4 avec l'augmentation du x .

1.2 Propriétés magnétiques

Un ordre magnétique est observé dans le GaFeO_3 en dessous d'une température critique, température de Curie (T_C), dont les valeurs rapportés dans la littérature sont fortement influencés par la méthode de synthèse (*cf.* tableau 1.3).

Type	Stœchiométrie	Méthode	T_C
Monocristal ^[5]	$\text{Fe}_{1.11}\text{Ga}_{0.89}\text{O}_3$	Flux	290
Monocristal ^[6]	$\text{Fe}_{1.0}\text{Ga}_{1.0}\text{O}_3$	FZ	<230
Monocristal ^[15]	$\text{Fe}_{1.0}\text{Ga}_{1.0}\text{O}_3$	Flux	260
Pollycristaux ^[1]	$\text{Fe}_{1.0}\text{Ga}_{1.0}\text{O}_3$	Flux	260
Pollycristaux ^[16]	$\text{Fe}_{1.0}\text{Ga}_{1.0}\text{O}_3$	SR	210
Pollycristaux ^[17]	$\text{Fe}_{1.0}\text{Ga}_{1.0}\text{O}_3$	SR	190
Pollycristaux ^[17]	$\text{Fe}_{1.0}\text{Ga}_{1.0}\text{O}_3$	SG	281

Tableau 1.3. Les températures de transition Curie rapportés dans la littérature pour les différentes méthodes de synthèses

1.2.1 Ordre magnétique

Remeika [1] attribue pour la première fois un ordre magnétique à GaFeO_3 . La structure magnétique de ce composé est supposée être celle d'un ferromagnet [1, 18]. Bertaut et al [4] mettent en évidence une structure antiferromagnétique (AFM) caractérisé par un fort couplage AFM entre les sites Fe3 et Fe4, mais aussi entre les sites Fe3 et Ga2. Certaines études théoriques montrent que la structure magnétique idéale du GaFeO_3 sans le désordre cationique, et donc la structure la plus stable énergétiquement, correspond à une configuration de spin antiferromagnétique [19]. Cependant, en raison du désordre observé sur les quatre sites, une transition ferrimagnétique est observée en dessous de 225 K [6]. Malgré leur configuration d^5 dans le GaFeO_3 , les ions Fe ont un moment magnétique orbital important. Son origine est attribuée aux distorsions locales des octaèdres ainsi qu'au déplacement par rapport au barycentre des octaèdres [6, 19].

Frankel et al [20] ont montré que, dans la phase des basses températures, les moments de spin des Fe3 et Fe4 sont orientés presque opposés vers $\pm c$ et même s'ils sont couplés antiferromagnétiquement entre eux, GaFeO₃ se comporte comme un ferrimagnétique classique, car les taux d'occupation de ces sites sont différents, comme précise plus haut.

L'axe c est supposé ainsi l'axe de facile aimantation. L'aimantation spontanée, trouvé au long de cette axe, est présumé par Arima et al [6] être due soit à la différence des moments magnétiques entre les sites Fe3 et Fe4, soit à une petite inclinaison de moments magnétiques du Fe. La diffraction des neutrons montre un ordre ferrimagnétique dans le GaFeO₃, plutôt qu'une structure ferromagnétique (FM) inclinée.

La réponse magnétique du Ga_{2-x}Fe_xO₃ est donnée par la susceptibilité magnétique, χ . La représentation de l'inverse de χ en fonction de la température permet d'analyser la structure magnétique de ces composés.

Pour les différentes compositions Ga_{2-x}Fe_xO₃, cette courbe est présentée dans la figure 1.4.b en comparaison avec celle caractéristique d'un ferrimagnétique classique (*cf.* figure 1.4.a).

Dans un ferrimagnétique classique, la structure est composée de deux sous réseaux magnétique. Dans le cas du Ga_{2-x}Fe_xO₃, un sous réseau serait constitué du site Fe3 et l'autre des sites Fe4 et Ga2. L'équation qui décrit l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température dans ce cas [21] est:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T + \theta_p}{C} - \frac{\gamma}{T - \theta} \quad (1)$$

où C est la constante de Curie, γ , θ_p et θ sont des coefficients du champ moléculaire.

En comparant les formes des courbes $1/\chi(T)$ représentées dans la figure 1.4 a et b [21], on remarque l'existence d'un point d'inflexion sur les courbes expérimentales, ce qui prouve que Ga_{2-x}Fe_xO₃ n'est pas un ferrimagnétique classique. Le modèle proposé avant étant incohérent avec ces observations, un système à trois sous réseaux magnétiques est envisagé correspondant à chacun des sites cationiques non équivalents Ga2, Fe4 et Fe3. Les ions de fer sur le site Ga1 ne sont pas pris en compte due à leur petite contribution.

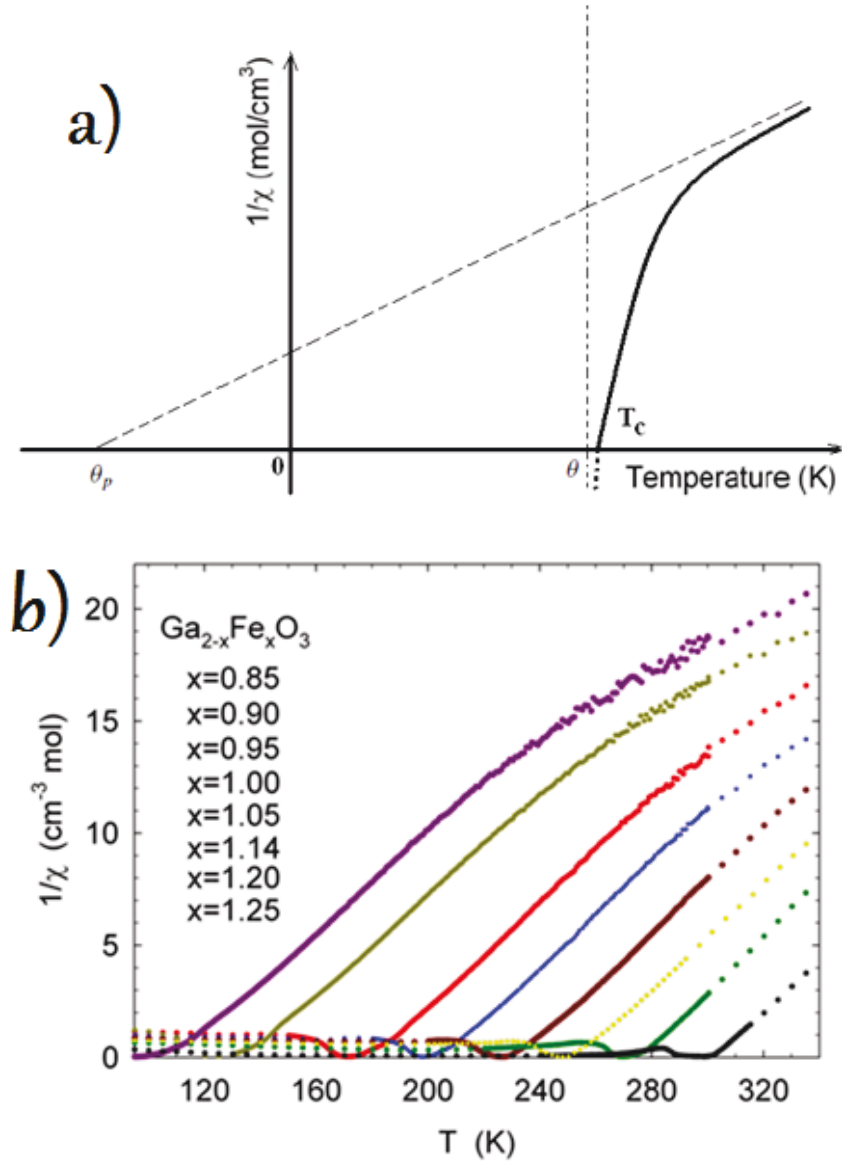


Figure 1.4. L'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour a) un ferrimagnétique classique et b) des différentes compositions $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. [21]

L'équation (1) n'est plus valable et sera remplacé par celle qui tient compte de trois sous réseaux et qui affine les courbes dans la figure 1.4 avec un point d'inflexion :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T + \theta_p}{C} - \frac{\sigma T + m}{T^2 - \theta T + p} \quad (2)$$

où C est la constante de Curie, θ_p , θ , p , m , σ sont des coefficients du champ moléculaire [21].

Dans les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, il a été constaté qu'en raison du désordre sur les quatre sites non équivalents et des interactions magnétiques très faibles, donc négligeables, il existe

une quantité significative des ions des fers non efficaces (qui ne contribuent pas à l'ordre magnétique), en induisant un effet de frustration dans la structure [8, 10].

1.2.2 Interactions magnétiques

Abrahams et al [2] mettent en évidence en 1964 l'influence des liaisons Fe-O et des angles entre ces liaisons, Fe-O-Fe, sur les interactions magnétiques entre les ions de Fe^{3+} .

Dans les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, les interactions magnétiques entre les Fe^{3+} s'appellent des super échanges, car ils se réalisent via les oxygènes (Fe-O-Fe). A cause du désordre dans ces composés, les fers se trouvent en grand partie sur les sites Fe3 et Fe4, mais aussi sur le site Ga2, le taux de fer sur Ga1 étant négligeable. Quand x augmente, les ions de Fe^{3+} vont remplacer d'abord les ions de Ga^{3+} sur le site octaédrique Ga2, ce qui produira des modifications sur les angles ainsi que sur les longueurs des liaisons. En conséquence, les sites se distordent avec l'augmentation en x , ce qui affecte les interactions magnétiques entre les ions de Fe^{3+} .

Le fort couplage AFM entre les moments magnétiques du Fe^{3+} sur les sites cationiques est caractérisé par des interactions de super échange dues à des angles proches de 180° et celui FM est dû à des angles proches de 90° . Les plus grands angles responsables du AFM sont: Fe3-O1-Fe4, proche de 166° et Fe3-O1-Ga2, proche de 164° . L'interaction magnétique pour ce dernier est réalisée entre Fe3 et le Fe^{3+} en excès sur le site Ga2.

L'expérience montre que les spins des sites Ga2 et Fe4 sont orientés vers $+c$, opposés aux spins du site Fe3 (orientés vers $-c$). Ainsi, les moments magnétiques du Fe dans le site Ga2 sont couplés ferromagnétiquement (FM) avec ceux du site Fe4 et antiferromagnétiquement (AFM) avec ceux du site Fe3 [4, 19]. Cela prouve une organisation des moments magnétiques dans des plans ferromagnétiques couplés antiferromagnétiquement entre eux (*cf.* figure 1.5).

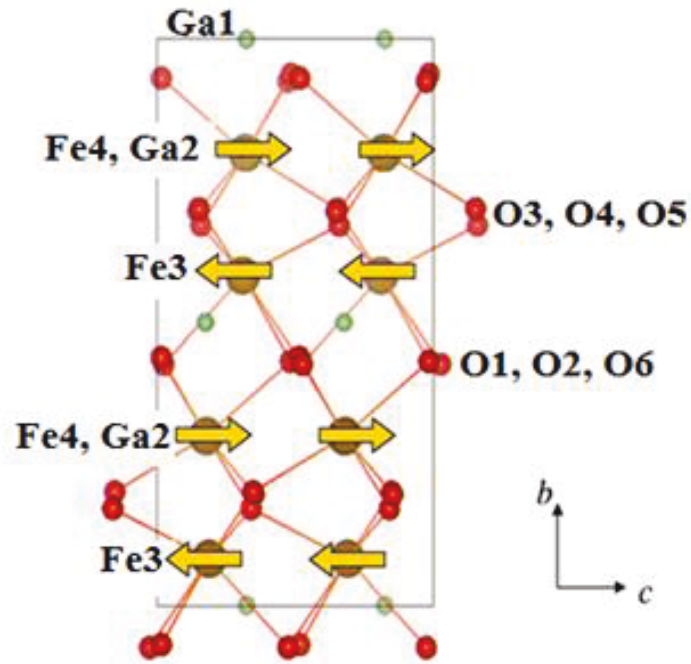


Figure 1.5. Structure magnétique du GaFeO₃. Les flèches indiquent les moments magnétiques de Fe³⁺ [6].

Mais ces moments magnétiques sont fortement corrélés avec le désordre cationique sur les 4 sites. Les valeurs des moments magnétiques pour les sites Ga2, Fe3 et Fe4, déterminés par Arima et al [6], sont +4.7, -3.9 et respectivement +4.5 μB per ion de fer. Vu que la somme des moments magnétiques du Fe sur Ga2 et Fe4 est plus grande que celle sur Fe3, il y aura ainsi une non compensation des moments magnétiques dans un sens par rapport à l'autre ce qui fait du GaFeO₃ un ferrimagnétique. Le model ferrimagnétique a été donc proposé par Arima, avec les taux d'occupations en fer pour les quatre sites : 0.18 pour le site tétraédrique Ga1, 0.35 pour Ga2, 0.77 pour Fe3 et respectivement 0.70 pour Fe4.

GaFeO₃ n'est pas un ferrimagnétique classique, *cf.* section 1.2.1, car il faut prendre en compte trois sous-réseaux pour décrire sa structure magnétique à la place des deux. Ces trois sous-réseaux sont liés aux trois sites cationiques octaédriques non équivalents Ga2, Fe3 et Fe4.

Récemment, le moment magnétique du GaFeO₃ a été établi par Lefevre et al [16] comme étant 3.8 μB per atome de fer.

Le groupe d'espace magnétique a été déterminé comme étant $2'm'm$ par Rado et al [18].

1.2.3 Transition verre de spin

Il n'existe toujours pas un accord sur une configuration colinéaire ou non colinéaire des spins. Différents arrangements des spins sont proposées par la diffraction des neutrons [4, 6, 17].

Un arrangement non colinéaire des moments magnétiques peut induire la formation d'une phase verre de spin. Des études récentes révèlent l'existence d'une telle phase dans les monocristaux des ferrites de gallium due à une frustration géométrique induite par le désordre cationique sur les sites octaédriques, en spécial la présence des ions de Fe sur les sites Ga2 [22].

Mukherjee et al [22] démontre l'existence d'une transition verre de spin à 210K en plus de la transition para-ferri à 290K dans les ferrites de gallium. Une cuspidé dans la courbe *Zero Field Cooling (ZFC)* et la séparation distincte des courbes *Field Cooling (FC)* et *Zero Field Cooling (ZFC)* à une température dite d'irréversibilité (*cf.* figure 1.6.a), sont des caractéristiques typiques de verres de spin. Une possible explication pour ces observations est donnée par la gélification des spins qui amené à la formation d'une telle phase à basse température. L'existence du domaine d'irréversibilité magnétique ainsi que des effets de relaxation sont des caractéristiques des systèmes magnétiques désordonnés. Cependant, ces propriétés sont également caractéristiques du super paramagnétisme [23]. L'analyse de la variation de la susceptibilité, figures 1.6.b et 1.6.c, prouve l'existence d'une phase verre de spin classique dans ces composés excluant la présence des amas magnétiques ou super paramagnétisme.

Les systèmes de verre de spin sont caractérisés par des temps de relaxation très longs et présentent divers phénomènes hors équilibre tels que le vieillissement, le rajeunissement et l'effet mémoire. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre étant très important, la réponse dynamique du verre de spin est plutôt lente à l'application d'un petit champ magnétique. C'est justement ce qui se passe dans le cas du $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Des mesures de mémoire et vieillissement réalisés par Singh et al [24] soutient les résultats de Mukherjee et al [22] et prouve donc l'existence d'une phase verre de spin vers 200K dans ces composés.

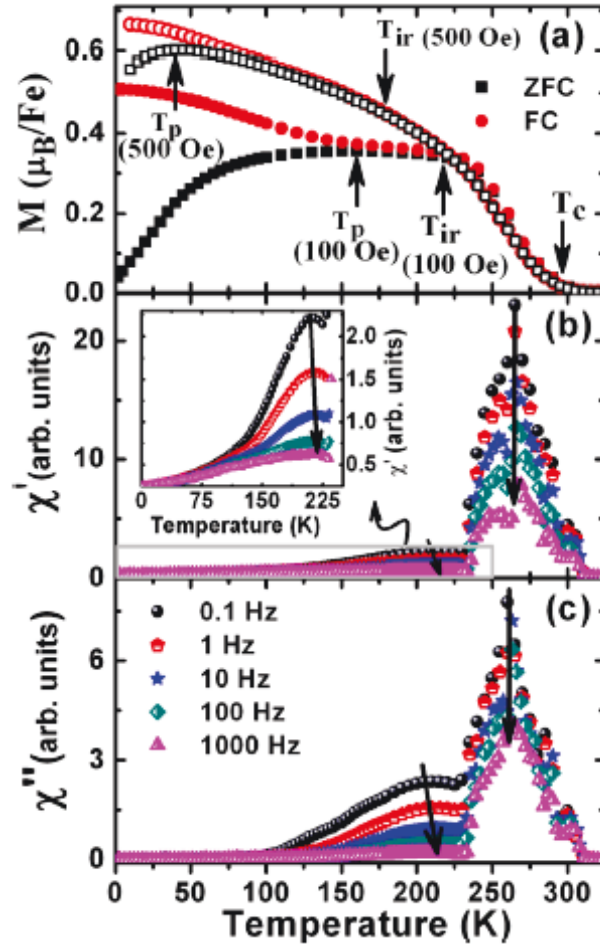


Figure 1.6. (a) Mesures de l'aimantation dc en température (ZFC et FC) à 100Oe (symboles pleins) et 500Oe (symboles creux). La température T_{irr} est donné par la bifurcation entre les courbes ZFC et FC et la cuspide dans la courbe ZFC est noté T_p . Variation en température de la susceptibilité ac (a) réelle (χ') et (b) imaginaire (χ'') à différentes fréquences. L'encart montre le zoom sur l'évolution du pic du χ' à basse température [22].

1.3 Propriétés optiques

Les réponses optiques des matériaux sont liées à la polarisation électrique. Dans le cas du $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, le réseau déformé des oxygènes conduit au déplacement des cations par rapport au barycentre de chaque polyèdre et, donc, à une structure non centrosymétrique, ce qui est considéré comme responsable de l'existence de la polarisation électrique. Néanmoins, le couplage entre la structure et les degrés de liberté électroniques ne sont pas encore entièrement compris.

Les études des propriétés optiques et magnéto optiques réalisées sur des monocristaux [25], sur des films minces [26] ou des polycristaux $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [27, 28] ont montré des différences entre les résultats optiques. Ces différences ont été attribuées plutôt à différentes

déformations de la maille et à la microstructure des grains qu'aux différents x (concentrations de Fe dans la composition).

Jung et al [29] ont observé un grand effet magnétoélectrique (ME) optique dans les ferrites de gallium, suggérant une voie possible à l'agrandissement de ce nouveau phénomène pour des applications et l'utilisation dans d'autres propriétés optiques comme la luminescence, la réfraction ou bien la diffraction. L'effet ME résulte dans le changement de l'indice de réfraction ou le coefficient d'absorption avec l'inversion de la direction de propagation de la lumière par rapport au champ magnétique appliqué (ou à l'aimantation spontanée) ou au champ électrique appliqué (ou à la polarisation électrique spontanée). D'où l'intérêt des multiferroïques magnéto électriques dans lesquelles la coexistence de l'aimantation et de la polarisation augmente cet effet. L'anisotropie ME dépend dans ce type des matériaux de l'orientation du vecteur de propagation de la lumière k par rapport au produit tensoriel entre les vecteurs polarisation spontanée (P) et l'aimantation (M), $P \times M$ [28, 29].

Le gap optique a été déterminé égal à 2.7 eV [25].

1.4 Propriétés électriques

Le groupe d'espace $Pc2_1/n$, dont font partie les $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, permet l'existence de la ferroélectricité.

Dans la notation Hermann-Mauguin, le groupe ponctuel cristallographique des orthorhombiques pyramidaux, dont font partie les $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, est $mm2$, ce qui signifie un axe de rotation d'ordre 2 avec les deux miroirs mm (cf. figure 1.7). Une autre notation est celle de Schoenflies C_{2v} , qui a la même signification : un axe de rotation C d'ordre 2 avec une réflexion de plan parallèle à l'axe de rotation.

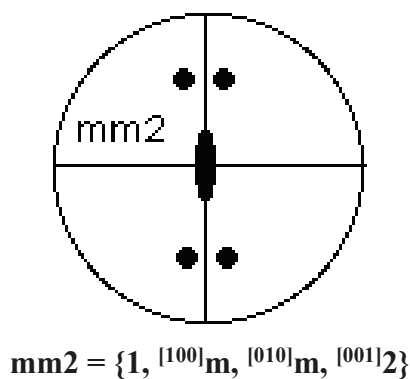


Figure 1.7. Représentation schématique du groupe ponctuel cristallographique dans la notation Hermann-Mauguin

Une explication possible pour la présence de la polarisation selon l'axe b dans ce composé est donnée par les opérations de symétrie permises par le groupe d'espace, qui sont les suivants :

- l'opération c , une translation au long du mi - plan c , menant à $(\frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}+z)$;
- l'axe 2_I , une rotation autour de l'axe b qui conduit à $(-x, \frac{1}{2}+y, -z)$;
- l'opération n , une translation au long de la moitié sur la diagonale de face menant à $(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z)$.

Dans le cas du GaFeO_3 , l'application de la première et la troisième opération sur les positions des atomes ne mettent aucune contrainte sur le déplacement et donc, le vecteur de polarisation reste libre. Cependant, quand l'opération 2_I est appliquée, c'est-à-dire la rotation de la cellule avec 180° sur l'axe $[010]$, qui est l'axe b , la polarisation change de (P_x, P_y, P_z) en $(-P_x, P_y, -P_z)$, ce qui se traduit par la transformation du (x, y, z) en $(-x, y, -z)$. Ca confirme bien que la polarisation est zéro selon les axes a et c et non nulle selon l'axe b [30].

Les manganites avec une configuration d^4 ont une forte anisotropie des liaisons entre les ions voisins, induite par l'ordre des orbitaux ou par l'anisotropie orbitale. Le champ magnétique appliqué incline les spins ordonnés et réduit l'énergie du couplage magnétique. Ensuite la maille devient distordue pour compenser l'énergie du couplage et induit une polarisation électrique. La situation est différente dans le GaFeO_3 . Les ions Fe^{3+} ont une configuration $3d^5$. Dans ce composé, l'anisotropie orbitale est induite par les liaisons anisotropiques cation-anion, non attendues dans ce système d^5 à moitié rempli. Les distorsions de la maille dues aux mouvements des Fe^{3+} , par rapport au barycentre des octaèdres induit un fort moment orbital et une anisotropie orbitale à travers l'hybridation anisotropique $\text{Fe } 3d - \text{O } 2p$ [15, 31]. Chaque octaèdre est distordu et les ions des sites Fe3 et Fe4 sont déplacés sur l'axe b avec $+0.26 \text{ \AA}$ et $-0.11 \text{ \AA}$ respectivement. Grâce à l'axe binaire d'ordre 2 selon b , le déplacement de ces ions produit un dipôle, donc une polarisation électrique selon cet axe.

Les premières calculs *ab initio* pour les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ où $x=0.7-1.4$ ont suggérés des valeurs différents du P . Récemment, les calculs de Roy et al [30] prouvent une forte polarisation spontanée d'approximatif $59 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ dans la direction de l'axe b . Ils attribuent son existence aux distorsions structurales des octaèdres, particulièrement à l'asymétrie des positions des ions Ga1, Fe3, O1, O2 et O6. Les sites Ga2 et Fe4 ont une configuration presque centrosymétrique et, donc, ils ne contribuent pas à la polarisation. Pour estimer mieux ces contributions individuels, Roy et al ont représenté les polarisations partielles pour chaque ion comme dans la figure 1.8.

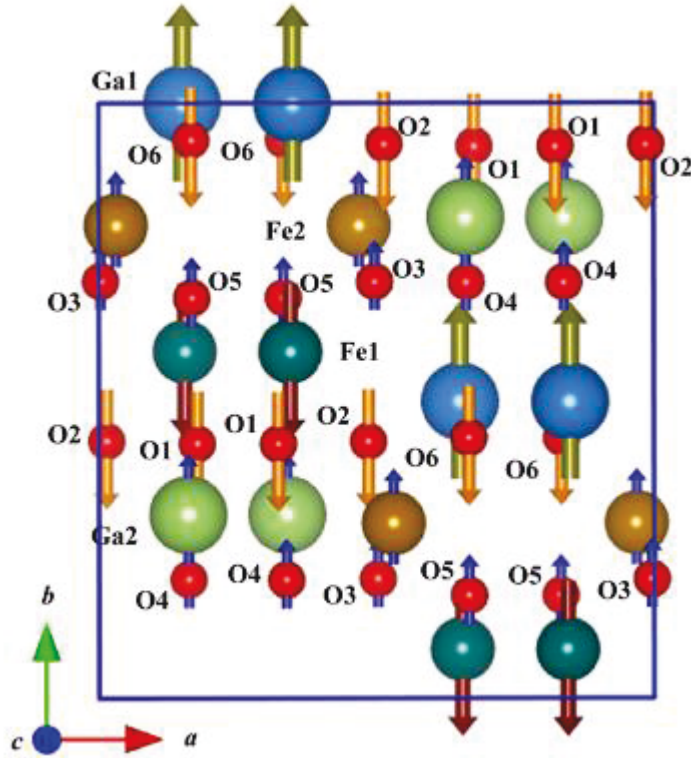


Figure 1.8. La polarisation partielle des ions individuels au long de la direction cristallographique b . L'intensité et la direction de la polarisation est représentée par la taille et la direction des flèches [30].

En s'appuyant sur les résultats précédents [6, 30, 32] et en utilisant la détermination de la structure électronique du GaFeO_3 par des méthodes basées sur la théorie moderne de la polarisation, Stoeffler [31] a trouvé une polarisation électrique de $-25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. La théorie moderne de la polarisation est représentée par la détermination de la polarisation en utilisant l'approche de phase Barry qui relie la structure polaire d'une structure centrosymétrique. Cette valeur de la polarisation, trouvée par Stoeffler [31], est dix fois plus petite que la valeur obtenue par Arima et al [6] et deux fois plus petite que celle du Roy et al [30]. Plus tard, Lefevre et al [16] trouvent une valeur de $\approx 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour GaFeO_3 et pour $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3$, indiquant que même si les propriétés magnétiques changent avec le taux de fer, la polarisation électrique est préservée.

Les chercheurs ont utilisé l'observation de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour mettre en évidence la polarisation. Une évidence indirecte est l'anomalie observée par Sun et al [33] dans la permittivité électrique en fonction de la température proche de la température de transition T_C , anomalie suppose être due au couplage magnétoélectrique entre les ordres magnétique et électrique.

En plus, l'existence de la polarisation électrique n'est pas suffisante pour prouver la ferroélectricité du GaFeO₃. Saha et al [34] propose une explication pour la ferroélectricité par l'intermédiaire d'une frustration magnétique associée au désordre cationique et au couplage spin-phonon.

GaFeO₃ paraît être un modèle de système très complexe qui rend difficile l'observation de la ferroélectricité, car la contribution des oxygènes n'est pas prise en compte et, dans les modèles, l'environnement tétraédrique est gardé inchangé.

1.5 Couplage magnéto-électrique

Le couplage entre l'électricité et le magnétisme, intrinsèquement liés, est donné par les équations de Maxwell. Mais pour certains matériaux, ce couplage n'est pas intrinsèquement présent, il pourrait apparaître comme une propriété de ces matériaux. L'effet magnéto-électrique dans un cristal est décrit dans la théorie de Landau en écrivant l'énergie libre F du système en termes d'un champ magnétique appliqué $\vec{H}$ et un champ électrique appliqué $\vec{E}$.

$$F(E, H) = F_0 - P_i E_i - M_i H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{\beta_{ijk}}{2} E_i H_j H_k - \frac{\gamma_{ijk}}{2} H_i E_j E_k - \dots \quad (3)$$

Où i, j désignent les indices spatiaux. Le premier terme est le terme libre de l'énergie et les quatre termes suivants décrivent la polarisation spontanée et l'aimantation. Les coefficients ϵ_{ij} et μ_{ij} sont la permittivité et la perméabilité relative, respectivement. Le 6ème terme donne le couplage magnéto-électrique linéaire via les coefficients α_{ij} , les termes suivants représentant l'ordre supérieur de ce couplage. Les termes α_{ij} caractérisent l'induction d'une polarisation par un champ magnétique ou à une aimantation par un champ électrique.

Les matériaux multiferroïques avec un couplage magnéto-électrique offre des potentielles applications pour les dispositifs fonctionnels dans le domaine de spintronique : capteurs magnétiques, dispositifs de mémorisation des données. Du point de vue des applications, la présence des ordres magnétique et électrique au-dessus de la température ambiante est très importante, ainsi que le contrôle mutuel entre eux.

Rado [18] atteste en 1964 la première observation de l'effet magnetoelectric (ME) dans un ferromagnet. Les mesures ont été faites sur des monocristaux d'oxyde de ferrite de gallium. La variation en fonction de la température pour la susceptibilité magnétoélectrique est présentée dans la figure 1.9. On remarque un très bon accord entre les deux types des data sur toute la

gamme des températures, avec une tendance vers zéro de la susceptibilité magnétoélectrique à la température de Curie (l'ordre magnétique disparaît).

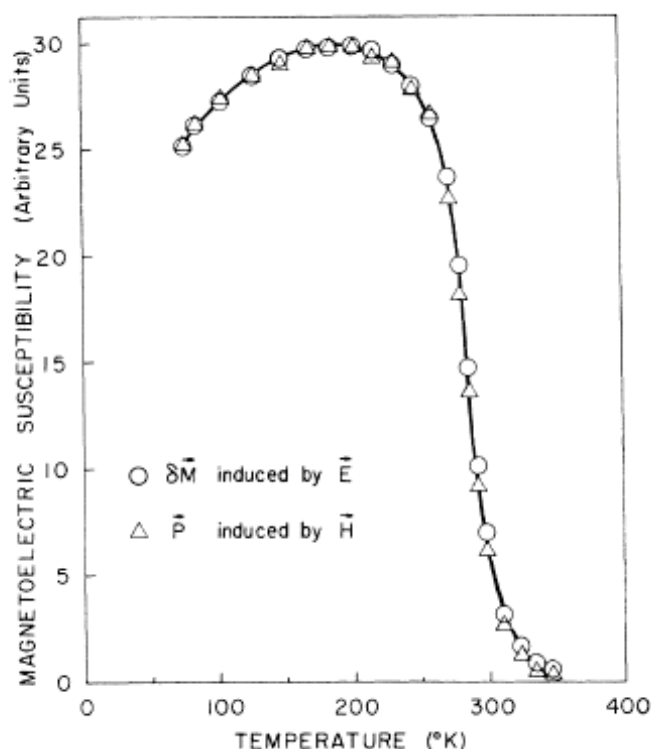


Figure 1.9. L'évolution de la susceptibilité magnétoélectrique (ME) avec la température mesurée à l'aide de l'effet $(ME)_E$ (les cercles) sous l'application d'un champ E et l'effet $(ME)_H$ (les triangles) sous l'application d'un champ H . La valeur du champ de polarisation a été de 4450 Oe [18].

Il a été constaté pour le composé $\text{Ga}_{0.85}\text{Fe}_{1.15}\text{O}_3$, que à l'aimantation selon l'axe c la théorie des groupes associe une polarisation électrique selon b [4], conformément avec l'expérience, avec un couplage « induit » entre les deux.

Plus tard, Kaneko et al [32] montrent l'apparition d'une interaction de type Dzyaloshinsky-Moriya (DM) entre les sites Fe3 et Fe4. Les moments de spin de Fe3 et Fe4 vont être plus ou moins inclinés dans le plan ac . Les déplacements des ions de Fe dans les deux sites Fe3 et Fe4 au long de l'axe b et l'inclinaison des moments de spin dans le plan ac sont trouvées opposées pour les sites Fe3 et Fe4. Ils argument l'existence d'un large effet magnétoélectrique dans le GaFeO_3 par l'orientation dans la même direction du produit tensoriel entre le déplacement électrique et le moment magnétique pour ces sites.

Arima et ses collaborateurs [6] ont constaté que l'aimantation à saturation et la température de transition magnétique augmentent avec l'augmentation de la teneur en fer, tandis

que le champ coercitif diminue. Les mesures des coefficients ME linéaires et quadratiques montrent que la polarisation électrique est en grande partie modulée lorsqu'un champ magnétique est appliqué parallèlement à la direction de l'aimantation spontanée. Cependant, il a un effet négligeable lorsque le champ est appliqué parallèlement à l'axe de la polarisation spontanée. Une polarisation macroscopique apparaît grâce à la non compensation des déplacements des Fe notés u_1 et u_2 dans la figure 1.10.

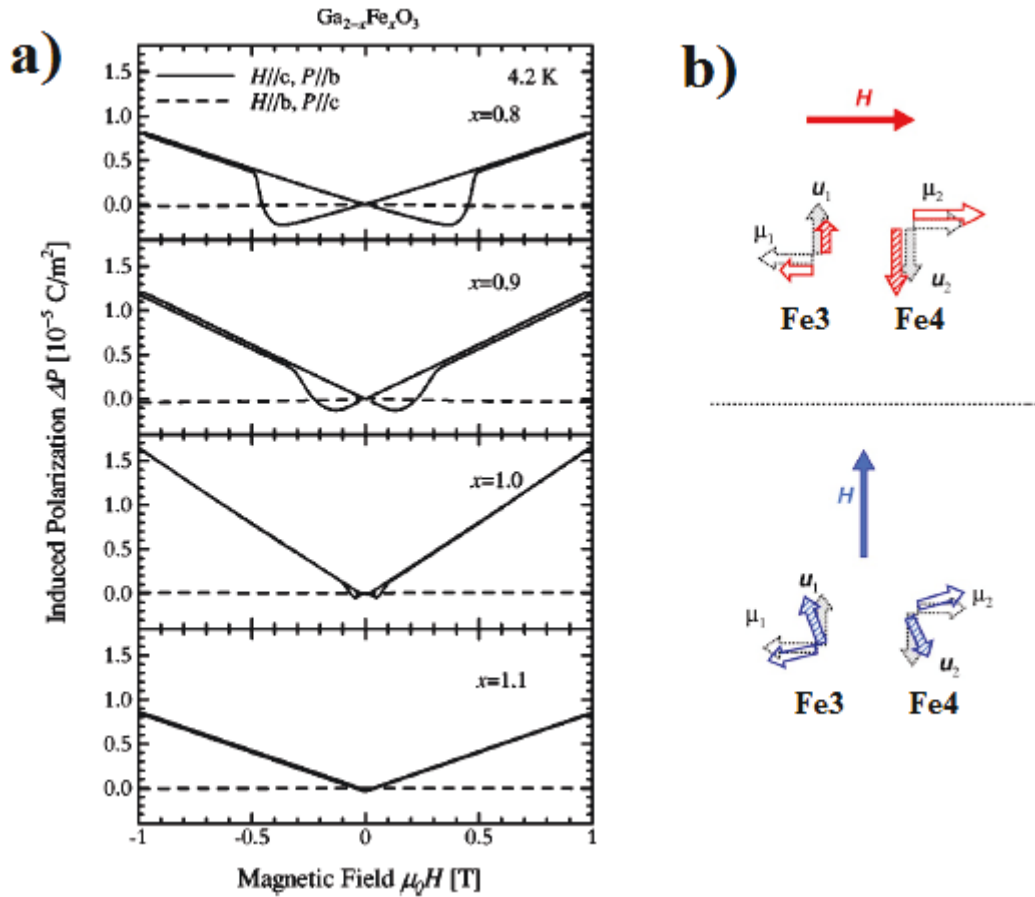


Figure 1.10. a) Mesure de la polarisation magnétoélectrique (ME) avec le champ appliqué sur c (traits pleins) et sur b (traits pointillés) sur des cristaux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$; b) Les déplacements u_i des fers par rapport au centre des sites octaédriques Fe_i permet de donner une explication qualitative des grandes différences entre a_{bc} et a_{cb} [6].

En 2006, Z. H. Sun et al [33] ont observé une anomalie diélectrique à la température de transition magnétique ($T_N=225\text{K}$). En dessous de cette température, il a été confirmé une dépendance linéaire entre $\Delta\epsilon$ et M^2 qui correspond à une corrélation entre l'ordre électrique et magnétique dans le GaFeO_3 .

Une étude structurale détaillée s'avère essentielle pour la compréhension de ce couplage magnéto-structural et bien sûr pour comprendre son influence sur les propriétés magnéto-

électrique. Une analyse de la phase de stabilité pour le GaFeO_3 , entre 296 et 1368 K, a été réalisée par Mishra et al [35] montrant l'évolution des distorsions des polyèdres qui joue un rôle important dans l'origine microscopique de la polarisation ainsi que dans le couplage magnétoélectrique. Les investigations structurales faites par Lefevre et al [16] ont mis en évidence une décroissance des distorsions avec l'augmentation du taux de fer. Ils ont constaté que le couplage magnéto-électrique est gardé même pour un taux de fer élevé.

Les modèles proposés pour expliquer l'origine de la multiferroïcité dans le GaFeO_3 prouvent bien un couplage magnétoélectrique linéaire contrairement à son collègue de classe, le BiFeO_3 , dans lequel le couplage magnétoélectrique est quadratique [36]. L'apparition d'une anomalie dans la polarisation P autour de la température de transition dans un champ magnétique nul et sa disparition dans un petit champ magnétique H suggère un couplage ME actif différent dans les deux composés.

Un facteur crucial dans la détermination des propriétés magnétiques et diélectriques du $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est le désordre. L'échange des atomes de Ga et Fe entre les sites joue un rôle important dans les propriétés physiques de ces composés et notamment dans le couplage magnéto-électrique. Différentes substitutions dans les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ont été étudiées afin de comprendre l'évolution de ces propriétés avec le dopage.

1.6 Dopage du $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

1.6.1 Historique

Les multiferroïques magnétoélectriques ont attirés l'attention des chercheurs pour des futures applications comme les mémoires d'ordinateurs à état multiple (magnétique et électrique), les dispositifs spintronique ou les capteurs magnétiques. Parmi ces matériaux, $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ représentent des bons candidats ayant un fort couplage magnétoélectrique [6, 33, 34].

Beaucoup d'études ont été menées sur les propriétés magnétoélectriques des ferrites de gallium en fonction des substitutions Ga/Fe [2, 4-5, 12-19]. Ces études ont montré que la température de Néel (analogue à la température de Curie) des $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ augmente avec l'accroissement du x (*cf.* figure 1.11) [37].

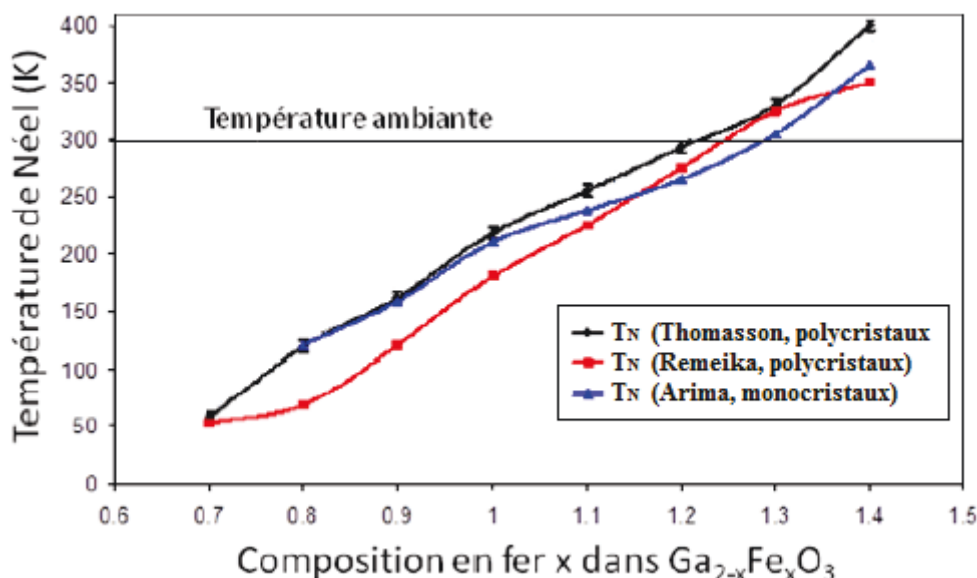


Figure 1.11. L'évolution du T_N en fonction du taux de fer x dans les composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. Comparaison des résultats obtenus expérimentalement par Remeika et al [1,] Arima et al [6] et Thomasson et al [12, 37].

Même si les rayons ioniques des Ga et Fe sont très proches, l'excès de gallium ou de fer ne donne pas les mêmes propriétés à cause de leur structure électronique très différente.

Plusieurs substitutions avec d'autres éléments à la place des Ga ou Fe dans les composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ sont présentées dans la littérature. Ils ont pour but l'étude de l'évolution de leur propriétés avec le taux ainsi que la taille du substituant.

Les éléments de substitution les plus utilisés sont ceux qui ont un rayon ionique proche des cations Ga ou Fe : Al, Cr, Mn, Zn. Dans le but de déterminer les contraintes structurales et leur influence sur les propriétés magnétoélectriques, d'autres substitutions ont été envisagées dans la littérature. Le tableau 1.4 regroupe ces éléments et leurs rayons ioniques [38] en fonction de la coordination dans laquelle ils sont présents.

Elément	Rayon ionique (Å) en coordination IV	Rayon ionique (Å) en coordination VI
Gallium (Ga^{3+})	0.47	0.62
Fer (Fe^{3+})	0.49 (High Spin)	0.55 (Low Spin) 0.645 (High Spin)
Aluminium (Al^{3+})	0.39	0.535
Scandium (Sc^{3+})	-	0.745
Chrome (Cr^{3+})	-	0.615

Manganèse - Mn^{2+}	0.66 (High Spin)	0.67 (Low Spin) 0.83 (High Spin)
- Mn^{3+}	-	0.58 (Low Spin) 0.645 (High Spin)
Magnésium (Mg^{3+})	0.57	0.72
Zinc (Zn^{2+})	0.60	0.74
Indium (In^{3+})	0.62	0.80
Bismuth (Bi^{3+})	-	1.03

Tableau 1.4. Les rayons ioniques des éléments utilisés pour la substitution du $Ga_{2-x}Fe_xO_3$.

Un bref historique sera présenté pour ces substitutions dans les paragraphes suivants.

1.6.2 La famille des oxydes $Ga_yAl_{1-y}FeO_3$ où $0 \leq y \leq 1$

1.6.2.1 La structure magnéto-cristalline

La famille des oxydes $Ga_yAl_{1-y}FeO_3$ a été longtemps étudiée, grâce à leurs propriétés magnétiques et piézoélectriques.

Ces oxydes ainsi que l' $AlFeO_3$ cristallisent dans le même groupe d'espace non centrosymétrique, $Pc2_1n$, que le $GaFeO_3$. Leur structure cristalline et magnétique est la même (*cf.* figure 1.12). Les quatre sites non équivalents sont notés Al1(Ga1) tétraédrique et Al2(Ga2), Fe3 et Fe4 octaédriques. Ces multiferroïques sont classifiés comme étant des ferrimagnétiques et ferroélectriques. La température de Curie est 250K pour l' $AlFeO_3$ plus importante que $T_C=210K$ pour le $GaFeO_3$, ce qui nous permet une variation de la température de transition magnétique en fonction du taux de substitution. L'ordre magnétique provient, dans les deux cas, des interactions de super échange cation-oxygène-cation antiferromagnétique [20, 34, 39 - 41].

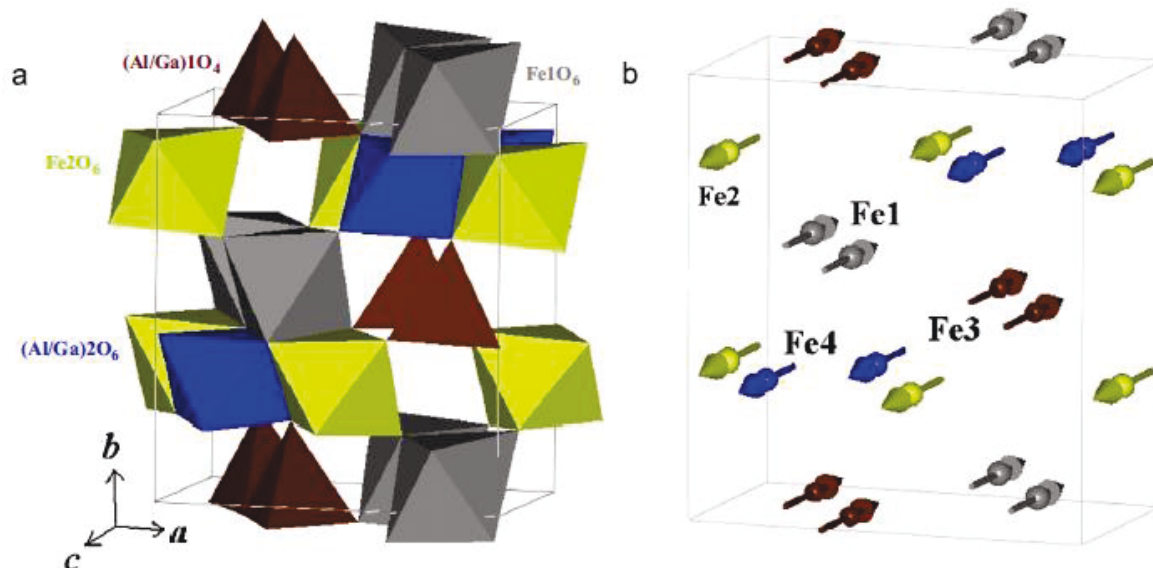


Figure 1.12. La structure (a) cristalline et (b) magnétique des composés $Al_{1-x}Ga_xFeO_3$ pour $x=0 ; 0.5 ; 1$ [41].

1.6.2.2 Les distorsions et le désordre sur les sites

Les distorsions et le désordre des quatre sites non équivalents jouent le rôle principal dans la détermination du couplage entre la structure et les propriétés magnétoélectriques.

Ces facteurs sont différents dans le $GaFeO_3$ par rapport aux $Ga_yAl_{1-y}Fe_1O_3$. Dans leur article en 2013, Walker et al [3] montrent, par l'inspection des spectres XANES pour le gallium dans les composés $Ga_yAl_{1-y}Fe_1O_3$ (cf. figure 1.13a), qu'avec l'augmentation du teneur en Ga, Al occupe plus les sites octaédriques tandis que Ga préfère le site tétraédrique. Le spectre du Fe (cf. figure 1.13b) montre une présence plus importante des fers dans le site tétraédrique dans l' $AlFeO_3$ par rapport au $GaFeO_3$ impliquant plus de désordre dans l' $AlFeO_3$. Le gallium est supposé résider de préférence dans le plus petit site, le site tétraédrique, en raison de l'important recouvrement des liaisons des orbitales entre Ga et O causées par l'effet de la contraction du d dans les orbitales s et p [3, 42]. Ces résultats influencent les propriétés magnétiques des composés $Ga_yAl_{1-y}Fe_1O_3$.

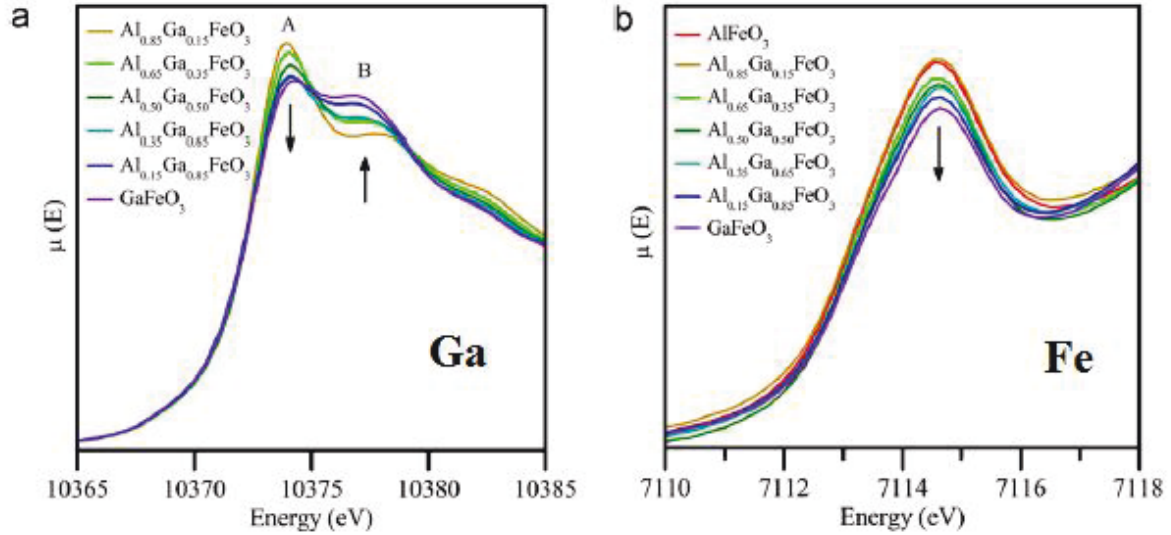


Figure 1.13. Les spectres normalisés pour a) Ga K-edge et b) Fe K-edge dans les composés $Al_{1-x}Ga_xFeO_3$ où $x=0.00 ; 0.15 ; 0.35 ; 0.50 ; 0.65 ; 0.85 ; 1.00$. Le pic A correspond au taux d'occupation des Ga dans le site tétraédrique et le pic B au taux d'occupation des Ga dans le site octaédrique [3].

Les calculs de DFT argument l'origine de la ferroélectricité dans ces composés grâce à la symétrie du groupe d'espace non centrosymétrique et au désordre existant sur les sites. Toutefois, un important effet magnétoélectrique est observé dans ces composés [3, 34].

1.6.3 La substitution au Scandium : $Ga_{1-x}Sc_xFeO_3$ où $0 \leq x \leq 0.3$

1.6.3.1 La structure cristalline

La substitution avec scandium a été très peu étudiée, mais ce dopage s'avère très intéressant des deux points de vue. Un premier point est l'influence sur les propriétés électriques en provoquant une déformation anisotrope de la maille de $GaFeO_3$, étant donné la différence des rayons ioniques présentés dans le tableau 1.4. Cette influence sur le phénomène de ferroélectricité dans le $GaFeO_3$ a été largement étudiée par Thomasson dans sa thèse [37]. Le deuxième point est lié aux propriétés magnéto-structurales, car le scandium est considéré comme un élément proche des terres rares par sa taille et ses propriétés. Étant un ion non magnétique, on attend un changement des propriétés magnétiques du $GaFeO_3$ substitué scandium.

Ces composés cristallisent dans le même groupe d'espace que le $GaFeO_3$ [37, 43]. La structure des composés $Ga_{1-x}Sc_xFeO_3$ est la même que celle de leur parent avec quatre sites non équivalents.

L'évolution du volume de la maille est présentée dans la figure 1.14 ci-dessous.

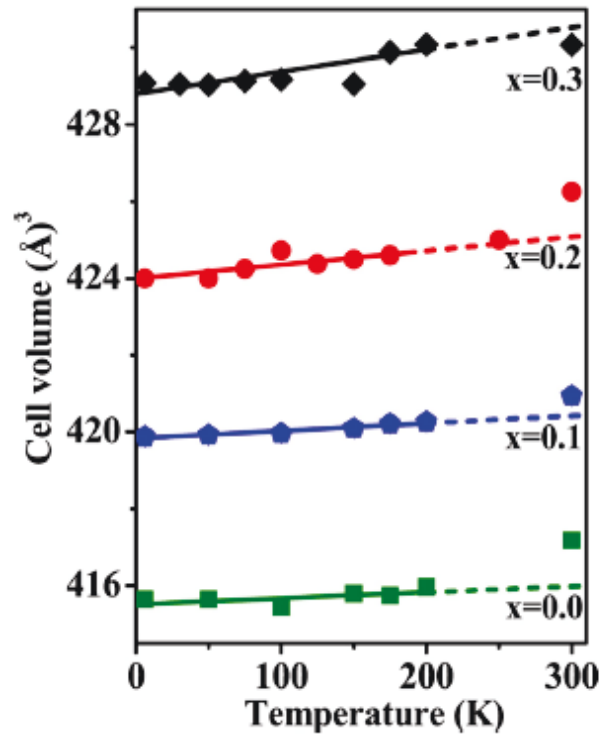


Figure 1.14. Evolution du volume de la maille élémentaire des composés $Ga_{1-x}Sc_xFeO_3$ en fonction de la température [43].

Suite à l'analyse structurale, un mécanisme de substitution a été proposé. Scandium a été identifié seulement sur le site Ga2, en obligeant les fers remplir le site Fe3 complètement. Par contre, les fers ne seront plus présents sur le site Ga1 [43] pour les composés substitués.

1.6.3.2 Liaison entre la structure et le magnétisme

Un couplage magnéto structural dans les composés $Ga_{1-x}Sc_xFeO_3$ où $x=0.1, 0.2, 0.3$, en particulier le couplage spin-phonon a été identifié par Chakraborty et al [43]. Leurs résultats indiquent que le scandium modifie les interactions spin-phonon des composants parents. Ils trouvent que tous les ions Fe^{3+} occupent les sites octaédriques et ont un moment magnétique de haut spin. Les moments magnétiques des fers dans les composés substitués scandium sont trouvés inclinés.

L'évolution des propriétés magnétiques avec le taux de scandium montre une décroissance de la température de transition magnétique, ainsi que de l'aimantation, comme présenté dans le tableau 1.5 pour les films minces [37] et dans la figure 1.15 pour des cristaux $Ga_{1-x}Sc_xFeO_3$ [43].

% Sc	Méthode	T _N (K) [Méthodes des dérivées]	T _N (K) [Méthodes des tangentes]	H _c @5K (Oe)	Mr @5K (emu/cm ³)	H _c @295K (Oe)	Mr @295K (emu/cm ³)
0,0	-	360	366	3096	137	1187	55
0,7	Monocible	330	333	3016	112	347	33
2,0	Multicible	332	327	3147	118	319	25
2,1	Monocible	325	329	3040	122	324	38
2,8	Monocible	320	331	2964	100	367	27
3,5	Multicible	311	312	3295	103	84	6
5,0	Multicible	260	270	2414	89	25	1
7,0	Multicible	230	237	2590	79	/	/

Tableau 1.5. Valeurs magnétiques des composés GaFeO_3 substitués scandium en fonction du taux de substitution en scandium [37].

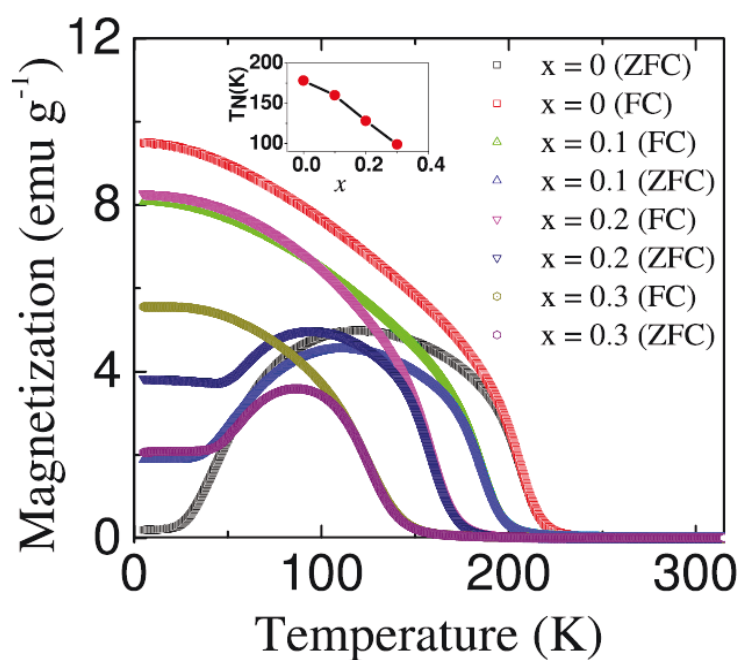


Figure 1.15. Evolution de l'aimantation en fonction de la température en ZFC et FC pour $x=0-0.3$ sous un champ magnétique de 200Oe, ainsi que la décroissance du T_N avec le taux de scandium x dans les composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$ [43].

1.6.4 Autres substitutions

D'autres substitutions à la place de Ga/Fe sont envisagées dans la littérature : $\text{Ga}_1\text{A}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ou $\text{Ga}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{O}_3$ où $\text{A} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{In}, \text{Bi}$.

Substitution avec Cr

Grâce à ses propriétés de diminuer l'effet du vieillissement et la perte diélectrique, le chrome est utilisé comme stabilisateur des propriétés piézoélectriques et diélectriques [44].

Le Cr^{3+} a un rayon ionique plus petit que Ga et Fe (*cf.* tableau 1.4). La substitution avec cet élément produit des changements significatifs dans les propriétés magnéto structurales [45]. Le remplacement du Fe^{3+} par Cr^{3+} et l'influence sur ses propriétés ont déjà été étudié pour les ortho ferrites des terres rares [45, 46]. La température de Curie diminue avec la substitution partielle des fers par des chromes.

Dans les composés $\text{Ga}_1\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ où $x=0-0.02$ [47, 48], la diminution du T_C et M_S (aimantation à saturation) avec le taux de substituant x est associé à la compression de la maille et donc une réduction des interactions magnétiques AFM ainsi que du moment magnétique du substituant: Cr^{3+} a un moment magnétique, $\mu_{\text{eff}} = 3.8 \mu_B$, inférieur à celui du Fe^{3+} , $\mu_{\text{eff}} = 5 \mu_B$. [49]. Au contraire, la substitution sur le site octaédrique Ga2, pour les composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Fe}_1\text{O}_3$ où $x=0-0.01$, entraine des faibles changements. La figure 1.16 regroupe ces résultats. Des calculs de densité électronique d'état confirment ces résultats [47].

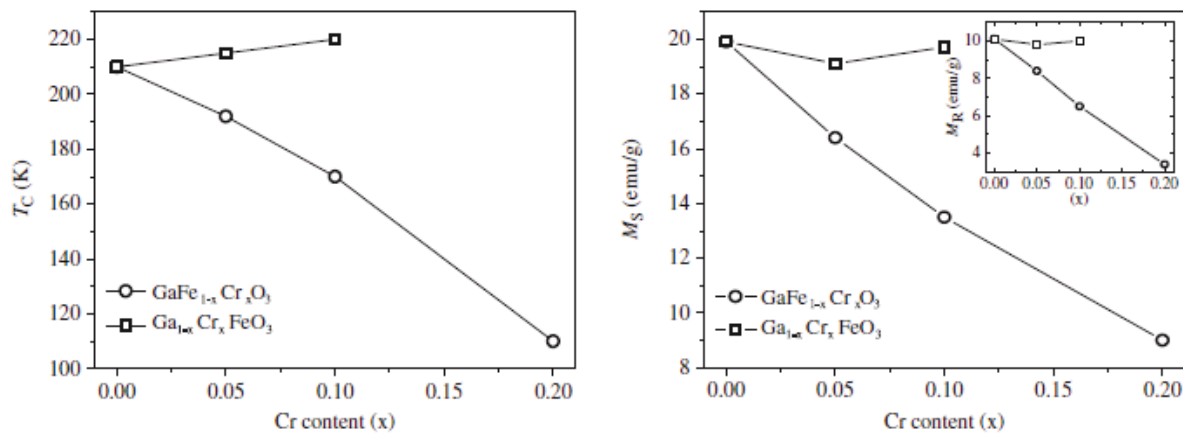


Figure 1.16. L'évolution de la température de Curie T_C et celle de l'aimantation de saturation M_S , ainsi que celle de l'aimantation rémanente M_R en fonction du taux de substituant x dans les composés $\text{Ga}_1\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Fe}_1\text{O}_3$ [47].

Substitution avec Mn

Le manganèse est un élément très intéressant pour la substitution grâce à sa facilité de changer son état d'oxydation. De plus, Mn^{3+} et Fe^{3+} ont le même rayon ionique $\langle r \rangle = 0.645 \text{ \AA}$ [38]. Par contre, les moments magnétiques effectifs sont différents: Mn^{3+} a un moment magnétique, $\mu_{\text{eff}} = 4.9 \mu_B$, inférieur à Fe^{3+} , $\mu_{\text{eff}} = 5 \mu_B$. [49]

La substitution au manganèse dans les sites Fe ou Ga produit des changements moins importants que dans le cas du chrome. L'incorporation graduée du Mn dans la structure est accompagné d'une décroissance des paramètres de maille ainsi que du volume. Cette décroissance est expliquée par la différence des rayons cristallins entre le Ga/Fe et le Mn [47, 50]. Toutefois, l'écart entre les paramètres de maille pour la substitution site fer et celle en site gallium est insignifiant. Par contre, la température de Curie et les propriétés magnétiques changent avec le taux de substituant x , comme présente dans la figure 1.17. Cette décroissance quand le taux de Mn augmente est supposé être due aux diminutions des longueurs des liaisons Fe-O et des angles entre eux Fe-O-Fe [47, 50].

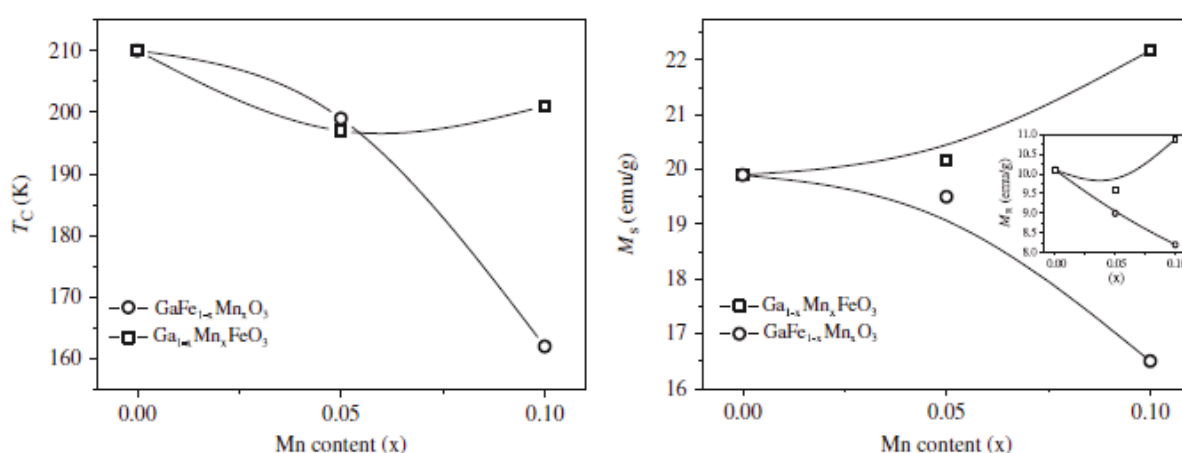


Figure 1.17. L'évolution de la température de Curie T_C et celle de l'aimantation à saturation M_s , ainsi que celle de l'aimantation rémanente M_R en fonction du taux de substituant x dans les composés $\text{Ga}_1\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{FeO}_3$ [47].

Substitution avec Mg

Le niveau élevé des courants de fuite dans le $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ entraîne la recherche de nouvelles substitutions afin de résoudre ce problème qui rend difficile la caractérisation des propriétés électriques. Pour cela, la réduction des certains Fe^{3+} à Fe^{2+} a été envisagée. Afin de respecter l'équilibre des charges, une sous-stœchiométrie en oxygène apparaîtra. L'idée de la substitution est donc d'utiliser le magnésium comme remplaceant des fers divalents afin de supprimer le mécanisme de conduction par saut.

Etant donné que l'augmentation du taux de fer x dans les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ augmente la T_C à la température ambiante, Thomasson et al [51] ont étudié la substitution du Mg dans le composé $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3$. Afin de garder la même structure cristalline, ils ont trouvé qu'un taux de 2% de dopage dans ce composé en filme mince produit une contribution

négligeable des courants de fuites. Ce matériau est ferroélectrique avec une polarisation électrique de $0.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. La température de transition magnétique de 364K, avec 6K plus petite que celle du composé non substitué. La magnétisation de saturation est conservée avec un moment magnétique net de $105 \text{ emu}/\text{cm}^3$ (1319.46 Gauss) à température ambiante [37, 51].

Substitution avec Zn

La substitution des galliums par du Zn dans le GaFeO_3 a été étudiée sur des polycristaux réalisés par voie sol-gel par Mukhopadhyay et al [52].

Le volume de la maille augmente avec le dopage dû au rayon ionique plus important pour le Zn, tableau 1.4. Il a été constaté que l'augmentation du taux de Zn augmente les distorsions dans la structure des composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$.

Les mesures magnétoélectriques montre une valeur de la polarisation augmentée de 2.78 fois plus pour $x=0.20$ par rapport au composé non substitué. Les mesures de la constante diélectrique en présence et en absence du champ magnétique ont mis en évidence un effet magnéto capacitif (MC) positif, comme présente dans la figure 1.18 ci-dessous. Ces résultats soutiennent ce dopage au Zn pour des applications en électronique et pour les dispositifs de mémoire [52].

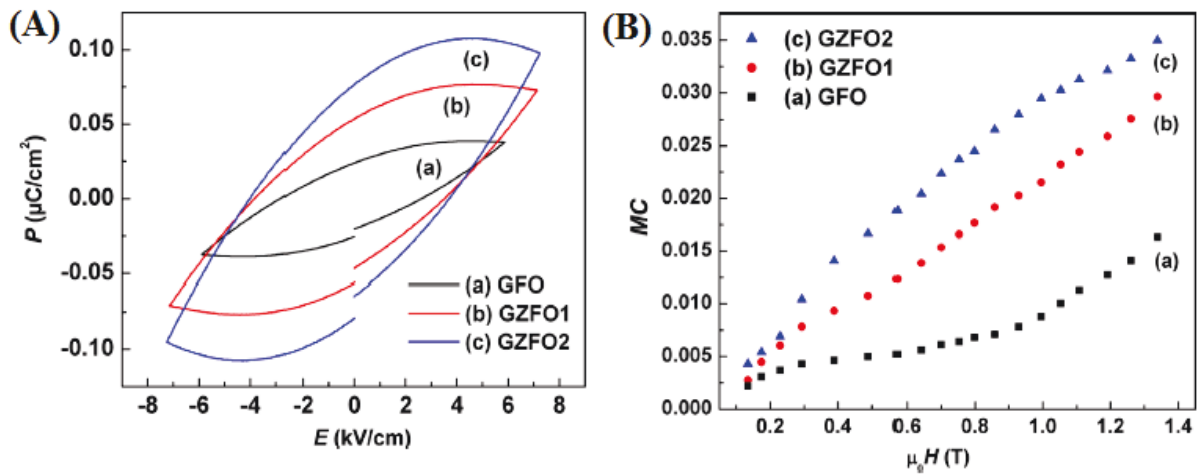


Figure 1.18. (A) Cycles d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour (a) GaFeO_3 ; (b) $\text{Ga}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{FeO}_3$; (c) $\text{Ga}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{FeO}_3$.

(B) Mesures du MC avec une fréquence de 1kHz en fonction du champ magnétique H pour les mêmes composés [52].

Substitution avec In

La substitution avec des cations, comme par exemple Ga^{3+} ou Al^{3+} , dans les ferrites des terres rares, a permis la découverte et la synthèse des nouveaux composés $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{In}$, Sc) [53, 54]. Dans l'essai de stabiliser la composition du GaFeO_3 , Nodari et al [53] ont substitué des galliums par In et Sc, ce qui leur a permis de trouver des nouveaux oxydes mixtes ABO_3 avec un nouveau exemple de coordination 5 pour le fer. Une étude détaillée des propriétés magnéto structurales a été ensuite présentée [54].

Substitution avec Bi

Peu d'études sont signalées dans la littérature sur la substitution du bismuth dans le GaFeO_3 [55, 56]. Afin de réduire les courants des fuites à température ambiante, ce type de dopage est choisi comme alternative aux autres substitutions. L'idée pour résoudre ce problème était, comme pour la substitution à l'aluminium (voir section 1.6.2), d'obtenir un composé intermédiaire entre BiFeO_3 et GaFeO_3 . La combinaison de ces deux doit donner naissance à un multiferroïque magnétoélectrique comme ses parents. Cette recherche est encore en test, car ce composé est très difficile à obtenir due à la volatilité de bismuth ou à sa tendance de former des phases secondaires. Il a été constaté qu'il se comporte - en plus - comme en agent de frittage sous forme d'oxyde [56].

Conclusions

Le multiferroïque magnétoélectrique $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est un très bon candidat de sa classe. L'état de l'art sur ce matériau, présenté dans ce chapitre, met en évidence la richesse de ses propriétés physique. C'est justement cette richesse qui justifie l'étude menée dans cette thèse. Notre approche est d'examiner en détails d'autres substitutions, notamment celle avec des terres rares (inclus scandium), afin de :

- Comprendre les changements magnéto structurales lors de la substitution ;
- Compléter les connaissances sur le mécanisme de substitution des ferrites de gallium ;
- Tenter d'augmenter la température de transition magnétique afin de diminuer le désordre sur les sites si problématique dans l'étude des propriétés magnétoélectriques.

Bibliographie

- [1] J.P. Remeika, *Journal of Applied Physics* 31, 263-264 (1960)
- [2] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, J. L. Bernstein, *The Journal of Chemical Physics* 42, 3957-3968 (1965)
- [3] J. D.S. Walker, A. P. Grosvenor, *Journal of Solid State Chemistry* 197, 147-153 (2013)
- [4] E. F. Bertaut et al, *Journal de Physique* 27 (7-8), 433-448 (1966)
- [5] S. Mukherjee, A. Garg, R. Gupta, *Journal of Physics: Condensed Matter* 23, 445403 (2011)
- [6] T. Arima et al, *Phys Rev B* 70, 064426 (2004)
- [7] J. Wang et al, *Science* 299, 1719-1722 (2003)
- [8] B. F. Levine, C. H. Nowlin, R. V. Jones, *Physical Review* 174, 571-582 (1968)
- [9] Y. Kanevo et al, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272-276, 555-556 (2004)
- [10] N. Wang et al, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322, 3595-3600 (2010)
- [11] H. J. Van Hook, *Journal of the American Ceramic Society* 48(9), 470-472 (1965)
- [12] S. Mukherjee et al, *Solid State Communications* 152, 1181-1185 (2012)
- [13] F. Roulland et al. *Journal of the European Ceramic Society* 33, 1029-1035 (2013)
- [14] A. Thomasson et al, *Journal of Applied Physics* 113, 214101 (2013)
- [15] J.-Y. Kim, T. Y. Koo, J.-H. Park, *Physical Review Letters* 96 (4), 047205 (2006)
- [16] Ch. Lefevre et al, *J. Phys. Chem. C* 117, 14832-14839 (2013)
- [17] M. B. Mohamed et al, *Journal of Alloys and Compounds* 492, 20-27 (2010)
- [18] G. T. Rado, *Physical Review Letters* 10 (13), 335-337 (1964)
- [19] Myung Joon Han, Taisuke Ozaki, Jaejun Yu, *Physical Review B* 75, 060404 (R) (2007)
- [20] R. B. Frankel et al, *Physical Review Letters* 15, 958 (1965)
- [21] Gisèle Gruener et al, *PHYSICAL REVIEW B* 84, 224427 (2011)
- [22] S. Mukherjee, A. Garg, R. Gupta, *Applied Physics Letters* 100, 112904 (2012)
- [23] C. P. Bean, *Journal Applied Physics* 26, 1381 (1955)
- [24] V. Singh et al, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 375, 4953 (2015)
- [25] A. M. Kalashnikova et al, *JETP Letters* 81, 452 (2005)
- [26] Z. H. Sun et al, *Thin Solid Films* 516, 7433-7436 (2008)
- [27] P. Dhanasekaran, N. M. Gupta, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 4897-4907 (2012)
- [28] F. M. VITUCCI, Thèse soutenue le 17 décembre 2010, Université François Rabelais Tours
- [29] J. H. Jung et al, *Physical Review Letters* 93, 037403 (2004)
- [30] A. Roy et al, *Journal of Physics: Condensed Matter* 23, 325902 (2011)

- [31] D. Stoeffler, *Journal of Physics: Condensed Matter* 24, 185502 (2012)
- [32] Y. Kaneko et al, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272-276, 555-556 (2004)
- [33] Z. H. Sun et al, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, 2481-2484 (2006)
- [34] R. Saha et al, *Solid State Communications* 152, 1964-1968 (2012)
- [35] S. K. Mishra et al, *Journal of Applied Physics* 113, 174102 (2013)
- [36] S.G. Bahoosh, J.M. Wesselinowa, *Journal of Applied Physics* 113, 063905 (2013)
- [37] Al. Thomasson, Thèse soutenue le 17 septembre 2013, Institut de Physique et Chimie des Matériaux Strasbourg
- [38] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica A* 32, 751 (1976);
<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>
- [39] K. Sharma et al, *Journal of Physics: Condensed Matter* 22, 146005 (2010)
- [40] L.F. Cótica et al, *Solid State Communications* 147, 123–125 (2008)
- [41] R. Saha et al, *Journal of Solid State Chemistry* 184, 494-501 (2011)
- [42] J.B. Goodenough, A.L. Loeb, *Physical Review* 98(2), 391 (1955)
- [43] K.R. Chakraborty et al, *Journal of Applied Physics* 117, 123915 (2015)
- [44] J. H. Li and Q. C. Sun, *Rare Metals* 27, 362 (2008)
- [45] M. V. Kuznetsov et al, *Journal of Materials Chemistry* 11, 854-858 (2001)
- [46] H. Taguchi, *Journal of Solid State Chemistry* 131, 108-114 (1997)
- [47] R. Saha et al, *Journal of Solid State Chemistry* 184, 2353-2359 (2011)
- [48] M. Bakr Mohamed et al, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (45), 455409 (2010)
- [49] « Madea: Le magnétisme à l'échelle atomique » : http://www.g2elab.grenoble-inp.fr/recherche/madea-le-magnetisme-a-l-echelle-atomique-338320.kjsp?RH=G2ELAB_R-MADEA
- [50] M. Bakr Mohamed, H. Fuess, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323, 2090-2094 (2011)
- [51] A Thomasson et al, *Journal of Applied Physics* 113, 214101 (2013)
- [52] K. Mukhopadhyay, A.S. Mahapatra, P.K. Chakrabarti, *Physica B* 448, 214-218 (2014)
- [53] I. Nodari, B. Malaman, O. Evrard, *Materials Research Bulletin* 20, 687-695 (1985)
- [54] M. Ciomaga Hatnean et al, *Journal of Solid State Chemistry* 200, 110-116 (2013)
- [55] N. Jaber et al, *Journal of Applied Physics* 117, 244107 (2015)
- [56] E. Martin, Stage effectué à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux Strasbourg sous la direction du François Roulland, Mars-Juin 2014

Chapitre 2

« J'ai montré sans cesse la technique comme étant autonome, je n'ai jamais dit qu'elle ne pouvait pas être maîtrisée. » Jacques Ellul

Techniques d'élaboration et de caractérisation

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes de synthèse utilisées ainsi que les techniques de caractérisation de nos composés $\text{Ga}_{2-x-y}\text{Te}_y\text{Fe}_x\text{O}_3$ où $y=0.00-0.05$ et $x=0.9-1.2$.

2.1 Méthodes de synthèses

Plusieurs méthodes de synthèse ont été utilisées pour l'élaboration du $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Les recherches d'Arima et al [1] pour les cristaux ou bien celles de M. Bakr Mohamed et al [2] pour les poudres ont montrés une forte sensibilité des distorsions et du désordre des sites cationiques dans ces composés en fonction de la méthode de synthèse. Donc, les propriétés magnéto-électriques changent suivant le procédé utilisé pour la fabrication. Pour ce travail, deux méthodes de synthèse ont été testées : la réaction à l'état solide et une méthode sol-gel par voie citrate modifiée.

2.1.1 Réaction à l'état solide

La **synthèse par voie céramique** (réaction à l'état solide) est une méthode de synthèse chimique très utilisée au début des années 70 pour la formation des superalliages. Aujourd'hui c'est la méthode classique pour l'élaboration de matériaux oxydes. C'est une méthode mécanique qui est réalisée en deux étapes : le mécano synthèse et le frittage. Le mécano synthèse est une étape cruciale qui a pour but d'activer la réaction par le broyage des précurseurs sous forme des oxydes composés des particules de l'ordre du micron, action mécanique qui affine les particules afin d'augmenter la surface de contact et d'abaisser la température de réaction. Le frittage est la seconde étape de la réaction à l'état solide et représente la densification des particules par action de chaleur sans fusion du matériau qui amène également à la croissance des grains, figure 2.1. Les composés subissent en général plusieurs cycles broyages/frittages afin d'obtenir un composé monophasé.

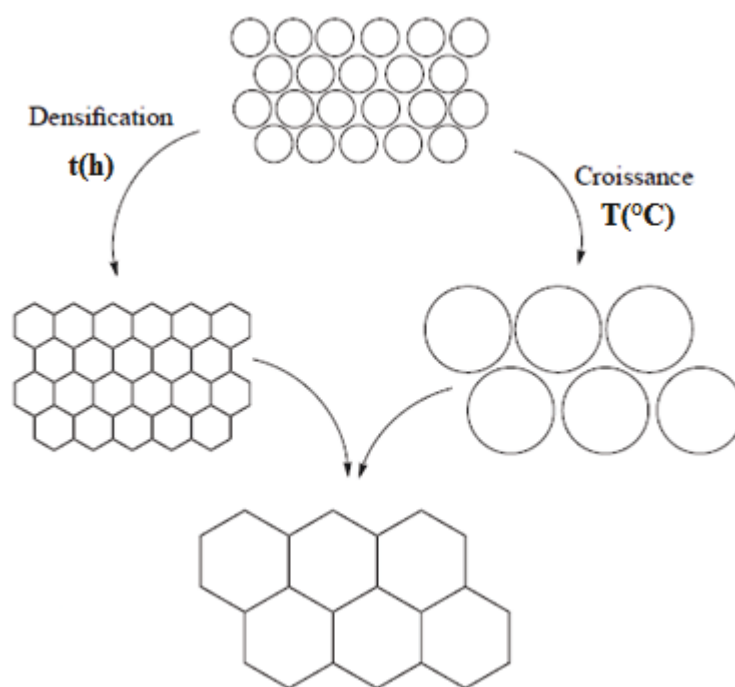


Figure 2.1. Illustration de l'effet du frittage pour la synthèse par voie solide sur la croissance (la température de frittage) et la densification (le temps de frittage) des grains.

2.1.2 Méthodes sol-gel par voie citrate modifiée

La **méthode sol-gel** a été développée pendant le XXème siècle pour la synthèse du verre dopé mais depuis une vingtaine d'années, elle est bien plus largement utilisée. C'est une méthode très prisée pour la formation d'oxydes au laboratoire GREMAN, en particulier pour la réalisation de substitutions cationiques dans des oxydes. Cette méthode est réalisée en trois étapes : la préparation du gel, la calcination et le frittage, comme présenté dans la figure 2.2. Ce procédé consiste à obtenir des matériaux en gélifiant une solution contenant les précurseurs sous forme de sels dilués, afin d'obtenir une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide [3]. Le terme gel désigne un réseau d'oxyde gonflé par le solvant avec des liaisons chimiques lui donnant un caractère rigide. La transformation sol-gel traduit le passage d'un état liquide plus ou moins visqueux à un état solide plus ou moins mou.

La méthode sol-gel utilisée pour nos synthèses est un procédé par voie citrate modifiée. Le procédé citrate s'appuie sur la chélation des oxydes métalliques, processus physico-chimique au cours duquel est formé un complexe, appelé le chélate, entre un ligand (chélateur) et un cation métallique, par le citrate d'ammonium. Pour ce faire, les métaux sont dissous dans l'acide nitrique puis mélangés en proportions stœchiométriques. Une activation thermique, 200-250 degrés pendant quelques dizaines de minutes, assure la diffusion des ions dans le milieu. Par ajout d'agents polymérisant et d'adjuvants organiques, l'acrylamide et la

méthylolacrylamide, le sol se transforme en gel, formant ainsi une matrice tridimensionnelle de particules disperses [4], figure 2.2. Le gel présente macroscopiquement le comportement d'un solide, alors que sa composition fluide peut être très majoritaire.

Ce gel, figure 2.3A, est ensuite calciné à 650⁰ C pendant 5 heures. La calcination consiste simplement à détruire les adjuvants organiques par traitement thermique à température relativement basse afin qu'il ne reste plus que le composé désiré sous forme de poudre.

L'étape suivante est celle de frittage. En général, la température de frittage est inférieure d'une centaine de degrés par rapport à celle du frittage de la réaction à l'état solide. La méthode sol-gel par voie citrate modifiée est plus avantageuse car elle est moins chronophage et moins énergivore que la réaction à l'état solide. En effet, par ce procédé le matériau ne subit qu'un frittage et à une température inférieure.

La poudre, figure 2.3B, obtenue ainsi par le frittage est finement broyée dans un mortier pour augmenter la surface spécifique des particules, afin que toutes les surfaces du solide réagissant soient en contact intime.

La dernière étape représente le pastillage des poudres. Le même dispositif a été utilisé pour toutes les compositions. La forme cylindrique finale des pastilles est obtenue par utilisation d'une presse isostatique sous une pression de 3000 bars.

Les pastilles sont ensuite disposées sur un support de billes de zirconium, figure 2.3C, afin d'éviter la contamination et frittés à des températures supérieures à 850°C.

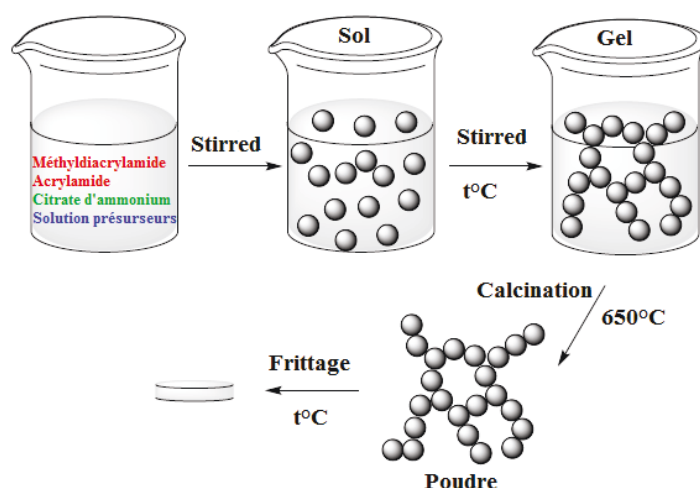


Figure 2.2. Illustration de la synthèse par le procédé sol-gel voie citrate modifiée

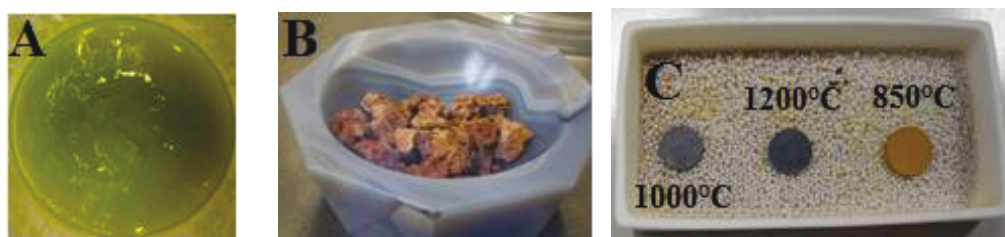


Figure 2.3. Le gel, la poudre et les pastilles obtenus par le procédé sol-gel voie citrate modifiée

2.2 Analyses thermiques

Ces méthodes consistent dans l'étude des propriétés thermiques des composés sous forme liquides ou solide par mesure programmée de la variation de la quantité physique ou physico-chimique en fonction du temps ou de la température. Les programmes de température linéaire sont les plus couramment utilisés lorsque l'échantillon est chauffé ou refroidi à une vitesse constante. On parle ainsi d'une décomposition thermique [5, 6]. La décomposition thermique des complexes est utilisée pour obtenir des informations au sujet de leurs propriétés ainsi que sur la nature des produits intermédiaires et finaux.

L'analyse thermique peut être **simple** (TG) ou **différentielle** (DTA) selon que la mesure de la grandeur physique considérée est effectuée directement ou par comparaison avec le comportement d'un échantillon de référence.

1. L'analyse thermogravimétrique (TG) consiste à enregistrer la variation de la masse de l'échantillon par rapport à la température T ou le temps t : $m=f(T^{\circ}\text{C})$ ou $m=f(t)$. La courbe obtenue est appelée courbe thermogravimétrique (TG), la pyrolyse, la thermolyse ou thermogramme [5, 6].

Dans la technique isotherme ou statique, la variation de la masse est enregistrée en fonction du temps lorsque la température est maintenue constante. Ainsi, on chauffe l'échantillon jusqu'à ce qu'une variation de masse soit détectée, la température est alors maintenue à une valeur constante tant que la variation de masse est supérieure à une valeur prédéterminée. Puis le programme de chauffage recommence permettant d'obtenir l'évolution de la masse en fonction de la température.

L'analyse thermogravimétrique permet d'étudier tout processus physico-chimique qui s'accompagne d'un changement de la masse du système.

Une courbe thermogravimétrique typique est présentée dans la figure 2.4 ci-dessous.

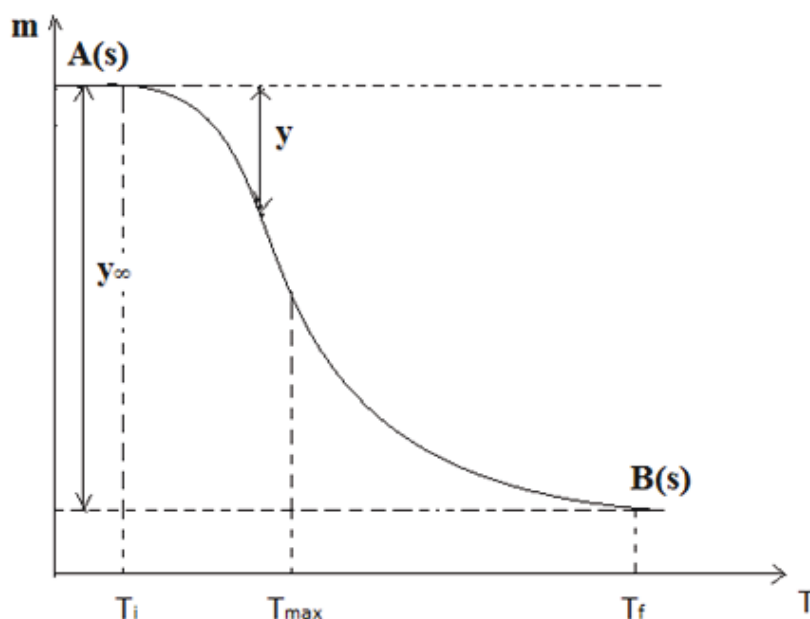


Figure 2.4. Courbe thermogravimétrique de la masse m en fonction de la température T . Les points T_i , T_{max} et T_f représentent la température initiale à laquelle il y a un changement détectable dans la masse de l'échantillon, la température correspondante à la pente maximale de la courbe (point d'inflexion) et la température finale lorsque la masse de l'échantillon cesse de présenter un changement significatif. Et y_{∞} représente la variation totale de masse.

Les composés qui, par leur décomposition, conduisent à l'élimination successivement des plusieurs composants volatils présentent des courbes thermogravimétriques caractérisées par le même nombre des niveaux intermédiaires.

Cette méthode permet également de vérifier la pureté des échantillons et éventuellement d'obtenir les valeurs de la masse moléculaire ou la composition stœchiométrique des composés.

2. L'analyse thermique différentielle (DTA) permet la détection et la caractérisation des effets thermiques mesurables. Cette méthode consiste à mesurer et enregistrer la différence ΔT 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 : $\Delta T = f(T^{\circ}C)$ or $\Delta T = f(t)$. La courbe obtenue par enregistrement du paramètre $\Delta T = T_p - T_r$ en fonction du temps ou de la température est appelée courbe d'analyse thermique différentielle (DTA).

Si la mesure est réalisée sur la variation de la masse $\Delta m = f(T^{\circ}C)$ ou $\Delta m = f(t)$ alors la courbe est appelée courbe d'analyse thermogravimétrique différentielle (DTG).

Bien que l'analyse thermogravimétrique et celle thermique différentielle sont connues et appliquées depuis le début du XIX^e siècle les dispositifs permettent le suivi simultané de

courbes TG et DTA ont été réalisées plus tard [5, 6]. L'explication réside dans le fait que les paramètres de fonctionnement doivent être modifiés dans des directions opposées pour obtenir des résultats optimaux par l'un ou l'autre de ces deux méthodes.

3. D'autres mesures peuvent être réalisées, notamment la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette technique est utilisée pour la mesure des différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (par exemple l'alumine): $\Delta H = f(T^{\circ}\text{C})$.

Le traitement simultané des courbes TG, DTA et DSC réduit le temps de mesure et aide à éliminer les éventuelles erreurs qui peuvent survenir à cause de la modification des grains ou du degré de compactage ainsi qu'à d'autres paramètres de fonctionnement.

La présentation des courbes TG, DTA et DSC n'a de sens que si les conditions expérimentales telles que la masse de l'échantillon, la vitesse de chauffage et de l'atmosphère du four, sont précisées. Ces mesures sont spécifiques à chaque matériau. Par conséquent, chacune de ces méthodes peut être considérée comme une spectroscopie thermique qui permet d'identifier un composé.

L'analyse thermique est réalisée avec une **thermo-balance** se composant des éléments suivants: système de pesée suffisamment sensible pour détecter une variation de masse de l'échantillon; un four régulé en température permettant de régler la vitesse de chauffage et un système d'enregistrement photographique ou avec un stylo électronique [5].

Les mesures ont été réalisées par le Professeur Petre Rotaru à l'université de Craiova en Roumanie, avec une balance Perkin Elmer (*cf.* figure 2.5). La vitesse de chauffage est de 10 K / minute, en utilisant un flux d'air dynamique de $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Il a été utilisé un creuset en alumine de 25 μl . La perte de masse, l'enthalpie et les calculs spécifiques de capacité de chaleur ont été réalisés avec le logiciel spécialisé Pyris de Perkin Elmer Instruments.



Figure 2.5. Thermo balance Perkin Elmer ("Diamond Differential/ Thermogravimetric Analyser") au sein du Laboratoire de dynamique non linéaire et physique des plasmas, Craiova, Roumanie

La figure 2.6 présente un exemple de décomposition par analyse thermique, celle du composé $\text{Cu}(\text{DAB})_2$ sous argon avec $2\text{K}/\text{minute}$. La décomposition a lieu dans trois étapes comme le montre la courbe TG. Les deux premières étapes sont faiblement endothermiques, tandis que la troisième étape est faiblement exothermique, comme l'indique la courbes DTA.

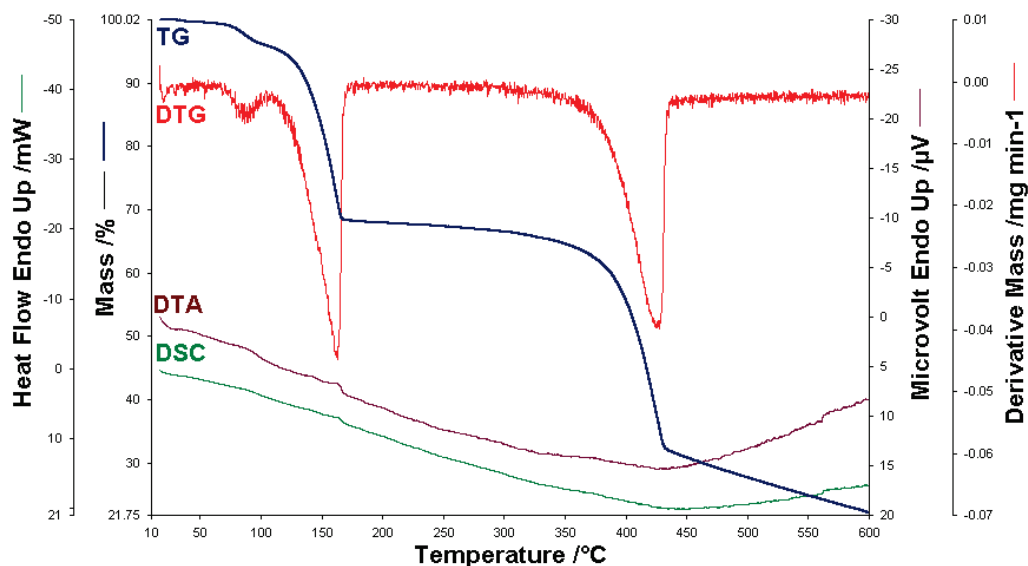


Figure 2.6. La décomposition du complexe $\text{Cu}(\text{DAB})_2$ sous argon avec $2\text{K}/\text{min}$ à 600°C [7]. Les courbes représentent: TG - Analyse thermogravimétrique ($m=f(T^\circ\text{C})$); DTG - Analyse thermogravimétrique différentielle ($\Delta m = f(T^\circ\text{C})$); DTA - Analyse thermique différentielle ($\Delta T = f(T^\circ\text{C})$); DSC - Calorimétrie différentielle à balayage ($\Delta H = f(T^\circ\text{C})$).

Cette analyse thermique permet de reproduire les cycles de températures de calcination et frittage comme dans un four traditionnel afin d'obtenir des conditions de synthèse optimales pour nos matériaux.

2.3 Analyses structurales

2.3.1 Diffraction des Rayons X

Historique

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen [8], les rayons X (RX) sont à la base de différentes techniques d'analyse physico-chimique non destructive telle que la radiographie, la spectroscopie des RX ou bien la diffractométrie. Cette dernière technique, la diffraction des rayons X, fait partie des méthodes expérimentales essentielles pour la caractérisation structurale des matériaux cristallins (*cf.* figure 2.7). Ces radiations électromagnétiques de longueur d'onde de l'ordre de l'Angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) sont composées des photons d'énergie $E = h c / \lambda$, où h est la constante de Planck et c la célérité de la lumière.

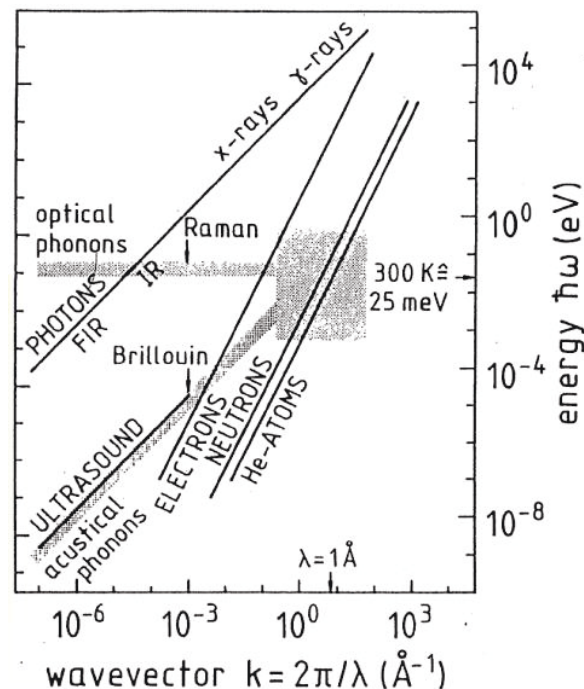


Figure 2.7. Techniques des caractérisations des matériaux en fonction de l'énergie et la longueur d'onde [9].

Interaction des Rayons X avec la matière. Caractéristiques

La longueur d'onde des RX étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

avec n l'ordre de la diffraction, λ la longueur d'onde, d_{hkl} la distance interplanaire et θ l'angle d'incidence des rayons, représentés dans la figure 2.8.

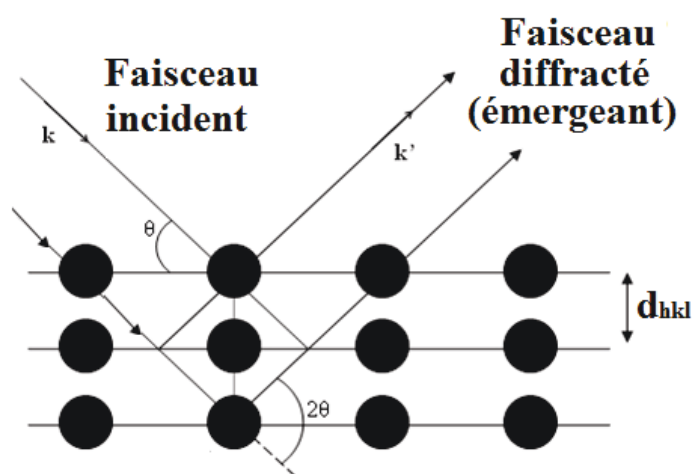


Figure 2.8. Diffraction des rayons X sur les plans cristallographiques séparés par une distance d_{hkl} .

Dispositif expérimental

Nous avons effectué nos mesures à l'aide d'un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE équipé d'une anticathode de cuivre, figure 2.9. Ce dispositif d'acquisition est composé d'une source, un porte échantillon, un détecteur et une géométrie d'acquisition. Plusieurs géométries d'acquisition des données sont utilisées pour l'analyse structurale par diffraction des rayons X, dont la géométrie Bragg-Brentano utilisée dans nos mesures, figure 2.11. La géométrie de Bragg-Brentano consiste à avoir une focalisation approchée du rayonnement incident. L'idée est d'éclairer l'échantillon avec un faisceau divergent, ce qui permet d'avoir plus d'intensité qu'avec un faisceau fin. Ce faisant, on introduit une erreur angulaire, le faisceau incident ne frappant pas l'échantillon avec le même angle. Dans une géométrie θ - θ , le tube et le détecteur vont se déplacer sur le cercle goniométrique d'un même angle, l'échantillon étant au centre. Ainsi, la géométrie du cercle fait que les rayons qui convergent vers le détecteur ont presque tous subi la même déviation, corrigeant cette erreur.



Figure 2.9. Le diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE et ses composantes.

Préparation des échantillons (la poudre)

La poudre est constituée des microcristaux présentant idéalement toutes les orientations cristallines possibles. Les échantillons sont préparés comme présenté dans la figure 2.10 ci-dessous.

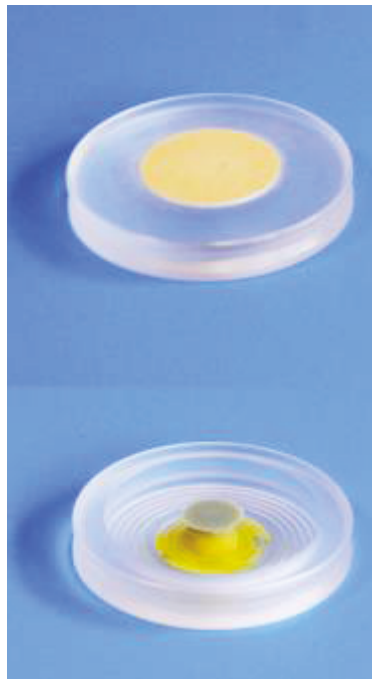


Figure 2.10. Préparation des échantillons [10]

Enregistrement des données - Le diffractogramme des rayons X

Le détecteur enregistre l'intensité des rayons diffractés réalisant ce qu'on appelle le diffractogramme qui n'est autre que l'intensité relative en fonction de l'angle d'incidence $I=f(2\theta)$. Il existe deux manières d'obtenir un diffractogramme. Si la longueur d'onde des RX varie, l'angle d'incidence reste fixé, sinon celle-ci est fixée et l'angle varie. Ici, l'échantillon reste fixé et le balayage en angle θ est effectué grâce aux mouvements de la source et du détecteur autour de l'échantillon (cf. figure 2.11).

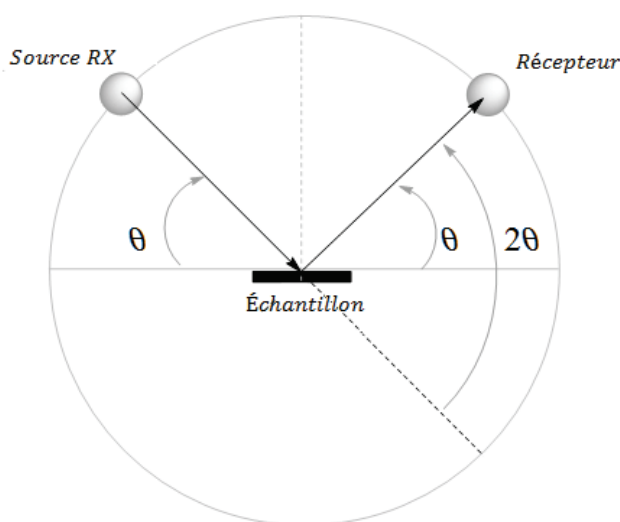


Figure 2.11. La géométrie Bragg-Brentano.

Un diffractogramme peut être considéré comme l’empreinte digitale d’une phase cristalline. Une première information de ces mesures est la pureté des échantillons, indispensable pour la suite du travail.

Identification des phases

Une fois le diffractogramme des rayons X obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient plus de 600.000 diagrammes de référence. On peut ainsi rapidement vérifier un résultat de synthèse (bonne phase cristalline, présence d'impuretés,...) ou confirmer que l'on a obtenu un nouveau composé. Nous avons réalisé cette comparaison à l'aide du Logiciel EVA.

L'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 [11], qui consiste à reproduire un diffractogramme à partir d'un modèle structural de l'échantillon, puis d'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 complexée.

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.

La largeur d'une raie de diffraction provient de facteurs instrumentaux et de caractéristiques microstructuraux de la poudre. On peut ainsi remonter à la taille moyenne des cristallites et à leurs micro-contraintes.

Certains facteurs liés au mode de préparation des échantillons peuvent influencer la qualité du diffractogramme. Il faut donc, dans la simulation, tenir compte de l'orientation cristalline préférentielle des grains dans une direction privilégiée et de la statistique des grains.

L'affinement de structure pour nos composés $\text{Ga}_{2-x-y}\text{TE}_y\text{Fe}_x\text{O}_3$ est réalisé avec le programme Jana2006 [12], pour lequel une fonction Pseudo-Voigt a été choisie pour générer la forme des pics de diffraction. Le background, le fond continu, a été simulé à l'aide d'un polynôme de Legendre avec au moins 10 termes. Tous les autres paramètres: facteur d'échelle, correction à zéro, les paramètres de profil de raie ainsi que les paramètres de maille, la position des atomes, la distribution cationique sur les quatre sites et les paramètres thermiques ont été affinés, pour nos composés, avec la fonction Pseudo-Voigt.

L'hypothèse utilisé pour la détermination de la distribution cationique sur les quatre sites a été imposé en tenant compte de la condition $\text{Fe}/\text{Ga}=1/1-y$ pour la famille $\text{Ga}_{1-y}\text{RE}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ où $y=0.00-0.05$ et $\text{RE}=\text{Sc}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Sm}$ ainsi que $\text{Fe}/\text{Ga}=x/1.99-x$ pour la famille $\text{Ga}_{1.99-x}\text{RE}_{0.01}\text{Fe}_x\text{O}_3$ où $x=0.9-1.2$ et $\text{RE}=\text{Sc}, \text{Yb}$.

La différence d'occupation des sites entre les deux familles permet d'avoir une idée de l'affinité du substituant et notamment du fer envers chacun des sites cationiques. Les résultats de ces affinements seront présentés en détails dans le chapitre 4.

2.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation qualitative des matériaux, développée au milieu du XX^{ème} siècle. Elle permet de connaître la topographie d'un matériau avec une précision de l'ordre du micromètre à la centaine de nanomètres. Cette technique est non destructive dans la plupart des cas et nécessite très peu de préparation des échantillons pour réaliser les mesures.

Le principe de fonctionnement est assez simple. Les électrons du faisceau incident interagissent avec la matière peuvent arracher des électrons de faible énergie (50 eV), appelés électrons secondaires (mode SE, *cf.* figure 2.12), aux atomes proches de la surface, ce qui forme une image de la surface du matériau avec un contraste de relief. Les électrons peuvent être aussi rétrodiffusés (mode BSE: *back scattering electron*) et leur nombre dépend du numéro atomique de l'atome rencontré, ce qui donne un contraste chimique. En général, les microscopes électroniques à balayage (MEB) sont équipés de détecteurs supplémentaires pour pouvoir analyser les autres types des émissions d'électrons. Un détecteur EDX (*Energy dispersive X-ray*) permet de collecter les rayons X formés lors du retour à l'état fondamental de l'atome excité et de déterminer finement la composition chimique de l'échantillon.

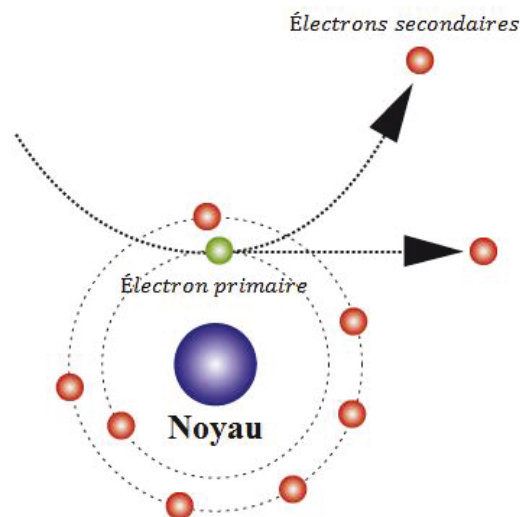


Figure 2.12. Représentation rudimentaire de la production des électrons secondaires à partir de l'interaction des atomes avec les électrons primaires, les flèches représentant leur trajectoire après l'interaction.

Les électrons secondaires portent peu d'informations sur la composition élémentaire de l'échantillon. Cependant, leur sensibilité topographique et l'haute résolution spatiale en font

d'eux le choix le plus fréquent des images micrographiques. Leur sensibilité à la topographie de l'échantillon rend les images d'électrons secondaires si faciles à interpréter visuellement.

2.3.3 Rétrodiffusion (BSE)

Si l'électron primaire interagit avec le noyau de l'atome, il peut être dispersé dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Les électrons BSE sont beaucoup plus énergétiques que les électrons secondaires et peuvent s'échapper d'une plus grande profondeur dans l'échantillon, figure 2.13. Par conséquent, par rapport à des électrons secondaires, le signal rétrodiffusé ne portera pas autant d'informations sur la topographie échantillon ni ne sera que très résolue dans l'espace. La principale influence sur la force du signal BSE est le nombre atomique moyen de l'atome dans le volume d'interaction. Plus le numéro atomique de l'atome est grand plus la charge positive de son noyau est importante et donc plus probable sera une interaction qui produira un signal BSE. Ce signal porte donc quelques informations sur la composition de l'échantillon, notamment sur la pureté des échantillons, les phases de composition différente éteintes mise en évidence par une pigmentation hétérogène.

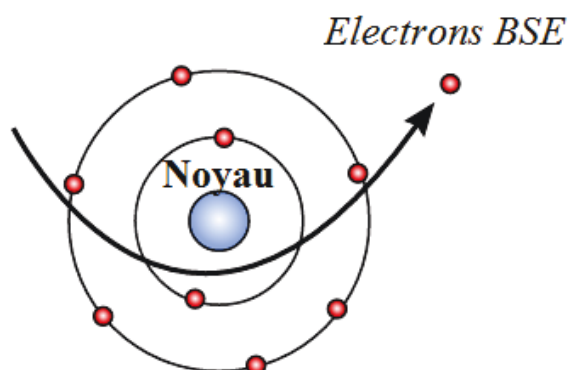


Figure 2.13. Représentation rudimentaire de la production des électrons BSE à partir de l'interaction du noyau des atomes avec les électrons primaires, les flèches représentant leur trajectoire après l'interaction.

2.4 Détermination des compositions

Analyses dispersive en énergie (EDX)

Peu de temps après la découverte des rayons X en 1895, il est devenu évident que les énergies des RX sont intimement liées à la structure atomique des éléments qui les émettent.

Puisque la structure atomique de chaque élément chimique est différente, il en résulte que chaque élément - quand stimulée de le faire - émet des différents types de RX.

Le nombre de rayons X émis par chaque élément est en relation plus ou moins directe avec la concentration de cet élément dans un échantillon. La conversion de ces émissions de RX à des données analysables est l'emploi d'une série de composants électroniques qui produisent en fin un spectre numérique du rayonnement émis. Ce spectre est fait de pics spectraux qui se chevauchent souvent, ce qui rend leur résolution difficile. Un travail supplémentaire est nécessaire pour réaliser une bonne analyse quantitative d'un spectre acquis. En dépit de ces difficultés apparentes, les systèmes modernes peuvent typiquement acquérir et analyser un spectre aux rayons X complexe en quelques minutes. Une analyse qualitative mais aussi assez quantitative est réalisé ensuite.

L'analyse qualitative est l'identification des éléments qui sont contenus dans un spécimen en reconnaissant les pics d'énergie de rayons X caractéristiques associées à ces éléments. L'analyse quantitative est lorsque les compositions chimiques de l'échantillon sont déterminées par la mesure des intensités de rayons X recueillies au cours du processus de collecte. Le logiciel d'analyse quantitative calcule les concentrations relatives des éléments chimiques dans l'échantillon. Les résultats sont basés sur une comparaison entre le spectre d'échantillon et de référence de composition connue du système fourni.

Dans le cas de l'EDX, les électrons primaires vont éjecter des électrons des couches internes de l'atome. Leurs places restant vacantes, des électrons de valence vont migrer sur ces lacunes. Cette migration va engendrer une diminution de l'énergie de l'atome qui se manifeste par l'émission d'un photon de longueur d'onde correspondant aux rayons X, $\lambda_X = 0,01 \text{ à } 10 \text{ nm}$, comme illustré dans la figure 2.14. Ce sont ces photons qui sont ensuite détectés, leur énergie étant caractéristique de la transition entre deux couches d'un élément [13]. Par exemple une transition K_α est un électron migrant de la couche L vers la couche K et une transition K_β est une migration de la couche M vers la couche K . Les énergies des photons étant tabulées, c'est ainsi que l'on peut déterminer les éléments présents.

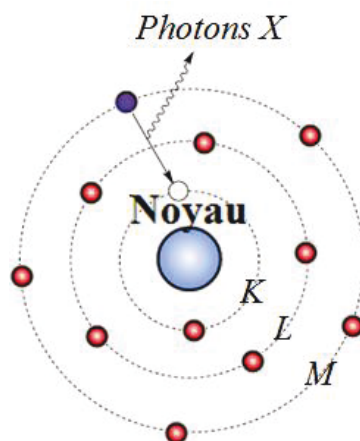


Figure 2.14. Représentation rudimentaire de l'émission d'un photon X , la flèche ondulée représentant son émission. En bleu, l'électron de valence qui migrent et le cercle blanc représente la lacune.

2.5 Magnétométrie

Les mesures d'aimantation ont été réalisées en fonction de la température (2-400K) et du champ magnétique (9 T) en utilisant un magnétomètre de type PPMS QuantumDesign (cf. figure 2.15).



Figure 2.15. Le magnétomètre de type PPMS Quantum Design

Les mesures sont réalisées suivant deux procédures. L'échantillon est refroidi en absence de champ magnétique jusqu'à 2K, puis le champ magnétique est appliqué et l'aimantation dite *zero field cooling* (ZFC) est mesurée en fonction de la température croissante. L'autre procédure consiste à refroidir l'échantillon jusqu'à 2 K en présence du champ appliqué, puis de mesurer l'aimantation dite *field cooling* (FC) en fonction de la température croissante.

La température de transition magnétique T_C est déterminée à partir du point d'inflexion de la courbe $M_{FC}(T)$ sous un faible champ magnétique.

L'aimantation à saturation M_S est identifiée à $M_{FC}(T=2K)$ sous un champ magnétique de 9T.

La figure 2.16 montre les courbes d'aimantation ZFC et FC de $GaFeO_3$ sous un champ magnétique de 0.1T. On observe l'existence d'une température caractéristique notée T_{irr} au-dessus de laquelle les courbes $M_{FC}(T)$ et $M_{ZFC}(T)$ se rejoignent.

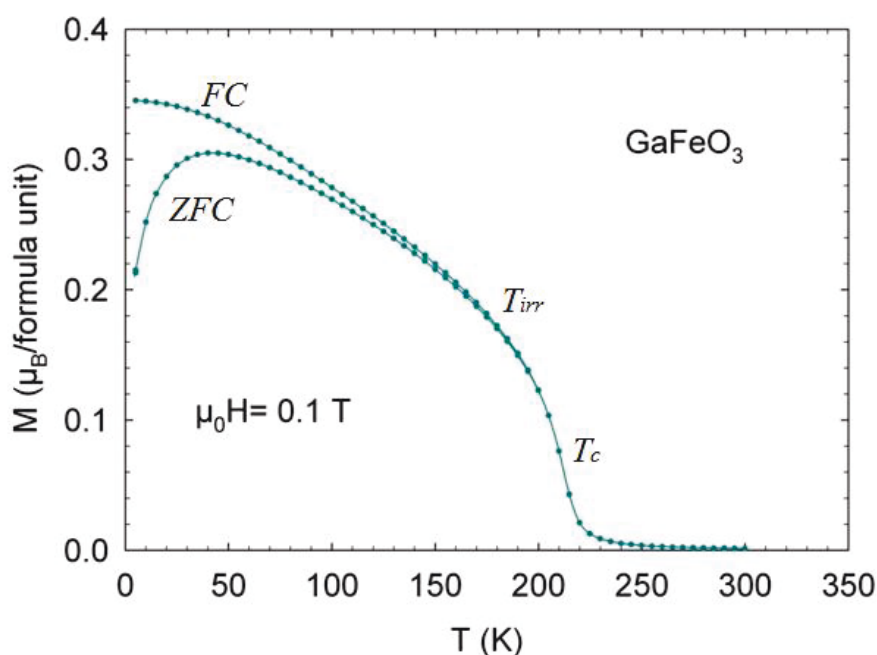


Figure 2.16. Courbes d'aimantation ZFC et FC en fonction de la température pour $GaFeO_3$ sous un champ magnétique de 0.1T.

Bibliographie

- [1] T. Arima et al, *Physical Review B* 70, 064426 (2004)
- [2] M. B. Mohamed et al, *Journal of Alloys and Compounds* 492, 20-27 (2010)
- [3] André Douy, *Int. J. Inorg. Mat.* 3, 699 (2001)
- [4] C. Bréchnignac, P. Houdy, M. Lahmani, *Les nanosciences; vol.2 Nanomatériaux et nanochimie*: Belin, (2012)
- [5] V. Pop, I. Chicinaș, N. Jumate, *Cluj University Press*, (2001)
- [6] E. Segal, D. Fătu, *Publisher Socialist Republic of Romania, Bucharest*, (1983)
- [7] E. Morintale et al, *Physics AUC* 20, 37-42 (2010)

- [8] W.C. Röntgen, *Stahel'sche K. cour et Universitätsbuch- et Kunsthandlung*, (1895)
- [9] Dr. Gavin Mountjoy, " *X-ray absorption Spectroscopy*", University of KENT, US
- [10]<http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>
- [11] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* 2, 65-71 (1969)
- [12] <http://jana.fzu.cz>
- [13] G.N.M.E.B.A, *EDP Sciences*, (2008)

Chapitre 3

« On ne peut travailler à un ouvrage qu'après avoir fait le plan, et un plan ne peut être bien fait qu'après que toutes les parties de l'ouvrage sont achevées. Car ce n'est que lorsqu'on connaît ses matériaux qu'on peut voir comment il faut les arranger. » Benjamin Constant

Elaboration et caractérisation des composés

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes familles de composés, $\text{Ga}_{2-x-y}\text{TE}_y\text{Fe}_x\text{O}_3$ où $\text{TE}=\text{Sc}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Sm}$, que nous avons tentées de synthétiser, ainsi que les résultats obtenus pour chacune d'elles. Le choix de la méthode de synthèse la plus adaptée, ainsi que les meilleures conditions de calcination et de frittage par analyse thermique et diffraction des rayons X en température seront d'abord déterminées pour la substitution par l'Ytterbium. Ces conditions serviront de point de départ pour la synthèse des autres familles mais seront ajustées pour les différentes substitutions. Une caractérisation structurale et microstructurale des composés obtenus sera finalement présentée.

3.1 Motivation de la substitution

A cause de la difficulté de sa synthèse, bien que la structure du $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.7-1.4$) ait été largement caractérisée, seules quelques tentatives ont été faites pour étudier l'effet de la substitution cationique sur ses propriétés physiques [1-14].

Dans la littérature, les études de substitution sont réalisées principalement à partir de GaFeO_3 ($x=1$), voir section 1.6. A part la substitution au scandium [13, 15, 16], aucun essai de substitution par des terres rares n'a été référencé. Le composé $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3$, qui présente un intérêt applicatif important parmi toutes les compositions $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, a été étudié en substitution avec Sc [13].

Dans ce travail, nous avons réalisé une substitution du gallium ($\text{Ga}_{1-y}\text{TE}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$) puis du fer ($\text{Ga}_1\text{TE}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$) par des terres rares (TE). Les terres rares étant des éléments trivalents, leur présence ne devrait donc pas affecter la valence des composés. Pour chaque substituant, nous avons établi une limite de substitution du gallium ou du fer. Nous avons également réalisé des substitutions en gardant un taux de terre rare constant mais en faisant varier le rapport Ga/Fe ($\text{Ga}_{1.99-x}\text{TE}_{0.01}\text{Fe}_x\text{O}_3$ où $x=0.9-1.2$).

Le choix de substitution par des terres rares a été fait pour une meilleure compréhension des propriétés magnétiques et de leur lien avec les propriétés structurales. Le scandium (Sc) a été choisi dans le but de mettre en évidence la possibilité de substitution avec la plus petite terre rare sans moment magnétique et l'ytterbium (Yb) pour la substitution avec la plus petite terre rare avec un moment magnétique. Deux autres terres rares avec des rayons ioniques plus importants ont été envisagées pour la substitution : erbium (Er) et samarium (Sm).

3.2 Synthèse des différentes familles substituées

Dans cette partie, nous allons faire une étude approfondie de la synthèse de composés GaFeO_3 substitués. La famille « GaYbFeO_3 » nous servira de famille test : nous déterminerons la méthode de synthèse à utiliser, les paramètres thermiques adaptés (température de calcination, température de frittage) et le taux maximum de substituant que nous pouvons introduire dans la structure. Ces paramètres serviront de conditions de départ pour la synthèse des autres familles de substitutions (« GaScFeO_3 », « GaErFeO_3 » et « GaSmFeO_3 »).

3.2.1 La famille de composés substitués Yb

Dans un premier temps, nous avons testé les deux méthodes de synthèse utilisées au laboratoire : voie solide et voie citrate modifiée pour déterminer la plus adaptée à l'obtention de composés GaFeO_3 substitués. Des analyses thermiques associées à des mesures de diffraction de rayons X nous permettront d'optimiser les différentes températures de chauffage nécessaires à la synthèse.

3.2.1.1 Voie solide

Quatre composés $\text{Ga}_{1-y}\text{Yb}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ où $y=0.01, 0.02, 0.10, 0.20$ sont synthétisés par la méthode classique : réaction à l'état solide des oxydes commerciaux Ga_2O_3 (Strem Chemicals, 99.99%), Fe_2O_3 (Acros Organics, 99.9%) et Yb_2O_3 (Strem Chemicals, 99.99%) en proportions stœchiométriques. Les calculs de masses à prélever sont disponibles en Annexe 1. Pour chacun de ces composés, quatre cycles broyage-frittage sont réalisés aux températures 900°C , 1050°C , 1200°C et 1300°C avec un palier de 20h pour chacun. Une vérification DRX, MEB et EDX est systématiquement réalisée après chaque cycle.

a) Caractérisation structurale par DRX

Les diffractogrammes de rayons X pour le composé $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{Fe}_1\text{O}_3$ fritté à différentes températures sont présentés dans la figure 3.1. On remarque la cristallisation progressive de la phase principale de même structure que GaFeO_3 , phase qui se forme vers 1200°C . Cependant, les diffractogrammes montrent la signature de traces des précurseurs et d'une phase parasite cubique $\text{Yb}_3\text{Ga}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ avec $x=2.5$. Cette phase parasite est plus stable que le GaFeO_3 et sa proportion augmente dans la structure avec la température de frittage.

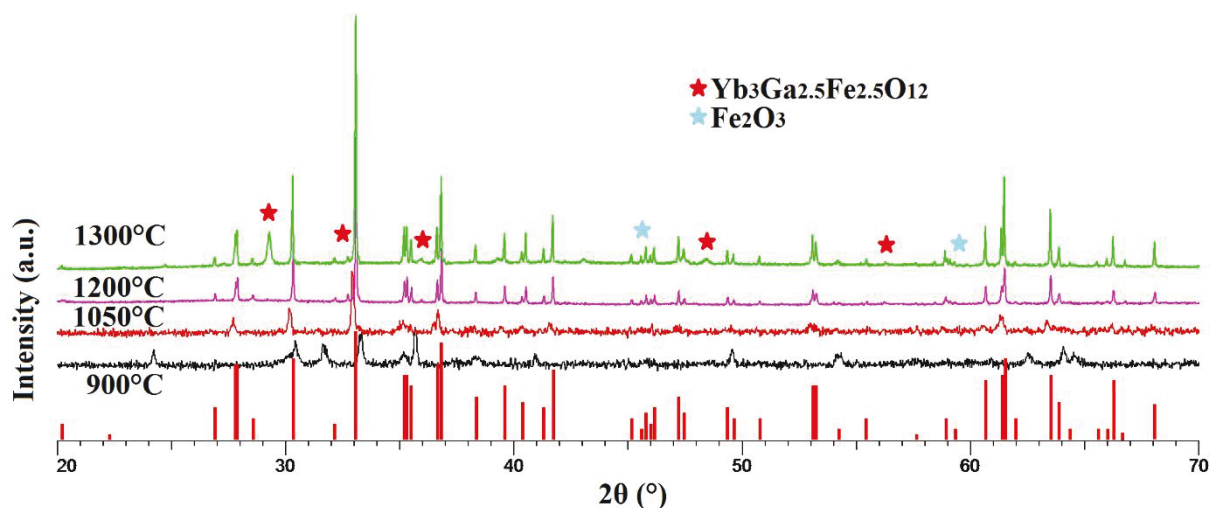


Figure 3.1. Diffractogrammes des rayons X pour le composé $Ga_{0.99}Yb_{0.01}Fe_1O_3$ réalisé par voie solide à différentes températures de frittage en comparaison avec la base des données ($GaFeO_3$ – PDF 00-062-0890). La phase parasite $Yb_3Ga_{2.5}Fe_{2.5}O_{12}$ est identifiée par les étoiles rouges et les traces des précurseurs Fe_2O_3 par les étoiles bleus.

Les résultats de synthèse des composés $y=0.02$, $y=0.10$ et $y=0.20$ présentent également des traces des oxydes précurseurs ainsi que la même phase cubique parasite $Yb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$ avec $x=2.5$. La comparaison des diffractogrammes des rayons X pour ces composés à 1200°C est présentée dans la figure 3.2. Pour chaque substitution, on retrouve la phase principale de même structure que $GaFeO_3$ mais toujours avec la présence de la phase cubique parasite.

Les composés $Ga_{1-y}Yb_yFe_1O_3$ où $y=0.01, 0.02, 0.10, 0.20$ sont donc tous polyphasés.

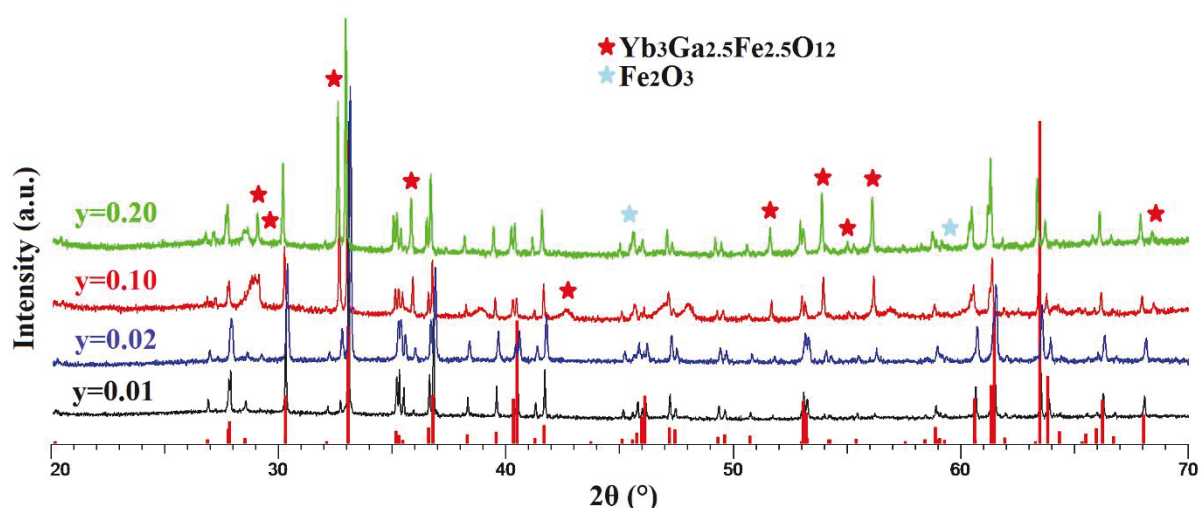


Figure 3.2. Diffractogrammes des rayons X pour les composés $Ga_{1-y}Yb_yFe_1O_3$ où $y=0.01, 0.02, 0.10, 0.20$ réalisés par voie solide à 1200°C 20h en comparaison avec la base des données ($GaFeO_3$ – PDF 00-062-0890). La phase

parasite $\text{Yb}_3\text{Ga}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{12}$ est identifiée par les étoiles rouges et les traces des précurseurs Fe_2O_3 par les étoiles bleus.

Une substitution du fer $\text{Ga}_1\text{Yb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ est aussi réalisée. Le diffractogramme des rayons X pour le composé fritté à 1200°C est présenté dans la figure 3.3. Comme pour la substitution du gallium, la phase majoritaire est de structure GaFeO_3 mais on détecte la présence de la phase parasite $\text{Ga}_5\text{Yb}_3\text{O}_{12}$ identifiable grâce à ses pics principaux à 29.2° , 32.8° et 36° . Ce diffractogramme montre donc que le composé est lui aussi biphasé.

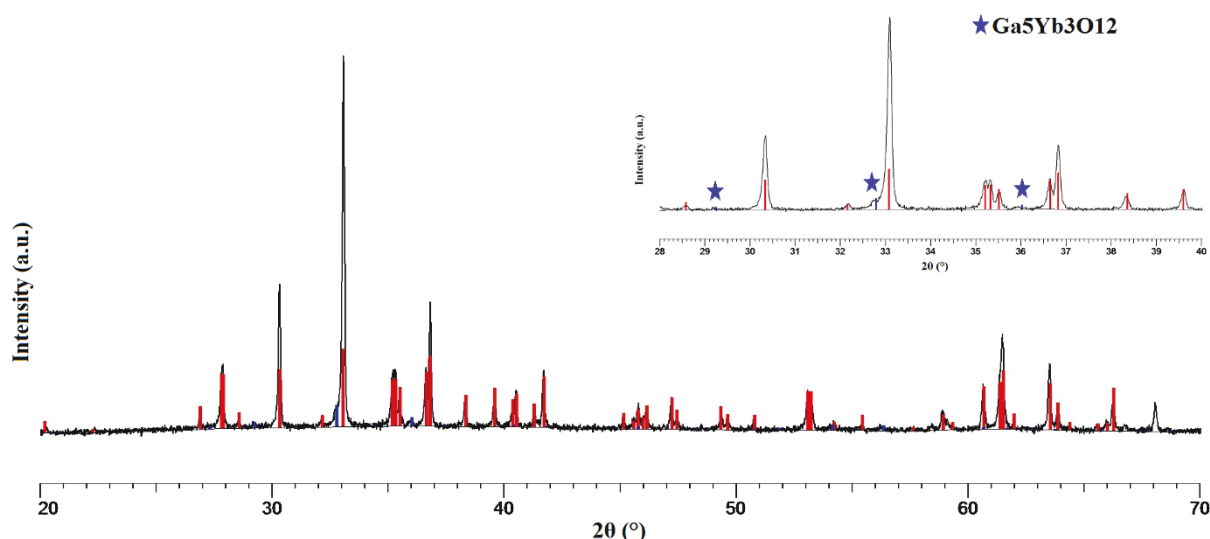


Figure 3.3. Diffractogrammes des rayons X pour le composé $\text{Ga}_1\text{Yb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ réalisé par voie solide à 1200°C 20h. La phase principale est identifiée par la structure cristallographique du GaFeO_3 , pics rouges, et la phase parasite $\text{Ga}_5\text{Yb}_3\text{O}_{12}$ par les pics (étoiles) bleus.

b) Caractérisation microstructurale MEB et EDX

Pour compléter l'analyse par DRX, une analyse MEB et EDX a été réalisée sur tous les composés. L'aspect important tiré de ces analyses est la morphologie des grains. Un cliché MEB obtenu pour le composé $\text{Ga}_1\text{Yb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ est présenté dans la figure 3.4 ci-dessous.

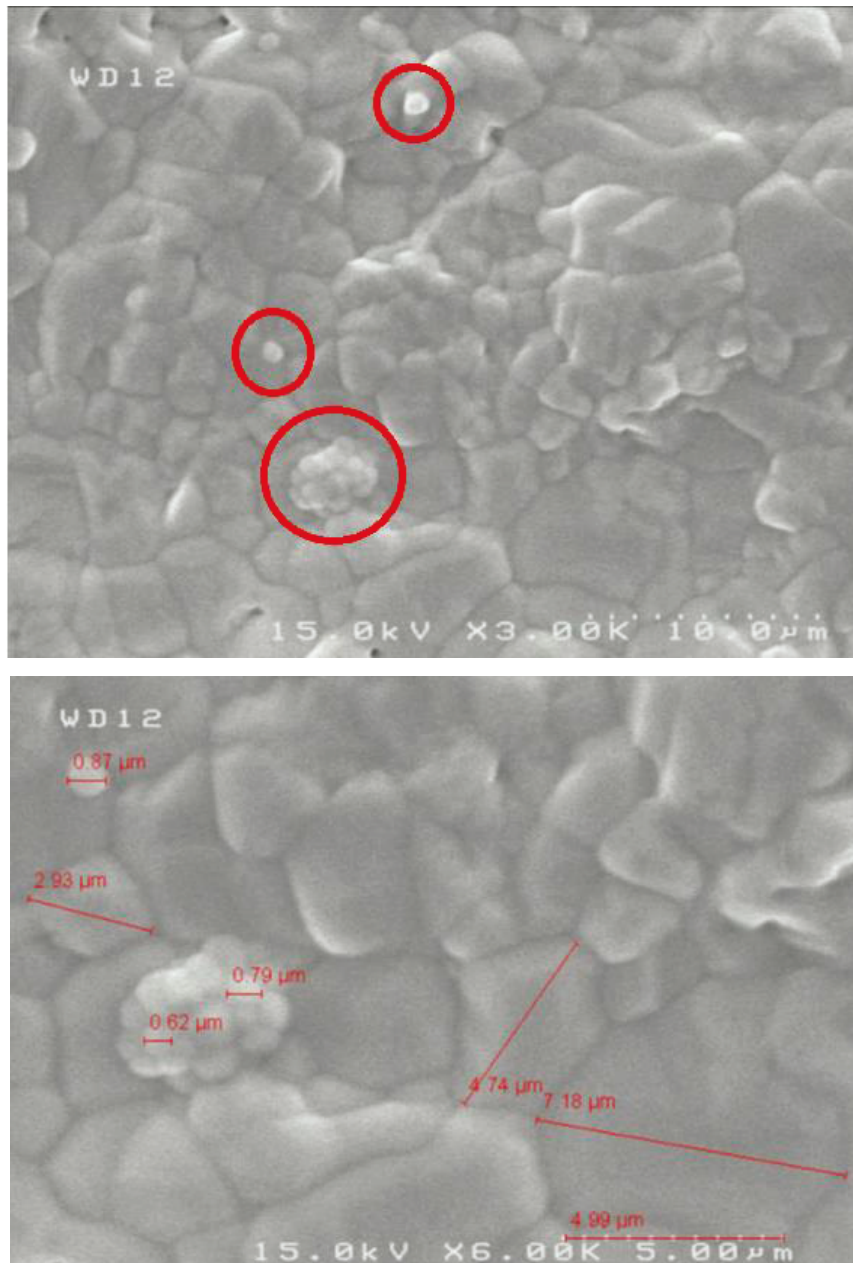
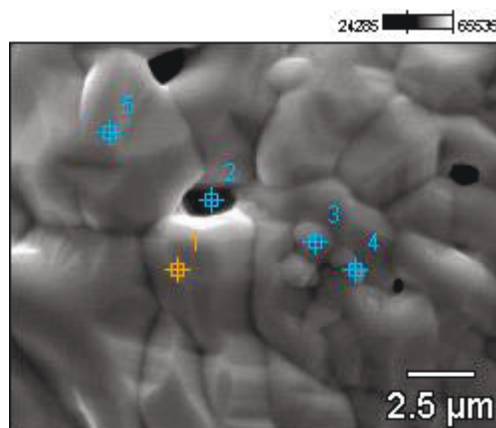


Figure 3.4. En haut, cliché MEB à 10 μm et en bas le cliché à 5 μm avec les dimensions des différents grains pour le composé $\text{Ga}_1\text{Yb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$. Les cercles rouges encadrent les grains de la phase parasite $\text{Ga}_5\text{Yb}_3\text{O}_{12}$.

Ce cliché illustre bien l'existence de deux types de grains. La phase majoritaire est formée des gros grains polygonaux, gris foncés sur le cliché. Les grains plus petits, ronds et plus clairs (blancs sur le cliché) représentent la phase indésirable $\text{Ga}_5\text{Yb}_3\text{O}_{12}$. Ces résultats sont confirmés par les données EDX, figure 3.5.



Atom %				Δ Atom%			
	<i>Fe</i>	<i>Ga</i>	<i>Yb</i>		<i>Fe</i>	<i>Ga</i>	<i>Yb</i>
<i>pt1</i>	49.82	49.46	0.72	<i>pt1</i>	+/-0.72	+/-1.77	+/-0.24
<i>pt2</i>	53.05	46.72	0.23	<i>pt2</i>	+/-0.51	+/-1.17	+/-0.15
<i>pt3</i>	32.43	40.16	27.41	<i>pt3</i>	+/-0.42	+/-1.13	+/-0.51
<i>pt4</i>	49.69	49.79	0.52	<i>pt4</i>	+/-0.64	+/-1.60	+/-0.21
<i>pt5</i>	50.45	49.00	0.55	<i>pt5</i>	+/-0.79	+/-1.91	+/-0.25

Figure 3.5. EDX pour le composé $Ga_1Yb_{0.01}Fe_{0.99}O_3$. En haut, le cliché à $2.5\mu m$ avec les points représentent les endroits où les scans ont été effectués. En bas à gauche les proportions atomiques de la localisation et à droite l'erreur sur chaque mesure.

La différence de composition entre les points 3 et 5 est caractéristique de la différence de composition entre les grains de la phase parasite $Ga_5Yb_3O_{12}$ et celle de la phase principale respectivement. Elle complète l'inhomogénéité morphologique illustrée dans la figure 3.4 et donc la présence de la phase parasite. Les mêmes résultats ont été trouvés pour tous les composés substitués sur site gallium.

Ainsi, aucun composé substitué à l'ytterbium et synthétisé par voie solide est monophasé, et cela quelle que soit la température de frittage et le site du dopage. On en conclut donc que la synthèse par voie solide n'est pas adaptée à ce type de composition, à cause de l'apparition de phases parasites plus stables en température que la phase désirée, phase parasite qui augmente en pourcentage avec la température.

3.2.1.2 Voie sol-gel modifiée

Une autre méthode de synthèse, bien implantée au laboratoire, a été testée pour ces composés : la méthode sol-gel citrate modifiée, présentée dans le chapitre 2.

Les composés $Ga_{2-x}Yb_yFe_xO_3$ sont ainsi synthétisés à partir de précurseurs liquides, des nitrates $P(NO_3)_3$ où $P=Ga, Fe$ et Yb en proportions stœchiométriques. Les calculs des

masses à prélever sont disponibles en Annexe 1. Après avoir mélangé ces précurseurs, puis ajouté les adjuvants organiques, le gel se forme rapidement. La première étape de chauffage consiste à calciner le gel afin d'obtenir une poudre (*cf.* chapitre 2) qui peut ensuite être mise en forme et frittée. Les analyses effectuées sur le gel et la poudre sont présentées dans la suite.

a) Analyse thermogravimétrique sur gel et poudre

Afin de déterminer la température de calcination la plus adaptée, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées au Laboratoire Dynamique Non-Linéaire et La Physique des Plasmas, Craiova, Roumanie par le professeur Petre Rotaru.

L'analyse thermogravimétrique pour le gel du composé parent GaFeO_3 est présentée dans la figure 3.6.

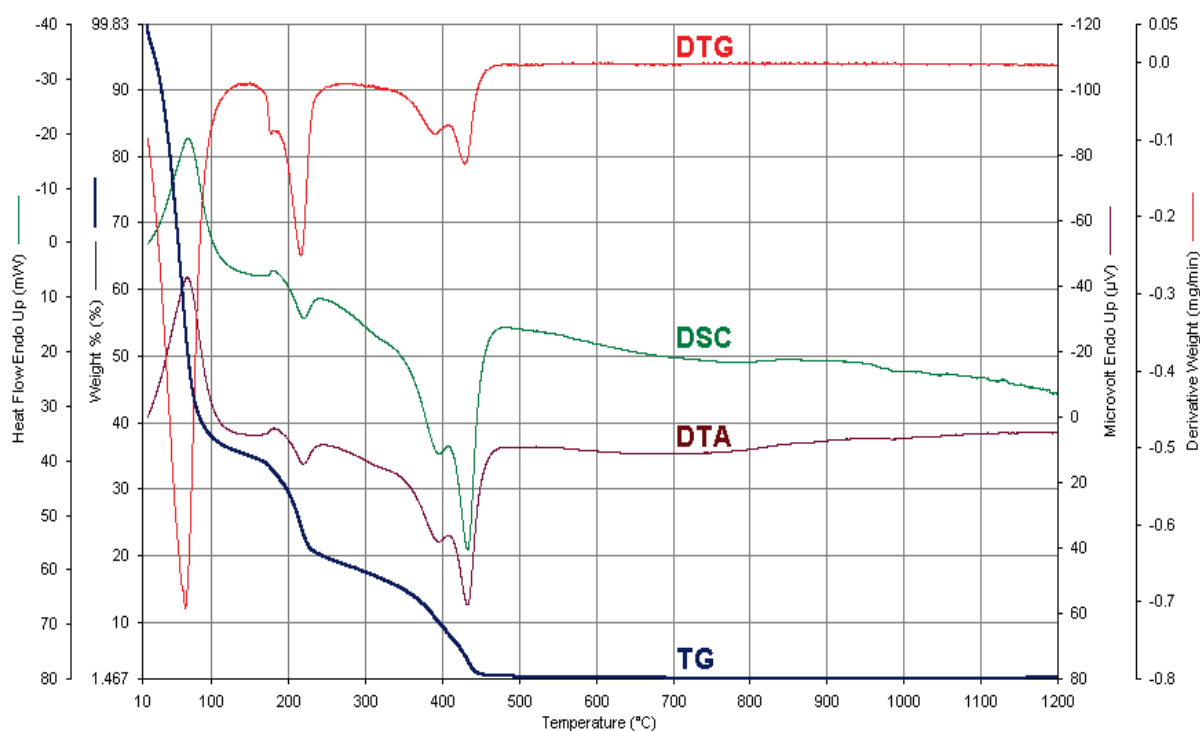


Figure 3.6. L'analyse thermogravimétrique pour le gel GaFeO_3 sous air avec 10 K/min à 1200° C. La masse initiale est de 5.674 mg et la masse résiduelle est 0.0832 mg.

Les quatre courbes d'analyse thermiques (DTG, DSC, DTA et TG) présentent trois étapes qui peuvent être interprétées grâce à l'analyse thermogravimétrique des précurseurs et des adjuvants utilisés dans la synthèse (Annexe 2). Le premier stade a lieu vers 80°C: il associe une perte de masse (visibles sur les courbes de TG et DTG) et une réaction endothermique (observée par DSC et DTA) et est lié à l'évaporation de l'eau. La deuxième étape (200°C) qui

associe une perte de masse (TG, DTG) et une réaction faiblement exothermique (DSC, DTA), correspond à la décomposition du citrate d'ammonium et d'une partie des polymères (en particulier de l'acrylamide). La dernière perte de masse, vers 400°C, très exothermique, est due à la décomposition du méthylolacrylamide et du reste de l'acrylamide. A partir de 500°C, la masse ne décroît plus, les adjuvants ont été totalement calcinés et il ne reste plus que l'oxyde.

Afin de comprendre les modifications apportées par la substitution, l'analyse thermogravimétrique du gel $\text{Ga}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}\text{Fe}_1\text{O}_3$ est présentée dans la figure 3.7.

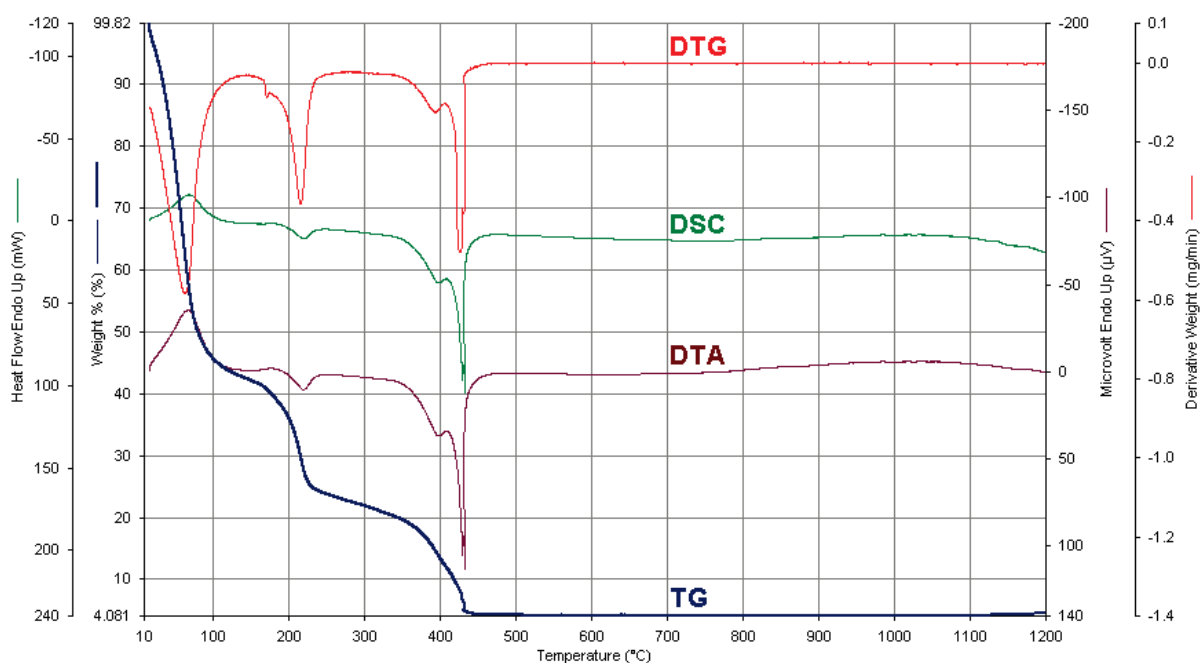


Figure 3.7. L'analyse thermogravimétrique pour le gel $\text{Ga}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{FeO}_3$ sous air avec 10 K/min à 1200° C. La masse initiale est de 5.619 mg et la masse résiduelle est 0,2293 mg.

Les courbes présentent également trois étapes de décomposition pour le composé $\text{Ga}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{FeO}_3$, la dernière étant plus exothermique que celle du GaFeO_3 ; ce qui peut être la signature de la présence d'ytterbium dans la structure. Cependant, pour les deux compositions, la calcination est terminée à 500°C (les adjuvants ont été complètement décomposés et il ne nous reste plus que l'oxyde). Dans la suite, nous avons choisi pour toutes les synthèses une température de calcination supérieure, soit 650°C.

La cristallinité de la poudre obtenue à 650°C a été analysée par diffraction de rayons X, figure 3.8. La poudre cristallise dans la structure de la phase GaFeO_3 mais les pics sont larges et peu intenses, témoignant d'un faible cristallinité, d'autant plus faible que le dopage en Yb est important.

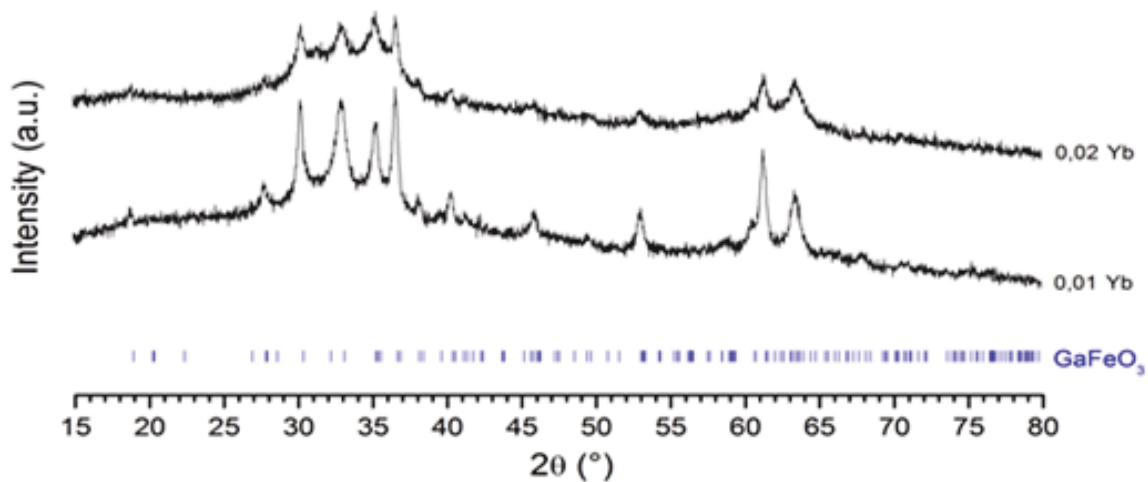


Figure 3.8. Poudres $Ga_{1-y}Yb_yFeO_3$ calcinés à $650^\circ C$ et l'identification de la phase principale $GaFeO_3$.

L'analyse thermogravimétrique de la poudre issue de la calcination est présentée dans la figure 3.9. L'augmentation des courbes DSC et DTA témoignent d'un début de cristallisation un peu au-dessus de $600^\circ C$. La courbe TG montre que la masse diminue de 8% jusqu'à $1000^\circ C$ puis subit une légère augmentation.

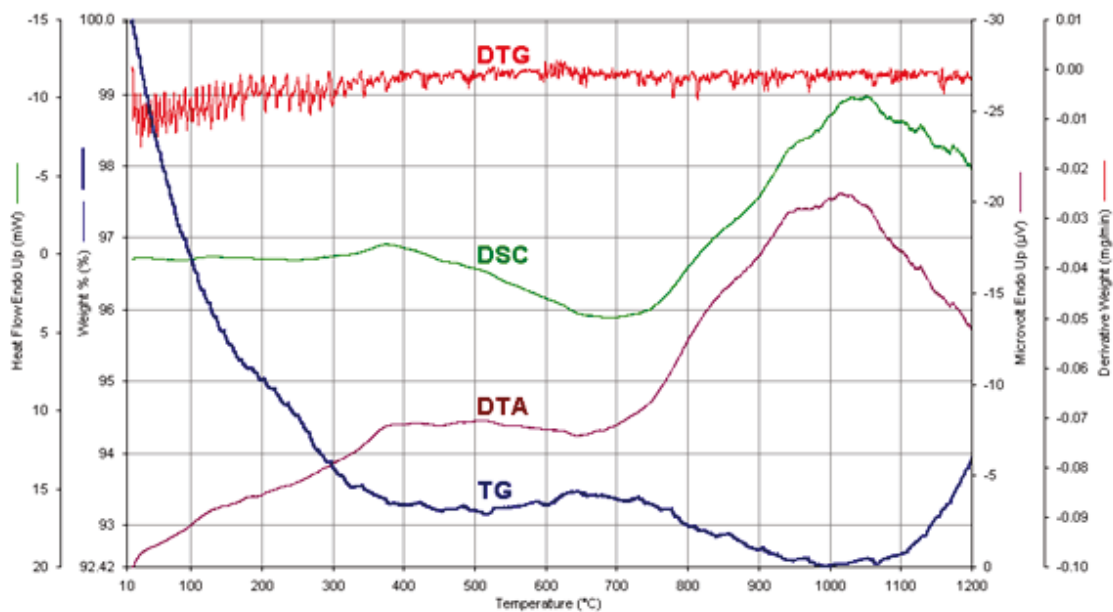


Figure 3.9. L'analyse thermogravimétrique de la poudre déjà calciné $Ga_{0.9}Yb_{0.1}FeO_3$ à $650^\circ C$, sous air avec 10 K/min à $1200^\circ C$. La masse initiale est de 1.987 mg.

b) DRX en température

Afin de comprendre ces changements et d'optimiser la température de frittage, une analyse DRX en température de la poudre $Ga_{0.95}Yb_{0.05}FeO_3$ calcinée à $650^\circ C$ a été effectuée et est présentée dans la figure 3.10.

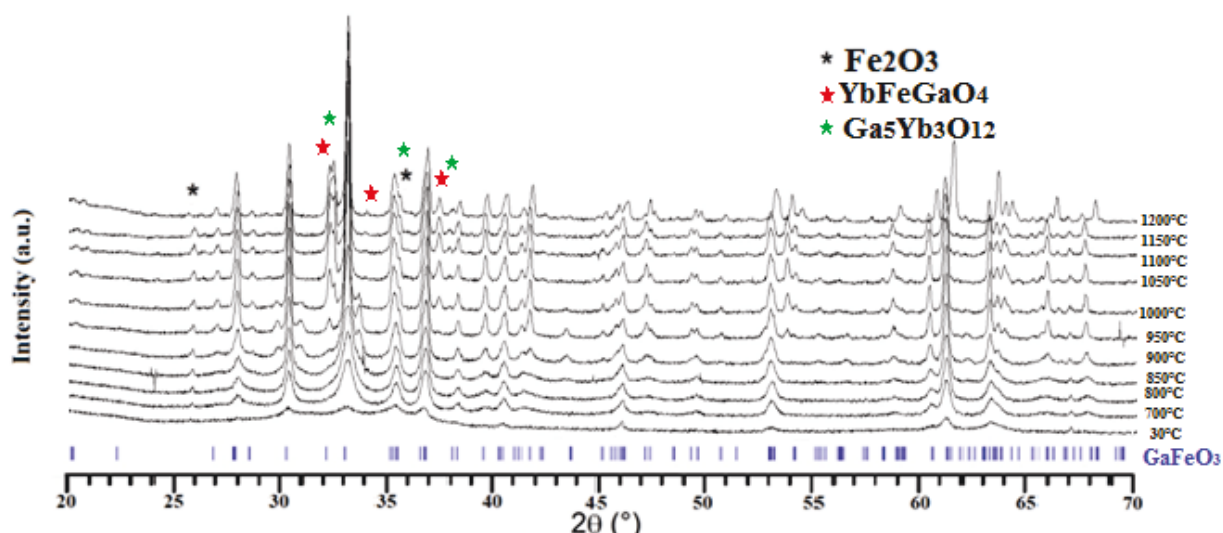


Figure 3.10. Diffraction des Rayons X in situ en température sur $Ga_{0.95}Yb_{0.05}FeO_3$.

Les diffractogrammes montrent que l'augmentation en température s'accompagne d'un déplacement des pics vers les petits angles témoignant d'une dilatation thermique de la maille.

Nous remarquons la cristallisation progressive de la phase principale de structure $GaFeO_3$, car la plupart des pics sont identifiés par cette phase, mais on peut noter encore des traces des précurseurs jusqu'à plus de 1000°C (étoiles noirs). A partir de cette température, la phase parasite $Ga_5Yb_3O_{12}$ (étoiles vertes), trouvée pour les composés synthétisés par voie solide, ainsi qu'une autre phase secondaire (étoiles rouges) commencent à apparaître. Une fois formées, la proportion de ces phases augmente avec la température. Ainsi, afin d'éviter l'apparition de ces phases indésirables, la température de frittage est choisie à 1000°C.

c) Caractérisation structurale par DRX à température ambiante

Les temps et les températures de frittage adaptés pour obtenir un composé monophasé, peuvent varier avec la composition. Nous avons donc fait des essais pour différents taux de substitution, en s'appuyant sur les résultats obtenus par l'analyse DRX en température du $Ga_{0.95}Yb_{0.05}FeO_3$.

Afin de déterminer la limite de substitution à l'Ytterbium, nous avons tenté trois substitutions synthétisées par voie sol-gel modifiée : $Ga_{1-y}Yb_yFeO_3$ où $y=0.005$, $y=0.010$ et 0.015 .

Les poudres obtenues ont d'abord été frittées à 1000°C, puis 1200°C, les diffractogrammes de rayons X sont présentés dans les figures ci-dessous.

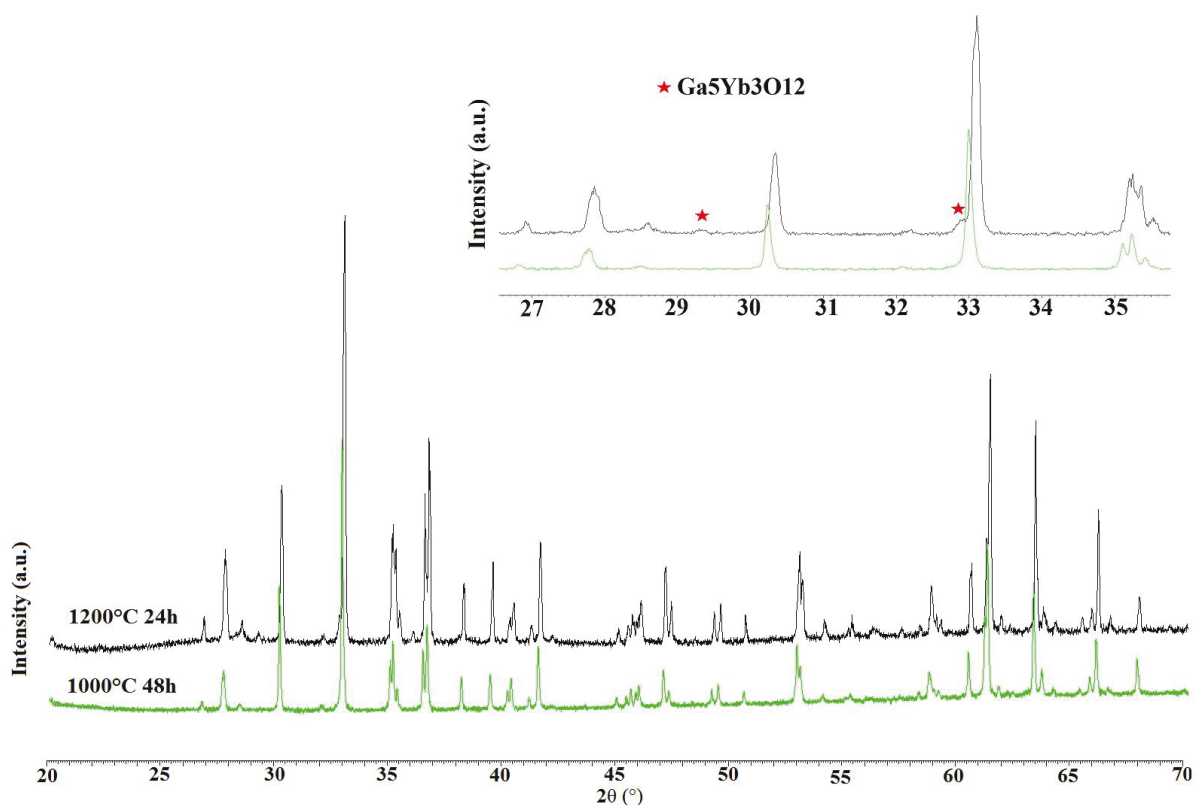


Figure 3.11. Diffractogrammes des rayons X à la température ambiante pour $Ga_{0.995}Yb_{0.005}Fe_1O_3$. Les étoiles rouges identifient les pics correspondants à la phase parasite $Ga_5Yb_3O_{12}$. Tous les pics non identifiés par un symbole appartiennent à la structure cristallographique du $GaFeO_3$ (PDF 00-026-0673).

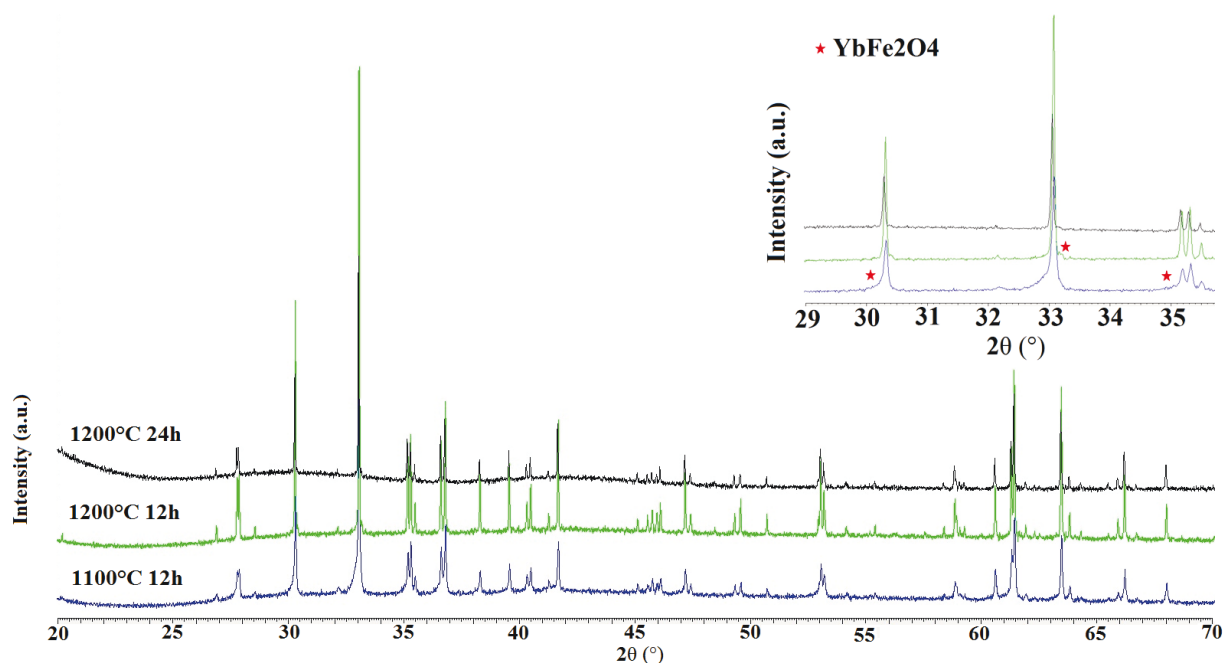


Figure 3.12. Diffractogrammes des rayons X à la température ambiante pour $Ga_{0.99}Yb_{0.01}Fe_1O_3$. Les étoiles rouges identifient les pics correspondants à la phase parasite $YbFe_2O_4$. Tous les pics non identifiés par un symbole appartiennent à la structure cristallographique du $GaFeO_3$ (PDF 00-026-0673).

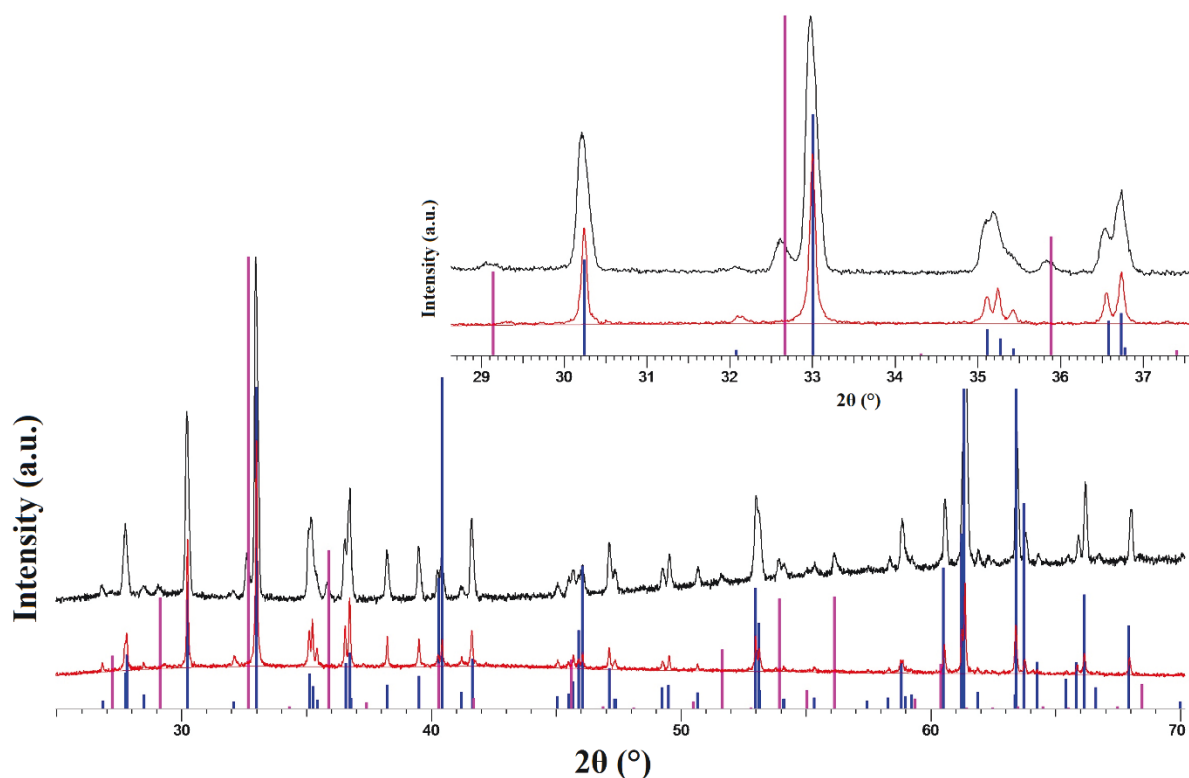


Figure 3.13. Diffractogramme des rayons X à température ambiante pour le composé $Ga_{0.985}Yb_{0.015}FeO_3$ fritté à $1000^{\circ}C$ 2h (courbe rouge) et à $1200^{\circ}C$ 24h (courbe noire) comparés à la base de données. L'inset est un agrandissement de la zone où se situent les pics principaux de la phase parasite $Yb_3Ga_{2.5}Fe_{2.5}O_{12}$ (pics violets).

Contrairement à $Ga_{0.995}Yb_{0.005}FeO_3$, les composés $Ga_{0.99}Yb_{0.01}FeO_3$ et $Ga_{0.985}Yb_{0.015}FeO_3$ ne sont pas monophasés à $1000^{\circ}C$. Pour les deux composés, les diffractogrammes montrent une phase principale de structure similaire à $GaFeO_3$ et quelques pics caractéristiques d'une phase parasite: $YbFe_2O_4$ pour $Ga_{0.99}Yb_{0.01}FeO_3$ et la même phase parasite qu'en voie solide $Yb_3Ga_{2.5}Fe_{2.5}O_{12}$ pour $Ga_{0.985}Yb_{0.015}FeO_3$. Pour $Ga_{0.99}Yb_{0.01}FeO_3$ nous avons réussi à éliminer la phase parasite en chauffant jusqu'à $1200^{\circ}C$ pendant 24h comme le montre la figure 3.12. Par contre, la phase secondaire apparue dans $Ga_{0.985}Yb_{0.015}FeO_3$ n'a pu être décomposée par frittage, sa proportion augmente même avec la température (cf. figure 3.13). Les traces d'oxydes précurseurs qui étaient présentes sur les diffractogrammes en température ont disparues ici, le temps de palier utilisé (24h) a donc permis la réaction totale des précurseurs.

Ainsi, les seules compositions monophasées sont $Ga_{0.995}Yb_{0.005}FeO_3$ obtenu par frittage à $1000^{\circ}C$ pendant 48h et $Ga_{0.99}Yb_{0.01}FeO_3$ chauffé à $1200^{\circ}C$ pendant 24h. Les diffractogrammes obtenus pour les composés monophasés sont donnés dans la figure 3.14. Tous

les pics appartiennent à la phase principale de structure GaFeO_3 et leur déplacement vers les bas angles témoigne d'une augmentation des paramètres de maille avec la substitution en Ytterbium.

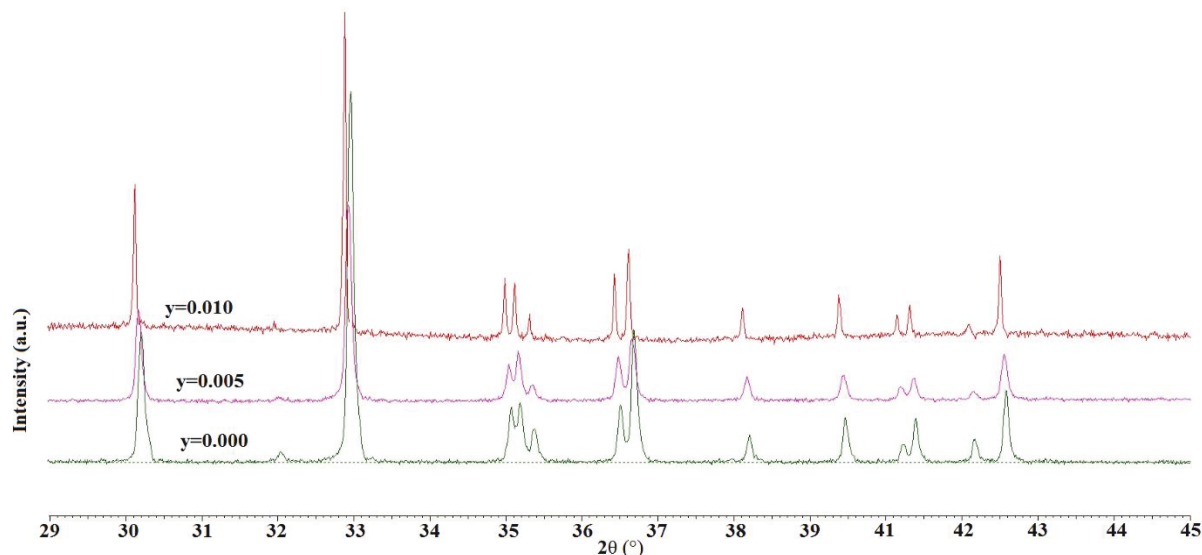


Figure 3.14. Comparaison des diffractogrammes des rayons X à la température ambiante pour $\text{Ga}_{0.995}\text{Yb}_{0.005}\text{Fe}_1\text{O}_3$ fritté à 1000°C 48h et $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{Fe}_1\text{O}_3$ fritté à 1200°C 24h avec GaFeO_3 fritté à 1200°C 24h.

Deux compositions pour la substitution du fer, $\text{Ga}_1\text{Yb}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ où $y=0.01$; 0.02 , ont été synthétisées et frittées à 1000°C , 1100°C et 1200°C pendant 24h. Les diffractogrammes des rayons X sont présentés dans les figures 3.15 et 3.16 respectivement.

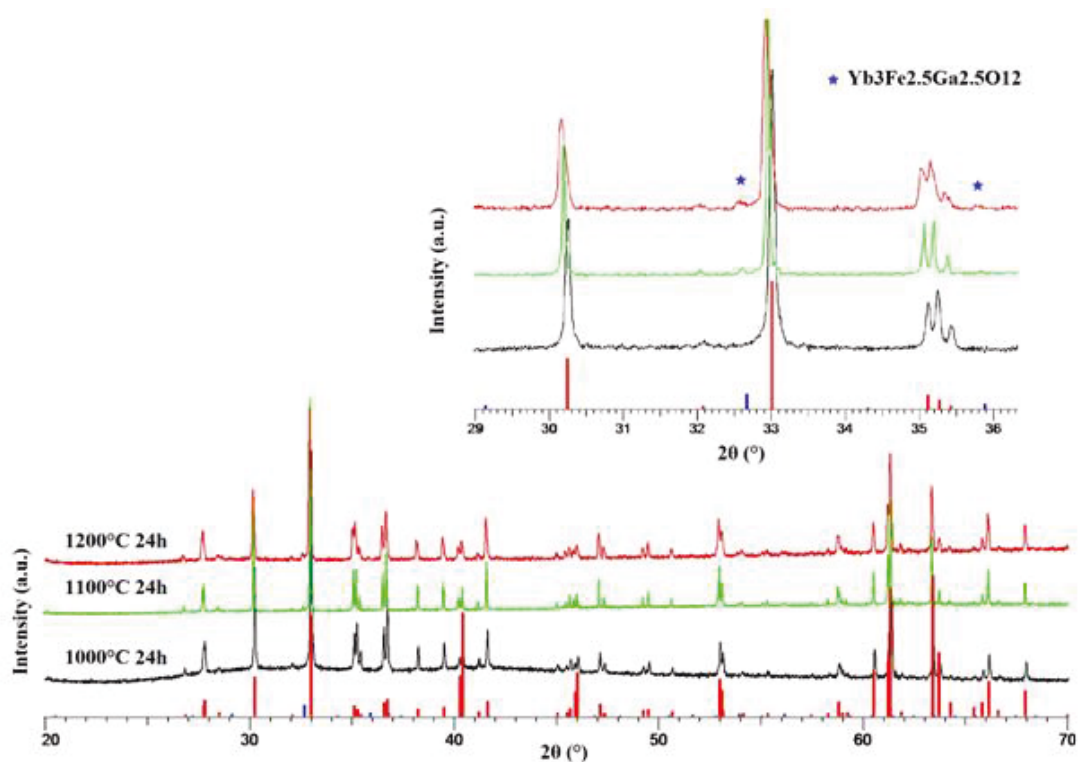


Figure 3.15. Diffractogrammes des rayons X pour le composé $\text{GaYb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ synthétisé par la méthode sol-gel par voie citrate modifiée et fritté à différentes températures. Le inset est un agrandissement de la zone où se situent les pics principaux de la phase parasite $\text{Yb}_3\text{Ga}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{12}$ (étoiles bleus).

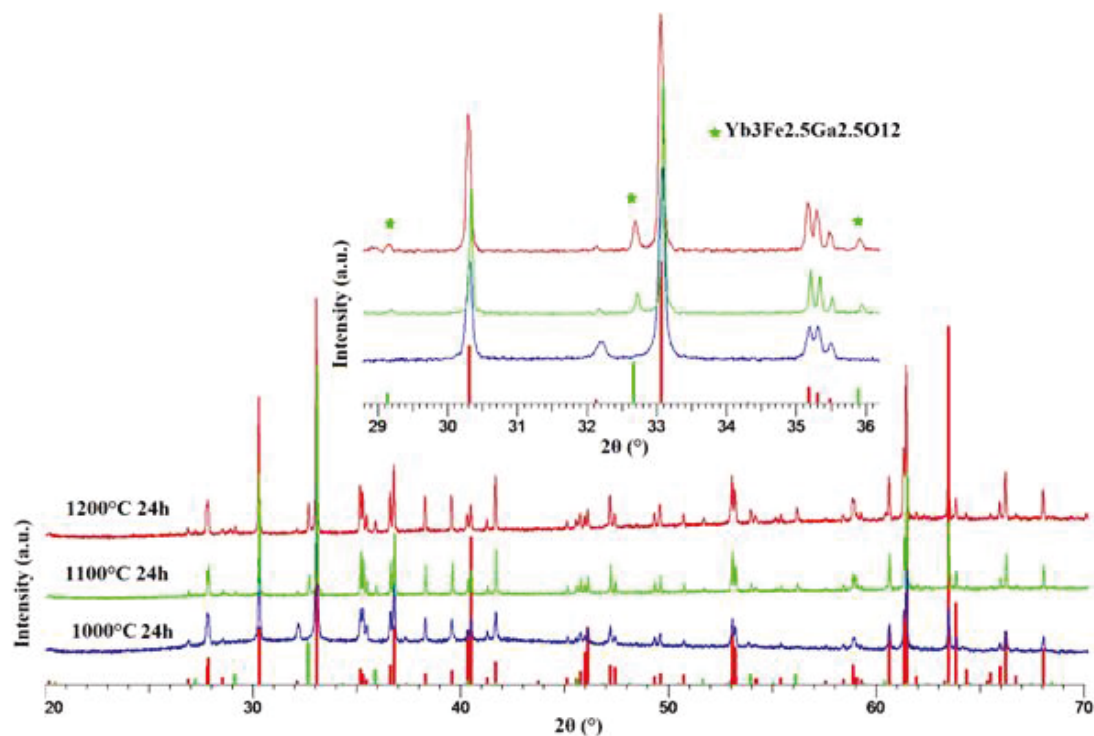


Figure 3.16. Diffractogrammes des rayons X pour le composé $\text{GaYb}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{O}_3$ synthétisé par la méthode sol-gel par voie citrate modifiée et fritté à différentes températures. Le inset est un agrandissement de la zone où se situent les pics principaux de la phase parasite $\text{Yb}_3\text{Ga}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{12}$ (étoiles verts).

Tous les composés présentent à toutes les températures une phase principale de structure type GaFeO_3 . Cependant à partir de 1100°C , une phase parasite $\text{Yb}_3\text{Ga}_{2,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_{12}$ apparait et augmente en proportion. L'analyse DRX du composé $\text{Yb}_3\text{Ga}_{2,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_{12}$ synthétisé par voie sol gel citrate modifiée est présentée dans l'Annexe 3. Cette phase secondaire est déjà présente à 1000°C pour $\text{GaYb}_{0,02}\text{Fe}_{0,98}\text{O}_3$. Ainsi seul le composé $\text{GaYb}_{0,01}\text{Fe}_{0,99}\text{O}_3$ a pu être obtenu monophasé.

Nous avons également réalisé des substitutions en gardant un taux de terre rare constant, $y=0.01$, mais en faisant varier le rapport Ga/Fe ($\text{Ga}_{1,99-x}\text{Yb}_{0,01}\text{Fe}_x\text{O}_3$) où $x=0.9-1.2$.

Les composés ont été frittés à 1000°C pendant 24h, les diffractogrammes des rayons X obtenus ainsi que ceux des composés non substitués $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, frittés à 1200°C 24h, sont présentés dans la figure 3.17.

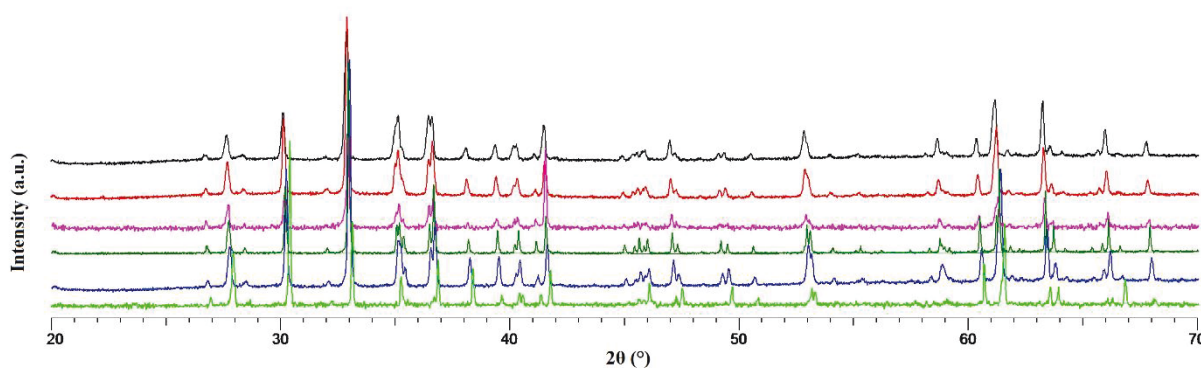


Figure 3.17. Diffractogrammes des rayons X à la température ambiante pour $\text{Ga}_{1,99-x}\text{Yb}_{0,01}\text{Fe}_x\text{O}_3$ où $x=0.9$ (bleu), $x=1.1$ (rouge) et $x=1.2$ (noir) et pour $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ où $x=0.9$ (vert clair), $x=1.0$ (vert foncé) et $x=1.1$ (violet).

Tous les composés obtenus sont monophasés. L'évolution globale des pics vers des faibles angles lorsque le taux de fer augmente dans les composés $\text{Ga}_{1,99-x}\text{Yb}_{0,01}\text{Fe}_x\text{O}_3$ indique une dilatation de la maille élémentaire.

d) Caractérisation microstructurale MEB et EDX

Afin de compléter l'analyse DRX, une analyse MEB et EDX a été réalisée sur tous les composés.

On retrouve la présence de deux types des grains dans les composés biphasés (comme en voie solide): des grains plus grands, hexagonaux appartenant à la phase principale et des grains petits, plus ronds appartenant à la phase parasite, figures 3.18 et 3.19.

Ces résultats sont confirmés par la différence de composition des deux types de grains obtenus par EDX (Annexe 4).

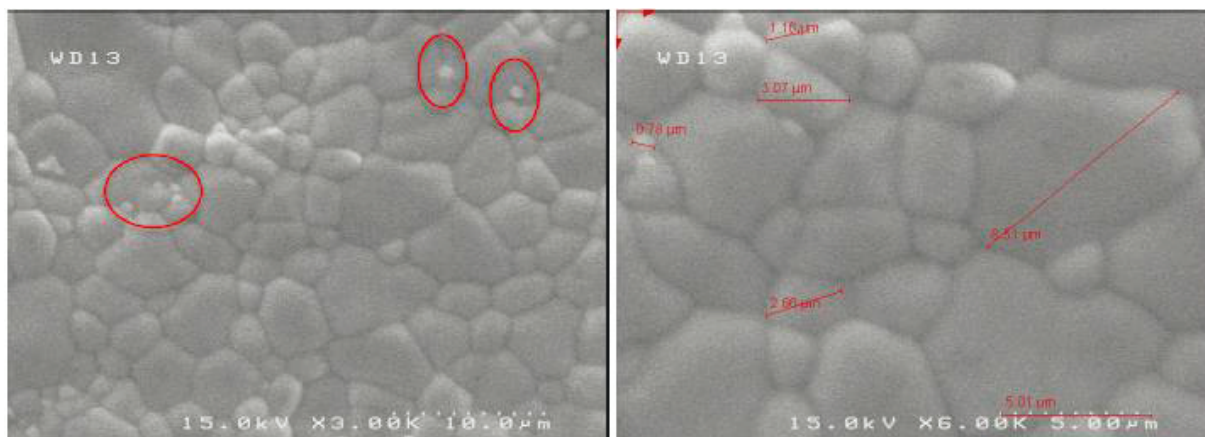


Figure 3.18. Clichés MEB pour le composé $Ga_1Yb_{0.01}Fe_{0.99}O_3$ fritté à 1200°C 24h à 10μm à gauche et à 5μm à droite avec les dimensions des grains.

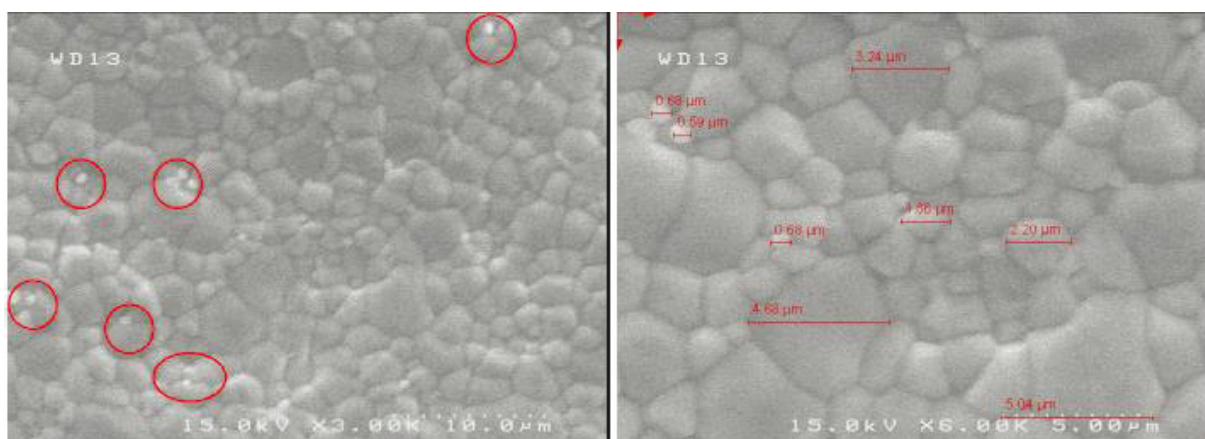


Figure 3.19. Clichés MEB pour le composé $Ga_1Yb_{0.02}Fe_{0.98}O_3$ fritté à 1200°C 24h à 10μm à gauche et à 5μm à droite avec les dimensions des grains.

Pour toutes les compositions, l'augmentation de température s'accompagne d'une augmentation de la taille moyenne des grains (exemple pour $Ga_{0.99}Yb_{0.01}Fe_1O_3$ à la figure 3.20) et d'une diminution de porosité.

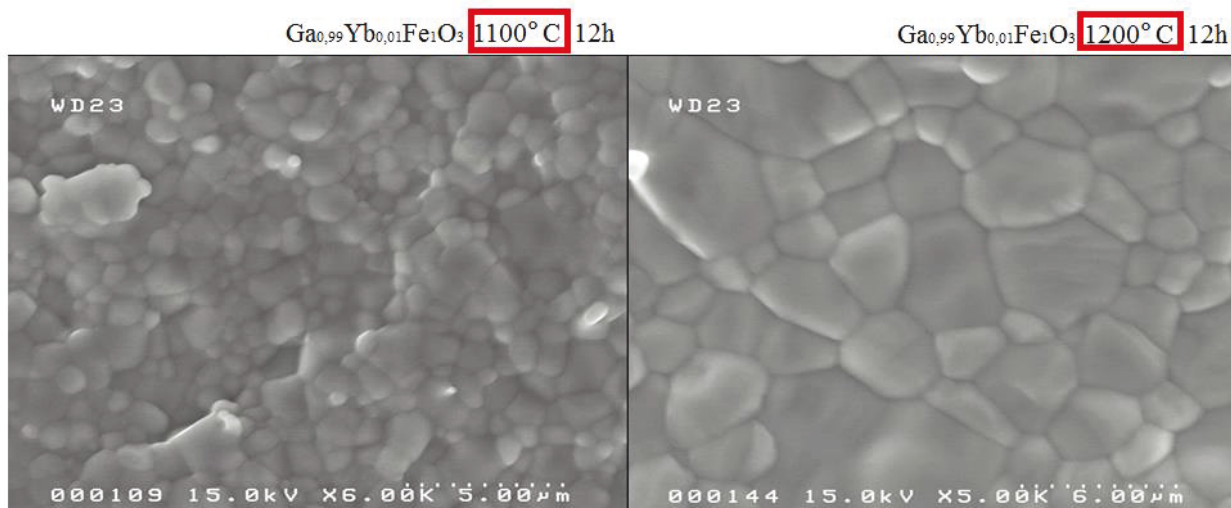


Figure 3.20. Clichés MEB pour le composé $Ga_{0.99}Yb_{0.01}FeO_3$ fritté à $1100^{\circ}C$ 12h, à gauche, et à $1200^{\circ}C$ 12h, à droite.

La taille moyenne des grains diminue avec le dopage en Yb. Cet aspect est illustré sur les figures 3.18 et 3.19 où les grains de la phase principale sont plus gros dans le composé $y=0.01$ que $y=0.02$.

e) Résultats sur $GaFeO_3$ substitué Ytterbium

Ainsi nous avons vu que, contrairement à la voie solide, la voie citrate modifiée permet d'obtenir des composés monophasés pour $GaFeO_3$ substitué. Nous avons optimisé les paramètres thermiques : la température de calcination doit être supérieure à $500^{\circ}C$ (nous avons choisi $650^{\circ}C$) et la température de frittage adaptée pour ne pas avoir de phase parasite est de $1000^{\circ}C$. Nous avons déterminé le seuil de substitution pour l'Ytterbium qui est de 0.01 pour la substitution en site gallium ($Ga_{0.99}Yb_{0.01}FeO_3$) comme en site fer ($GaYb_{0.01}Fe_{0.99}O_3$) dans le $GaFeO_3$.

3.2.2 La famille des composés substitués Sc

En partant des paramètres de synthèse déterminés pour les composés substitués Yb, nous avons réalisé des substitutions avec le plus petit terre rare : le Scandium. Celles-ci ont été tentées en site gallium, $Ga_{1-y}Sc_yFeO_3$, puis en site fer, $GaSc_yFe_{1-y}O_3$.

a) Caractérisation structurale par DRX

Comme Sc (0.745 Å) a un rayon ionique bien inférieur à Yb (0.868 Å), notre étude a débuté avec des taux bien supérieurs au seuil de substitution en Yb. En site gallium, nous avons synthétisé des composés $\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ où $y=0.005, 0.010, 0.015, 0.050$ ainsi qu'un taux de $y=0.02$ en site fer.

Pour comprendre l'évolution de la structure des composés substitués scandium et optimiser la température de recuit, une analyse DRX en température de la poudre $\text{Ga}_{0.98}\text{Sc}_{0.02}\text{FeO}_3$ calcinée à 650°C a été effectuée, elle est présentée dans la figure 3.21.

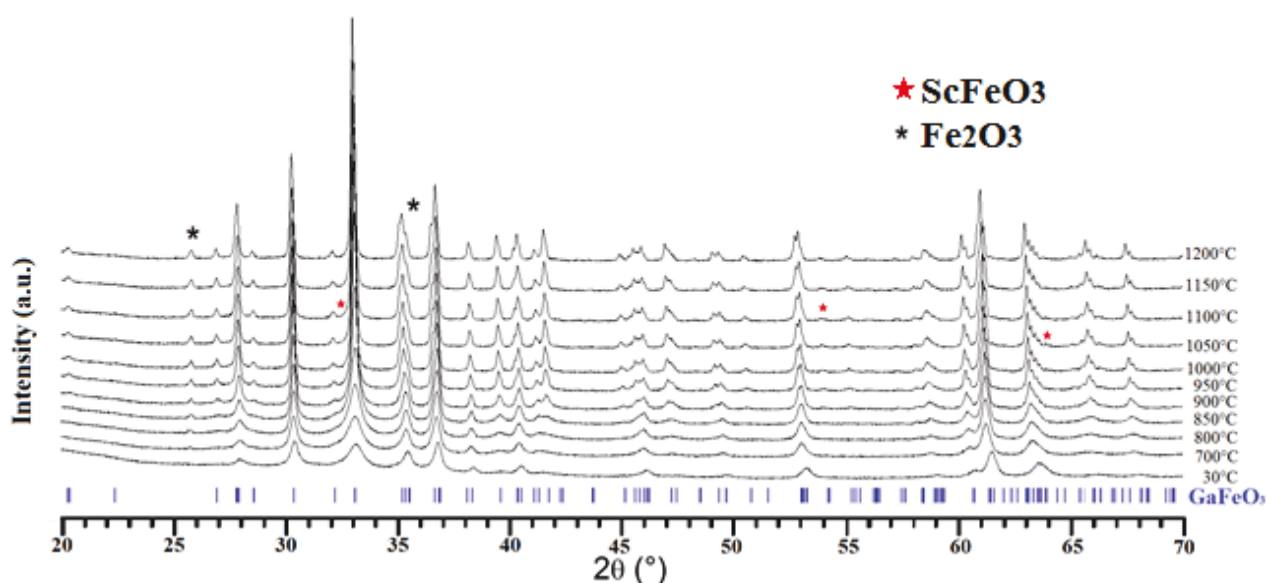


Figure 3.21. Diffraction des Rayons X in situ en température sur $\text{Ga}_{0.98}\text{Sc}_{0.02}\text{FeO}_3$.

Les diffractogrammes montrent la cristallisation progressive de la phase principale de structure GaFeO_3 , car la plupart des pics sont identifiés par cette phase, mais on peut noter encore des traces de précurseur jusqu'à très haute température (étoiles noirs). A partir de 1050°C, la phase parasite ScFeO_3 (étoiles rouges) apparaît. Ainsi, afin d'éviter sa formation, la température de frittage est choisie à 1000°C avec un palier de 24h.

Les diffractogrammes pour la substitution du gallium ainsi que du fer, présentés dans les figures 3.22 et 3.23 respectivement, prouvent que tous les composés sont monophasés, le temps de palier a permis d'éliminer les traces de précurseurs présentes sur le DRX en température. Tous les pics sont identifiés par la structure orthorhombique $Pc2_1n$ du GaFeO_3 (diffractogramme vert).

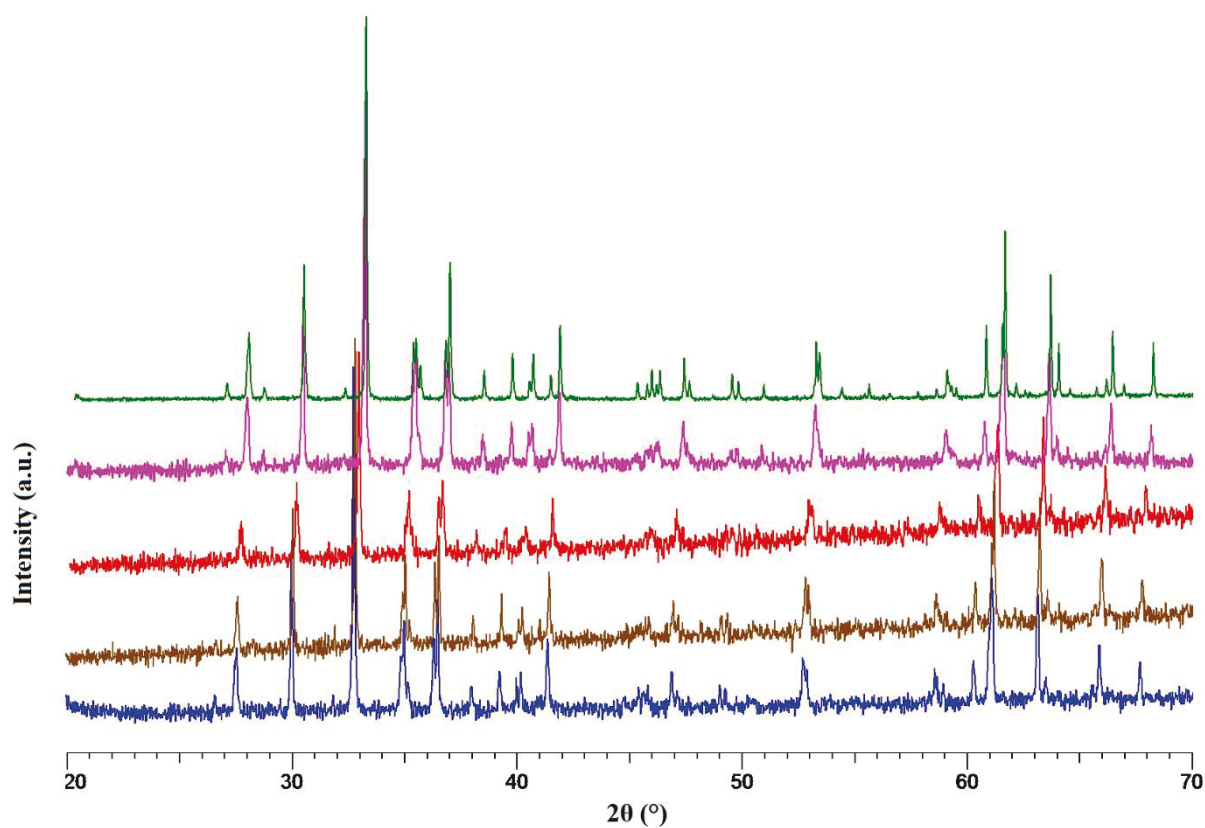


Figure 3.22. Diffractogrammes de rayons X à la température ambiante pour $Ga_{1-y}Sc_yFe_1O_3$ où $y=0.00$ (vert foncé), $y=0.005$ (violet), $y=0.010$ (rouge), $y=0.015$ (marron) et $y=0.050$ (bleu) frittés à 1000°C pendant 24h.

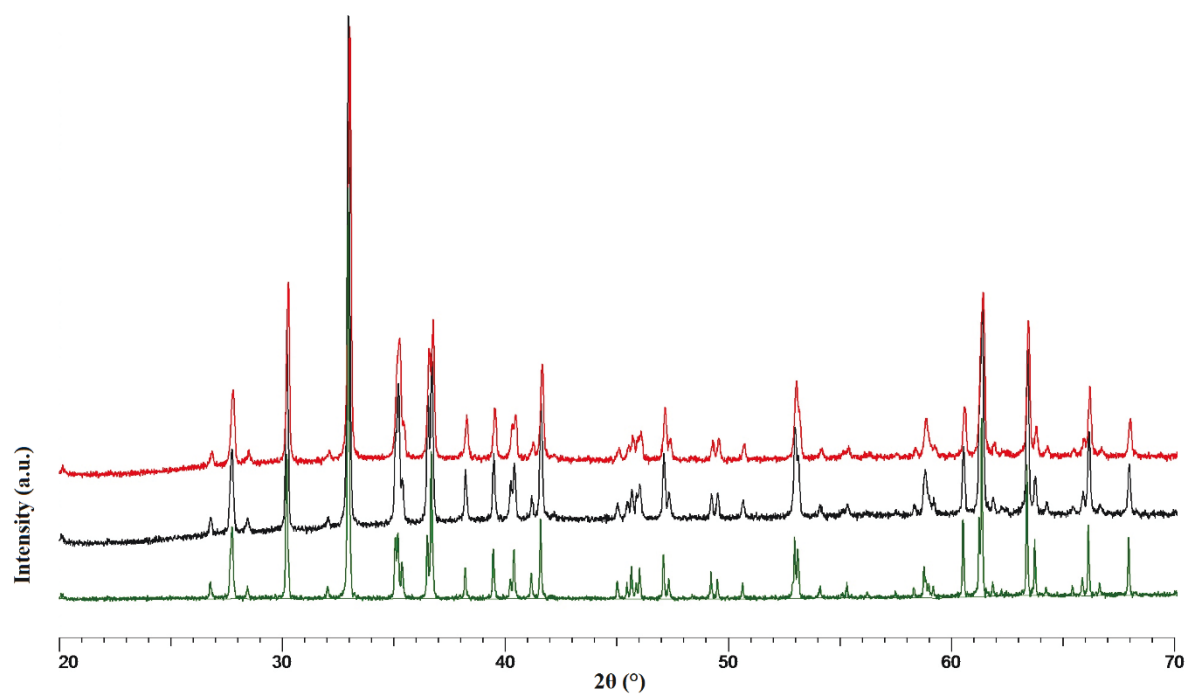


Figure 3.23. Diffractogrammes de rayons X à la température ambiante pour $Ga_1Sc_yFe_{1-y}O_3$ où $y=0.00$ (vert foncé), $y=0.010$ (noir) et $y=0.020$ (rouge) frittés à 1000°C pendant 24h.

Ainsi, des taux de $y=0.05$ pour la substitution du gallium et de $y=0.02$ pour celle du fer par du scandium sont obtenus.

Nous avons également tenté trois substitutions, similaires à la substitution par Yb, en gardant un taux de Sc à $y=0.01$, mais en faisant varier le rapport Ga/Fe ($Ga_{1.99-x}Sc_{0.01}Fe_xO_3$) où $x=0.9-1.2$. La comparaison entre les diffractogrammes des rayons X pour ces composés frittés aussi à $1000^\circ C$ pendant 24h ainsi que ceux des composés non substitués $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ frittés à $1200^\circ C$ 24h est présenté dans la figure 3.24.

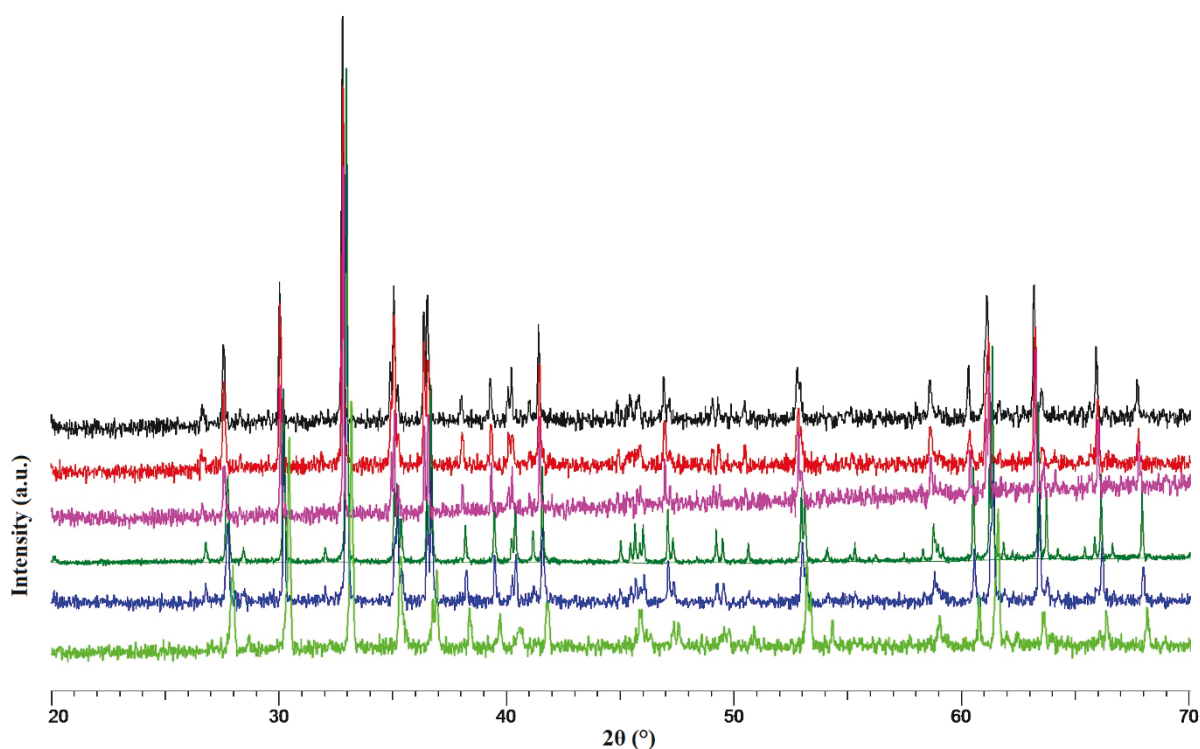


Figure 3.24. Diffractogrammes des rayons X à la température ambiante pour $Ga_{1.99-x}Sc_{0.01}Fe_xO_3$ où $x=0.9$ (bleu), $x=1.1$ (rouge) et $x=1.2$ (noir) et pour $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ où $x=0.9$ (vert clair), $x=1$ (vert foncé) et $x=1.1$ (violet).

Les trois composés $Ga_{1.99-x}Sc_{0.01}Fe_xO_3$ sont, donc, monophasés. Tous les pics sont identifiés par la structure orthorhombique du $Ga_{2-x}Fe_xO_3$.

b) Résultats

Ainsi tous les composés substitués au scandium que nous avons synthétisés sont monophasés avec une température de frittage de $1000^\circ C$ pendant 24h. Le taux maximum de substitution en scandium est supérieur à celui en Ytterbium ; il est supérieur à 0.050 pour la substitution du gallium et supérieur à 0.020 pour la substitution du fer. Une étude avec des

substitutions plus grande permettrait de déterminer le seuil de substitution précis pour le scandium.

3.2.3 La famille des composés substitués $TE=Er, Sm$

En partant des paramètres de synthèse déterminés pour les composés substitués Yb, nous avons réalisé des substitutions avec des terres rares ayant un rayon ionique plus important : Samarium (0.958 Å) et Erbium (0.890 Å). Celles-ci ont été tentées en site gallium, $Ga_{1-y}TE_yFe_1O_3$, puis en site fer, $Ga_1TE_yFe_{1-y}O_3$ et nous avons cherché à déterminer le taux maximum de substitution par ces deux terres rares.

a) Caractérisation structurale par DRX

Par la voie citrate modifiée et une calcination à 650°C, nous avons synthétisé des composés avec plusieurs taux de substitution du gallium par Sm ($y= 0.01, 0.02, 0.03$) et plusieurs taux de substitution du fer par Sm ($y= 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$). Afin d'établir la bonne température de frittage, une analyse DRX en température a été réalisée pour le composé $Ga_{0.98}Sm_{0.02}Fe_1O_3$. L'évolution des diffractogrammes avec la température est présentée dans la figure ci-dessous.

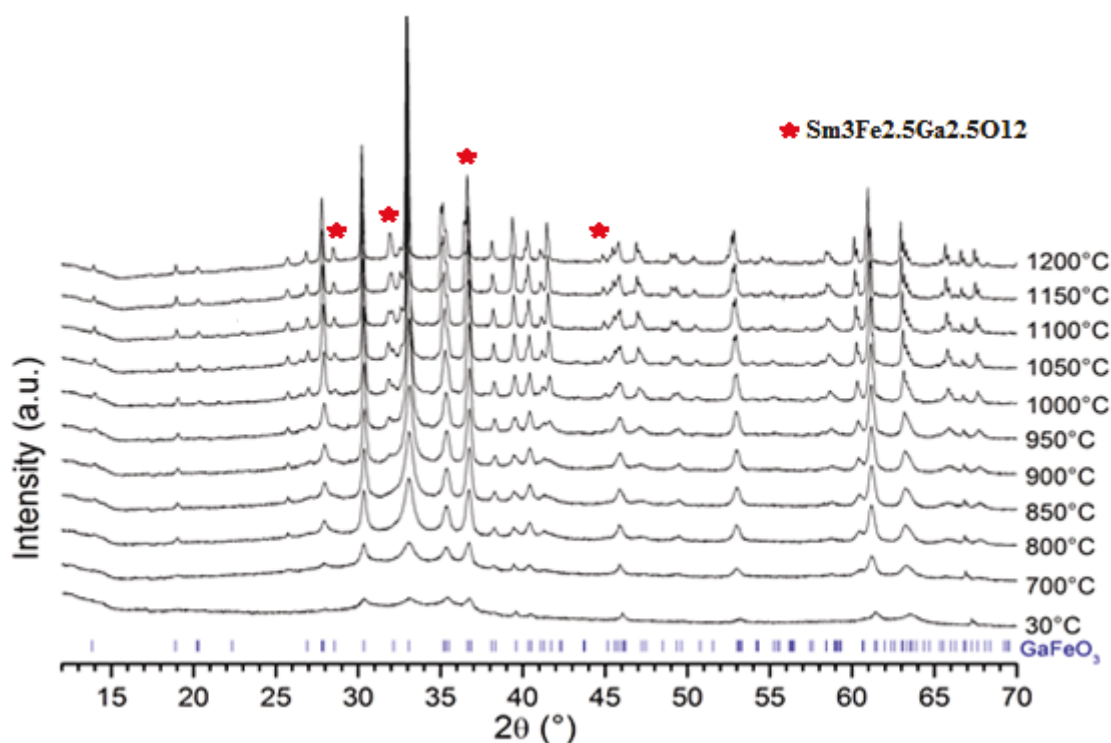


Figure 3.25. Diffraction des Rayons X in situ en température sur $Ga_{0.98}Sm_{0.02}FeO_3$.

Nous remarquons la cristallisation progressive de la phase de structure GaFeO_3 , car la plupart des pics sont identifiés par celle-ci. En revanche, on remarque la difficulté d'obtenir une phase pure, car une phase parasite, très semblable à celle obtenue dans le cas d'Yb, $\text{Sm}_3\text{Ga}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{12}$, commence à apparaître à 950°C . Ainsi, afin d'éviter sa formation, la température de frittage est choisie à 850°C avec un palier de 72h.

Les diffractogrammes de rayons X obtenus pour les différents taux de substitution sont présentés dans les figures 3.26 (substitution du gallium) et 3.27 (substitution du fer).

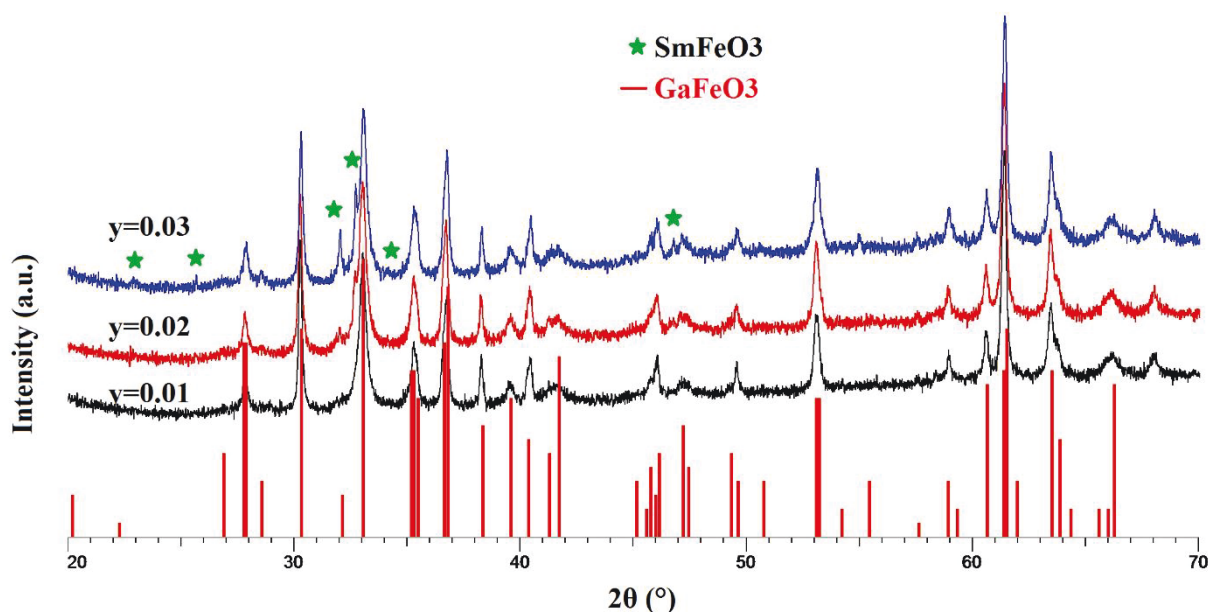


Figure 3.26. Diffractogrammes des rayons X à température ambiante pour les composés $\text{Ga}_{1-y}\text{Sm}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ frittés à 850°C 72h avec l'identification de la phase secondaire SmFeO_3 (étoiles verts).

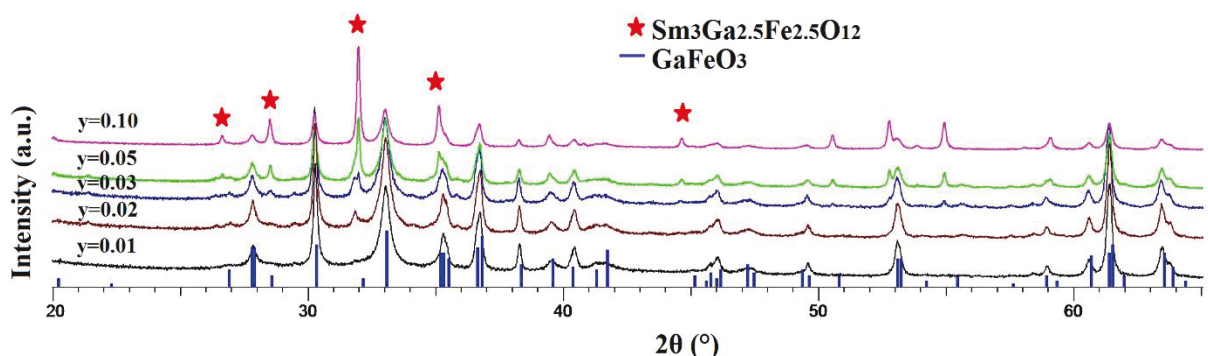


Figure 3.27. Diffractogrammes des rayons X à température ambiante pour les composés $\text{Ga}_1\text{Sm}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ frittés à 850°C 72h avec l'identification de la phase parasite $\text{Sm}_3\text{Ga}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{12}$ (étoiles rouges).

Tous les composés présentent une phase principale de structure type GaFeO_3 . Cependant à partir de $y=0.02$, une phase parasite apparaît (SmFeO_3 pour la substitution du gallium et $\text{Sm}_3\text{Ga}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{12}$ pour la substitution du fer). La proportion de cette phase croît avec l'augmentation du taux de dopage. Ainsi seuls les composés $\text{Ga}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_1\text{O}_3$ et $\text{Ga}_1\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ ont pu être obtenus monophasés. Donc, une limite de substitution ($y=0.01$) est trouvée pour cette terre rare quel que soit le site de substitution.

Un composé $\text{Ga}_1\text{Er}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ est, aussi, synthétisé de la même manière à 850°C 72h.

La comparaison des diffractogrammes de rayons X pour les composés substitués Er et Sm en site fer sont présentés dans la figure ci-dessous. Ces composés semblent monophasés.

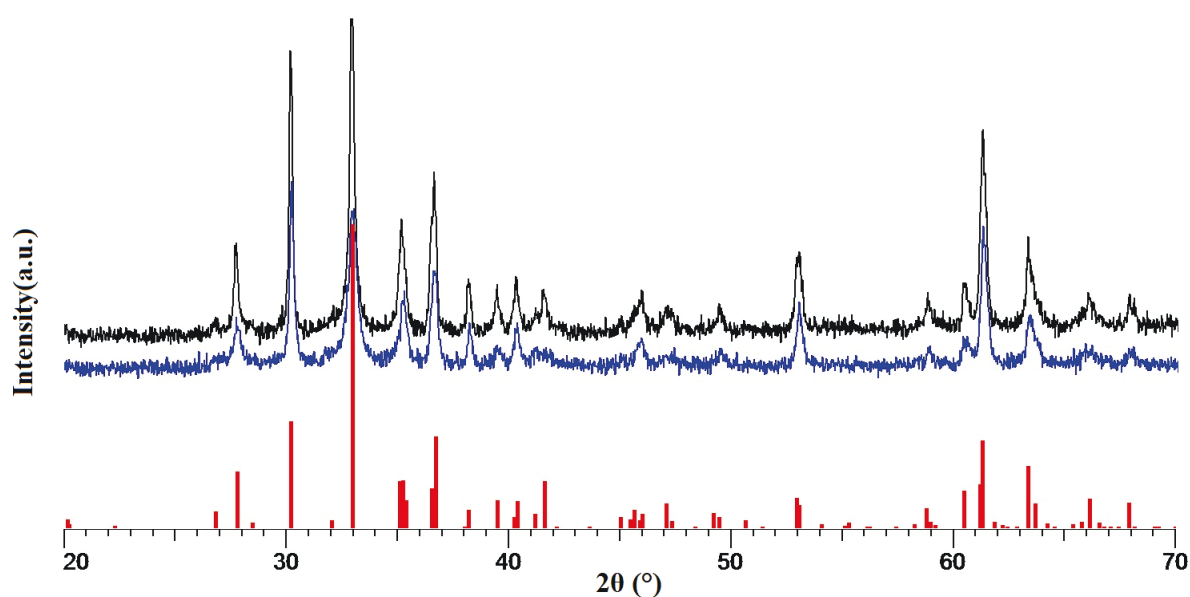


Figure 3.28. Diffractogramme des rayons X à température ambiante pour les composés $\text{Ga}_1\text{TE}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ où $\text{TE} = \text{Er}$ (noir), Sm (bleu) frittés à 850°C 72h avec l'identification des pics pour GaFeO_3 (pics rouges).

Trois composés sont, donc, obtenus monophasés : $\text{Ga}_1\text{Er}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$, $\text{Ga}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_1\text{O}_3$ et $\text{Ga}_1\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ à 850°C 72h. Les diffractogrammes de rayons X montrent une faible cristallisation de ces composés due à la basse température de recuit, la friabilité des échantillons va également compromettre les mesures physiques.

b) MEB et EDX

Afin de s'assurer que ces composés sont bien monophasés, des clichés MEB, BSE et EDX sont présentés dans la suite. Ces clichés ont été réalisés par Pierre-Ivan RAYNAL, Ingénieur de Recherche Laboratoire de Biologie Cellulaire - Microscopie Electronique, Faculté de Médecine, Tours.

L'analyse BSE, présentée ci-dessous, ne permet pas de détecter de différence compositionnelle, validant ainsi l'existence d'une seule phase pour les composés substitués Er (figure 3.29) et Sm (figures 3.30 et 3.31).

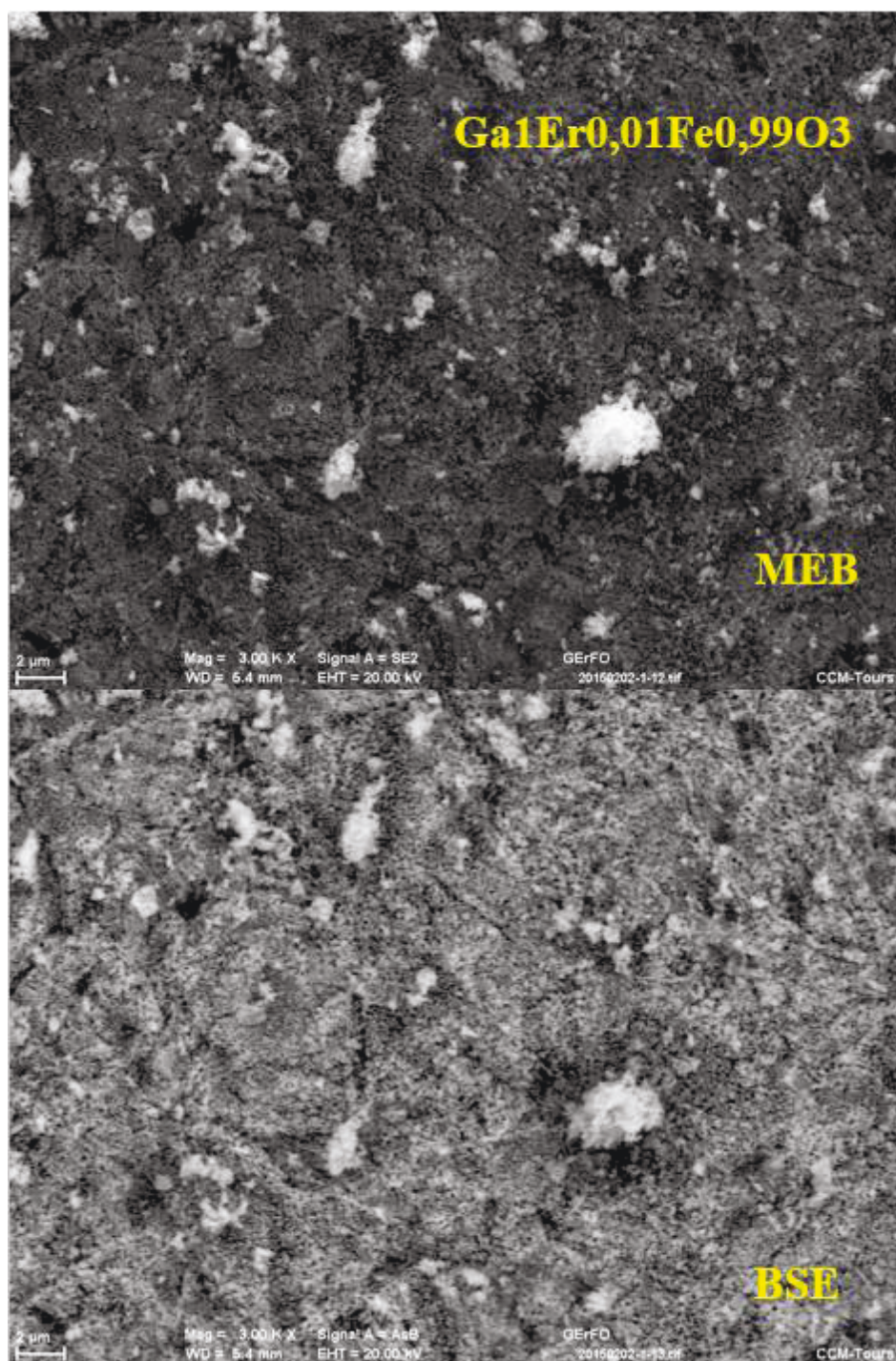


Figure 3.29. En haut, cliché MEB à 2μm et en bas le cliché BSE à 2μm pour le composé $Ga_1Er_{0.01}Fe_{0.99}O_3$.

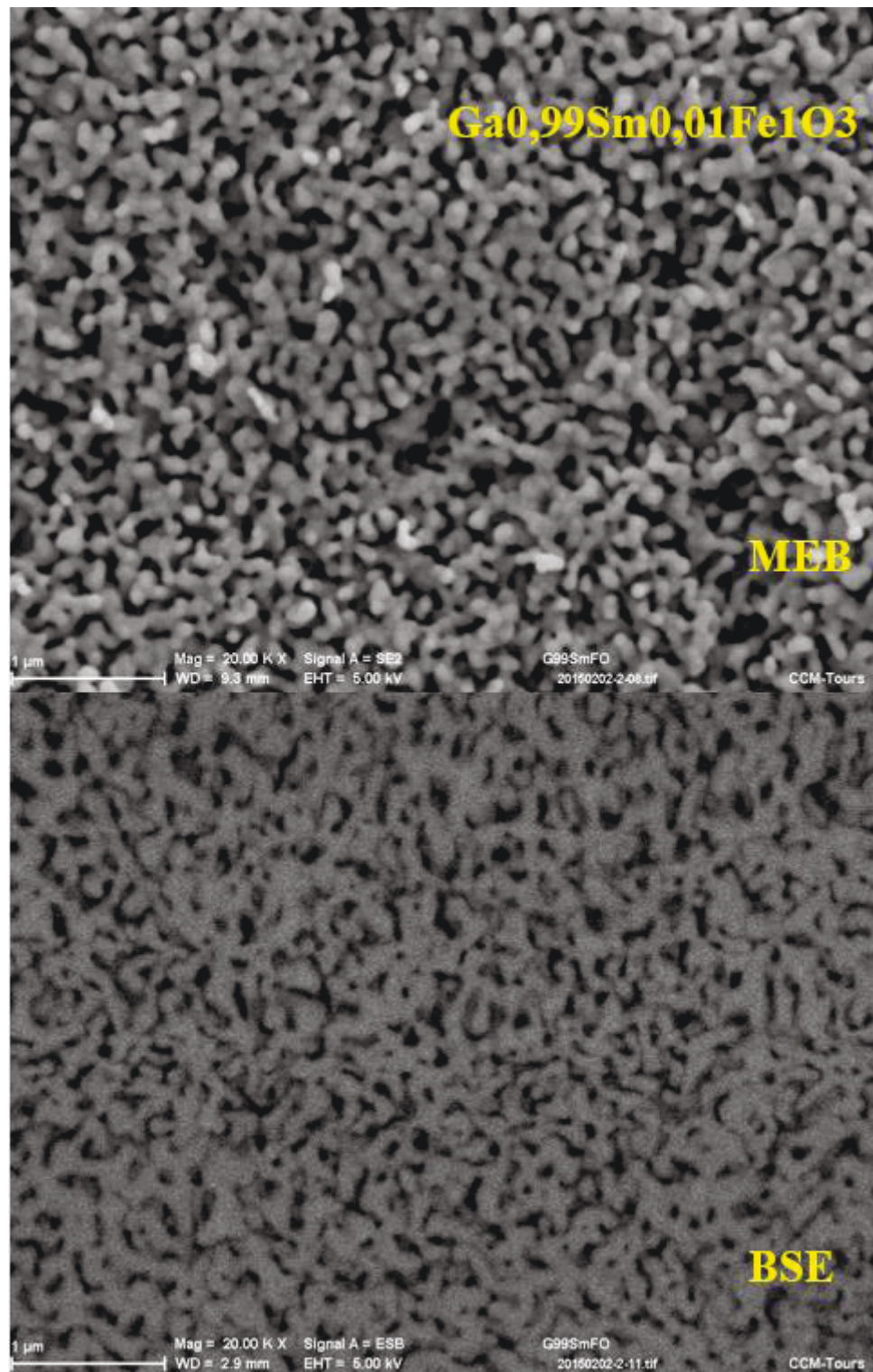


Figure 3.30. En haut, cliché MEB à 1μm et en bas le cliché BSE à 1μm pour le composé $Ga_{0.99}Sm_{0.01}Fe_1O_3$.

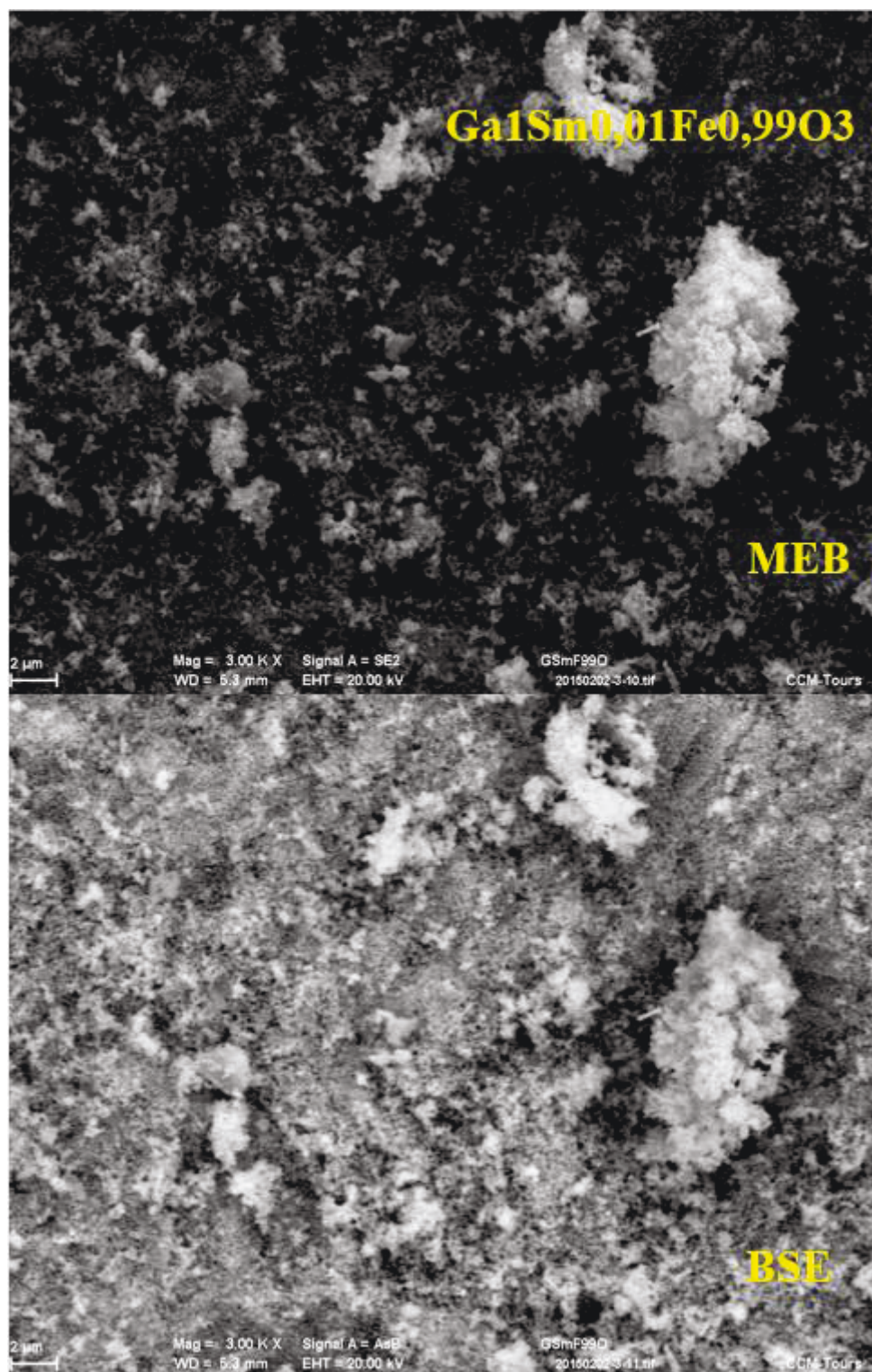


Figure 3.31. En haut, cliché MEB à $2\mu\text{m}$ et en bas le cliché BSE à $2\mu\text{m}$ pour le composé $\text{Ga}_1\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$.

L'analyse EDX montre que le substituant est bien rentré dans la structure et son taux est trouvé proche de $y=0.01$ pour tous les composés. Due à la basse température de frittage, une structure poreuse des échantillons peut être remarquée sur les clichés. Ainsi, la taille moyenne

des grains est très petite et décroît avec l'augmentation en rayon ionique du dopant, figures 3.32, 3.33 et 3.34.

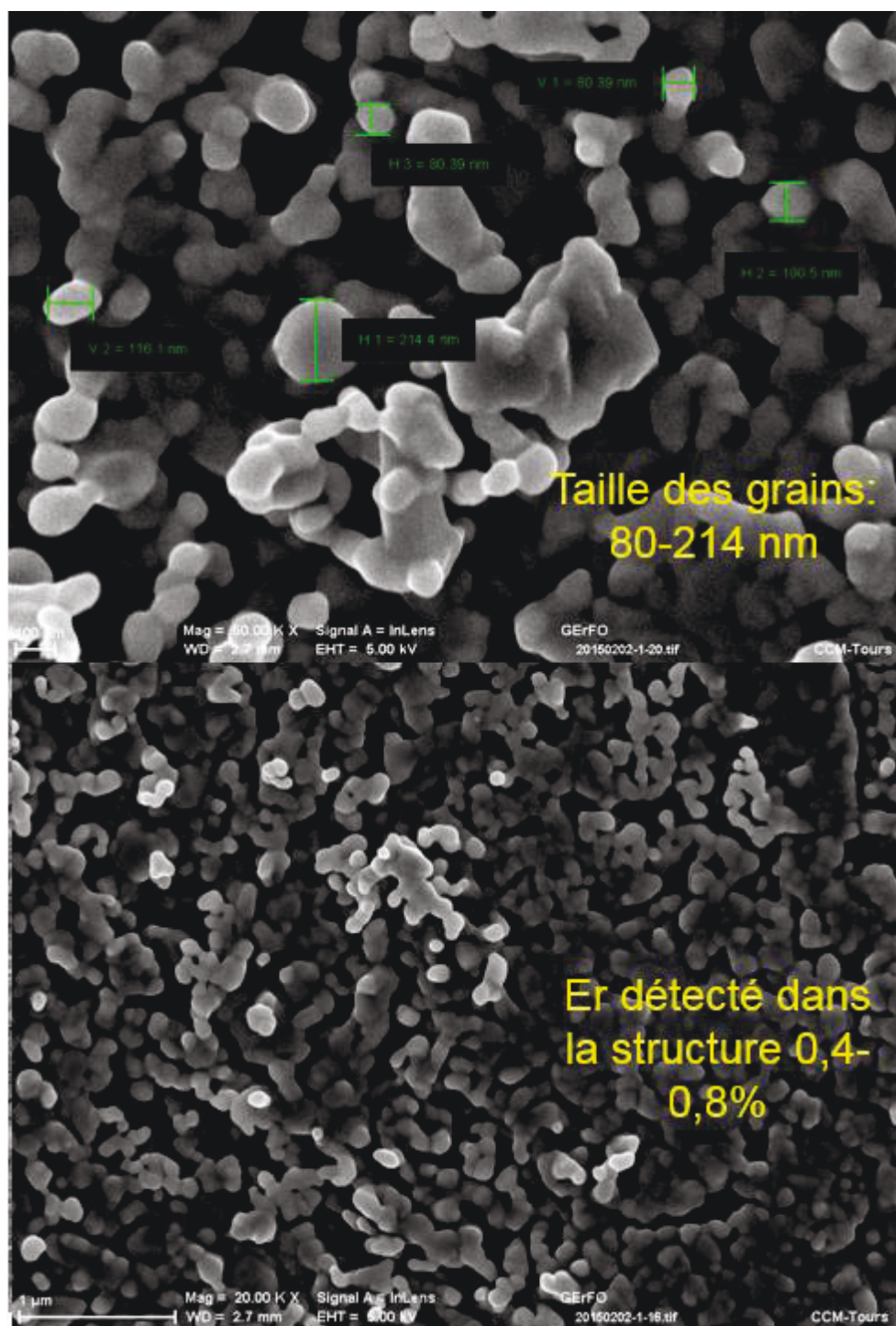


Figure 3.32. En haut, cliché EDX à 100 nm avec la taille des grains et en bas le cliché EDX à 1 μ m pour le composé $Ga_1Er_{0.01}Fe_{0.99}O_3$.

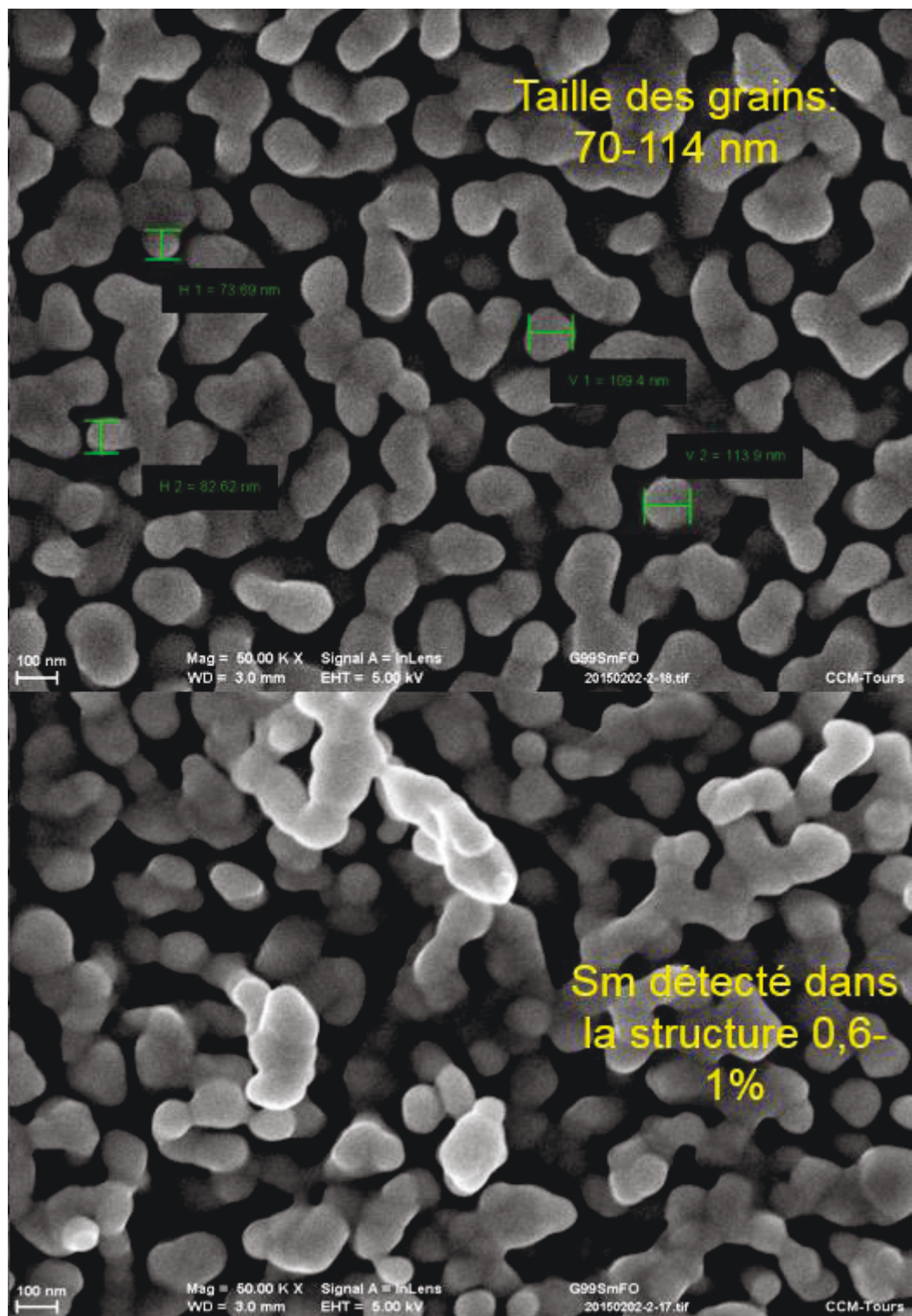


Figure 3.33. Clichés EDX à 100 nm avec la taille des grains pour le composé $Ga_{0.99}Sm_{0.01}Fe_1O_3$.

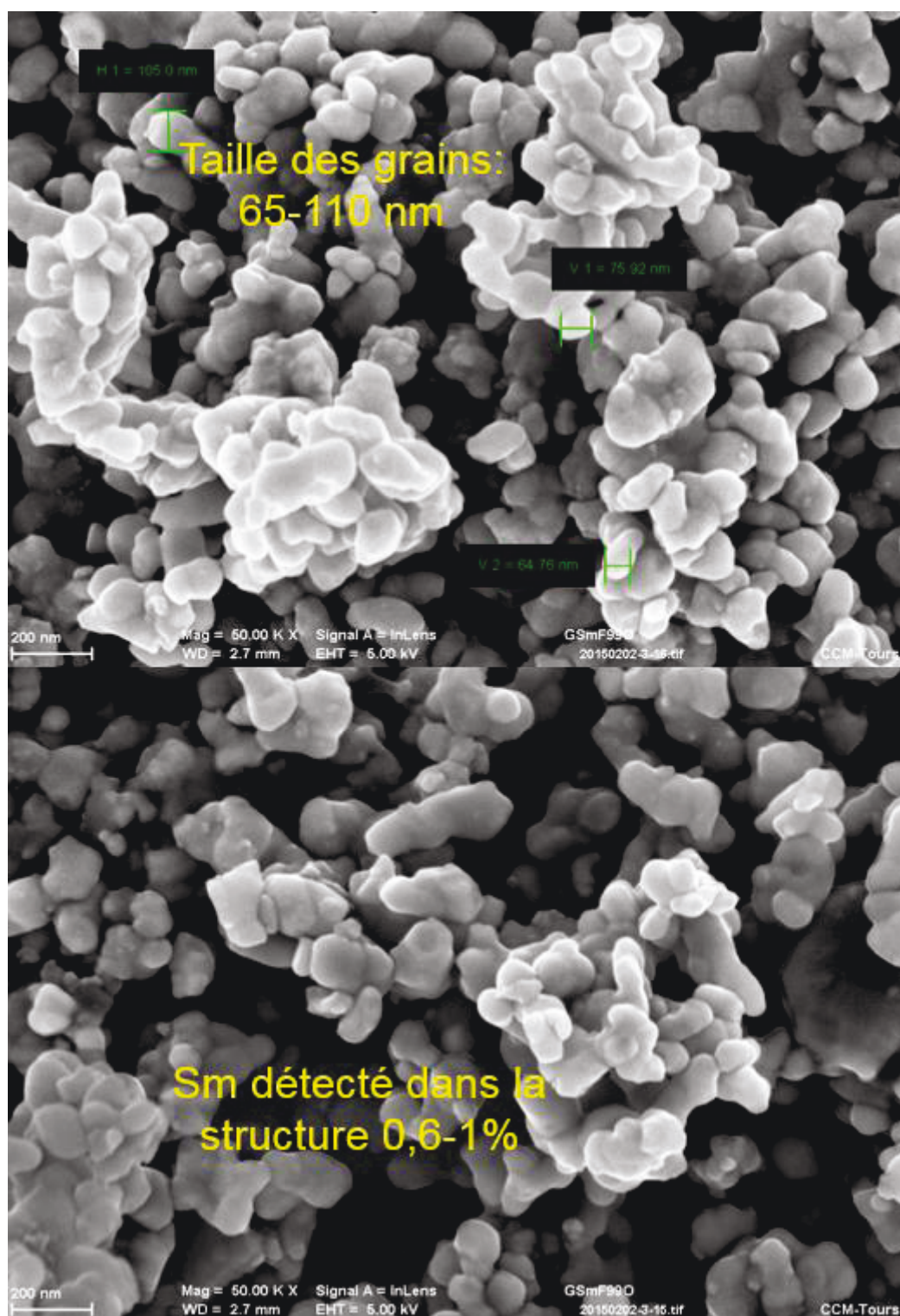


Figure 3.34. Clichés EDX à 200 nm avec la taille des grains pour le composé $\text{Ga}_1\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$.

3.3 Discussions et conclusions

Dans cette partie, nous avons fait des essais de substitution du gallium et du fer du GaFeO_3 par différentes terres rares : Yb, Sc, Er et Sm et nous avons déterminé le taux limite de substitution pour chacune. Nous avons également synthétisé six composés avec un même taux de substituant (Sc ou Yb) mais en variant le rapport Ga/Fe.

L'étude a montré que la méthode sol-gel par voie citrate modifiée est la mieux adaptée à la synthèse de ces composés. Nous avons réalisés des analyses thermogravimétriques et de la diffraction en température pour déterminer les meilleures conditions de calcination et de frittage pour obtenir un composé monophasé.

Le tableau 3.1 résume les composés monophasés obtenus avec leur température de frittage et le temps palier utilisé.

y/TE	Ga _{1-y} Sc _y	Sc _y Fe _{1-y}	Ga _{1-y} Yb _y	Yb _y Fe _{1-y}	Er _y Fe _{1-y}	Ga _{1-y} Sm _y	Sm _y Fe _{1-y}
0.005	√	-	√	-	-	-	-
0.010	√	√	√	√	√	√	√
0.015	√	-	-	-	-	-	-
0.020	-	√	-	-	-	-	-
0.050	√	-	-	-	-	-	-
Rayon ionique (Å)	0.745	0.745	0.868	0.868	0.890	0.958	0.958
Température de frittage (°C)	1000	1000	1000/ 1200	1000	850	850	850
Palier de température (h)	24	24	48/24	24	72	72	72

x/TE	Sc ³⁺	Yb ³⁺
0.90	√	√
1.10	√	√
1.20	√	√
Rayon ionique (Å)	0.745	0.868
Température de frittage (°C)	1000	1000
Palier de température (h)	24	24

Tableau 3.1. Les compositions monophasées $Ga_{1-y}TE_yFe_1O_3$, $Ga_1TE_yFe_{1-y}O_3$ où TE=Sc, Yb, Er, Sm et $Ga_{1.99-x}TE_{0.01}Fe_xO_3$ où TE=Sc, Yb avec la structure $Pc2_1n$.

Nous remarquons que la température de frittage ainsi que le taux maximum de substituant dans les composés $Ga_{2-x-y}TE_yFe_xO_3$ diminuent avec le rayon ionique du dopant TE.

Les diffractogrammes de DRX obtenus pour chaque composé monophasé ont subi un affinement structural minutieux (Annexe 5) qui a permis de déterminer les paramètres de maille, le volume, les positions atomiques, les distances et angles interatomiques. Ces données seront présentées et exploitées dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] Myung Joon Han, Taisuke Ozaki, Jaejun Yu, *Physical Review B* 75, 060404 (R) (2007)
- [2] N. Wang et al, *Journal of Magnetism et Magnetic Materials* 322, 3595-3600 (2010)
- [3] Rana Saha et al, *Journal of Solid State Chemistry* 184, 2353-2359 (2011)
- [4] Rana Saha et al, *Journal of Solid State Chem.* 184, 494-501 (2011)
- [5] M Bakr Mohamed, H Fuess, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323, 2090-2094 (2011)
- [6] Somdutta Mukherjee, Ashish Garg, Rajeev Gupta, *Journal of Physics: Condensed Matter* 23, 445403 (2011)
- [7] Rana Saha et al, *Solid State Communications* 152, 1964-1968 (2012)
- [8] S. Mukherjee et al, *Solid State Communications* 152, 1181-1185 (2012)

- [9] James D.S. Walker, Andrew P. Grosvenor, *Journal of Solid State Chemistry* 197, 147-153 (2013)
- [10] Ch. Lefevre et al, *J. Phys. Chem. C* 117, 14832-14839 (2013)
- [11] Alexandre Thomasson et al, *RSC Advances* 3, 3124-3130 (2013)
- [12] S. K. Mishra et al, *Journal of Applied Physics* 113, 174102 (2013)
- [13] Thèse présentée par Al. Thomasson, Université de Strasbourg, 17 septembre 2013
- [14] K. Mukhopadhyay, A.S. Mahapatra, P.K. Chakrabarti, *Physica B* 448, 214-218 (2014)
- [15] Monica Ciomaga Hatnean et al, *Journal of Solid State Chemistry* 200, 110-116 (2013)
- [16] Keka R. Chakraborty et al, *Journal of Applied Physics* 117, 123915 (2015)

Chapitre 4

« Le monde est un matériau qu'il faut modeler et maîtriser ! » Sándor Márai

Substitution du $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Une étude structurale complète est réalisée pour la substitution du GaFeO_3 par une terre rare (Sc ou Yb) en site fer ou en site gallium (*cf.* tableau 3.1, chapitre 3). Afin de comprendre l'évolution de la structure en fonction du taux de fer, un élément essentiel pour le magnétisme, l'étude structurale des composés $\text{Ga}_{1.99-x}\text{TE}_{0.01}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec $x=0.9-1.2$ est aussi présentée.

Cette analyse permet de proposer un mécanisme de substitution de la terre rare, et de montrer l'influence du substituant sur les paramètres magnétiques (T_C et M_S) des composés $\text{Ga}_{2-y-x}\text{TE}_y\text{Fe}_x\text{O}_3$ où $\text{TE} = \text{Sc}, \text{Yb}$.

4.1 Substitution des ferrites de gallium $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (étude structurale)

4.1.1 L'étude structurale du $\text{Ga}_{1-y}\text{TE}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ et $\text{Ga}_1\text{TE}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$

a) Analyse structurale

Nous avons réalisé des affinements sur les mesures de DRX effectués sur les composés $\text{Ga}_{1-y}\text{TE}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ et $\text{Ga}_1\text{TE}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ où $\text{TE} = \text{Sc}, \text{Yb}$. L'évolution des paramètres de maille avec le taux de substituant y est présentée sur la figure 1 pour ces composés. On peut constater une augmentation des trois paramètres a , b et c avec le dopage quel que soit le substituant Sc ou Yb.

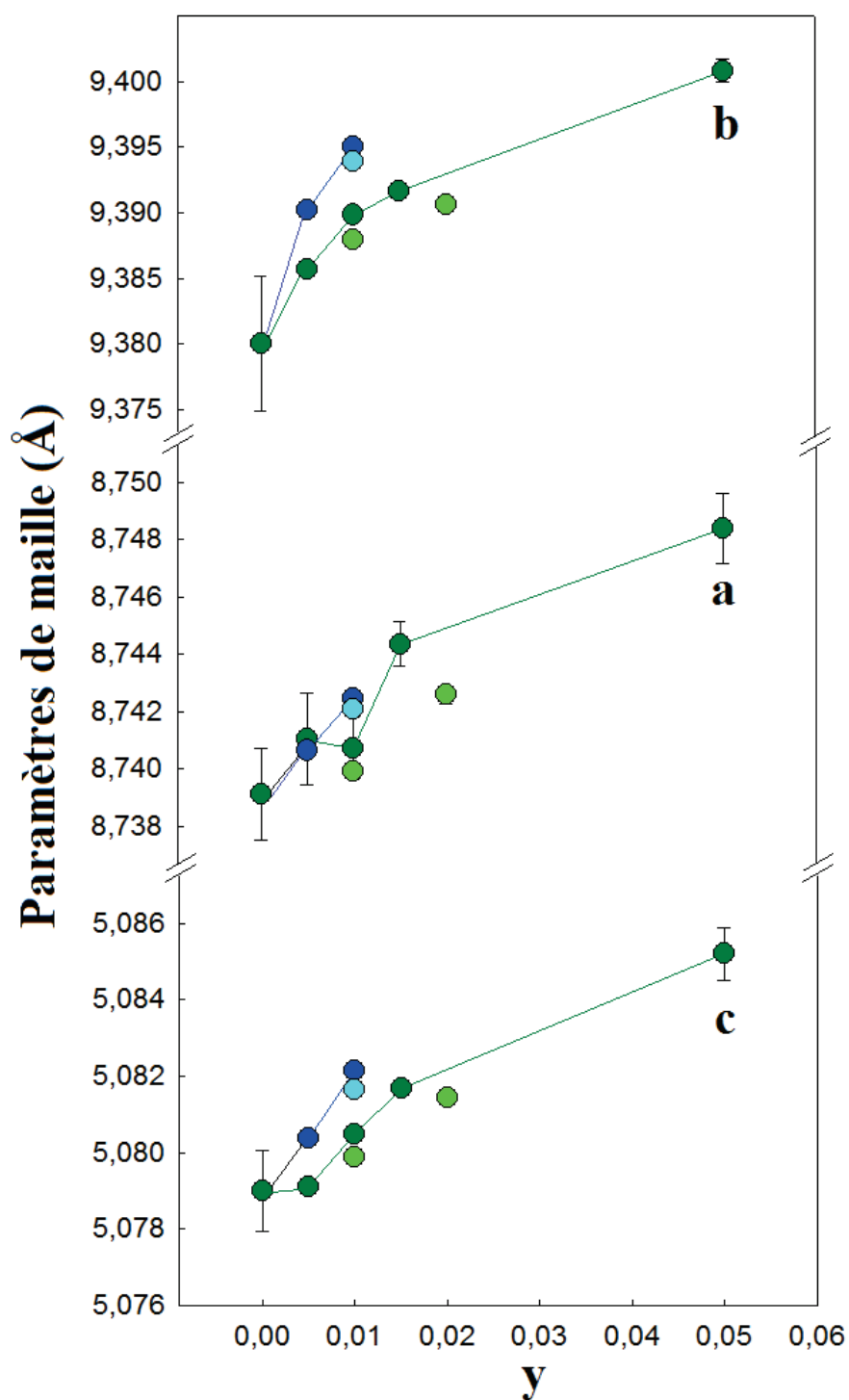


Figure 4.1. Evolution des paramètres de maille avec le taux de substituant y pour les composés $Ga_{1-y}TE_yFe_1O_3$ (cercles foncés) et $Ga_1TE_yFe_{1-y}O_3$ (cercles claires) où $TE = Sc$ (verts), Yb (bleus). Pour certains points, l'incertitude est inférieure à la taille du symbole.

L'augmentation des paramètres de maille avec le taux de substituant y se traduit par l'expansion de la maille, donc du volume comme présenté dans la figure 4.2.

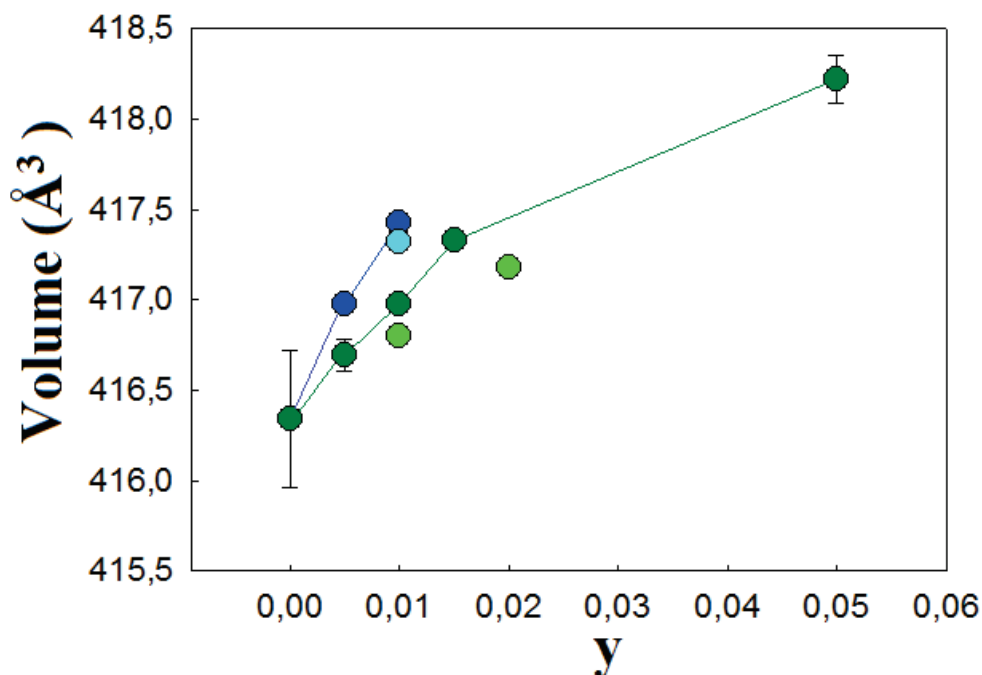


Figure 4.2. Evolution du volume de la cellule avec le taux de substituant y pour les composés $Ga_{1-y}TE_yFe_1O_3$ (cercles foncés) et $Ga_1TE_yFe_{1-y}O_3$ (cercles claires) où $TE = Sc$ (verts), Yb (bleus). Pour certains points, l'incertitude est inférieure à la taille du symbole.

Par rapport au composé non substitué, le volume de la maille élémentaire croît de 0.45% pour le taux de substituant maximum ($y=0.05$) en scandium et de 0.26% pour celui ($y=0.01$) en ytterbium. Même si cette augmentation est faible par rapport à la différence de rayon ionique entre TE^{3+} et Ga^{3+} (20% pour Sc et 40% pour Yb), elle est due à la présence de terre rare dans la structure. Cette augmentation est d'autant plus grande que le rayon ionique du substituant est grand (bleu / vert dans la figure 4.2). Les volumes des composés où le site de substitution est le gallium sont un peu plus importants que ceux où c'est le fer (cercles foncés / cercles claires sur la figure 4.2).

Afin de comprendre l'évolution de la maille selon les trois directions, nous présentons dans la figure 4.3 la variation relative des paramètres de maille en fonction de y . L'augmentation pour les composés substitués Sc observée par rapport aux composés non substitués est de 0.22% pour le paramètre b et de 0.10% et 0.122% respectivement pour les paramètres a et c . Pour les composés substitués Yb, cette augmentation est de 0.16% pour b et de 0.04% et 0.06% respectivement pour les paramètres a et c . La maille se dilate donc, pour tous les composés, de manière anisotrope avec une extension plus grande dans la direction du paramètre b .

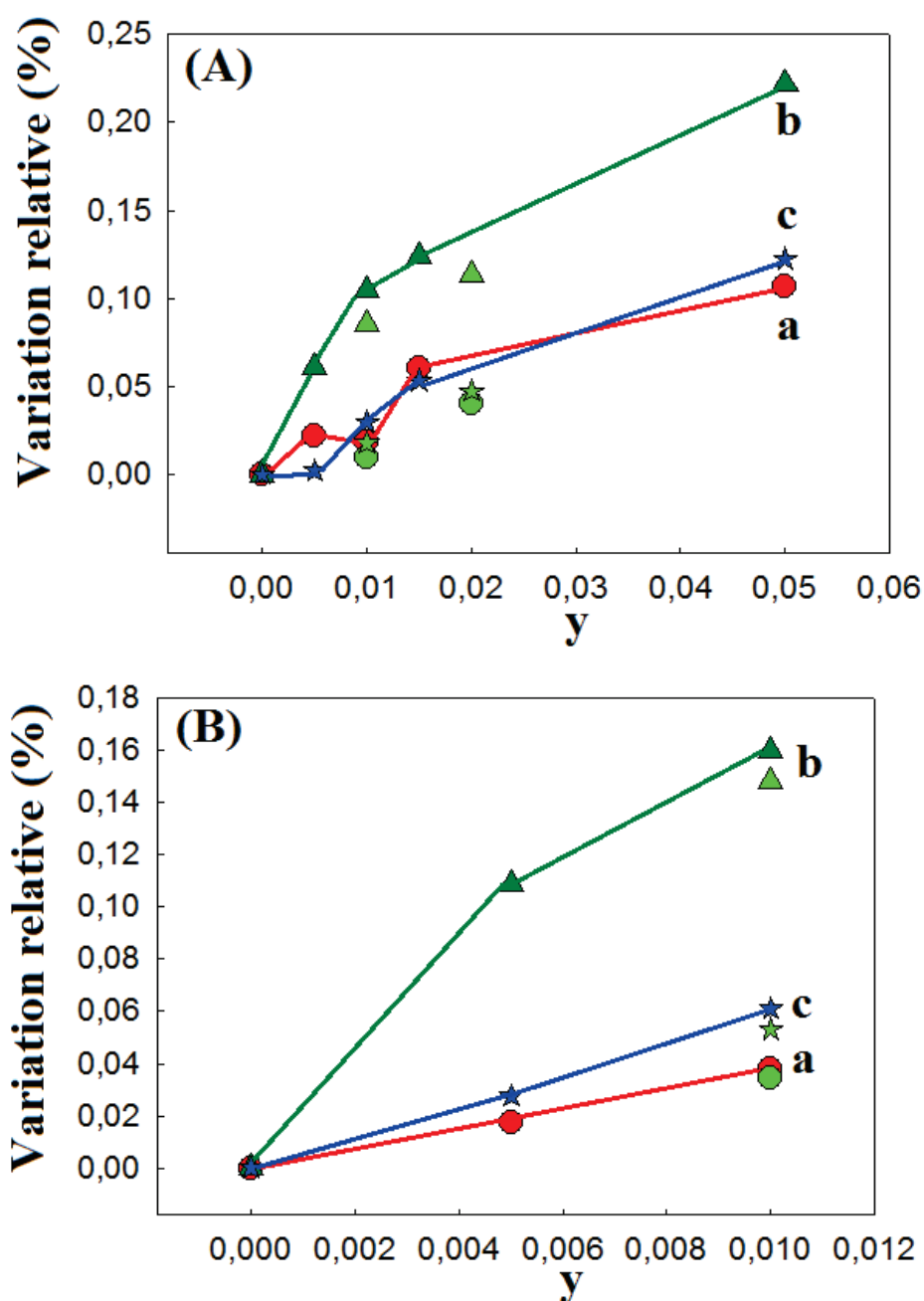


Figure 4.3. Variation relative des paramètres de maille avec y pour les composés A) $Ga_{1-y}Sc_yFe_1O_3$ (cercles rouges, étoiles bleus, triangles verts) et $Ga_1Sc_yFe_{1-y}O_3$ (même symboles vert clair) et B) $Ga_{1-y}Yb_yFe_1O_3$ (cercles rouges, étoiles bleus, triangles verts) et $Ga_1Yb_yFe_{1-y}O_3$ (même symboles vert clair).

L'évolution individuelle des polyèdres est donnée dans la figure 4.4. Les volumes des polyèdres augmentent avec y , ce qui confirme l'expansion de la maille. Ga1 est le site tétraédrique, trois fois plus petit que les trois autres sites qui sont octaédriques. Parmi les octaèdres, Ga2 a le volume le plus petit et Fe3 le plus grand. La figure 4.5 montre une augmentation plus importante pour le site tétraédrique Ga1 que pour les octaèdres.

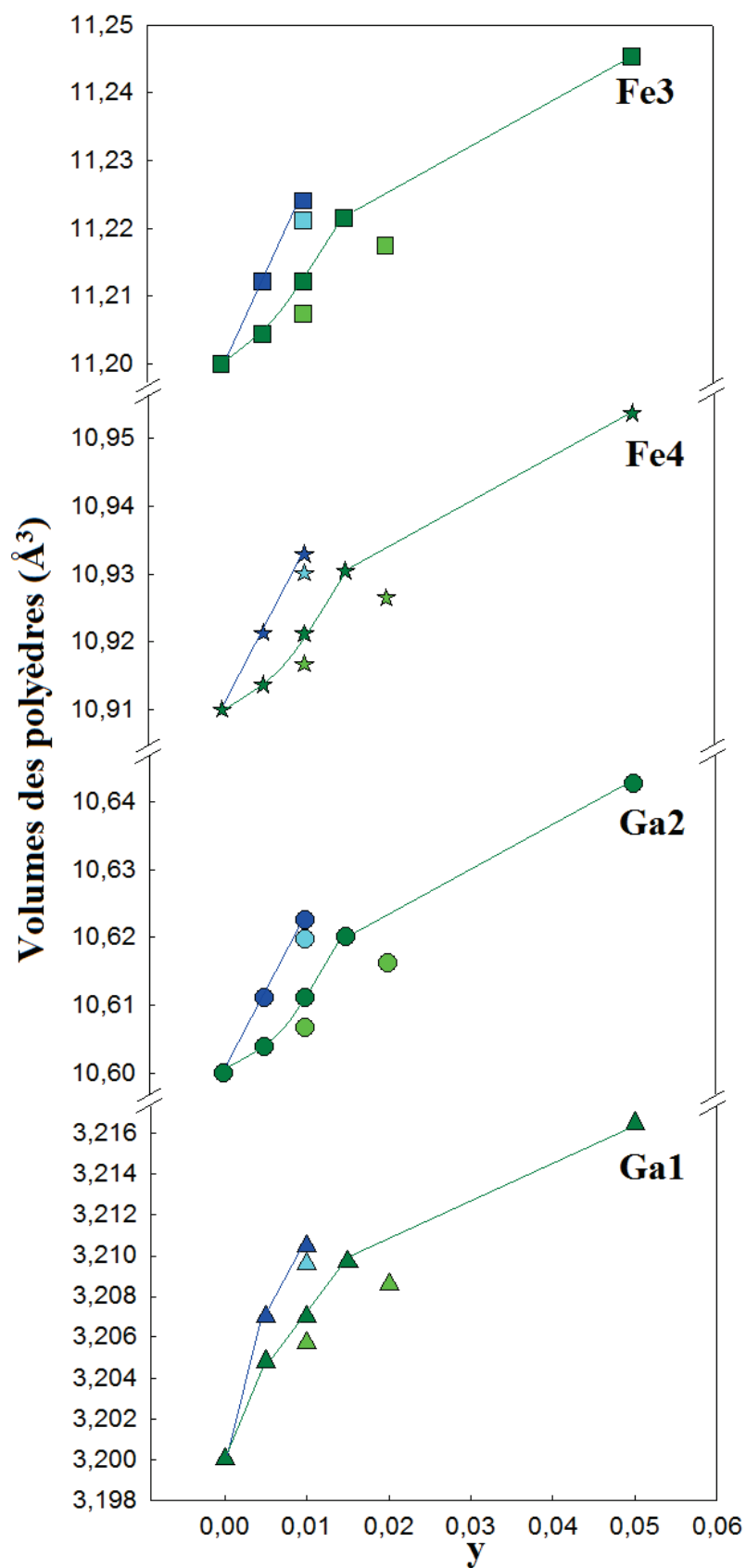


Figure 4.4. Evolution des volumes des polyèdres avec y pour les composés $Ga_{1-y}Sc_yFe_1O_3$ (symboles verts foncés) et $Ga_{1-y}Yb_yFe_1O_3$ (symboles bleus foncés). La substitution en site fer est représentée par les symboles verts claires pour $Ga_1Sc_yFe_{1-y}O_3$ et bleus claires pour $Ga_1Yb_yFe_{1-y}O_3$.

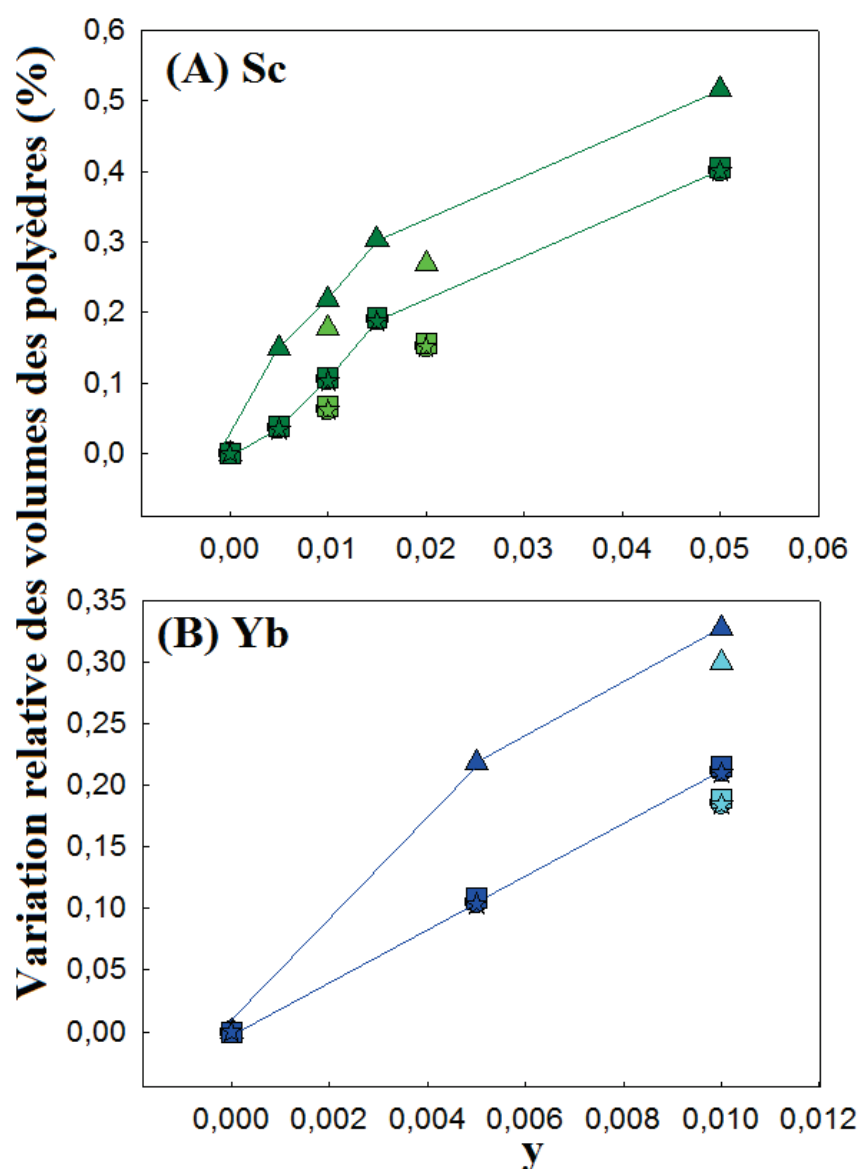


Figure 4.5. Variation relative des volumes des polyèdres avec y pour les composés A) $Ga_{1-y}Sc_yFe_1O_3$ (symboles verts foncés) et $Ga_1Sc_yFe_{1-y}O_3$ (symboles verts clairs) ainsi que B) $Ga_{1-y}Yb_yFe_1O_3$ (symboles bleus foncés) et $Ga_1Yb_yFe_{1-y}O_3$ (symboles bleus clairs). Le site Ga1 est représenté par les triangles, Ga2 par les cercles, Fe3 par les carrés et Fe4 par les étoiles.

b) Distorsions

Dans le composé non substitué $GaFeO_3$, les longueurs de liaisons des quatre sites sont différentes car ils ont des environnements différents. La valeur moyenne des longueurs des liaisons du site tétraédrique Ga1 est 1.845 ± 0.01 Å. Parmi les trois sites octaédriques, c'est l'octaèdre Ga2 qui est le plus symétrique avec une valeur moyenne des longueurs de liaisons de ~ 2.0 Å. Les sites Fe3 et Fe4 sont plus hétérogènes en longueurs de liaisons et donc très

distordus par rapport à un octaèdre régulier. En particulier, les cations de ces deux sites sont déplacés sur l'axe b avec +0.26 Å et -0.11 Å respectivement [1].

Le substituant (Yb ou Sc) a un rayon ionique bien plus important que le gallium ou le fer et il ne présente que la configuration octaédrique (tableau ci-dessous). Ainsi, dans les composés substitués, les sites octaédriques seuls seront sites de substitution pour la terre rare. Et, à cause de sa taille, on s'attend à ce que sa présence les déforme encore plus.

Atome	Rayon ionique coordination	Rayon ionique coordination
	IV (Å)	VI (Å)
Gallium (Ga)	0.47	0.62
Fer (Fe)	0.49 (Haut Spin)	0.55 (Bas Spin)
		0.645 (Haut Spin)
Scandium (Sc)	-	0.745
Ytterbium (Yb)	-	0.868

Tableau 4.1. Rayon ionique des éléments par coordinance

L'effet de la substitution peut être mis en évidence par l'écart type de la distribution des liaisons [2] :

$$\Delta_{site} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{l_i - \langle l \rangle}{\langle l \rangle} \right)^2$$

où N est le nombre des sommets et $\langle l \rangle$ est la moyenne des longueurs des liaisons cation-anion l_i sur le site. Ce paramètre caractérisant la déformation du site cationique par rapport à un polyèdre régulier, constitue une mesure de la distorsion.

La figure 4.6 présente l'évolution du paramètre de distorsion des quatre sites en fonction de y .

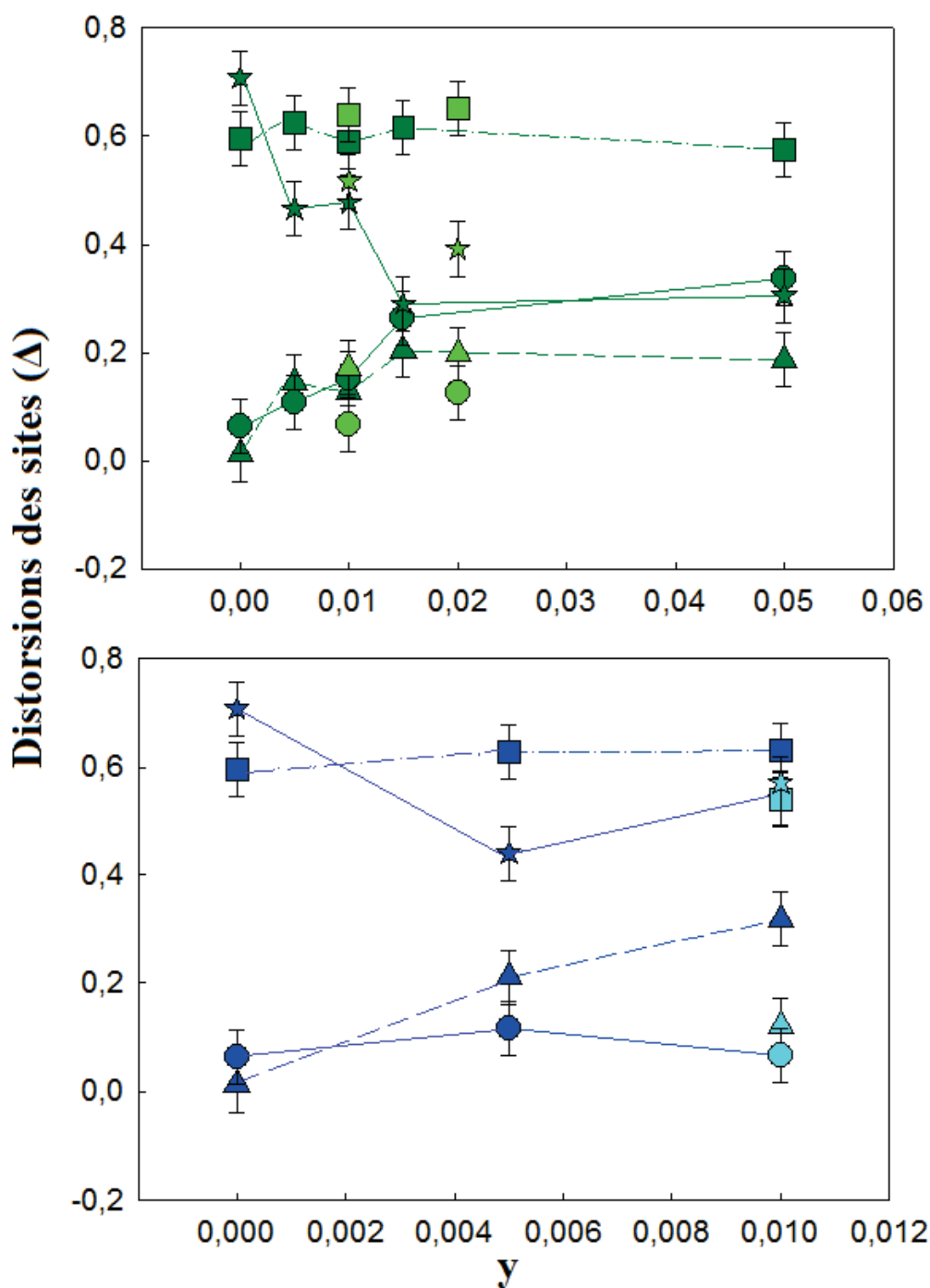


Figure 4.6. Evolution des distorsions des sites en fonction d'y pour les composés $Ga_{1-y}Sc_yFe_1O_3$ (symboles verts foncés), $Ga_1Sc_yFe_{1-y}O_3$ (symboles verts clairs), $Ga_{1-y}Yb_yFe_1O_3$ (symboles bleus foncés), $Ga_1Yb_yFe_{1-y}O_3$ (symboles bleus clairs). Le site Ga1 est représenté par des triangles, Ga2 par les cercles, le site Fe3 par les carrés et le site Fe4 par les étoiles.

Dans les composés substitués scandium, le paramètre de distorsion augmente avec y pour les sites Ga1 et Ga2 alors qu'il diminue pour le site Fe4 et il peut être considéré comme constant pour le site Fe3 (aux incertitudes près). Ainsi, à partir de $y=0.015$, le paramètre de distorsion des trois sites Ga1, Ga2 et Fe4 sont du même ordre de grandeur alors qu'il reste bien

plus élevé pour le site Fe3. Pour la substitution à l'ytterbium, les paramètres de distorsions des deux sites fer sont bien supérieurs à ceux des sites gallium quel que soit y . La déformation des sites Ga2 et Fe4 va entraîner des distorsions importants sur le site tétraédrique Ga1.

La déformation des sites cationiques est associée à un déplacement des atomes centraux par rapport au barycentre des polyèdres. Le cation Ga1 est excentré dans la direction a de 0.16-0.19 Å pour la substitution en scandium et de 0.19-0.22 Å pour les composés substitués à l'ytterbium. Parmi les octaèdres, le site Ga2 présente un déplacement du cation central selon b de -0.14 Å (substitution en ytterbium) et -0.18 Å (substitution en scandium) pour $y=0.005$, arrivant à -0.24 Å quand $y=0.050$ (substitution en scandium). Ces valeurs sont plus importantes par rapport au déplacement du Ga2 rapporté dans la littérature [3] pour le GaFeO₃, ce qui illustre bien l'influence du substituant sur la structure.

Le déplacement des cations par rapport au barycentre des polyèdres est plus important pour les ions de fer que pour ceux de gallium. Les ions Fe3 sont excentrés de 0.26 Å pour la substitution en scandium et de 0.29 Å pour celle en ytterbium dans la direction b . Les ions Fe4 se déplacent dans la direction opposée (-0.13 Å), mais également suivant la direction a de 0.26 Å pour les deux substitutions. Les valeurs selon l'axe b sont très comparables à la littérature [1]. Le déplacement selon l'axe b du site Fe4 diminuent avec y pour la substitution en scandium et augmente pour celle en ytterbium ce qui correspond bien avec l'évolution des distorsions de ce site avec y , figure 4.6.

Les calculs de Mukherjee et al [3] montrent que les ions de fer des sites Fe3 et Fe4 sont responsables de la ferroélectricité dans ce composé. Les résultats, présentés ci-dessus, révèlent un déplacement très important des cations des différents sites, en particulier suivant la direction b . Cette observation suggère un effet possible de la substitution sur les propriétés électriques de GaFeO₃.

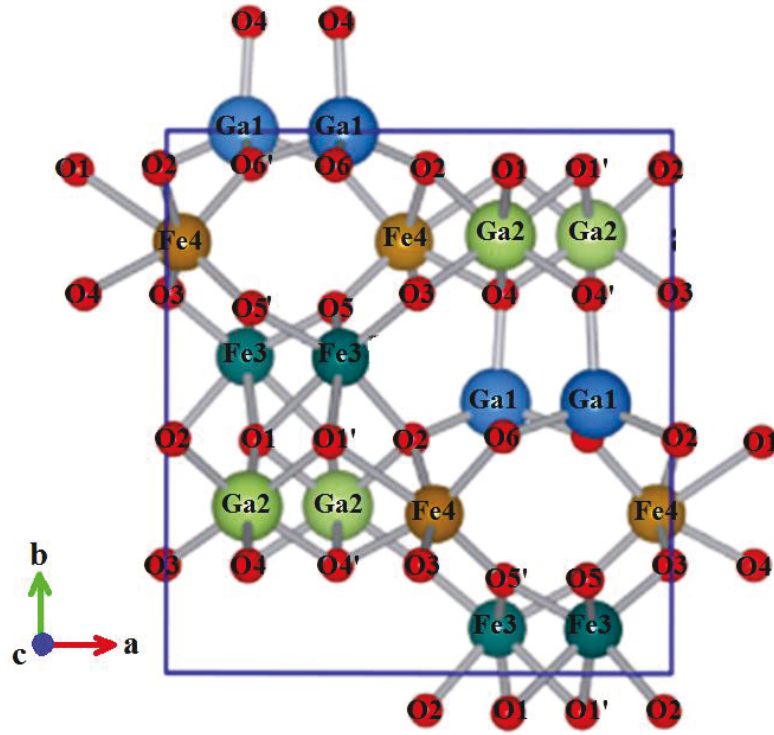


Figure 4.7. La cellule élémentaire du GaFeO_3 avec les quatre sites Ga1, Ga2, Fe3, Fe4.

c) Désordre

La complexité de la structure du composé GaFeO_3 est aussi due à l'occupation relative des sites en gallium et en fer, c'est ce qu'on appelle le désordre cationique sur site. Les distorsions des sites influencent directement la migration des atomes entre les sites cationiques.

L'hétérogénéité des sites est mise en évidence par le paramètre de désordre cationique [4, 5] :

$$\sigma_{\text{site } i}^2 = \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2 = \frac{k_i(\text{Ga}) \cdot (r_{\text{Ga}} - \langle r \rangle_i)^2 + k_i(\text{Sc}) \cdot (r_{\text{Sc}} - \langle r \rangle_i)^2 + k_i(\text{Fe}) \cdot (r_{\text{Fe}} - \langle r \rangle_i)^2}{k_i(\text{Ga}) + k_i(\text{Sc}) + k_i(\text{Fe})}$$

où $k_i(\text{Ga})$, $k_i(\text{Sc})$ et $k_i(\text{Fe})$ sont les taux d'occupation pour chaque cation sur le site i ; r_{Ga} , r_{Sc} et r_{Fe} sont les rayons ioniques de chaque cation [6] et

$$\langle r \rangle_i = \frac{k_i(\text{Ga}) \cdot r_{\text{Ga}} + k_i(\text{Sc}) \cdot r_{\text{Sc}} + k_i(\text{Fe}) \cdot r_{\text{Fe}}}{k_i(\text{Ga}) + k_i(\text{Sc}) + k_i(\text{Fe})}$$

représente le rayon ionique moyen du cation sur le site i .

Les taux d'occupation des sites sont affectés par l'affinité des atomes pour certaines coordinations ; en particulier, le gallium préfère la coordination tétraédrique comme le décrit la

littérature [7-19]. Ainsi, Ga1 est un site principalement occupé par des atomes de gallium de sorte que le paramètre de désordre pour ce site est très petit par rapport à ceux associés aux trois sites octaédriques.

Dans la structure idéale, Ga2 est un site occupé par le gallium, Fe3 et Fe4 sont occupés par le fer. En réalité, les trois sites sont occupés à la fois par du gallium et du fer, les sites octaédriques sont donc fortement désordonnés [7-19]. Les substitutions réalisées ici vont encore perturber l'occupation des sites. L'évolution du désordre des différents sites avec le taux de terre rare est représentée dans la figure 4.8.

Pour la substitution au scandium (*cf.* figure 4.8A), le désordre est à peu près constant pour le site Ga1 alors qu'il varie fortement pour les autres sites : le désordre du site Ga2 double entre $y=0.0$ et $y=0.01$ puis il revient à sa valeur initiale, le désordre des sites Fe3 et Fe4 change peu jusqu'à $y=0.01$ puis il augmente fortement. Pour la substitution à l'ytterbium (*cf.* figure 4.8B), seul le site Ga2, qui voit son désordre augmenter fortement, est affecté par la présence de la terre rare dans la structure.

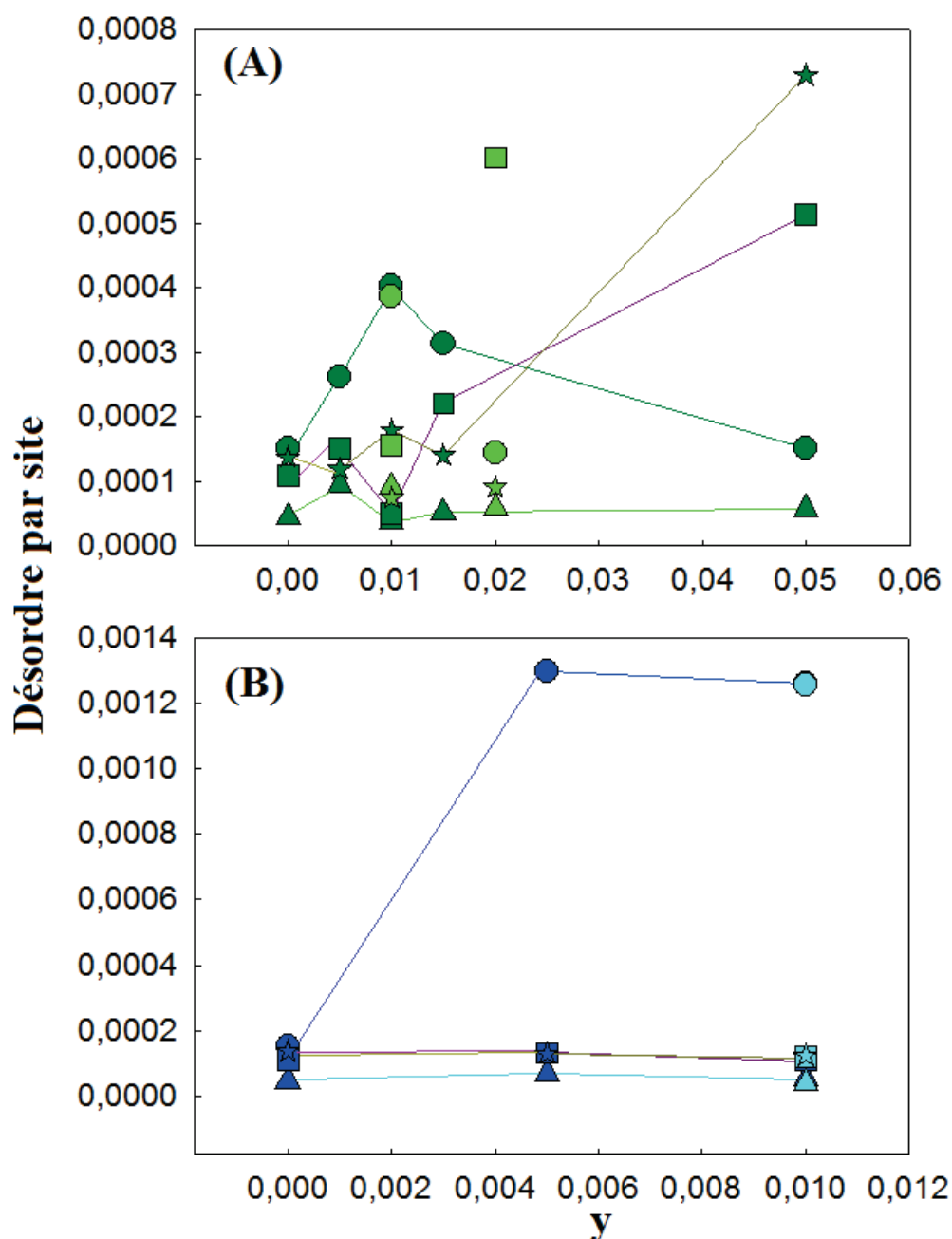


Figure 4.8. Désordre sur les sites cationiques en fonction d' y pour A) la substitution avec Sc et B) la substitution avec Yb. Le site Ga1 est représenté par les triangles, Ga2 par les cercles, le site Fe3 par les carrés et le site Fe4 par les étoiles. Les incertitudes sont inférieures à la taille des symboles.

d) Mécanisme de substitution

D'après les affinements structuraux, pour les composés substitués scandium, le site de substitution change avec le taux y . Pour les petites valeurs d' y , le scandium préfère le site Ga2; à partir de $y=0,015$, la terre rare va commencer à aller aussi sur les sites Fe3 et pour $y>0,015$, le scandium se trouvera plus que sur les sites de fer. Pour la substitution à l'Yb, celui-ci se

placera sur le site Ga2, mais le taux de substitution est de 0.01 au maximum. Le tableau 4.2 regroupe ces résultats en fonction d'y.

y/TE	Sc ³⁺ /Ga ³⁺	Sc ³⁺ /Fe ³⁺	Yb ³⁺ /Ga ³⁺	Yb ³⁺ /Fe ³⁺
0.005	Ga2	-	Ga2	-
0.010	Ga2	Ga2	Ga2	Ga2
0.015	Ga2&Fe3	-	-	-
0.020	-	Fe3	-	-
0.050	Fe3&Fe4	-	-	-

Tableau 4.2. Site de substitution pour la terre rare dans la structure $Pc2_1n$ des composés $Ga_{1-y}TE_yFe_1O_3$ (TE^{3+}/Ga^{3+}) et $Ga_1TE_yFe_{1-y}O_3$ (TE^{3+}/Fe^{3+}).

Pour comprendre ce mécanisme de substitution, nous allons faire une analyse complète des distorsions et du désordre sur les sites octaédriques.

En ce qui concerne la substitution au scandium, aux faibles y (jusqu'à y=0.015), celui-ci occupe les sites Ga2 qui est le site le plus symétrique bien que son volume soit le plus petit, figures 4.4 et 4.6. Les distorsions de Ga2 augmentent avec le dopage et deviennent comparables à celles des sites fer à partir du y=0.015, figure 4.6. Il devient alors préférable pour le scandium d'occuper les sites Fe3 qui sont les plus volumineux (*cf.* figure 4.4). Et, au plus fort dopage (y=0.05), les scandiums n'occupent plus que les sites les plus volumineux: Fe3 et Fe4. L'évolution du désordre des sites avec le dopage reflète également leur occupation. La variation non monotone du désordre sur Ga2 traduit l'occupation puis la désertion du scandium sur ce site tandis que son augmentation sur Fe3 et Fe4 est liée à leur occupation partielle par le scandium.

Dans la substitution à l'ytterbium, les dopages effectués restent dans une limite où la distorsion du Ga2 est bien inférieure à celle des sites fer (*cf.* figure 4.6). Comme pour le scandium, l'ytterbium va donc occuper le site le plus symétrique: Ga2.

Ces observations montrent une compétition entre distorsion et volume des polyèdres dans le mécanisme de substitution : le substituant va préférer les sites les plus symétriques mais, à distorsion égale, il ira sur les sites plus volumineux.

4.1.2 L'étude structurale du $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ et $Ga_{1.99-x}TE_{0.01}Fe_xO_3$

Le fer jouant un rôle essentiel sur les propriétés magnétiques, nous étudions dans cette partie différentes compositions $Ga_{1.99-x}TE_{0.01}Fe_xO_3$ en faisant varier le taux de fer mais en gardant le taux de terre rare constant à 0.01.

a) Analyse structurale

L'évolution des paramètres de maille avec le taux de fer x ainsi que la comparaison avec les composés non substitués $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ sont présentés dans la figure 4.9. On constate une augmentation des trois paramètres de maille ainsi que du volume de la maille (*cf.* figure 4.10) avec le taux de fer. Cette augmentation est liée à la taille plus importante du fer par rapport au gallium (*cf.* tableau 4.1). Pour un taux de fer x donné, le volume du composé substitué à l'ytterbium est légèrement supérieur au volume du composé substitué au scandium, lui-même légèrement supérieur au volume du composé non substitué. Ceci est en accord avec le rayon ionique des substituants : l'ytterbium est plus grand que le scandium lui-même plus grand que le gallium (*cf.* tableau 4.1).

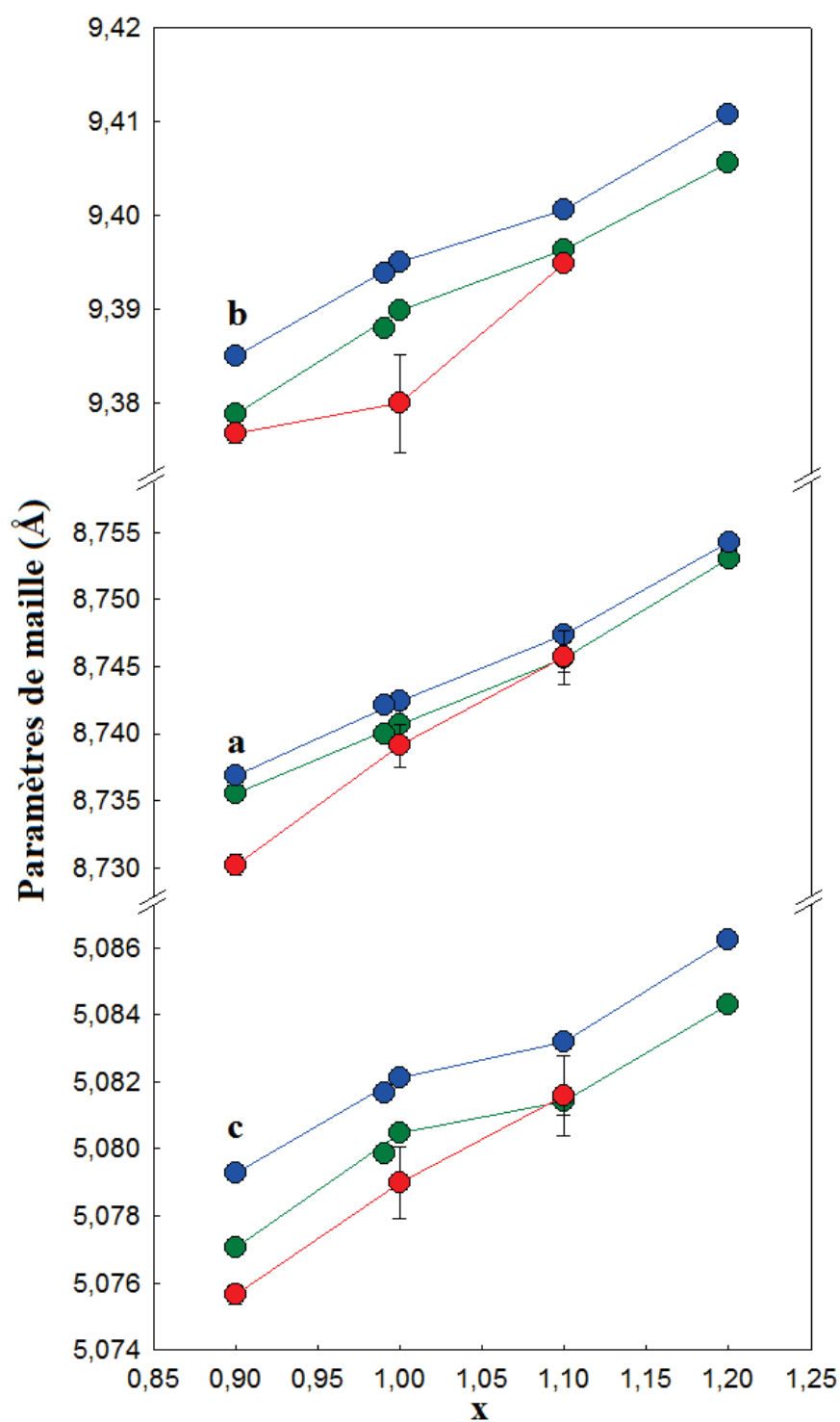


Figure 4.9. Evolution des paramètres de maille avec le taux de fer x pour les composés $Ga_{1.99-x}TE_{0.01}Fe_xO_3$ (cercles verts pour Sc et cercles bleus pour Yb) en comparaison avec $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ (cercles rouges). Pour certains points l'incertitude est inférieure à la taille du symbole.

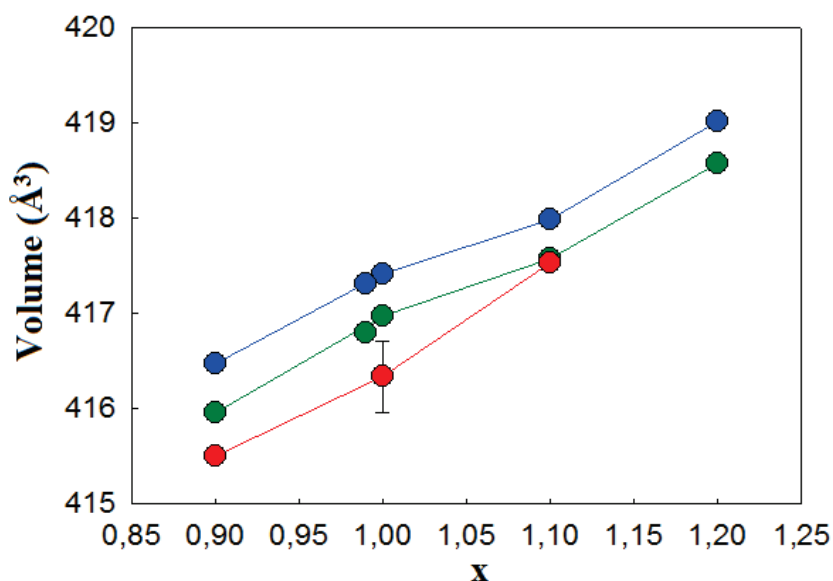


Figure 4.10. Evolution du volume de la cellule avec x pour les composés $Ga_{1,99-x}TE_{0,01}Fe_xO_3$ (cercles verts pour Sc et cercles bleus pour Yb) en comparaison avec $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ (cercles rouges). Pour certains points l'incertitude est inférieure à la taille du symbole.

L'évolution de la maille selon les trois directions a , b et c est donnée par la variation relative de ces paramètres avec x (cf. figure 4.11). Comme pour les composés $Ga_{1-y}TE_yFe_1O_3$, la dilatation de la maille est anisotrope selon l'axe b : l'augmentation du paramètre b est plus importante que celle des paramètres a et c . Cette variation selon la direction b a été précédemment rapportée dans la littérature pour les différentes compositions $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ [14].

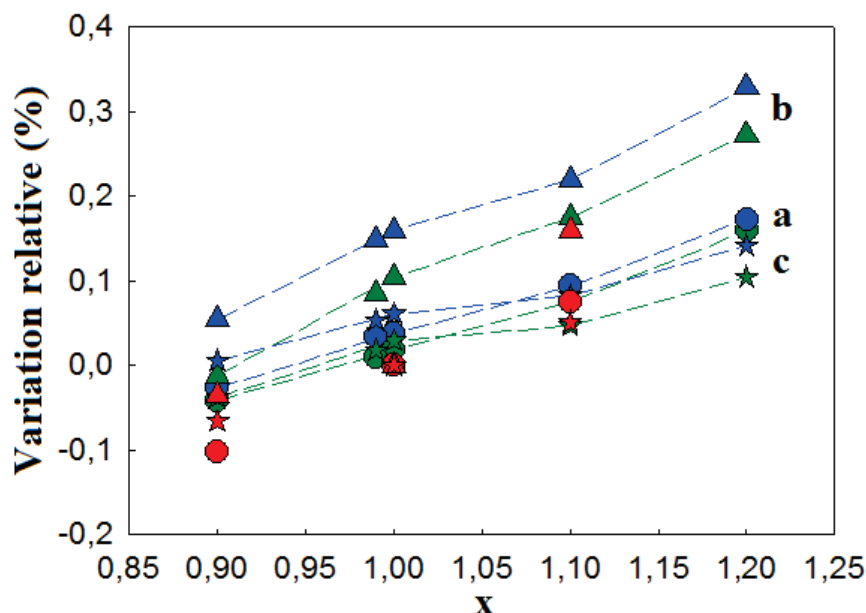


Figure 4.11. Variation relative des paramètres de maille avec x pour les composés $Ga_{1,99-x}TE_{0,01}Fe_xO_3$ (symboles verts pour Sc et symboles bleus pour Yb) en comparaison avec $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ (symboles rouges). Le paramètre a est représenté par les cercles, le paramètre b par les triangles et le paramètre c par les étoiles.

La figure 4.12 montre l'évolution individuelle des volumes des polyèdres avec x : ils augmentent avec le taux de fer x , ce qui confirme l'expansion de la maille. Comme dans les composés $Ga_{1-y}TE_yFe_1O_3$, le site tétraédrique Ga1 est trois fois plus petit que les sites octaédriques et parmi ces derniers, le site Ga2 est le plus petit suivi de près du site Fe4 et le site Fe3 est le plus volumineux.

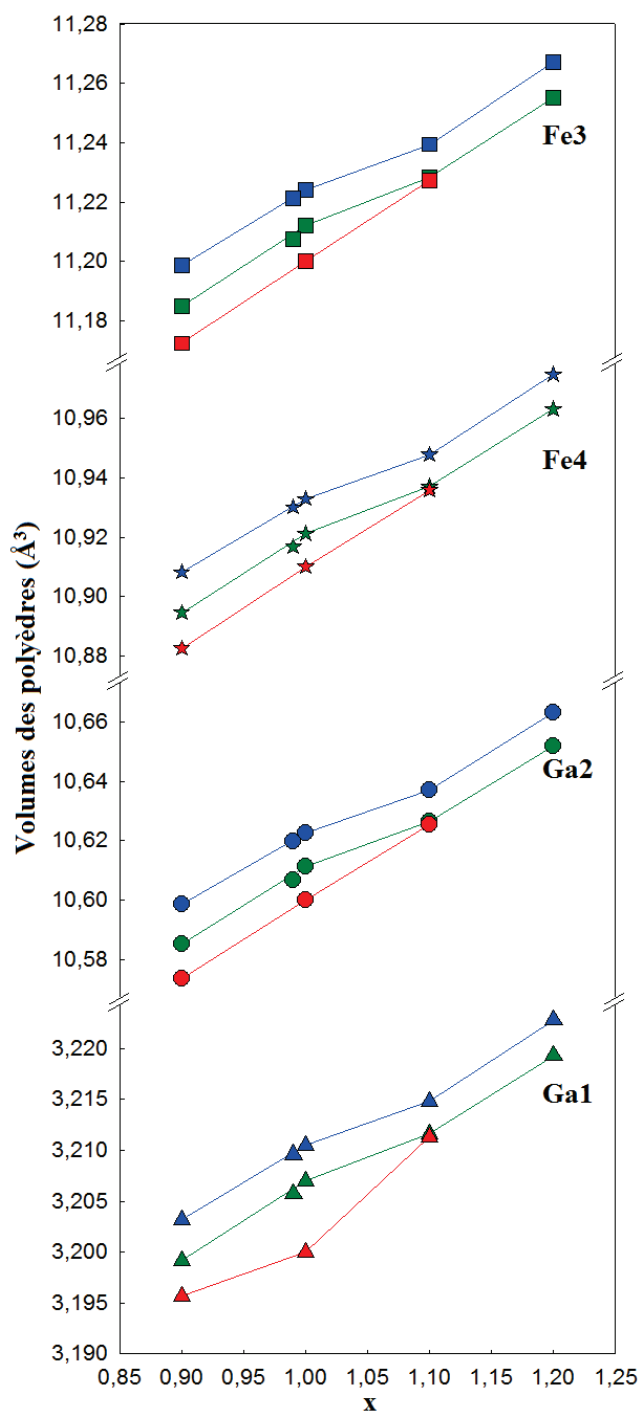


Figure 4.12. Evolution des volumes des polyèdres avec x pour les composés $Ga_{1,99-x}TE_{0,01}Fe_xO_3$ (symboles verts pour Sc et symboles bleus pour Yb) en comparaison avec $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ (symboles rouges).

b) Distorsions

1. Composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$

Pour pouvoir comparer nos résultats avec ceux rapportés par Mukherjee et collaborateurs [14], nous avons repris leur définition du paramètre de distorsions [14] :

$$\Delta_{site} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|l_i - \langle l \rangle|}{\langle l \rangle}$$

où N est le nombre des sommets et $\langle l \rangle$ est la moyenne des longueurs des liaisons cation-anion l_i sur le site. Ce paramètre, quelque peu différent de celui que nous avons utilisé précédemment, permet également de caractériser la déformation d'un polyèdre par rapport à un polyèdre régulier.

La figure 4.13 présente une comparaison des données expérimentales disponibles dans la littérature concernant les distorsions des sites en fonction du taux de fer x pour les composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ avec $x=0.9-1.2$. Pour les sites fer, on retrouve le même type de comportement avec x : la distorsion du site Fe3 diminue avec x alors qu'elle augmente pour Fe4. De même, la distorsion des sites Ga1 et Ga2 augmente avec x . Cependant, on constate des différences entre nos valeurs (symboles rouges) avec celles de Mukherjee et al [14] (symboles verts): la distorsion du site Ga1 est trois fois plus importante pour $x=1.1$, tandis qu'elle est plus faible pour le site Ga2.

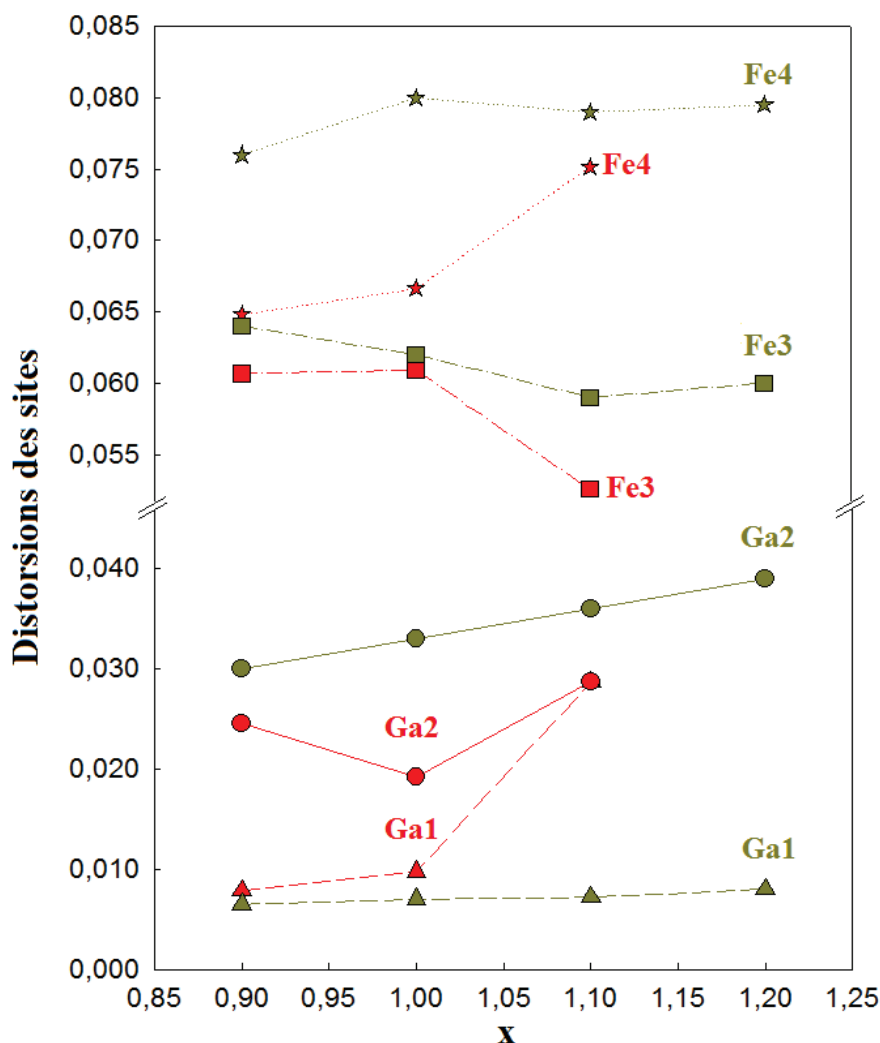


Figure 4.13. Distorsions des sites cationiques en fonction de x pour $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. Les symboles rouges représentent nos données expérimentales et les symboles verts celles reportées par Mukherjee et al [14].

2. Composés $Ga_{1,99-x}TE_{0,01}Fe_xO_3$ où $TE=Sc, Yb$ et $x=0.9-1.2$

Afin de comprendre l'influence du substituant sur la structure, nous présentons dans la suite l'évolution des sites avec x pour les composés $Ga_{1,99-x}TE_{0,01}Fe_xO_3$. Nous observons une évolution significative des distorsions sur les quatre sites avec le taux de fer pour les composés non substitués. Nous allons voir que l'introduction d'une terre rare, même avec un taux faible, déforme encore plus la structure du $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, ceci résultant de son rayon ionique important.

La figure 4.14 présente l'évolution des distorsions des quatre sites en fonction du taux de fer x pour les différents composés substitués par des terres rares. Le paramètre de distorsion utilisé est celui défini au début de l'étude [2]. Nous représentons en jaune les résultats de

Lefebvre et al [2] qui s'avèrent en bon accord avec les nôtres, sauf pour le site Fe4 qui apparaît plus déformé dans nos échantillons.

Comme pour les composés non substitués, les sites de fer sont beaucoup plus distordus que les sites gallium. La présence du scandium semble diminuer les distorsions des sites de gallium et augmenter celle du Fe4 quand le taux de fer croît. Quant aux composés substitués à l'ytterbium, les distorsions du site Ga1 devient plus importantes que celles sur Ga2, qui augmentent légèrement avec x , tandis que la distorsion du site Fe4 diminue avec x . Le site Fe3 semble être le moins affecté par la substitution dans tous les cas.

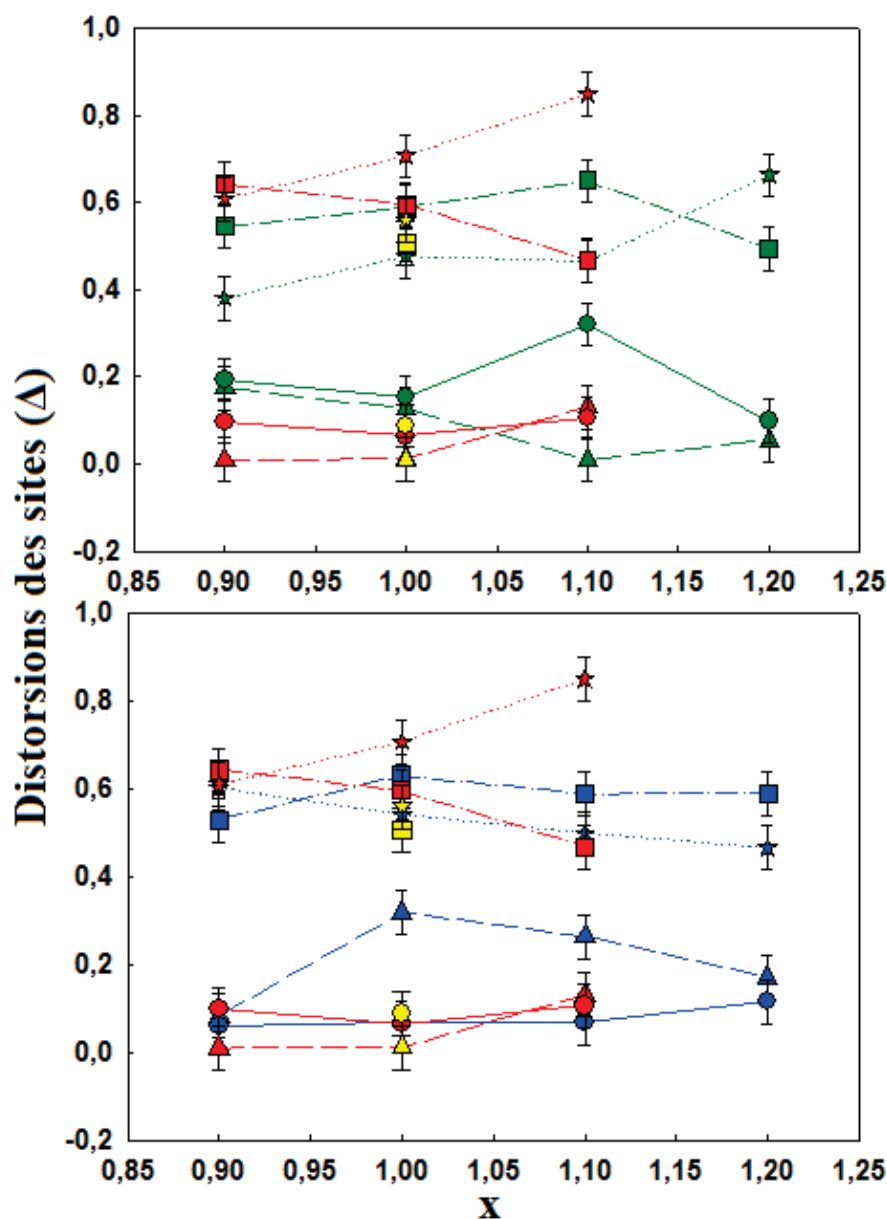


Figure 4.14. Evolution des distorsions des sites en fonction du taux de fer x pour les composés $Ga_{1.99-x}Sc_{0.01}Fe_xO_3$ (symboles verts) et $Ga_{1.99-x}Yb_{0.01}Fe_xO_3$ (symboles bleus) comparés aux composés non substitués $Ga_{2-x}Fe_xO_3$

(symboles rouges : notre étude et jaunes : Lefebvre et al [2]). Le site Ga1 est représenté par des triangles, Ga2 par les cercles, le site Fe3 par les carrés et le site Fe4 par les étoiles.

c) Désordre

L'occupation relative des sites est mise en évidence par le taux de fer sur chacun des sites, il est représenté en fonction de x sur la figure 4.15 pour les composés substitués au scandium (symboles verts) et à l'ytterbium (symboles bleus), les composés non substitués (symboles rouges) sont également présents à titre de comparaison. Comme on peut s'y attendre, la proportion de fer augmente sur tous les sites dans tous les composés à mesure que x augmente. Le site Ga1 est moins « préféré » par les fers, ce qui est en accord avec la littérature [8]. La substitution, qu'elle soit par du scandium ou de l'ytterbium, ne semble pas avoir d'effet sur la proportion de fer du site Ga1 alors qu'elle semble diminuer le taux de fer du site Ga2. Pour les sites Fe3 et Fe4, la substitution par Sc augmente le taux de fer du site Fe3 qui atteint une occupation quasi stable pour $x \geq 1.1$ et n'a pratiquement pas d'influence sur le site Fe4. Dans le cas de la substitution par l'ytterbium, le taux de fer du site Fe4 est plus élevé, tandis que celui du site Fe3 est plus faible pour $x > 1$, et vice versa pour $x < 1$.

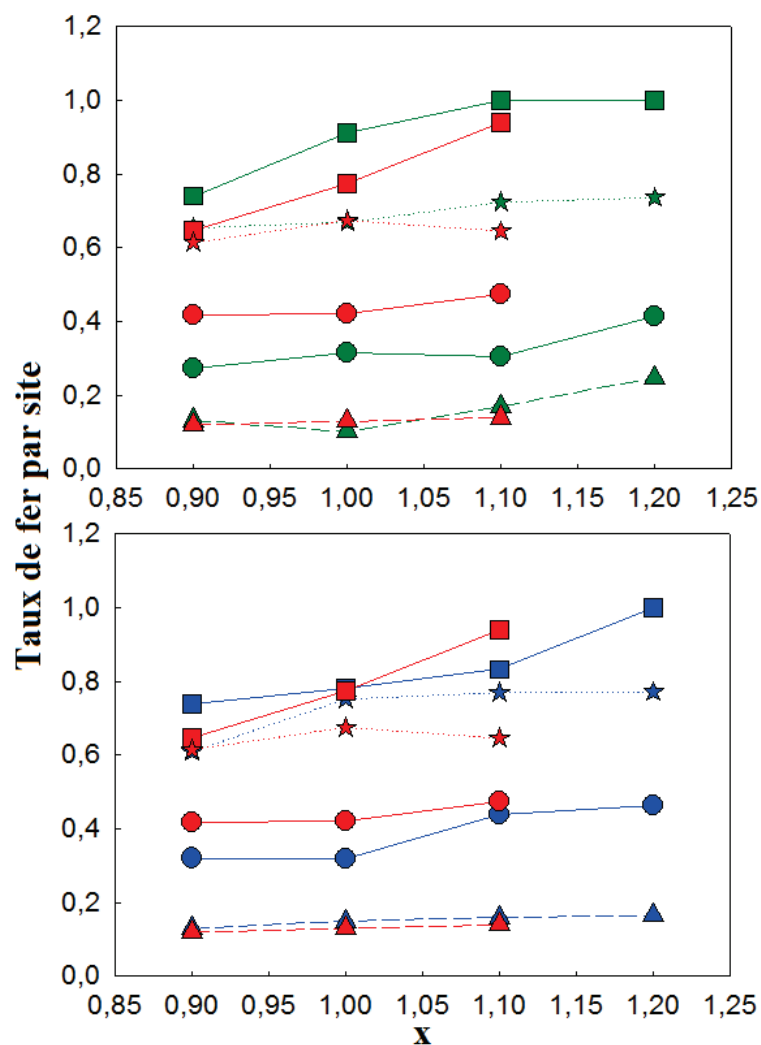


Figure 4.15. L'évolution du taux de fer sur les quatre sites cationique avec x pour la substitution avec Sc (symboles verts) et la substitution avec Yb (symboles bleus) en comparaison avec les composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ (symboles rouges). Le site Ga1 est représenté par les triangles, Ga2 par les cercles, le site Fe3 par les carrés et le site Fe4 par les étoiles. Les incertitudes sont inférieures à la taille des symboles.

La figure 4.16 présente l'évolution du désordre sur les sites en fonction du taux de fer x .

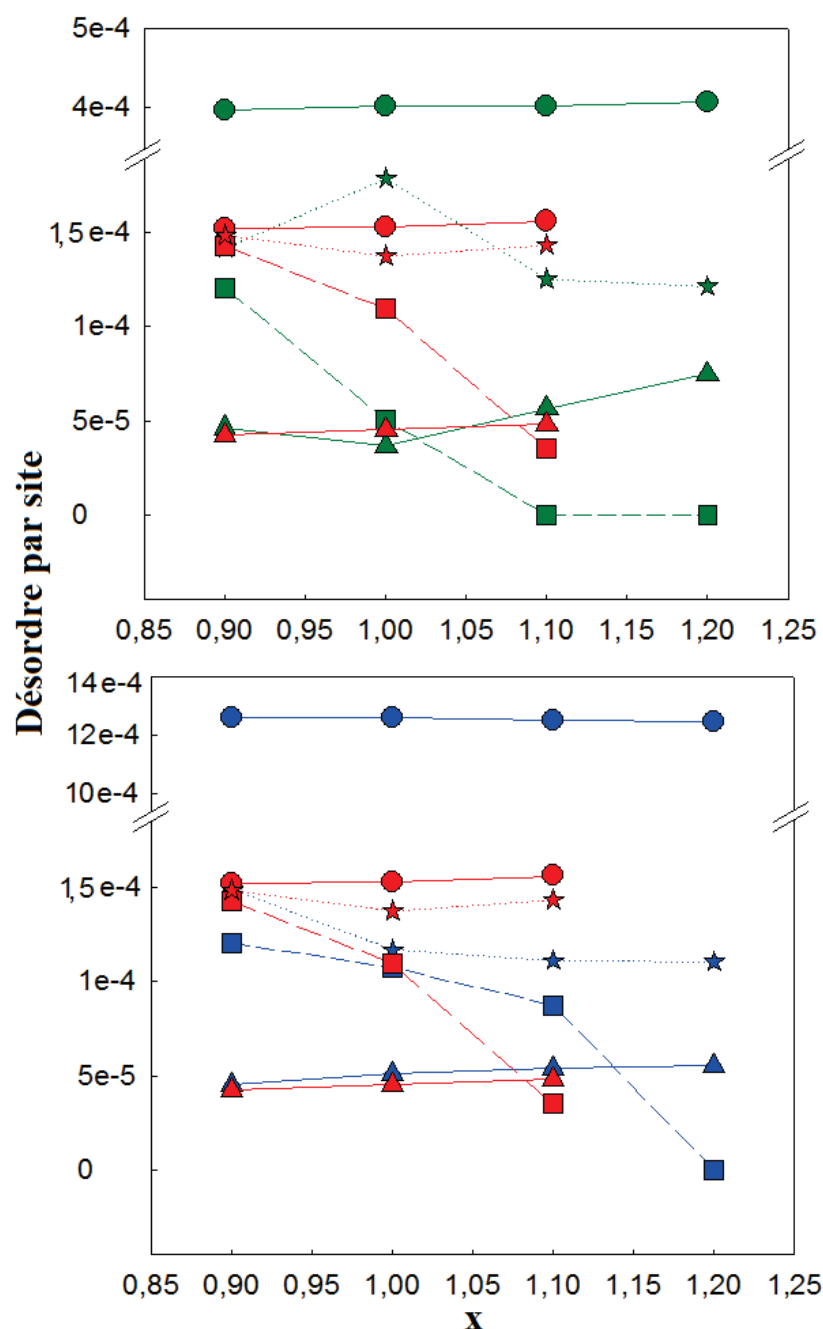


Figure 4.16. Désordre sur les sites octaédriques en fonction de x pour la substitution avec Sc (symboles verts) et la substitution avec Yb (symboles bleus). Le site Ga1 est représenté par les triangles, le site Ga2 par les cercles, le site Fe3 par les carrés et le site Fe4 par les étoiles.

Pour les deux substitutions comme pour le composé non substitué, la figure 4.16 montre que le désordre diminue sur les deux sites fer quand x augmente ; il arrive même à zéro sur le site Fe3 au plus grand x ($x=1.2$) à cause de l'occupation complète du site par les atomes de fer. Le désordre sur le site Ga1 est très faible pour toutes les compositions mais il augmente faiblement avec x . Le site Ga2 a, quant à lui, un désordre important qui augmente fortement par la substitution : il est multiplié par 2 pour la substitution avec Sc et par six pour celle avec Yb.

d) Mécanisme de substitution

D'après les affinements structuraux, la terre rare préfère le site Ga2 parmi les trois octaèdres quel que soit le taux de fer, même résultat que ce que nous avons trouvé pour $\text{Ga}_{0.99}\text{TE}_{0.01}\text{Fe}_1\text{O}_3$ et $\text{Ga}_1\text{TE}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$.

x/TE	Sc ³⁺	Yb ³⁺
0.9	Ga2	Ga2
1.0	Ga2	Ga2
1.1	Ga2	Ga2
1.2	Ga2	Ga2

Tableau 4.3. Site de substitution pour la terre rare dans la structure $\text{Pc}_{21}n$ des composés $\text{Ga}_{1.99-x}\text{TE}_{0.01}\text{Fe}_x\text{O}_3$ où $\text{TE}=\text{Sc}, \text{Yb}$.

Nous avons déterminé plus haut (section 4.1.1.d) que le mécanisme de substitution était gouverné par une compétition entre distorsion et volumes des polyèdres. L'analyse réalisée ici sur les composés $\text{Ga}_{1.99-x}\text{Sc}_{0.01}\text{Fe}_x\text{O}_3$ et $\text{Ga}_{1.99-x}\text{Yb}_{0.01}\text{Fe}_x\text{O}_3$ confirment ce mécanisme (cf. figures 4.12 et 4.14). Pour tous les composés substitués, le site Ga2 reste le plus symétrique parmi les trois octaèdres quel que soit x (cf. figure 4.14). Ainsi, le site Ga2 restera le site de substitution pour TE pour tout x .

4.2 Substitution des ferrites de gallium $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (étude magnétique)

4.2.1 L'étude magnétique du $\text{Ga}_{1-y}\text{TE}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ et $\text{Ga}_1\text{TE}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$

Nous présentons dans cette partie les mesures d'aimantation réalisées sur les composés $\text{Ga}_{1-y}\text{TE}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ et $\text{Ga}_1\text{TE}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ avec $\text{TE}=\text{Sc}, \text{Yb}$.

La figure 4.17 présente la dépendance en température de l'aimantation du GaFeO_3 . L'aimantation est exprimée en magnéton Bohr par unité de formule.

Comme cela est généralement attendu, l'effet de la température est de diminuer l'aimantation. Ceci n'est pas le cas pour l'aimantation ZFC qui, à basse température, augmente avec la température, puis ensuite diminue pour rejoindre l'aimantation FC à une certaine température, T_{irr} , dite d'irréversibilité, qui dépend du champ magnétique appliqué. L'existence

à basse température d'une distribution aléatoire de la direction des moments magnétiques figés dans des états métastables peut être à l'origine de ce comportement hors équilibre.

Dans la suite, nous déterminons la température de transition T_C à partir du point d'inflexion des courbes $M_{FC}(T)$ sous 0.01 T. On obtient ainsi une température de transition $T_C=208.5\pm0.5K$ pour $GaFeO_3$. La figure 4.18 présente la dépendance en température de la dérivée de l'aimantation FC de $GaFeO_3$ pour deux valeurs du champ magnétique. On peut remarquer la quasi-indépendance de la position du point d'inflexion en fonction du champ magnétique.

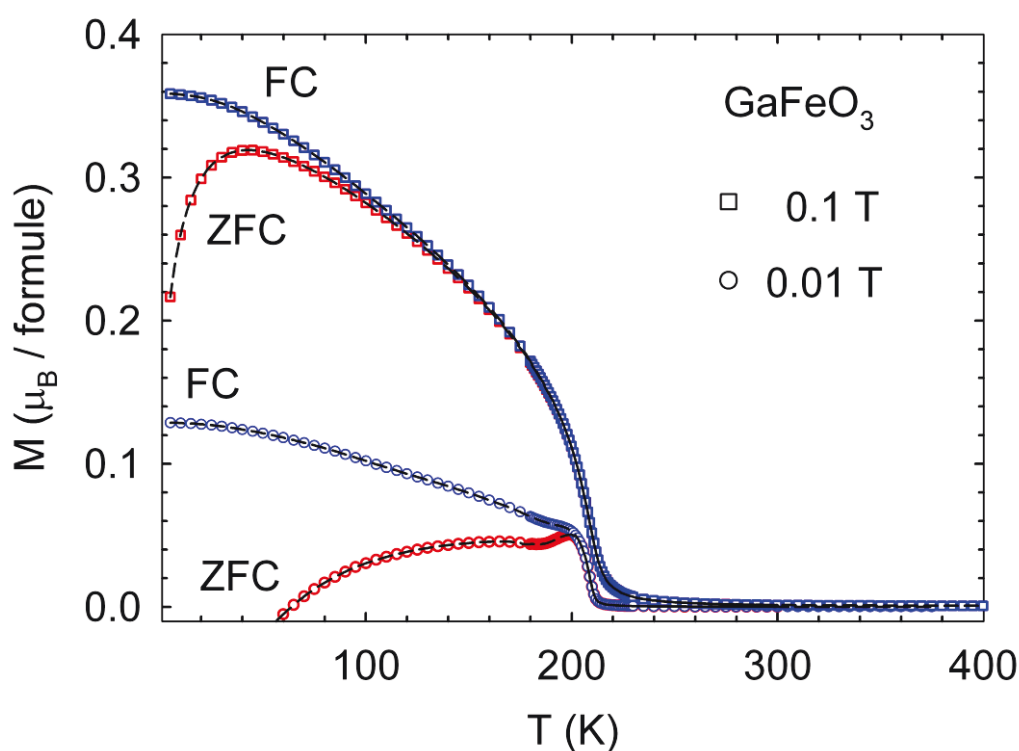


Figure 4.17. Aimantations Zero Field Cooling et Field Cooling en fonction de la température pour $GaFeO_3$ sous un champ magnétique de 0.01T (cercles) et 0. 1T (carrés).

D'autre part, l'aimantation à saturation, M_S , est estimée à partir de $M_{FC}(T=2K)$ sous un champ de 9 Teslas.

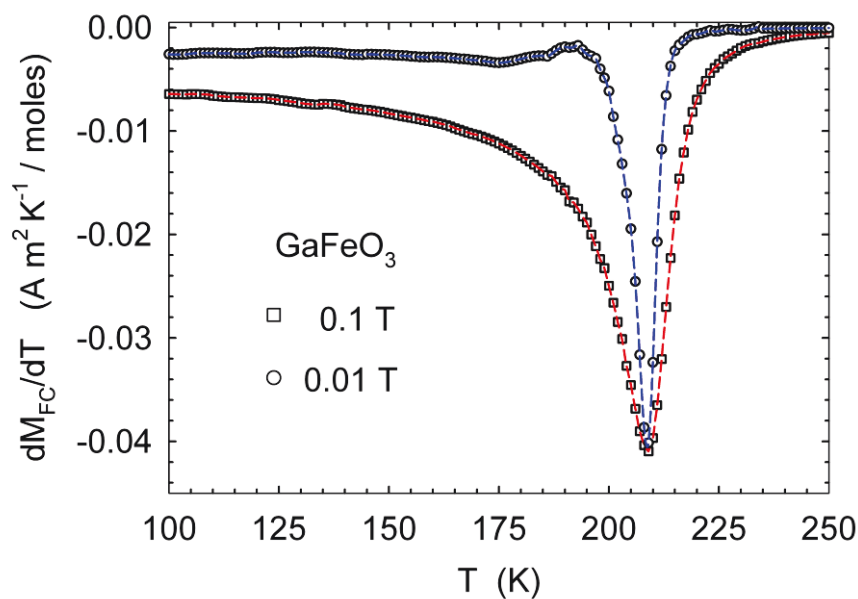


Figure 4.18. La dérivée de l'aimantation en fonction de la température pour GaFeO_3 sous $H=0.01\text{T}$ (cercles – courbe bleu) et $H=0.1\text{T}$ (carrés – courbe rouge).

La largeur de la transition magnétique est évaluée à partir de la courbe d^2M/dT^2 en fonction de la température (cf. figure 4.19). Une relative faible largeur de transition peut ainsi être observée $\Delta T \approx 4\text{K}$.

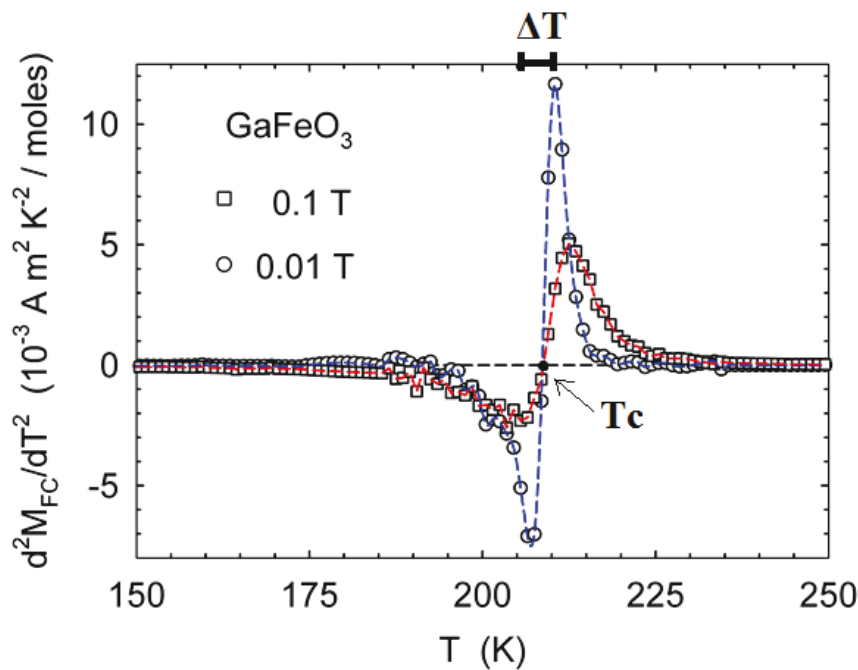


Figure 4.19. La seconde dérivée de l'aimantation en fonction de la température pour GaFeO_3 sous $H=0.01\text{T}$ (cercles – courbe bleu) et $H=0.1\text{T}$ (carrés – courbe rouge).

Dans la suite nous présentons une comparaison des valeurs de T_C et M_S de GaFeO_3 et des composés substitués $\text{Ga}_{1-y}\text{TE}_y\text{FeO}_3$ et $\text{Ga}_1\text{TE}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ avec $\text{TE} = \text{Sc}, \text{Yb}$. $T_C(y)$ et $M_S(y)$ de ces composés sont montrés dans les figures 4.20 et 4.21.

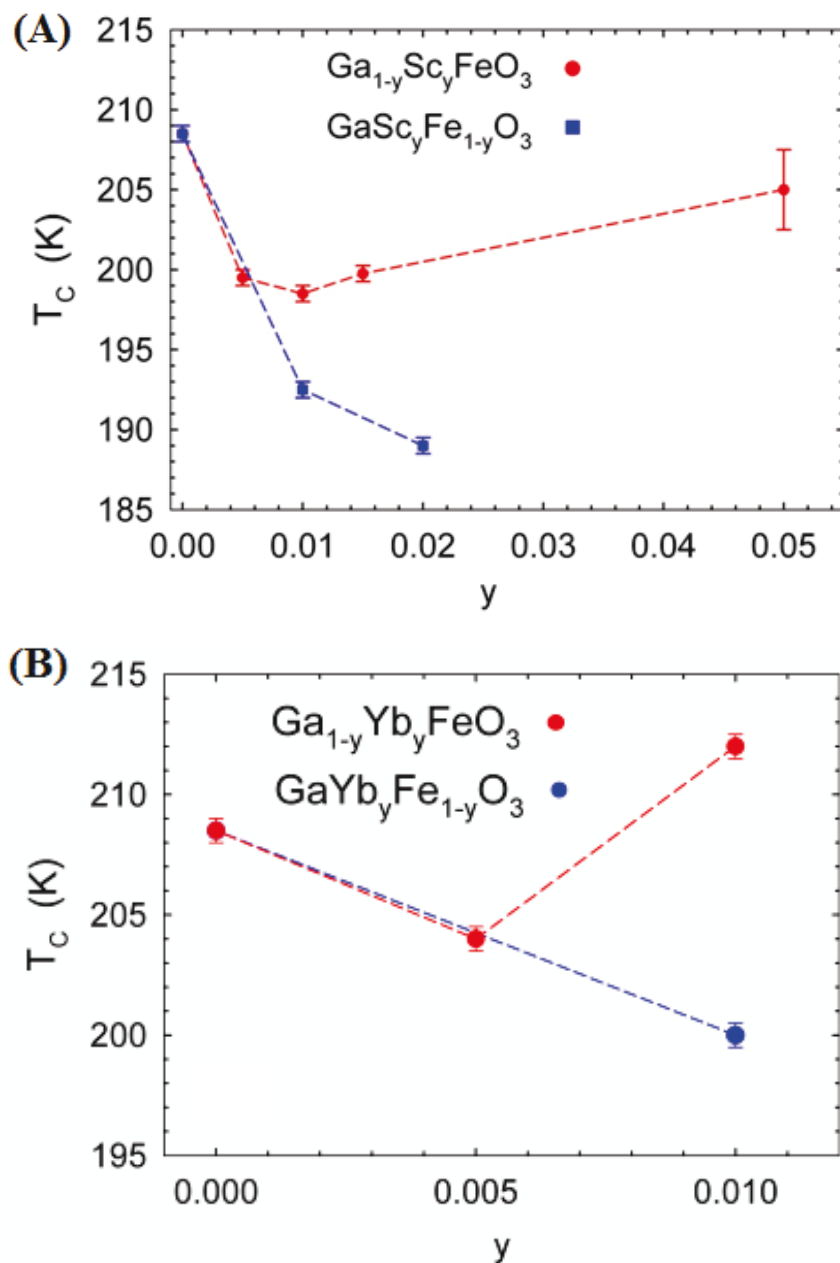


Figure 4.20. Evolution du T_c en fonction de y pour la substitution avec A) Sc et B) Yb. Les symboles rouges correspondent aux composés $\text{Ga}_{1-y}\text{TE}_y\text{FeO}_3$ et les symboles bleus correspondent aux composés $\text{Ga}_1\text{TE}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$. Les lignes en pointée sont un guide pour les yeux.

Une décroissance de $T_C(y)$ d'environ 10K est observée pour les composés $\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y\text{FeO}_3$ jusqu'à $y=0.01$, puis T_c augmente avec y . Une telle variation non monotone de $T_C(y)$ n'est pas observée dans le cas de la substitution du fer : $T_C(y)$ décroît continument sur tout

l'intervalle des taux de substitution avec une pente initiale très similaire à celle observée pour les composés substitués en site gallium.

Des comportements très similaires sont observés pour la température de transition des composés substitués par de l'ytterbium. Cependant, leur décroissance est environ deux fois moins importante.

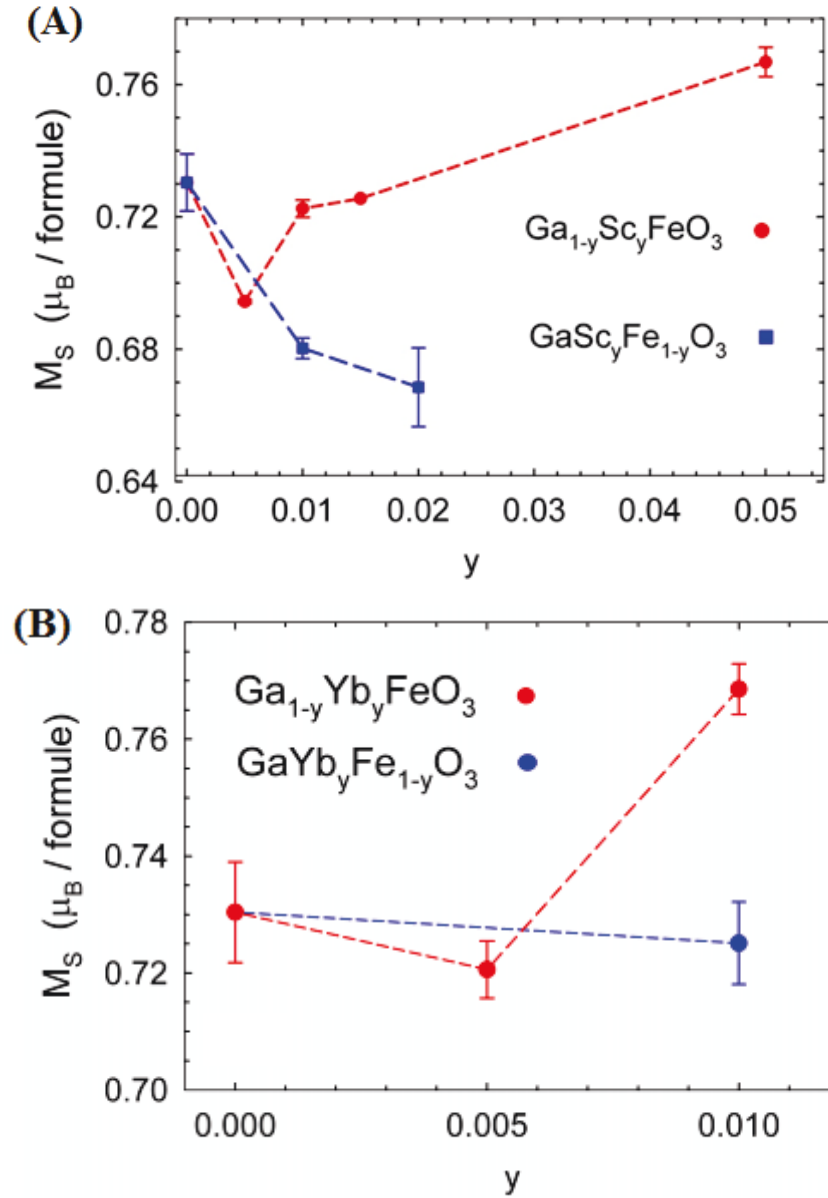


Figure 4.21. Evolution de l'aimantation à saturation M_S avec y pour la substitution avec A) Sc et B) Yb. Les symboles rouges correspondent aux composés $Ga_{1-y}TE_yFeO_3$ et les symboles bleus correspondent aux composés $Ga_1TE_yFe_{1-y}O_3$.

L'évolution de l'aimantation à saturation en fonction du taux de substitution, $M_S(y)$, est semblable à celle de $T_C(y)$.

4.2.2 L'étude magnétique du $Ga_{1.99-x}TE_{0.01}Fe_xO_3$ comparés à $Ga_{2-x}Fe_xO_3$

Les évolutions de la température de transition et de l'aimantation à saturation des composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, suivent une loi affine en fonction de x (cf. figures 4.22 et 4.23) ; ce résultat suggérant une corrélation entre ces deux paramètres magnétiques a déjà été reporté par ailleurs [2, 20].

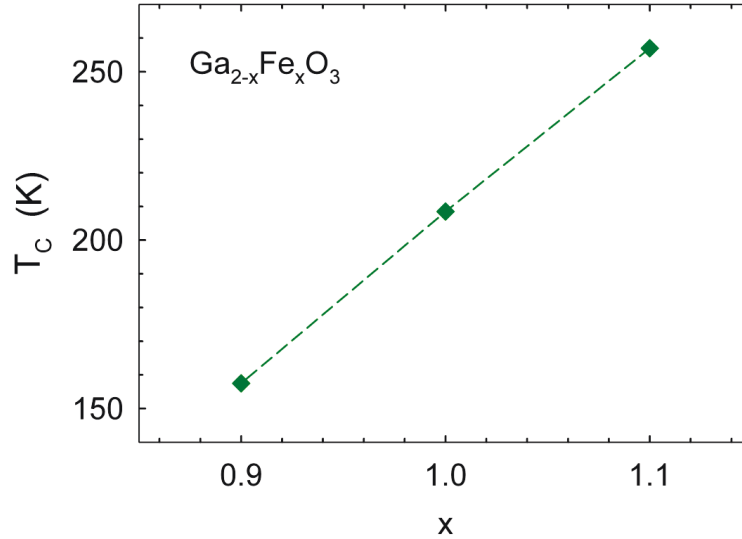


Figure 4.22. L'évolution de la T_C avec le taux de fer dans les composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$.

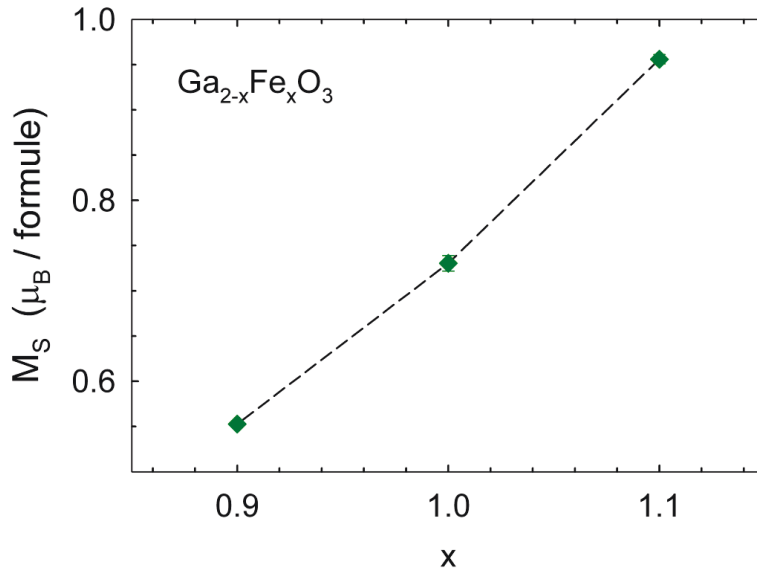


Figure 4.23. L'évolution de la M_S avec le taux de fer dans les composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$.

Les figures 4.24 et 4.25 montrent $T_C(x)$ et $M_S(x)$ pour les composés substitués. L'effet des deux types de substitutions (symboles bleus et rouges) pour un taux de fer fixé est d'abaisser légèrement la température de transition de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. D'autre part, on observe un croisement des courbes $T_C(x)$ associées aux deux substitutions : les températures de transition des

composés substitués par le scandium sont supérieures à celles des composés substitués par l'ytterbium pour $x > 1$, et vice versa pour $x < 1$. L'évolution des courbes $M_S(x)$ associées aux deux substitutions est très similaire à celle des courbes $T_C(x)$, ce qui renforce l'idée d'une forte corrélation entre ces deux grandeurs magnétiques.

Enfin, il convient de noter la valeur supérieure de l'aimantation à saturation des composés substitués par le scandium (qui est diamagnétique) à celle des composés substitués par l'ytterbium (lequel porte un moment magnétique) pour $x > 1$.

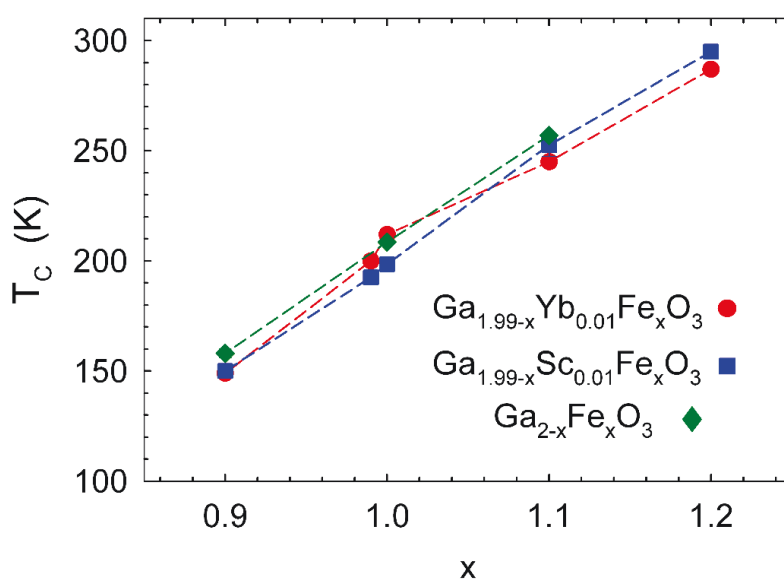


Figure 4.24. L'évolution de la T_C avec le taux de fer dans les composés $Ga_{1.99-x}TE_{0.01}Fe_xO_3$ où $TE = Sc, Yb$. Les lignes en pointée sont un guide pour les yeux.

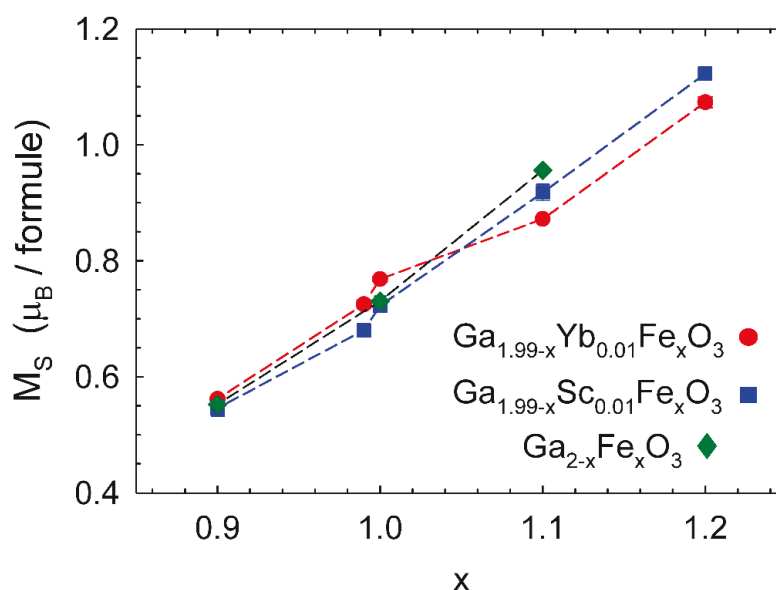


Figure 4.25. L'évolution de la M_S avec le taux de fer dans les composés $Ga_{1.99-x}TE_{0.01}Fe_xO_3$ où $TE = Sc, Yb$. Les lignes en pointée sont un guide pour les yeux.

4.3 La relation entre les propriétés structurales et magnétiques

Les interactions magnétiques entre les ions Fe^{3+} dans GaFeO_3 sont affectées par les angles des liaisons Fe-O-Fe. La liaison Fe3-O1-Fe4 présente le plus grand angle (166.16°) de la structure et, par conséquent, devrait contribuer d'une manière essentielle à l'échange antiferromagnétique entre les sites Fe3 et Fe4. Cependant, de récents calcul *ab initio* [21] indiquent que la longueur relativement importante ($4.68 \text{ \AA}$) de cette liaison produit un faible couplage magnétique, tandis que trois autres liaisons de longueur plus courte ($3,8 \text{ \AA}$) et présentant des angles relativement grands, Fe3-O5'-Fe4 (125.84°), Fe3-O5-Fe4 (130.48°), Fe3-O3-Fe4 (122.17°), conduisent à la formation de chaînes antiferromagnétiques dans la direction *c* (cf. figure 4.26).

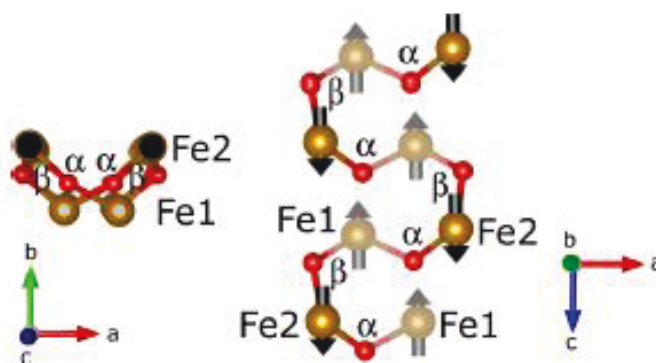


Figure 4.26. Chaînes antiferromagnétiques dominantes dans la direction du *c* entre les sites Fe3 et Fe4 [21].

L'existence du désordre cationique fait que certains sites Fe3 et Fe4 ne sont pas occupés par un atome de fer, tandis que certains des sites Ga1 et Ga2 le sont, notamment le site Ga2. Puisque le deuxième grand angle de la structure de GaFeO_3 est celui de la liaison Ga2-O1-Fe3 (164°) avec une longueur d'environ $4,1 \text{ \AA}$ [1], un couplage antiferromagnétique suffisamment important entre les moments magnétiques Fe^{3+} localisés sur les sites Fe3 et Ga2 est possible. D'autre part, l'angle d'environ 100° associé à la courte liaison Fe4-O3-Ga2 ($3,8 \text{ \AA}$) devrait favoriser un couplage ferromagnétique entre les moments magnétiques Fe^{3+} localisés sur les sites Fe4 et Ga2.

Ainsi, on comprend bien que les paramètres magnétiques tels que la température de transition et l'aimantation à saturation qui sont reliés à la force des interactions magnétiques, soient très sensibles aux caractéristiques géométriques des liaisons entre les atomes de fer et aux taux d'occupation des quatre sites cristallographiques.

Dans la suite, on s'intéresse à l'évolution de T_C et M_S avec le taux de substituant y dans les composés $Ga_{1-y}TE_yFe_1O_3$ et $Ga_1TE_yFe_{1-y}O_3$.

Composés $Ga_{1-y}TE_yFe_1O_3$ et $Ga_1TE_yFe_{1-y}O_3$

Certaines liaisons Fe-O-Fe produisent un fort couplage magnétique car elles sont relativement courtes ($< 4 \text{ \AA}$). L'évolution des longueurs et des angles des liaisons Fe3-O3-Fe4 et Fe3-O5-Fe4 ainsi que l'évolution des taux d'occupation sur les sites de fer (Fe3 et Fe4) sont montrées ci-dessous pour les composés $Ga_{1-y}TE_yFe_1O_3$ et $Ga_1TE_yFe_{1-y}O_3$.

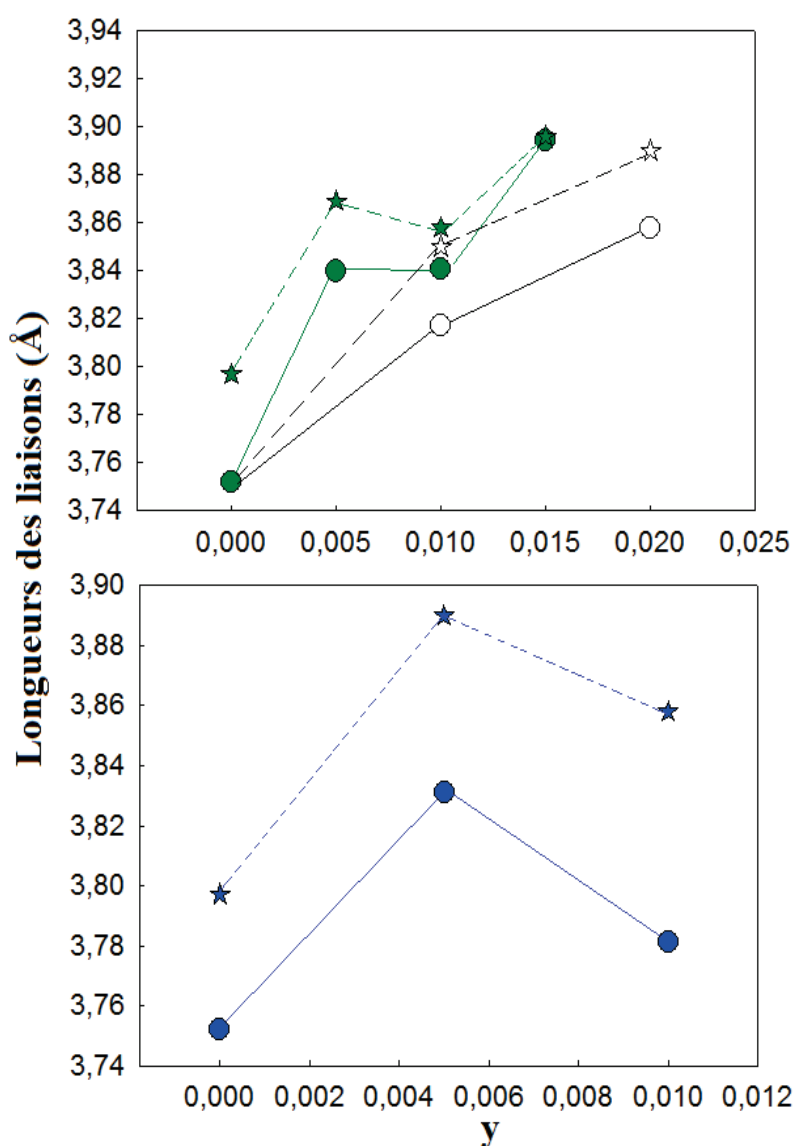


Figure 4.27. Évolution des longueurs de liaison Fe3-O5-Fe4 (les cercles) et Fe3-O3-Fe4 (les étoiles) en fonction du taux de substitution en scandium : $Ga_{1-y}Sc_yFe_1O_3$ (symboles verts pleins), $Ga_1Sc_yFe_{1-y}O_3$ (symboles creux) et en ytterbium: $Ga_{1-y}Yb_yFe_1O_3$ (symboles bleus pleins). Les incertitudes sont inférieures à la taille des symboles.

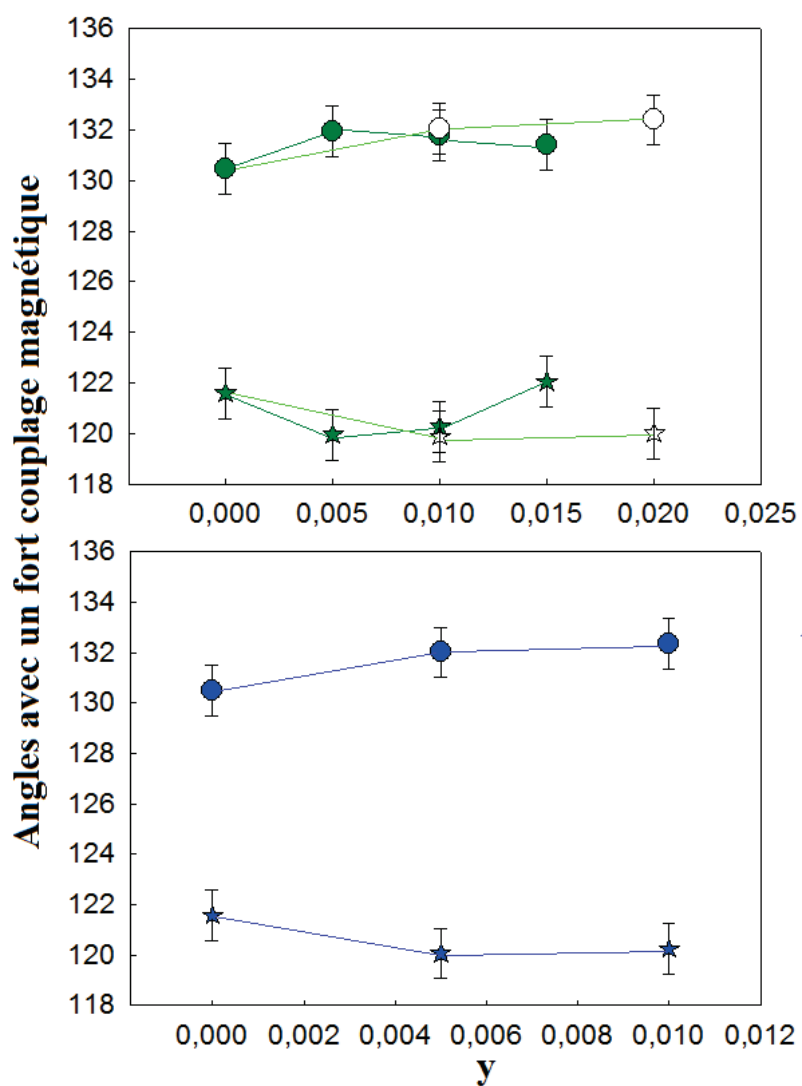


Figure 4.28. Évolution des angles Fe3-O5-Fe4 (les cercles) et Fe3-O3-Fe4 (les étoiles) en fonction du taux de substitution en scandium : $Ga_{1-y}Sc_yFe_1O_3$ (symboles verts pleins), $Ga_1Sc_yFe_{1-y}O_3$ (symboles creux) et en ytterbium : $Ga_{1-y}Yb_yFe_1O_3$ (symboles bleus pleins). Les incertitudes sont inférieures à la taille des symboles.

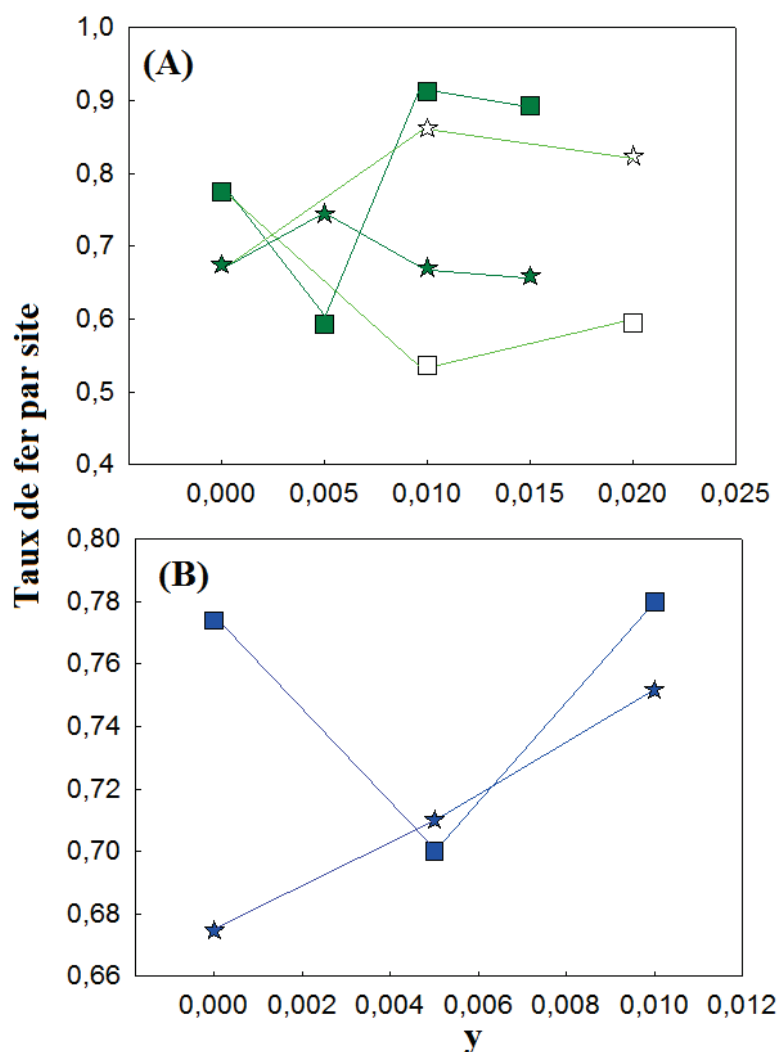


Figure 4.29. Taux de fer sur les sites Fe3 (carrés) et Fe4 (étoiles) en fonction de la substitution par le scandium (A) et l'ytterbium (B). Les incertitudes sont inférieures à la taille des symboles.

La figure 4.27 montre une variation non monotone des longueurs des liaisons Fe3-O5-Fe4 et Fe3-O3-Fe4 en fonction du taux de substitution, tandis que leur angle reste pratiquement inchangé (cf. figure 4.28). Lorsque la substitution est réalisée avec du scandium (cf. figure 4.27), on observe une augmentation de la longueur de liaison pour les faibles taux de substitution ($y \leq 0,005$) qui est suivie d'une légère diminution puis d'une nouvelle augmentation pour $y > 0,01$. Ce même type de variation est observé dans le cas de la substitution par l'ytterbium (cf. figure 4.27). D'autre part, nous montrons sur la figure 4.29 la variation du taux d'occupation de chacun des deux sites Fe3 et Fe4 par des atomes de fer en fonction du taux de substitution. Dans le cas du remplacement d'atomes de gallium par des atomes de scandium (cf. figure 4.29 A), on observe une diminution du fer sur les sites Fe3 pour les faibles valeurs du taux de substitution ($y \leq 0,005$), puis une nette augmentation supérieure au taux initial d'atomes de fer pour $y > 0,01$.

On observe également un nombre d'atomes de fer pratiquement constant sur les sites Fe4 bien qu'une très légère augmentation soit visible autour de $y=0,005$. Dans l'autre cas correspondant à la substitution du fer par du scandium, l'évolution des atomes de fer sur les sites Fe3 et Fe4 est très différente à la situation précédente. Lorsqu' y croît, on observe une diminution du fer sur le site Fe3 tandis qu'il augmente sur le site Fe4, puis cette évolution s'inverse pour $y \geq 0,01$. De plus, la population en fer des sites Fe3 et Fe4 semble vérifier une loi de conservation. En effet, la moyenne des taux d'occupation de ces sites apparaît quasiment indépendante de y . Dans le cas de la substitution du gallium par de l'ytterbium (*cf.* figure 4.29 B), on retrouve une évolution des atomes de fer sur les sites Fe3 et Fe4 qualitativement similaire à celle observée pour le cas de la substitution par du scandium.

La variation de la température de transition, T_C , en fonction de y (*cf.* figure 4.20) peut s'expliquer qualitativement à partir de l'évolution des longueurs des liaisons Fe3-O5-Fe4 et Fe3-O3-Fe4 et des taux de remplissage des sites Fe3 et Fe4 avec y . En effet, dans le cas des composés où le scandium substitue le gallium, on peut observer une relation étroite entre, d'une part, l'évolution de la T_C et, d'autre part l'évolution des longueurs de liaison et du taux de fer sur le site Fe3, lorsque le taux de substitution y croît. L'augmentation des longueurs des liaisons pour $y \leq 0,005$ tend à les rendre moins fortes et, par conséquent, à affaiblir le superéchange entre les moments magnétiques portés par les ions de fer localisés sur les sites Fe3 et Fe4, pendant que la diminution du Fe sur le site Fe3 engendre une diminution du nombre moyen de liens magnétiques effectifs. La combinaison de ces deux effets peut être un élément déterminant dans la décroissance de T_C pour $y \leq 0,005$. Ainsi, selon ce scénario, le minimum de $T_C(y)$ observé à $y \approx 0,01$ (*cf.* figure 4.20 A) résulterait de la quasi invariabilité des longueurs des liaisons et de la forte augmentation du fer sur le site Fe3. Ce scénario permet également d'expliquer la décroissance monotone de $T_C(y)$ observée dans le cas de la substitution du fer par le scandium (*cf.* figure 4.20 A). Elle serait engendrée par la croissance monotone des longueurs de liaisons avec y (*cf.* figure 4.27) et la quasi invariabilité de la moyenne des taux d'occupation des sites Fe3 et Fe4 (*cf.* figure 4.29 A). Une telle relation étroite entre $T_C(y)$ et les variations des longueurs de liaisons et des taux de fer sur les sites Fe3 et Fe4 en fonction de y est également observée dans le cas des composés où l'ytterbium substitue le gallium.

4.4 Discussions et conclusions

Dans ce chapitre, nous avons interprété les données des affinements structuraux des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ainsi que des composés substitués terre rares $\text{Ga}_{2-x-y}\text{TE}_y\text{Fe}_x\text{O}_3$ où $\text{TE}=\text{Sc}$, Yb .

Il a été constaté, pour tous les composés, une dilatation de la maille élémentaire de manière anisotrope dans la direction du paramètre b dû aux déplacements des cations des sites Ga_2 , Fe_3 et Fe_4 par rapport aux barycentres des octaèdres.

Les résultats des affinements ont montré une compétition entre les distorsions et les volumes des polyèdres dans le mécanisme de substitution : la terre rare se retrouve sur le site le plus symétrique, Ga_2 , mais à distorsion égale, elle est sur les sites les plus volumineux, Fe_3 et Fe_4 .

Les évolutions de la température de transition et de l'aimantation à saturation sont présentées. La relation entre $T_C(y)$ et le taux d'occupations des sites et les longueurs de liaison $\text{Fe}_3\text{-O}_5\text{-Fe}_4$ et $\text{Fe}_3\text{-O}_3\text{-Fe}_4$ est discutée pour les composés $\text{Ga}_{1-y}\text{TE}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ et $\text{Ga}_1\text{TE}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$.

Bibliographie

- [1] T. Arima et al, *Physical Review B* 70, 064426 (2004)
- [2] Ch. Lefevre et al, *J. Phys. Chem. C* 117, 14832-14839 (2013)
- [3] S. Mukherjee et al, *Physical Review Letters* 111, 087601 (2013)
- [4] L. M. Rodriguez-Martinez, J. Paul Attfield, *Physical Review B* 54, 622-625 (1996)
- [5] L. M. Rodriguez-Martinez, J. Paul Attfield, *Physical Review B* 58, 2426-2429 (1998)
- [6] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>
- [7] M. Joon Han, T. Ozaki, J. Yu, *Physical Review B* 75, 060404 (R) (2007)
- [8] N. Wang et al, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322, 3595-3600 (2010)
- [9] R. Saha et al, *Journal of Solid State Chemistry* 184, 2353-2359 (2011)
- [10] R. Saha et al, *Journal of Solid State Chem.* 184, 494-501 (2011)
- [11] M Bakr Mohamed, H Fuess, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323, 2090-2094 (2011)
- [12] S. Mukherjee, A. Garg, R. Gupta, *Journal of Physics: Condensed Matter* 23, 445403 (2011)
- [13] R. Saha et al, *Solid State Communications* 152, 1964-1968 (2012)
- [14] S. Mukherjee et al, *Solid State Communications* 152, 1181-1185 (2012)

- [15] J. D.S. Walker, A. P. Grosvenor, *Journal of Solid State Chemistry* 197, 147-153 (2013)
- [16] Alexandre Thomasson et al, *RSC Advances* 3, 3124-3130 (2013)
- [17] S. K. Mishra et al, *Journal of Applied Physics* 113, 174102 (2013)
- [18] Thèse présente par Al. Thomasson, Université de Strasbourg, 17 septembre 2013
- [19] K. Mukhopadhyay, A.S. Mahapatra, P.K. Chakrabarti, *Physica B* 448, 214-218 (2014)
- [20] B. F. Levine, C. H. Nowlin, R. V. Jones, *Physical Review* 174, 571-582 (1968)
- [21] J. Atanelov, P. Mohn, *Physical Review B* 92, 104408 (2015)

Chapitre 5

« L'objet de la recherche n'est plus la nature en soi, mais la nature livrée à l'interrogation humaine, c'est dans cette mesure que l'homme ne rencontre ici que lui-même. » Werner Heisenberg

$\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{Fe}_1\text{O}_3$: un verre de spin de type Heisenberg

5.1 Introduction

Le désordre cationique représente une des principales caractéristiques de la structure cristalline de nos composés. Dès les années soixante, il avait été établi que les propriétés magnétiques du composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sont fortement influencées par le désordre cationique et que l'aimantation spontanée non nulle provient de moments Fe^{3+} occupant les sites gallium, principalement le site Ga2 [1, 2, 3]. Ce point de vue a été confirmé par de récentes mesures de diffractométrie de neutrons [4, 5] et calculs *ab initio* [6, 7]. Cependant, il n'existe toujours pas un consensus complet sur la structure magnétique de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, notamment sur la question de savoir si les moments magnétiques s'ordonnent suivant une configuration colinéaire (spin parallèles) ou non colinéaires (spin inclinées). Le petit nombre d'études par diffraction des neutrons disponibles concluent à différents arrangements des spins [2, 4, 5]. En particulier, les mesures récentes réalisées par Bakr Mohamed et ses collaborateurs [5] ne sont pas compatibles avec un alignement purement ferrimagnétique selon *c* [2, 4] et mettent en évidence l'existence de petits composantes des moments dans les directions *a* et *b*.

Le désordre cationique peut également être une source de frustration magnétique pouvant induire des arrangements non colinéaires des moments, voire la formation d'une phase verre de spin. En effet, des études récentes révèlent l'existence de dynamique lente et d'effets de vieillissement et de mémoire de l'aimantation de GaFeO_3 au-dessous de 200K, ce qui a été attribué à une phase verre de spin réentrante produite par la frustration géométrique induite par la présence d'atomes de fer sur les sites Ga2 [8, 9].

Dans ce chapitre, nous présentons des propriétés magnétiques statiques et dynamiques du composé $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ montrant que ce composé a un comportement typique d'un verre de spin. Les principaux aspects que nous avons voulu clarifier sont :

- l'existence d'un comportement critique de la susceptibilité statique non linéaire, ce qui permet de différencier un état verre de spin et un état super paramagnétique ;
- l'origine de l'irréversibilité observée et le diagramme de phase champ magnétique – température qui en résulte.

5.2 Résultats expérimentaux préliminaires

Nous présentons tout d'abord une description qualitative des propriétés magnétiques du composé $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$.

5.2.1 Mesures d'aimantation

Les mesures d'aimantation ont été réalisées en fonction de la température (2-400K) et du champ magnétique (0-9 Teslas) en utilisant un magnétomètre VSM (Vibrating Sample Magnetometer). Afin de discerner les aimantations mesurées après un refroidissement réalisé en absence ou en présence d'un champ magnétique, nous avons suivi la procédure suivante. Dans un premier temps, l'échantillon est refroidit sans champ appliqué jusqu'à 2K. Le champ est ensuite appliqué et, après un temps d'attente d'environ 5 minutes, l'aimantation dite *zero-field-cooled* (ZFC) est mesurée au fur et à mesure que la température croît jusqu'à 300K, selon un mode de régulation stabilisant la température pour chacune des valeurs de consigne préétablies. Dans un second temps, l'échantillon est refroidit sous le même champ jusqu'à 2K, puis les mesures de l'aimantation dite *field-cooled* (FC) sont réalisées en fonction de la température d'une manière identique au précédent cycle, hormis que la température finale est 400K.

Les figures 5.1 (a) et (b) montrent les courbes d'aimantation en fonction de la température obtenues sous les champs magnétiques de 0.01T, 0.1T et 9T. Ces courbes sont caractérisées par un point d'inflexion qui devient très prononcé sous un faible champ magnétique, permettant, ainsi, de définir une température critique. Selon ce critère, les figures 5.1 (c) et (d) indiquent respectivement une température critique $T_C \approx 212\text{K}$ et une largeur de transition d'environ 5K.

D'autre part, on constate que les aimantations M_{ZFC} et M_{FC} sous de faibles champs diffèrent l'une à l'autre au-dessous d'une certaine température T_{irr} , tandis que cette distinction n'existe pas pour des champs suffisamment forts. Cette différence entre $M_{ZFC}(T)$ et $M_{FC}(T)$ implique l'existence d'irréversibilité, dont l'origine pourrait être liée au désordre cationique inhérent à ce composé ou à l'apparition de super paramagnétisme due à l'existence d'amas magnétiques de tailles suffisamment petits. Enfin, un pic relativement étroit sur les courbes $M_{ZFC}(T)$ est observé à une température inférieure à T_{irr} . Avec l'augmentation du champ magnétique, ce pic se déplace vers les températures décroissantes en s'élargissant et disparaît assez rapidement.

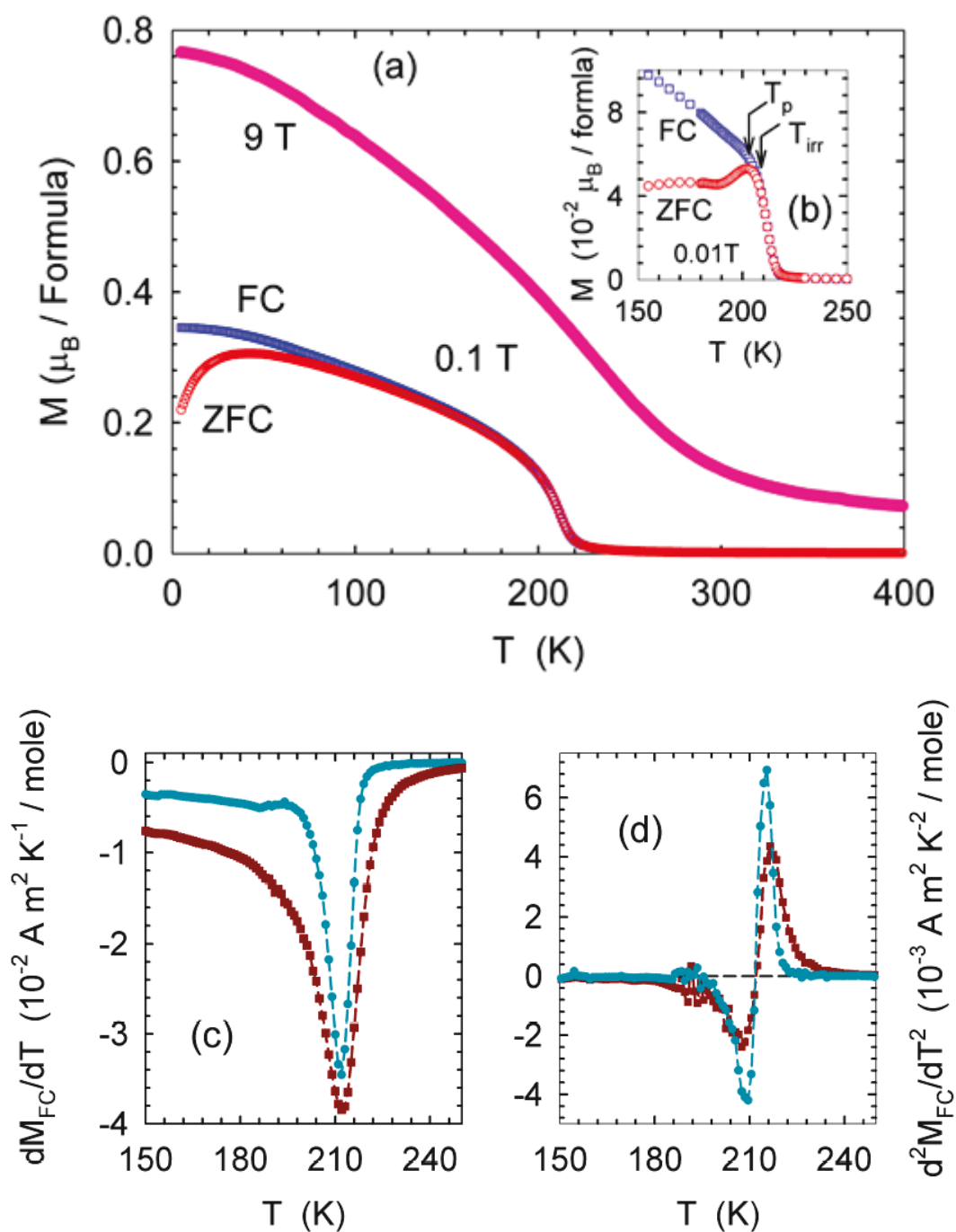


Figure 5.1. (a) et (b) Courbes d'aimantation en fonction de la température pour trois valeurs de champ magnétique (0.01T, 0.1T et 9T). (c) $\partial M / \partial T$ et (d) $\partial^2 M / \partial T^2$ calculées à partir de l'aimantation field-cooled sous les champs 0.01T (les cercles) et 0.1T (les carrés).

5.2.2 Mesures de susceptibilité magnétique

Il existe deux principales méthodes expérimentales pour mesurer la susceptibilité magnétique χ des matériaux. En appliquant un champ magnétique statique suffisamment faible, χ peut être obtenu à partir du rapport de l'aimantation M et du champ magnétique H , soit $\chi_{dc}(T) = \lim_{H \rightarrow 0} M(T) / H$. Une autre possibilité consiste à appliquer un petit champ magnétique h oscillant à une certaine fréquence $f = \omega/2\pi$, et de déterminer la dérivée $\partial M(T, h) / \partial h$. La susceptibilité alternative est une grandeur complexe $\chi(T, \omega) = \chi'(T, \omega) + i \chi''(T, \omega)$ où la partie réelle χ' et la partie imaginaire χ'' sont respectivement liées à la réponse en phase et en quadrature de phase du système au champ excitateur h . Il convient de noter que les susceptibilités dc et ac sont reliées par la relation $\chi_{dc}(T) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi'(T, \omega)$ pourvu que l'aimantation soit linéaire en champ.

Les mesures de susceptibilité alternative présentées dans ce mémoire ont été réalisées par Sylvie HEBERT au laboratoire CRISMAT à Caen.

La figure 5.2 montre l'évolution thermique de la partie imaginaire de la susceptibilité alternative de $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$. On observe une soudaine apparition de χ'' près de T_C . Un tel comportement de la composante imaginaire de la susceptibilité suggère l'existence d'effets de relaxation.

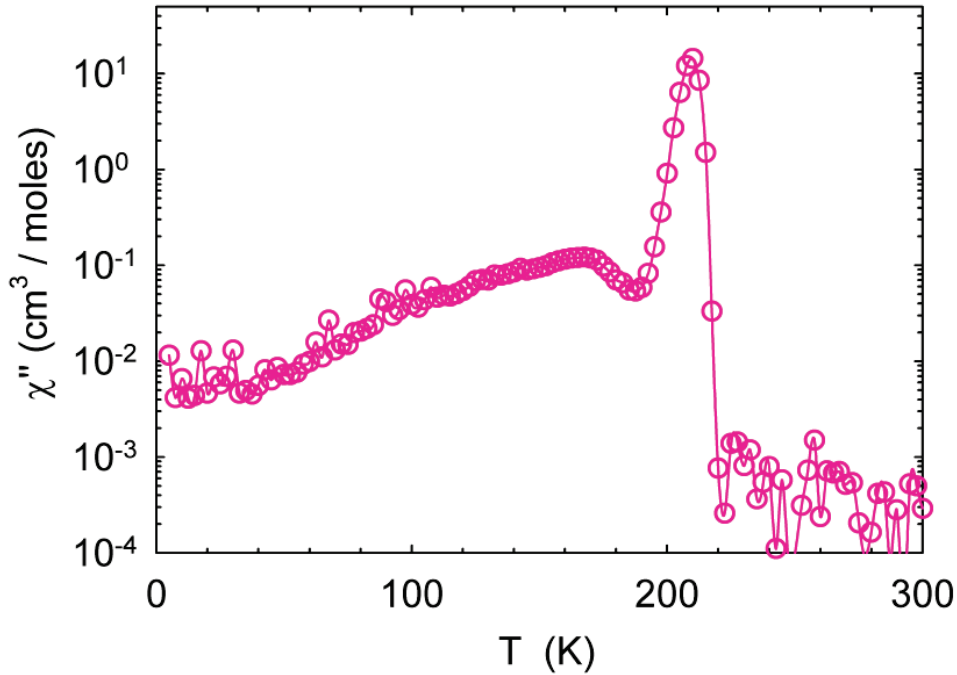


Figure 5.2. Dépendance en température de la partie imaginaire de la susceptibilité de $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$. Les mesures ont été réalisées en appliquant un champ magnétique d'amplitude de 1 mT et de fréquence $f = 1$ kHz.

5.3 Etude de $\chi(T, \omega)$ près de T_g

L'existence d'irréversibilité magnétique et d'effets de relaxation sont des caractéristiques des systèmes magnétiques désordonnés. Cependant, l'observation de l'apparition des telles propriétés, en dessous d'une certaine température, ne constitue pas une condition suffisante pour pouvoir conclure à une transition de phase d'un état paramagnétique à un état verre de spin [10]. En effet, ces propriétés sont également caractéristiques du super paramagnétisme [11]. L'analyse de la variation de la susceptibilité avec la fréquence est un moyen de discerner entre ces deux possibilités.

5.3.1 Présentation des résultats expérimentaux

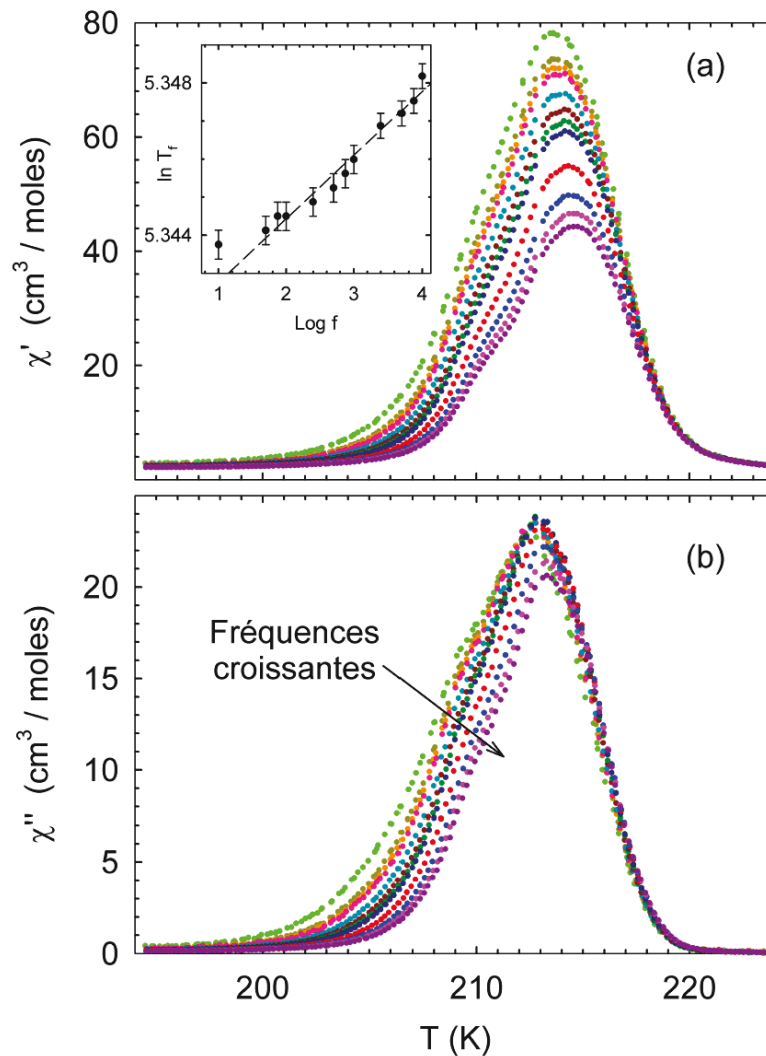


Figure 5.3. Dépendance en température de la partie réelle (a) et de la partie imaginaire (b) de la susceptibilité de $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ à différentes fréquences (de la gauche vers la droite : $f = 10, 50, 75, 100, 250, 500, 750, 1000, 2500, 5000, 7500, 10\,000$ Hz). En encart : $\ln T_f$ en fonction de $\log f$ où T_f représente la position du maximum de

χ' . La pente de la droite de régression (représentée par la ligne en pointillé) fournit une estimation du paramètre $\delta_f \approx 0.0015$.

Les figures 5.3 (a) et (b) représentent respectivement les courbes de χ' et χ'' en fonction de la température pour différentes fréquences s'étalant sur trois décades. Le maximum de χ' coïncide grossièrement avec la chute abrupte de χ'' vers zéro. Une très claire dépendance de χ' avec la fréquence est visible en dessous d'une certaine température correspondant au seuil d'apparition de χ'' . En particulier, l'augmentation de la fréquence induit un déplacement de la position T_f du pic de χ' vers les températures croissantes, tandis que son amplitude décroît. Cet effet de la fréquence est néanmoins très faible. Il correspond à une variation relative par décade de variation de fréquence :

$$\delta_f = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta \log_{10} f} \approx 0.0015. \quad (1)$$

Cette faible valeur de δ_f , qui a été déduite du graphe $\ln T_f$ en fonction de $\log f$ indiqué en encart dans la partie supérieure de la figure 5.3 (a), est comparable aux valeurs typiquement de l'ordre de 10^{-3} observées dans les verres de spin conventionnels métalliques, tels que les alliages dilués comme CuMn [12] et AuMn [13], dans lesquels des impuretés magnétiques interagissent à travers l'interaction à longue portée de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida. Des valeurs plus élevées sont généralement trouvées pour les autres systèmes : $\delta_f \sim 10^{-2}$ dans le cas des verres de spin conventionnels isolants comme Eu_{0.4}Sr_{0.6}S [14] et les systèmes d'amas magnétiques interagissant faiblement tel que Fe-Al₂O₃ [15] et $\delta_f \sim 10^{-1}$ pour les systèmes présentant du super paramagnétisme comme La_{0.994}Gd_{0.006}Al₂ [16]. Ces comparaisons sont en faveur de l'existence dans Ga_{0.99}Yb_{0.01}FeO₃ d'un phénomène de relaxation magnétique lente résultant de fortes interactions entre entités magnétiques.

5.3.2 Analyse de $T_f(T)$ dans le cadre de l'hypothèse du ralentissement critique

Les verres de spin sont notamment caractérisés par l'existence de dépendances temporelles – comme celle décrite pour la susceptibilité alternative dans le paragraphe précédent – en dessous d'une température critique T_g bien définie [10]. Une détermination expérimentale de $T_g = \lim_{f \rightarrow 0} T_f$ peut être obtenue en analysant $T_f(T)$ dans le cadre de la théorie du *scaling dynamique* [17]. Suivant cette approche, le temps de relaxation τ du système est lié à la longueur de corrélation entre spins ξ par $\tau \sim \xi^z$, où z est l'exposant critique dynamique. Or, puisque $\xi \sim (T - T_g)^{\nu}$ lorsque $T \rightarrow T_g$, on obtient [17, 18, 19] :

$$\tau = \tau^* \left(\frac{T_f - T_g}{T_g} \right)^{-\nu z} \quad (2)$$

où τ^* représente le plus petit temps caractéristique du système.

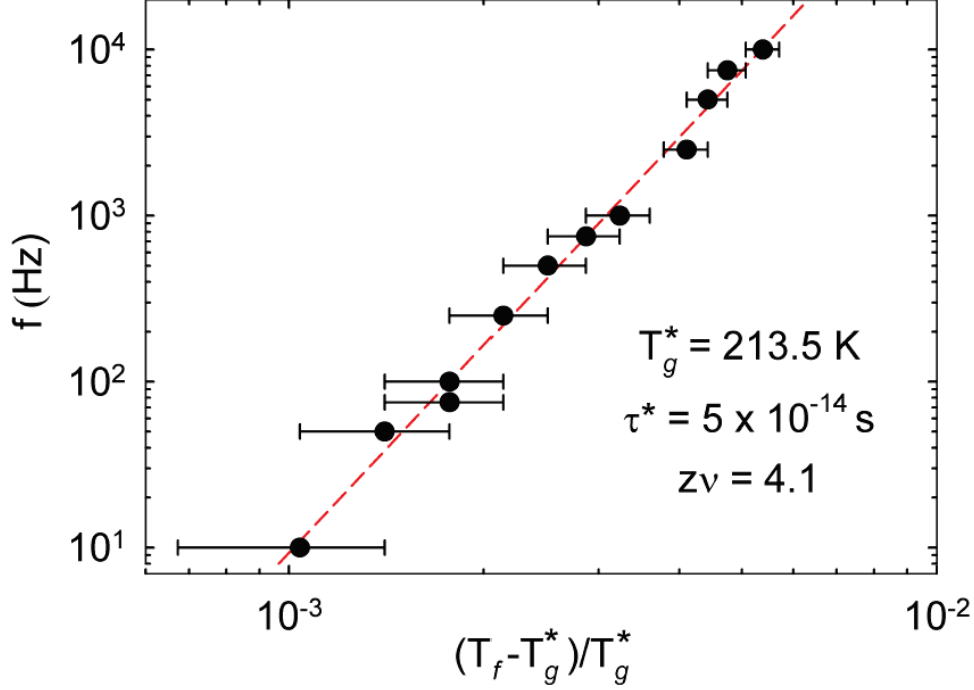


Figure 5.4. Meilleur ajustement des données expérimentales dans le cadre du modèle du ralentissement critique (cf. Equation (2)) avec $T_g = 213.5$ K.

Afin d'ajuster les données expérimentales T_f avec la relation (2), il est commode de la réécrire sous la forme $\log(f) = \nu z \log[(T_f - T_g)/T_g] - \log(\tau^*)$, où la fréquence f est identifiée à $1/\tau$. La ligne en pointillé dans la figure 5.4 représente la droite de régression de cette relation. νz et τ^* sont les paramètres de la régression, alors que T_g est fixé à la valeur qui optimise le coefficient R^2 de la régression. Il en résulte : $T_g = 213.5 \pm 0.2$ K, $\nu z = 4.1 \pm 0.2$ et $\tau^* = (5 \pm 1) \times 10^{-14}$ s.

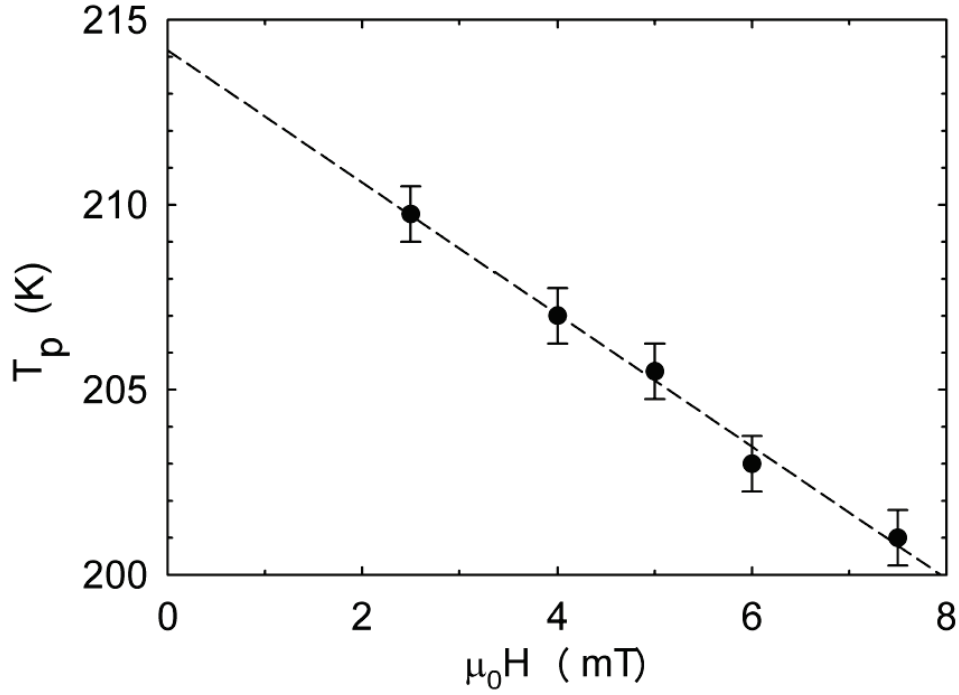


Figure 5.5. Position $T_p(H)$ du pic de l'aimantation zero-field-cooled. La droite de régression (représentée par la ligne en pointillé) conduit à l'approximation $T_p(0) = 214.1 \pm 0.4$ K.

Comme le montre la figure 5.5, la valeur obtenue pour la température T_g coïncide raisonnablement bien avec la valeur de $T_p(H=0)$, déduite de l'extrapolation des données expérimentales $T_p(H)$. D'autre part, la valeur $\nu z = 4.1$ est compatible avec celles ($4 \leq \nu z \leq 11$) reportées pour un grand nombre de verres de spin [19]. Elle s'avère particulièrement comparable à la valeur $\nu z \approx 5$ qui a été récemment obtenue dans GaFeO_3 [8] et $\text{LuFeO}_{4+\delta}$ [20, 21] et qui résulte également de certaines études numériques du modèle de verre de spin d'Heisenberg en dimension 3 [22-25]. Enfin, $\tau^* \sim 10^{-14}$ s correspond à un temps atomique.

5.3.3 Analyse de $T_f(T)$ dans le cadre de l'hypothèse du ralentissement thermiquement activé

La dépendance du temps de relaxation avec la température, à l'origine de la variation de la position T_f du maximum de χ' des verres de spin, a également été décrite par la loi empirique de Vogel – Fulcher [16, 19, 26] :

$$\tau = \frac{1}{f} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{(T_f - T_0)}\right) \quad (3)$$

où T_0 est une température phénoménologique introduite pour rendre compte des interactions entre les entités magnétiques.

La ligne en pointillé sur la figure 5.6 représente l'ajustement linéaire des données expérimentales avec la loi (3). Il correspond à la meilleure droite de régression $Y = aX + b$ avec $Y \equiv \ln f$ et $X \equiv 1 / (T_f - T_0)$, où les paramètres a et b sont respectivement associés à $-E_a$ et $\ln(1/\tau_0)$, obtenue en déterminant la valeur de T_0 qui optimise le coefficient de détermination R^2 . Cette méthode conduit aux valeurs suivantes : $T_0 = 212.9 \pm 0.2$ K, $\tau_0 = (5 \pm 1) \times 10^{-7}$ s et $E_a = 8.9 \pm 0.2$ K.

Il convient de signaler que des valeurs tout à fait similaires à celles-ci sont obtenues en appliquant la méthode analogue qui consiste à déterminer la valeur τ_0 qui rend maximum le coefficient R^2 de la droite de régression $Y = aX + b$ avec $Y \equiv 1 / \ln \tau_0 f$ et $X \equiv T_f$, où les paramètres a et b correspondent respectivement à $-1 / E_a$ et T_0 / E_a .

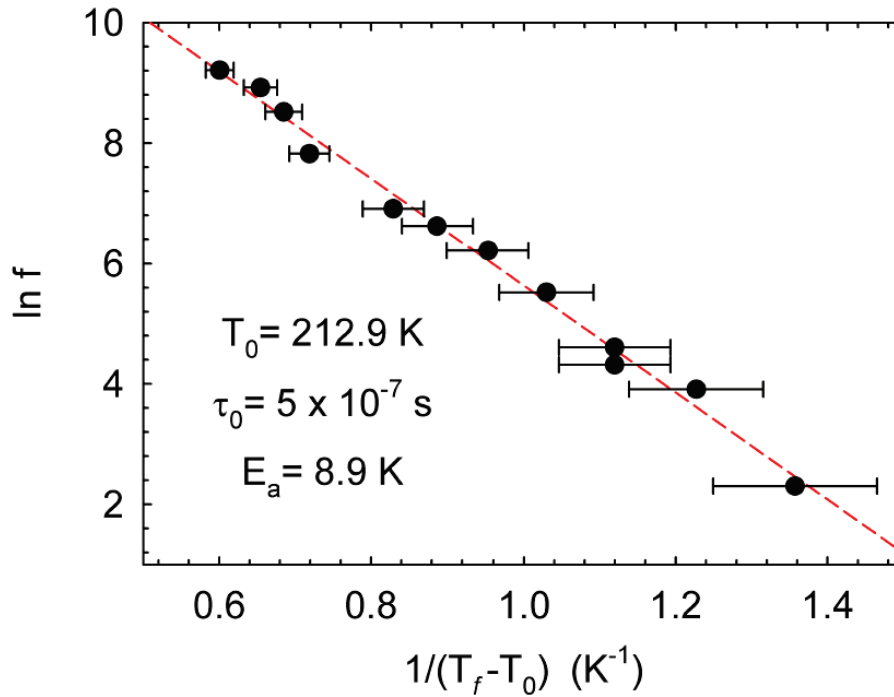


Figure 5.6. Meilleur ajustement des données expérimentales avec la loi de Vogel – Fulcher (cf Equation (3)) avec $T_0 = 212.9$ K.

5.3.4 Conclusions

La figure 5.7 montre que les ajustements de T_f , réalisées dans le cadre des modèles du ralentissement critique (relation (2)) et du ralentissement thermique activé (relation (3)), sont de qualité très semblable. Cette ambiguïté, qui est souvent observée expérimentalement, provient de la possibilité d'ajuster la loi de Vogel – Fulcher de manière à ce qu'elle corresponde à la loi de puissance, et vice versa, sur une large gamme de fréquence [19].

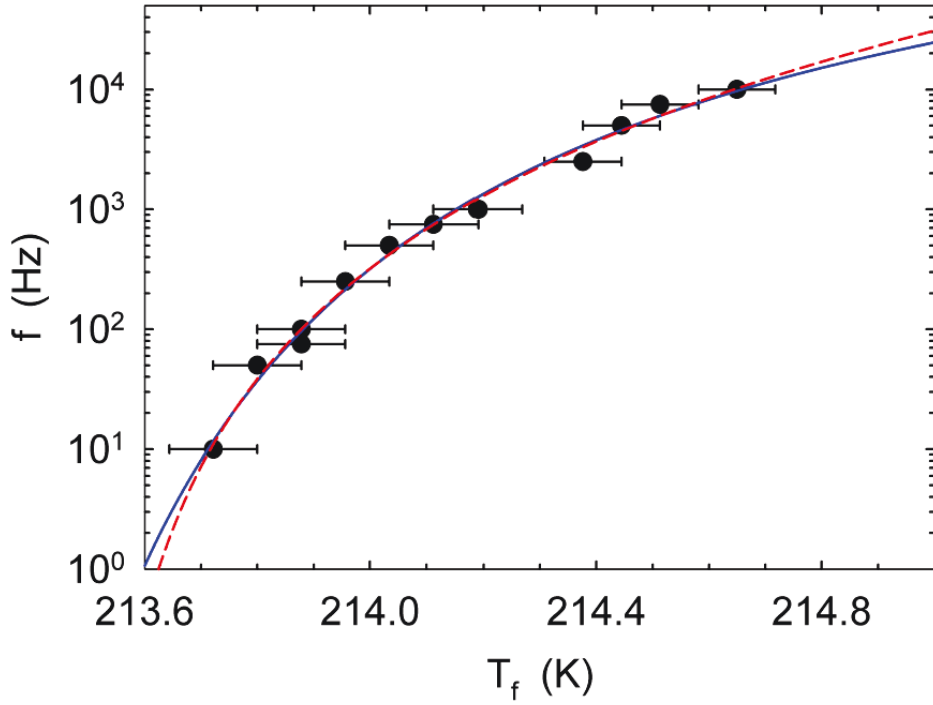


Figure 5.7. Position T_f du pic de χ' en fonction de la fréquence. La ligne en pointillé et la ligne continue indiquent respectivement les ajustements des données expérimentales avec les relations (2) et (3).

Les ordres de grandeur des temps caractéristiques τ^* et τ_0 déduits de ces deux approches sont néanmoins très différents : $\tau^* / \tau_0 \sim 10^{-7}$. En fait, la loi de puissance résultant du modèle du *scaling dynamique* est généralement préféré à la loi empirique de Vogel – Fulcher pour rendre compte de la dynamique des verres de spin [19]. Malgré cela, le paramètre T_0 de la loi de Vogel – Fulcher est souvent utilisé pour estimer l'intensité des interactions entre les entités magnétiques. Selon le critère proposé par Tholence [26], le rapport :

$$\delta_{Th} = \frac{T_f - T_0}{T_f} \quad (4)$$

prend de petites valeurs dans le cas des verres de spin dans lesquels existent de fortes interactions entre les moments magnétique. Par exemple, on trouve $\delta_{Th} \sim 10^{-2}$ dans les verres de spin conventionnels métalliques tel que CuMn [26], alors que $\delta_{Th} \sim 1$ dans les systèmes super paramagnétiques comme $\text{La}_{0.994}\text{Gd}_{0.006}\text{Al}_2$ [16, 26].

Dans notre cas, nous obtenons $\delta_{Th} \approx 0.004$. Une telle valeur de δ_{Th} suggère, en totale cohérence avec la valeur expérimentale du paramètre δ_f , l'existence de fortes interactions entre les entités magnétiques.

En supposant une relation directe entre la taille de ces entités et l'intensité de leur couplage, nous pouvons déduire qu'il s'agit de spins atomiques plutôt que des amas magnétiques.

5.4 Etude de la susceptibilité statique non linéaire près de T_g

L'existence d'une réelle transition de phase entre l'état paramagnétique et l'état verre de spin est un point qui a donné lieu à un débat intense au sein de la communauté scientifique pendant de nombreuses années. Il est maintenant généralement admis l'existence d'une transition dans les verres de spin tridimensionnels. Ce point constitue une différence cruciale avec les systèmes super paramagnétiques dans lesquels il n'existe pas de véritable transition de phase, mais seulement un passage entre l'état super paramagnétique et l'état ferromagnétique à une certaine température, appelée température de blocage, qui dépend du temps de la mesure.

5.4.1 *Rappels théoriques*

Dans un verre de spin, l'aimantation au-dessus de la température de gel des spins, T_g , peut s'écrire sous la forme d'un développement en série entière des puissances impaires du champ magnétique :

$$M(T, H) = \chi_0 H - \chi_1 H^3 + \chi_3 H^5 - \chi_5 H^7 + \dots \quad (5)$$

où la susceptibilité linéaire $\chi_0(T) = \lim_{H \rightarrow 0} M/H$ est finie à T_g , tandis que $\chi_1(T)$ et les autres coefficients d'ordre plus élevé divergent lorsque $T \rightarrow T_g^+$. Ainsi, la susceptibilité non linéaire définie par :

$$\chi_{nl}(T, H) = \chi_0 - \frac{M}{H} = \chi_1 H^2 - \chi_3 H^4 + \dots \quad (6)$$

apparaît comme étant la quantité appropriée pour étudier le comportement critique du système dans le voisinage de la température de gel des spins. Notons que certains auteurs définissent parfois la susceptibilité non linéaire comme $\partial^3 M / \partial H^3|_{H=0} \equiv -6\chi_1$. Suzuki [27] a proposé l'équation d'état suivante pour χ_{nl} :

$$\chi_{nl} = t^\beta f\left(\frac{H^2}{t^{\beta+\gamma}}\right) \quad (7)$$

où t est la température réduite $t = (T - T_g) / T_g$, β et γ sont deux exposants critiques indépendants et $f(x)$ une fonction d'échelle inconnue. Cette fonction doit se comporter comme $x^{1/\delta}$ quand $x \rightarrow \infty$, de sorte que $\chi_{nl} \propto H^{2/\delta}$ à $T = T_g$ où δ est un autre exposant lié aux deux autres exposants β et γ par la relation de Widom :

$$\delta = 1 + \gamma/\beta. \quad (8)$$

Pour des faibles valeurs de x , la fonction f est développable en puissance de x , de sorte qu'une comparaison avec (6) conduit à :

$$\chi_1 \sim t^{-\gamma} \quad (9)$$

et $\chi_3 \sim t^{-(2\gamma+\beta)}$ lorsque $T \rightarrow T_g^+$ pour les faibles valeurs du champ magnétique.

5.4.2 Les résultats expérimentaux

Afin de déterminer la susceptibilité non linéaire χ_{nl} , nous avons suivi la procédure suivante :

- Détermination de la susceptibilité linéaire χ_0 . Cette étape est essentielle car une incertitude dans la partie linéaire se répercute sur la partie non linéaire.
- Détermination de χ_1 à partir de la pente à l'origine des courbes de χ_{nl} en fonction du carré du champ magnétique pour chaque température. Les données $\chi_1(T)$ ainsi obtenues sont ensuite ajustées avec la relation (9), d'où nous pouvons extraire T_g et l'exposant γ .
- Détermination de la valeur de l'exposant β qui permet le regroupement des données $\chi_{nl}(T, H)$ sur une même courbe universelle. La cohérence des résultats peut alors être vérifiée par la relation de Widom (cf. équation (8)).

L'étude du comportement critique de la susceptibilité non linéaire avec, notamment, la détermination des exposants critiques nécessitent de restreindre les données expérimentales à la région critique de la transition verre de spin. Cependant, la taille de celle-ci n'étant pas connue, nous avons choisi de la définir par le critère suivant :

$$t = \frac{T - T_g}{T_g} < 0.1 \quad \text{et} \quad \frac{\chi_{nl}}{\chi} < 0.1 .$$

5.4.2.1 Détermination de χ_{nl}

La figure 5.8 montre les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique à différentes températures près de T_g . Ces courbes, construites en interpolant les données expérimentales d'aimantation *field-cooled*, révèlent une soudaine croissance des non linéarités aux faibles champs lorsque la température s'approche de T_g .

Les lignes en pointillé sont les ajustements des courbes avec le polynôme :

$$H = M/\chi_0 + a_1 M^3 + a_3 M^5 + a_5 M^7 \quad (10)$$

dans l'intervalle $-0.1 \leq \mu_0 H \leq 0.1$ T.

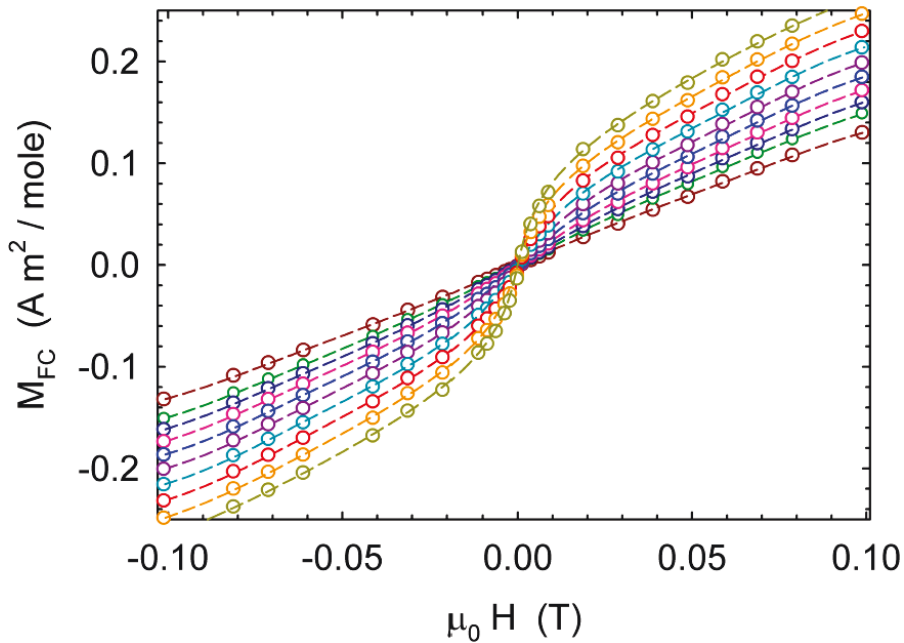


Figure 5.8. Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique à différentes températures au voisinage de T_g (du haut vers le bas : $T = 214.0, 214.5, 215.0, 215.5, 216.0, 216.5, 217.0, 217.5, 218.0, 219.0$ K). Les lignes en pointillé sont les ajustements des points avec le polynôme (10).

Le choix d'un polynôme de degré 7 permet un ajustement correct de l'ensemble des courbes. Il convient de remarquer que dans la pratique, l'ajustement de ces données avec un polynôme en M a conduit à des résultats de meilleure qualité par rapport à un polynôme en H . En fait, ces deux types de polynôme ont bien évidemment le même sens physique puisque, d'un point de vue strictement mathématique, le polynôme (10) correspond à la troncature de l'inverse du développement en série entière de l'aimantation (*cf.* équation (5)).

L'évolution des valeurs du paramètre χ_0 avec la température est montrée dans la figure 5.9. Une bonne cohérence est trouvée avec la partie réelle de la susceptibilité ac mesurée à faible fréquence.

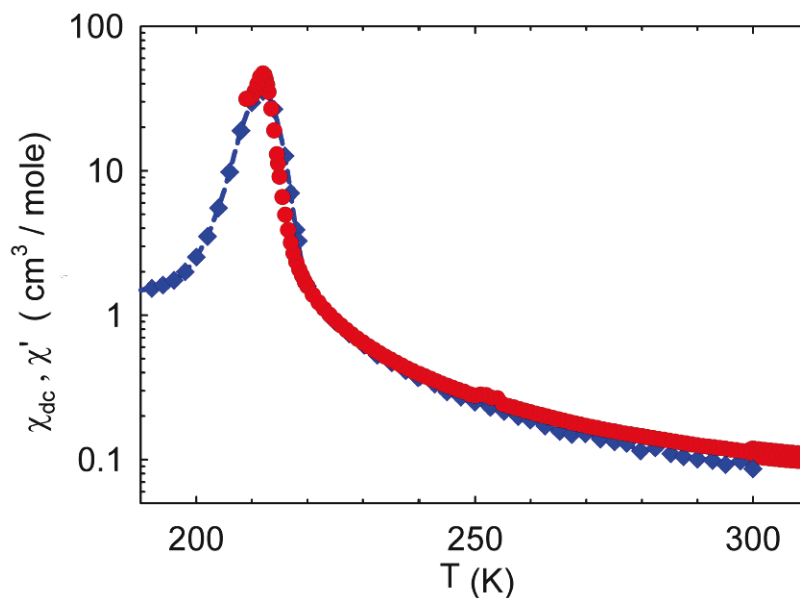


Figure 5.9. Comparaison entre la partie réelle $\chi'(T)$ de la susceptibilité ac mesurée à 10 Hz (les losanges) et la susceptibilité linéaire $\chi_0(T)$ (les cercles) déterminée par l'ajustement des données d'aimantation avec le polynôme (10).

La valeur de la susceptibilité non linéaire χ_{nl} pour chaque température a été extraite des données. Les différentes valeurs de χ_{nl} sont représentées sur la figure 5.10. La partie linéaire des courbes est liée à χ_1 tandis que leur courbure provient du coefficient χ_3 et des autres coefficients de plus haut ordre du développement (6). On constate que ces derniers produisent un effet de plus en plus important au fur et à mesure que la température se rapproche de T_g .

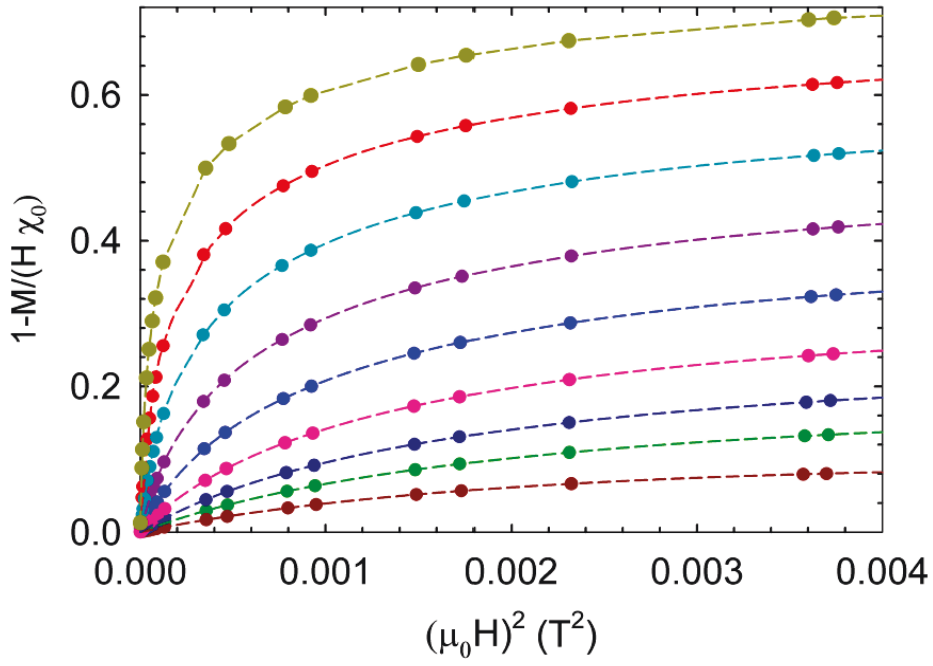


Figure 5.10. Rapport entre la susceptibilité non linéaire et la susceptibilité linéaire en fonction du carré du champ magnétique à différentes températures au voisinage de T_g (du haut vers le bas : $T = 214.5, 215.0, 215.5, 216.0, 216.5, 217.0, 217.5, 218.0, 219.0$ K).

5.4.2.2 Détermination de l'exposant γ

La pente à l'origine des courbes χ_{nl} en fonction du carré du champ pour chaque température permet de déterminer χ_l . Les valeurs χ_l ainsi obtenues sont représentées en fonction de la température en encart de la figure 5.11.

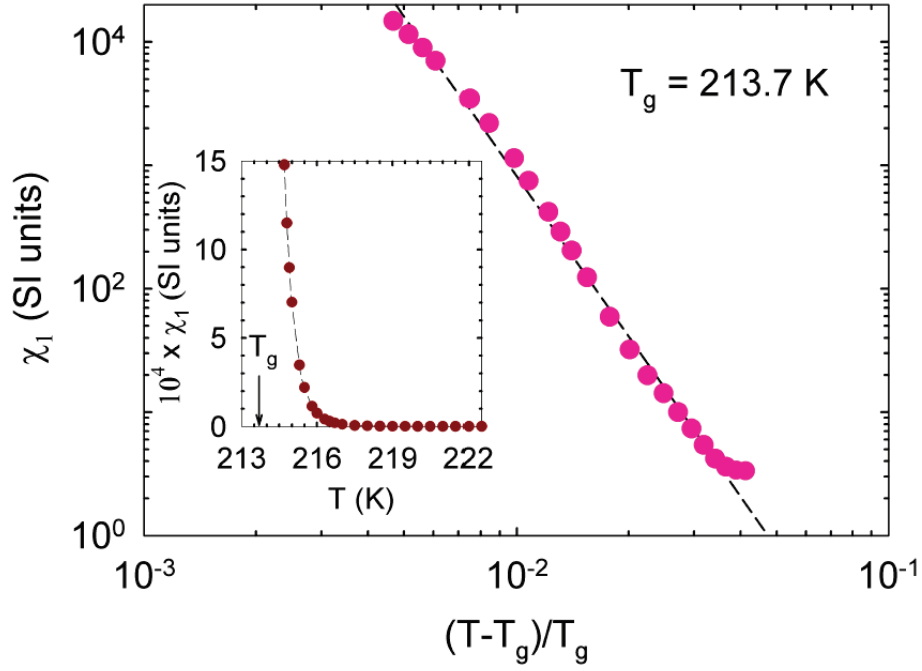


Figure 5.11. χ_I en fonction de la température réduite. La ligne en pointillé représente la droite de régression dont la pente donne $\gamma = 4.3 \pm 0.1$. En encart : Divergence de χ_I lorsque la température s'approche de T_g .

Conformément à la relation (9), on observe une très nette augmentation de χ_I lorsque $T \rightarrow T_g^+$. La ligne en pointillé de la figure 5.11 représente la droite de régression du logarithme de χ_I en fonction du logarithme de la température réduite pour la valeur $T_g = 213.7$ K qui maximise le coefficient de la régression. Il résulte

$$\gamma = 4.3 \pm 0.1. \quad (11)$$

La valeur $T_g = 213.7 \pm 0.2$ K ainsi obtenue est compatible avec la valeur 213.5 ± 0.2 K déduite de l'analyse de la susceptibilité alternative.

Lorsque la température s'approche de T_g , les termes de plus haut ordre du développement (6) dominent même pour les plus faibles champs. Il s'ensuit que la détermination de χ_I par la méthode que nous venons de décrire, devient inapplicable lorsque $t < 0.005$.

La figure 5.11 indique que χ_I s'écarte du régime critique pour $t \geq 0.04$. Cette observation semble donc suggérer une taille de la région critique $t_c \sim 0.04$.

5.4.2.3 Détermination des exposants β et δ

Avec $T_g = 213.7$ K et $\gamma = 4.3$, nous obtenons la meilleure superposition des données avec la loi d'échelle (7) pour $\beta = 1.0 \pm 0.1$. Ce résultat est montré sur la figure 5.12, où sont

également représentés les deux comportements asymptotiques attendus pour la fonction d'échelle : $f(x) \propto x$ lorsque $x \rightarrow 0$ et $f(x) \sim x^{1/\delta}$ lorsque $x \rightarrow \infty$ avec $\delta = 5.0 \pm 0.5$.

En définitive, les valeurs des exposants :

$$\gamma = 4.3 \pm 0.1$$

$$\beta = 1.0 \pm 0.1$$

$$\delta = 5.0 \pm 0.5$$

s'avèrent être en très bon accord avec la relation de Widom (cf. équation (8)).

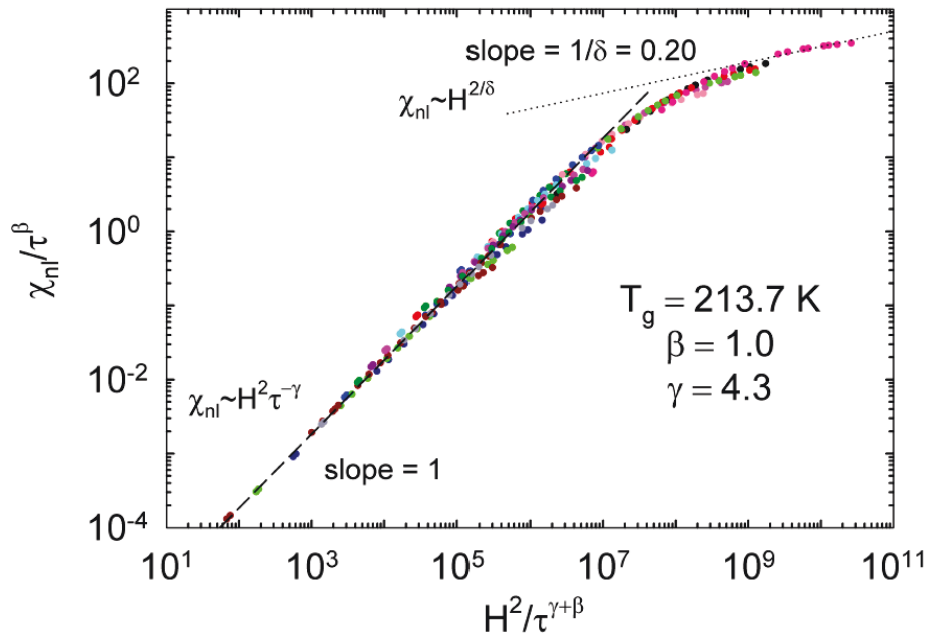


Figure 5.12. Loi d'échelle obtenue pour la susceptibilité non linéaire avec $T_g = 213.7$ K, $\gamma = 4.3$ et $\beta = 1.0$ (cf. équation (7)). Les lignes en pointillé représentent les deux comportements asymptotiques de la fonction d'échelle : $f(x) \propto x$ pour les températures suffisamment éloignées de T_g et $f(x) \sim x^{1/\delta}$ pour les températures proches de T_g , d'où est déduit l'exposant critique $\delta = 5.0 \pm 0.5$.

5.4.2.4 Détermination des autres exposants

Les exposants critiques ne sont pas indépendants ; il existe des relations entre eux, ce que l'on appelle les lois d'échelle. Ces relations permettent de calculer tous les exposants critiques, dès lors que deux sont connus.

A partir des lois d'échelle suivantes :

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

$$dv = 2 - \alpha$$

$$(2 - \eta)v = \gamma$$

où d est la dimension d'espace, on obtient (avec $d=3$) :

$$\alpha = -4.3 \pm 0.31$$

$$\nu = 2.1 \pm 0.1$$

$$\eta = -0.05 \pm 0.15.$$

5.4.3 Conclusion

L'ensemble de ces résultats sont en faveur de l'existence d'une transition de phase d'un état paramagnétique à un état verre de spin à $T_g = 213.7 \pm 0.2$ K. Les exposants critiques ainsi obtenus sont reportées dans le tableau 5.1 avec les valeurs que ces mêmes exposants prennent dans le cas des verres de spin conventionnels. La comparaison entre ces différents composés verre de spin montre que les exposants critiques de $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ se situent entre ceux des verres de spin de type Heisenberg caractérisés par une faible anisotropie magnétique aléatoire tels que CuMn [28, 29] et AgMn [28, 29, 30, 31] et ceux des verres de spin de type Ising tel que l'archétype $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$ [32]. La valeur que nous trouvons pour δ est très proche de celles obtenues dans le cas des verres de spin de type Heisenberg dont la force de l'anisotropie aléatoire est relativement élevée tels que AuFe [29] et $(\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.9})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$ [29]. Il en est de même pour la valeur de l'exposant $\eta = (d + 2 - \delta) / (d - 2 + \delta)$ qui ne faisant que suivre les variations de δ , diminue d'une valeur positive (~ 0.4) à une valeur négative proche de la valeur Ising (~ -0.35) lorsque la force d'anisotropie augmente.

Quant à l'exposant γ , dont la tendance est d'augmenter avec l'anisotropie, nous obtenons une valeur comparable à la valeur Ising, alors que celle de β est proche de la valeur Heisenberg avec anisotropie faible. Ainsi, d'après le point de vue de Campbell et al [29] selon lequel les exposants critiques des verres de spin varient de façon continue avec l'anisotropie (toujours présente dans les systèmes réels), $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ présente les caractéristiques d'un verre de spin Heisenberg tridimensionnel avec anisotropie aléatoire d'amplitude modérée. Cependant, il convient de noter que le problème de la non universalité des exposants critiques de la transition de spin reste ouvert, comme l'atteste de récentes études numériques du modèle d'Heisenberg $3D \pm J$ avec forte anisotropie aléatoire [33].

Composé	γ	β	δ	α	ν	η
Ga _{0.99} Yb _{0.01} FeO ₃	4.3	1.00	5.0	-4.3	2.1	-0.05
CuMn [29]	2.2	0.95	3.3	-2.1	1.3	0.40
AgMn [31]	2.3	0.90	3.3	-2.1	1.3	0.23
AuFe [29]	3.2	0.80	5.0	-2.8	1.6	0.00
(Fe _{0.1} Ni _{0.9}) ₇₅ P ₁₆ B ₆ Al ₃ [29]	3.5	0.75	5.7	-3.0	1.7	-0.10
Fe _{0.5} Mn _{0.5} TiO ₃ [32]	4.0	0.54	8.4	-3.1	1.7	-0.35

Tableau 5.1. Valeurs expérimentales des exposants critiques de Ga_{0.99}Yb_{0.01}FeO₃ et de verres de spin conventionnels.

5.5 Le diagramme de phase $H - T$

La nature de la phase à basse température des verres de spin est toujours controversée : il existe deux modèles concurrents pour la décrire et l'effet d'un champ magnétique donne lieu à d'intenses débats. Dans cette partie, nous établissons le diagramme de phase $H - T$ de Ga_{0.99}Yb_{0.01}FeO₃ par les mesures d'irréversibilité, puis nous discutons les résultats ainsi obtenus dans le cadre des approches théoriques.

5.5.1 Rappels théoriques

5.5.1.1 Le modèle de champ moyen des verres de spin avec anisotropie

Le modèle en champ moyen de Sherrington et Kirkpatrick [34] des verres de spin à m – composantes avec une interaction anisotrope aléatoire de type Dzyaloshinsky – Moriya [35, 36] a été traité, séparément, par Kotliar et Fischer [37, 38]. Les principaux résultats sont les suivants :

- Dans le régime de forte anisotropie – définit par $h^{2/3} \ll D / J$ où $h = \mu_{\text{eff}} \mu_0 H / k_B T_g$ est le champ réduit, μ_{eff} est le moment magnétique effectif, D et J représentent respectivement les variances des couplages anisotrope et d'échange entre les spins – les composantes longitudinales et transverses des spins sont fortement couplées par l'anisotropie et ont un comportement Ising ; le gel des spins a lieu le long d'une ligne de type de Almeida – Thouless (AT) [39] :

$$\tau_{AT}^3 = \frac{m+2}{4m} h^2 \quad (12)$$

où $\tau_{AT} = (T_g - T) / T_g$.

- Dans le régime de faible anisotropie, c'est-à-dire lorsque $h^{5/2} \gg D / J$, les spins retrouvent leur caractère vectoriel et il y a deux transitions successives lors du refroidissement. Les composantes transverses à la direction du champ gèlent en premier le long d'une ligne de type Gabay – Toulouse (GT) [40, 41] :

$$\tilde{t}_{GT} = \frac{m^2 + 4m + 2}{4(m+2)^2} h^2 \quad (13)$$

où $\tilde{t}_{GT} = (\tilde{T}_g - T) / \tilde{T}_g$. Cette transition est ensuite suivie par le gel des composantes longitudinales le long d'une ligne de type de Almeida – Thouless.

La ligne de Gabay – Toulouse correspond à une véritable transition de phase due à la brisure de symétrie des répliques [42], alors que la ligne de Almeida – Thouless marque le passage de faible à forte irréversibilité. Selon Fischer [38], la température $\tilde{t}_{GT}$ qui intervient dans l'expression de la ligne de Gabay – Toulouse dépend de l'anisotropie :

$$\tilde{T}_g = T_g - \frac{m+2}{2(m+1)^{1/2}} D. \quad (14)$$

- Dans le régime intermédiaire ($h^{5/2} \gg D / J \gg h^{2/3}$), la transition provient du gel des composantes transverses des spins le long d'une ligne presque indépendante du champ :

$$(T_g - T_i) / T_g \approx D / J. \quad (15)$$

5.5.1.2 Le modèle chiral

5.5.1.2.1 Définition de la chiralité

La figure 5.13 montre l'exemple le plus simple de frustration géométrique. Un triangle porte un spin XY sur chacun de ses trois sommets avec un couplage antiferromagnétique : il est impossible de satisfaire simultanément les trois interactions antiferromagnétiques, de sorte qu'un des trois spins est forcément frustré. Dans ce cas, il existe deux configurations dégénérées pour le fondamental dans lesquels les spins se placent à 120° l'un par rapport à l'autre. La chiralité définie par :

$$\kappa = \frac{2}{3\sqrt{3}} (\vec{S}_1 \wedge \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \wedge \vec{S}_3 + \vec{S}_3 \wedge \vec{S}_1). \quad (16)$$

égale à +1 dans un cas et à -1 dans l'autre, détermine la configuration du fondamental. Cette dégénérescence du fondamental en absence du désordre induit un ordre chiral sur le réseau de spin.

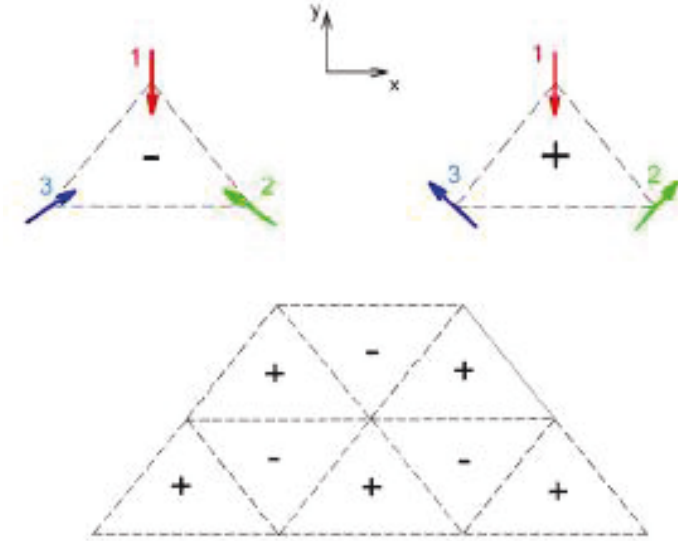


Figure 5.13. Haut : représentation des deux états possibles pour les spins XY sur les sommets d'un triangle avec une interaction antiferromagnétique. Bas : le choix de la chiralité d'un seul triangle détermine l'ordre chiral sur le réseau.

5.5.1.2.2 Le scénario chiral de la transition verre de spin

Les études numériques de Kawamura [43, 44] sur les modèles de verre de spin de Heisenberg avec et sans anisotropie aléatoire D révèlent que la transition verre de spin est essentiellement chirale et persiste en présence de champ magnétique.

- En champ suffisamment fort, c'est-à-dire dans le régime de faible anisotropie, le comportement de la transition est attendu pour être similaire à celui correspondant au cas isotrope $D = 0$. Dans ce cas, puisque l'ordre chiral sous champ est de même nature qu'en champ nul, la température de transition $T_{CG}(H)$ doit être une fonction paire et régulière du champ, de sorte que :

$$T_{CG}(H) \approx T_{CG}(0) - cH^2 + \dots \quad (17)$$

où c est une constante positive. Cela conduit à une ligne de transition de forme similaire à celle de Gabay – Toulouse du modèle de champ moyen.

- En champ faible, la ligne de transition est prédite pour se comporter différemment :

$$h \sim (T_g - T)^{(\beta_{CG} + \gamma_{CG})/2} \quad (18)$$

où β_{CG} et γ_{CG} sont les exposants de la transition chirale tels que $\frac{(\beta_{CG} + \gamma_{CG})}{2} \approx 3/2$, ce qui conduit à un comportement de type de Almeida – Thouless.

Ainsi, d'une manière tout à fait accidentelle, le diagramme de phase $H - T$ prédit suivant le modèle de Kawamura se trouve être très analogue à celui du modèle de champ moyen.

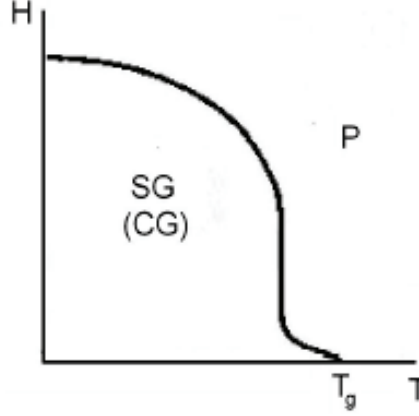


Figure 5.14. Diagramme de phase champ – température d'un verre de spin Heisenberg avec anisotropie aléatoire (P, SG et CG signifient phases paramagnétique, spin glass et chiral glass), d'après Kawamura [44].

5.5.2 Les résultats expérimentaux

De manière à construire le diagramme de phase sous champ magnétique, nous avons déterminé la valeur de la température T_{irr} en dessous de laquelle les aimantations *zero-field-cooled* et *field-cooled* divergent. Pour cela nous avons mesuré l'aimantation irréversible [45] :

$$M_{irr} = M_{FC} - M_{ZFC} \quad (19)$$

pour chaque champ appliqué. Chaque valeur de M_{ZFC} et M_{FC} représente la moyenne de trente mesures, faites avec une stabilité de température inférieure à 0.1 K en suivant un cycle de température parfaitement identique pour les modes *zero-field-cooled* et *field-cooled*. Il convient de choisir un critère bien précis pour définir T_{irr} et nous avons choisi de l'identifier à la température la plus faible telle que :

$$M_{irr} = \sigma_{M_{FC}} + \sigma_{M_{ZFC}} \quad (20)$$

où $\sigma_{M_{FC}}$ et $\sigma_{M_{ZFC}}$ sont les écart-types des ensembles de mesures. La figure 5.15 illustre la manière dont ce critère a été mis en œuvre dans la pratique.

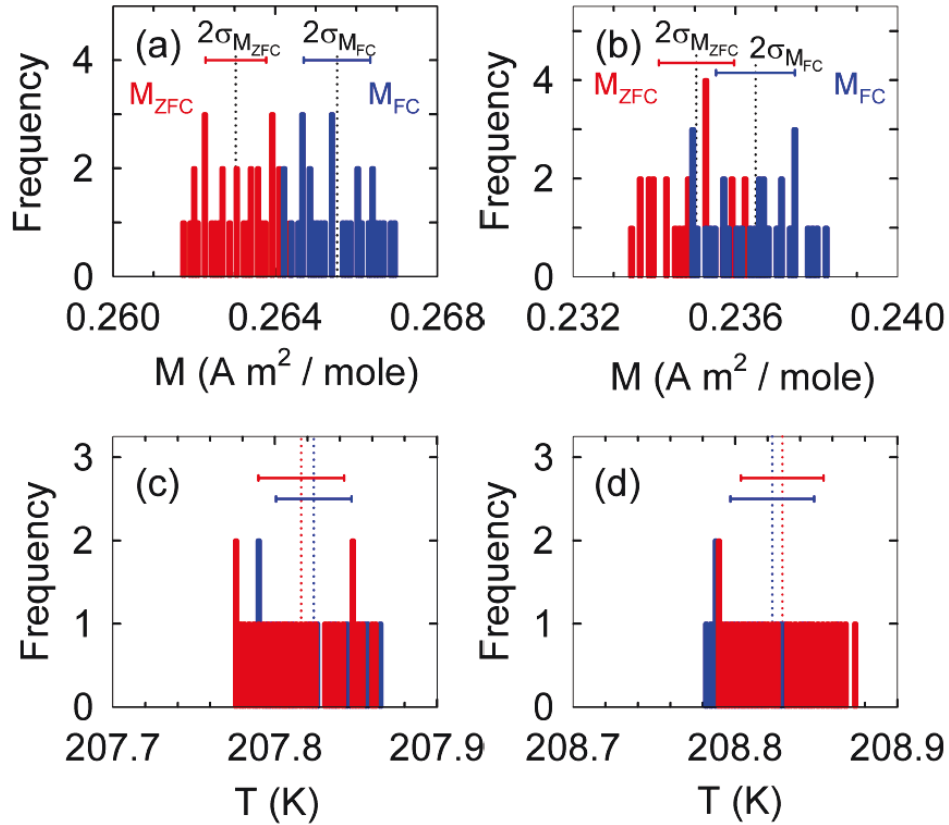


Figure 5.15. Application du critère (20). En (a) et (b) sont représentés les histogrammes des mesures d'aimantation M_{ZFC} (rectangles rouges) et de M_{FC} (rectangles bleus) réalisées sous un champ de $\mu_0 H = 7.5$ mT. Les histogrammes des températures des mesures sont montrés en (c) et (d) avec le même code de couleur. Les lignes verticales et horizontales indiquent respectivement la valeur moyenne et l'écart-type des distributions d'où l'on tire $T_{irr} = 208.3 \pm 0.5$ K.

5.5.2.1 Détermination du diagramme de phase $H - T$

Les courbes d'aimantation irréversible en fonction de la température font apparaître deux comportements selon la valeur du champ magnétique appliqué.

- En champ faible $\mu_0 H < 0.2$ T, $M_{irr}(T)$ commence par croître lentement en dessous de T_{irr} puis, soudainement, augmente plus rapidement à une certaine température T_s marquant l'apparition de forte irréversibilité (voir la figure 5.16). Suivant d'autres auteurs [46, 47, 48, 49], nous avons défini T_s en extrapolant la rupture de pente de $M_{FC} - M_{ZFC}$ à zéro.
- En champ forte $\mu_0 H > 0.2$ T, le passage entre le régime de faible irréversibilité et le régime de forte irréversibilité est progressif comme cela indiqué en l'encart de la figure 5.16.

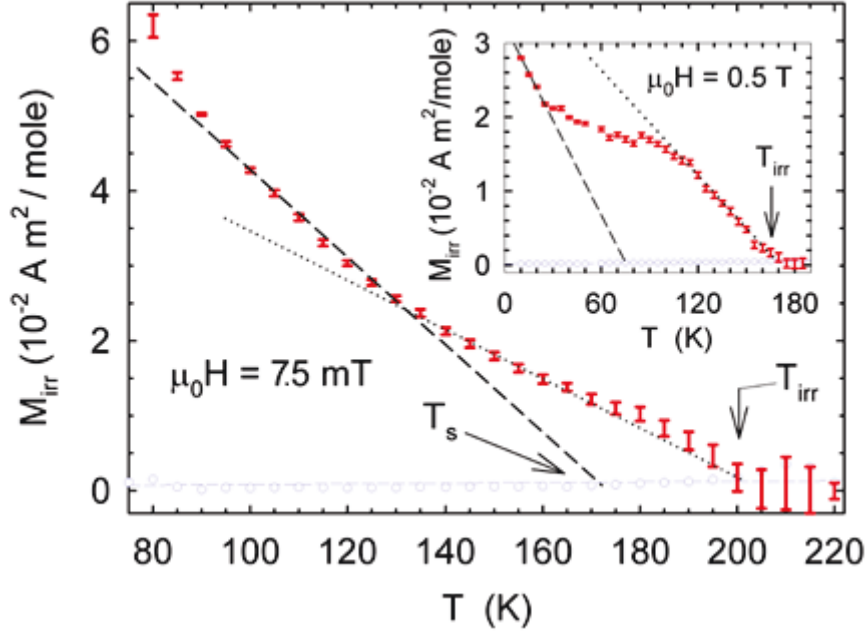


Figure 5.16. Aimantation irréversible en fonction de la température pour deux valeurs de champ appliqué. Le critère définissant la température d'apparition d'irréversibilité est décrit dans le texte. Les lignes en pointillé et tiret montrent le passage entre le régime de faible irréversibilité et le régime de forte irréversibilité. La température T_s est définie par l'interaction de la ligne en tiret avec l'axe des abscisses.

Les lignes $T_{irr}(H)$ et $T_s(H)$ déduites de ces mesures sont représentées sur la figure 5.17.

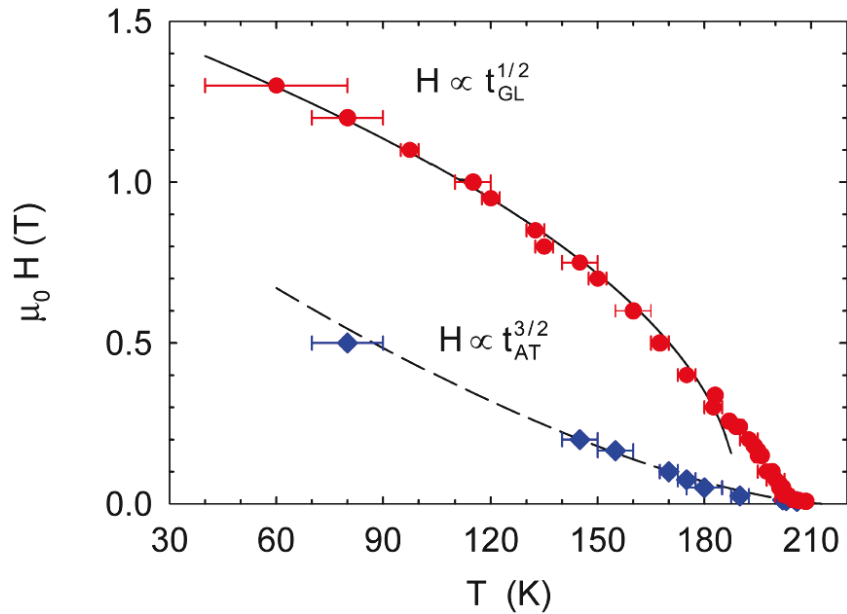


Figure 5.17. Diagramme de phase magnétique de $Ga_{0.99}Yb_{0.01}FeO_3$. Les cercles et les losanges représentent respectivement $T_{irr}(H)$ et $T_s(H)$: les températures d'apparition de faible et forte irréversibilité. La ligne continue est un ajustement de $T_{irr}(H)$ avec une ligne du type Gabay – Toulouse (cf. Eq (13)). La ligne en tiret correspond à une ligne du type de Almeida – Thouless (cf. Eq (12)) obtenue sans paramètre d'ajustement.

Le diagramme de phase $H - T$ ainsi obtenu présente une assez forte ressemblance avec celui trouvé dans le cas d'une large variété de composés verre de spin tels que les verres de spin conventionnels métalliques comme AuFe [29, 50], CuMn [29, 45, 51, 52], AgMn [52, 53], certains semi-conducteurs magnétiques comme $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [47], certains isolants comme $\text{CdCr}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_4$ [46, 52] et certain oxydes magnétiques comme $\text{SrFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ [48].

5.5.2.2 Analyse des résultats

La forme du diagramme de phase $H - T$ obtenu est compatible avec le modèle de champ moyen et le modèle chirale, en particulier les exposants des lignes délimitant les différentes régions du diagramme sont en très bon accord avec les valeurs $\frac{1}{2}$ (cf. Eq. (13) et Eq. (17)) et $\frac{3}{2}$ (cf. Eq. (12) et Eq. (18)).

5.5.2.2.1 Analyse suivant le modèle de champ moyen

Afin de réaliser une analyse quantitative avec le modèle, il convient de normaliser le champ magnétique. Nous avons posé :

$$h = \mu_{eff} \mu_0 H / k_B T_g \quad (21)$$

où $\mu_{eff} = \bar{n} p_0 \mu_B$ avec $p_0 = 5.9$ correspondant au nombre effectif de magnétons de Bohr attendu pour Fe^{3+} et $\bar{n}$ le nombre moyen de spins corrélés à T_g .

Dans la figure 5.17, la ligne continue représente le meilleur ajustement de $T_{irr}(H)$ avec une ligne du type Gabay – Toulouse (cf. Eq. 13) avec $m=3$, pour les valeurs du champ appliqué $\mu_0 H \geq 0.2$ T. Il résulte $\tilde{T}_g = 189.4$ K et $\bar{n} = 75$.

Cette valeur de $\bar{n}$ correspond à une taille moyenne des amas de spins corrélés d'environ 9 mailles élémentaires. La valeur obtenue pour $\tilde{T}_g$ est clairement inférieure à la valeur de T_g obtenue précédemment.

Alors, d'après la relation (14), D vaut environ 20 K et $d = D / T_g \approx 0.09$. Ainsi, le champ H^* , à partir duquel la ligne $T_{irr}(H)$ quitte le régime intermédiaire où elle est quasiment verticale (cf. figure 5.18), pour atteindre le régime de forte anisotropie, peut être estimé par :

$$h^* \sim d^{\frac{2}{5}} \approx 0.38,$$

ce qui conduit à $\mu_0 H^* \sim 0.28$ T en bon accord avec l'expérience.

Enfin, en fixant $\bar{n} = 75$ et $T_g = 213.7$ K, la ligne de Almeida – Thouless (*cf.* Eq. 12) est complètement définie et peut alors être tracée en très bon accord avec les mesures comme l'indique la ligne en tiret sur la figure 5.17.

5.5.2.2 Analyse suivant le modèle chiral

Le diagramme de phase expérimental semble bien s'accorder également avec les prédictions du modèle chiral. La figure 5.18 montre le diagramme de phase dans sa partie faible champ. La ligne T_{irr} s'élève presque verticalement à une température légèrement inférieure à T_g , tandis qu'elle est de type de Almeida – Thouless pour $\mu_0 H \lesssim 0.02$ T. La ligne de transition du modèle chiral [24] est représentée en encart de la figure 5.18. On peut observer une ressemblance frappante de la partie faible champ de $T_{\text{irr}}(H)$ avec la ligne de transition déduite de ce modèle. Selon les résultats numériques du modèle chiral, le champ à partir duquel la ligne de transition quitte le régime du type de Almeida – Thouless (*cf.* Eq 18) pour rejoindre le régime intermédiaire vertical (*cf.* figure 5.14) peut être estimé par [24] :

$$H/D \sim 1.$$

En normalisant le champ comme nous l'avons fait précédemment avec $\bar{n} = 75$, nous obtenons $D \approx 6$ K, qui est une valeur plus petite mais du même ordre de grandeur que celle déduite à partir du modèle de champ moyen.

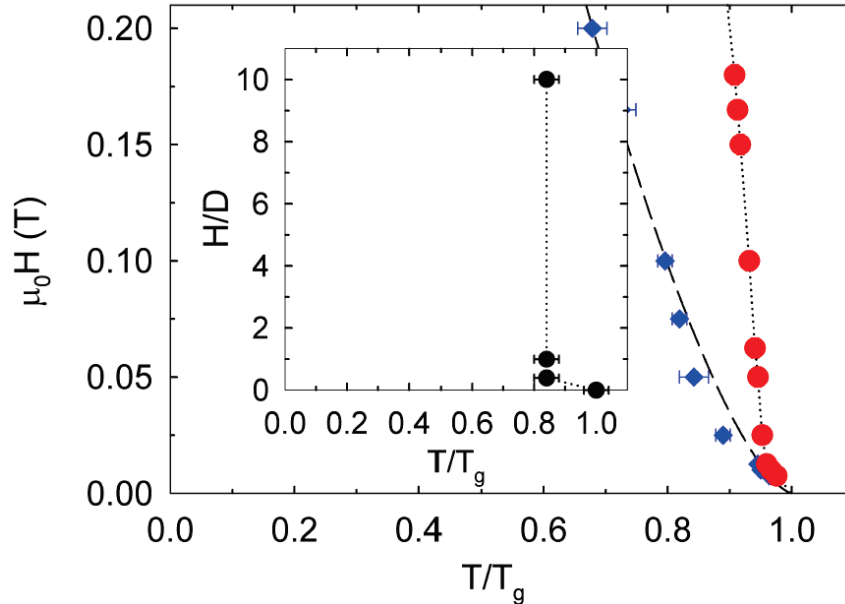


Figure 5.18. Régime champ faible du diagramme de phase (*cf.* figure 5.17). En encart : diagramme de phase du modèle chiral, d'après [24].

5.5.3 Conclusion

A partir d'une mesure précise de la différence entre les aimantations *field-cooled* et *zero-field-cooled*, nous avons identifié deux températures caractéristiques $T_{\text{irr}}(H)$ et $T_s(H)$ correspondant respectivement aux seuils d'apparition des régimes de faible et forte irréversibilité. Le diagramme de phase $H - T$ ainsi obtenu est en accord quantitatif avec le modèle de champ moyen des verres de spin Heisenberg avec anisotropie aléatoire et, en accord, au moins qualitatif, avec le scénario de la transition chiral. Il s'ensuit que la ligne $T_{\text{irr}}(H)$ représente une vraie transition de phase d'un état paramagnétique à un état verre de spin.

5.6 Conclusions

Nous avons exploré les propriétés magnétiques de $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ à partir de mesures de la susceptibilité alternative et de l'aimantation statique. Nous avons établi que ce composé présente les caractéristiques des verres de spin conventionnels.

Nous avons mis en évidence l'existence d'effets de relaxation (signalés par l'apparition de la partie imaginaire de la susceptibilité alternative) et d'irréversibilité magnétique en dessous d'une température bien définie T_g . La partie réelle de la susceptibilité présente un pic à T_g qui se déplace vers des températures plus élevées et s'atténue légèrement avec l'augmentation de la fréquence. Cette sensibilité au temps de mesure $1/f$ est compatible avec une loi d'échelle dynamique standard (cf. Eq 12). La partie non linéaire de la susceptibilité statique diverge à T_g , tandis que la partie linéaire reste finie. Il a été possible d'extraire une série d'exposants critiques par un ajustement des données critiques avec la loi d'échelle statique de Suzuki (cf. Eq. 17). Une comparaison des valeurs de ces exposants avec celles obtenues expérimentalement pour d'autres systèmes range $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ dans la catégorie des verres de spin de Heisenberg avec une anisotropie aléatoire modérée.

Nous avons également déterminé le diagramme de phase sous champ magnétique à partir des mesures d'irréversibilité. Les lignes de transitions ainsi obtenues sont du type Gabay – Toulouse à fort champ et de type de Almeida – Thouless à faible champ, comme le prévoit la théorie de champ moyen des verres de spin de Heisenberg avec anisotropie aléatoire. L'accord quantitatif entre nos résultats expérimentaux et cette théorie est remarquablement très bon. Ce résultat est néanmoins assez troublant car la dimension d'espace à partir de laquelle les propriétés du verre de spin sont correctement décrites par l'approche du champ moyen, est égale

à 6. La forme du diagramme de phase est également en accord, au moins qualitatif, avec le modèle chiral.

L'ensemble de ces résultats suggèrent que $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ est un verre de spin tridimensionnel de type Heisenberg caractérisé par une force de l'anisotropie aléatoire modérée par rapport à l'interaction d'échange entre les spins.

Bibliographie

- [1] R. B. Frankel et al, *Physical Review Letters* 15, 958 (1965)
- [2] E. F. Bertault et al, *Journal Physique (Paris)* 27, 433 (1966)
- [3] B. F. Levine, C. H. Nowlin and R. V. Jones, *Physical Review* 174, 571 (1968)
- [4] T. Arima et al, *Physical Review B* 70, 064426 (2004)
- [5] M. Bakr Mohamed et al, *Journal of Alloys And Compounds* 492, L20 (2010)
- [6] Myung Joon Han, Taisuke Ozaki and Jaejun Yu, *Physical Review B* 75, 060404(R) (2007)
- [7] Amritendu Roy et al, *Journal of Applied Physics* 111, 043915 (2012)
- [8] Somdutta Mukherjee, Ashish Garg, Rajeev Gupta, *Applied Physics Letters* 100, 112904 (2012)
- [9] Vijay Singh et al, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 375, 4953 (2015)
- [10] K. Binder and A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.* 58, 801 (1986)
- [11] C. P. Bean, *Journal Applied Physics* 26, 1381 (1955)
- [12] C. A. M. Mulder et al, *Physical Review B* 23, 1384 (1981)
- [13] C. A. M. Mulder et al, *Physical Review B* 25, 515 (1982)
- [14] H. Maletta and W. Felsch, *Physical Review B* 20, 1245 (1979)
- [15] D. Fiorani, J. L. Tholence and J. L. Dormann, *Journal Phys. C : Solid State Phys.* 19, 5495 (1986)
- [16] J. L. Dormann, L. Bessais and Fiorani, *Journal Phys. C : Solid State Phys.* 21, 2015 (1988)
- [17] P. C. Hohenberg and B. I. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* 49, 435 (1977)
- [18] N. Bontemps et al, *Physical Review B* 30, 6514 (1984)
- [19] J. Souletie, J. L. Tholence, *Physical Review B* 32, 516 (1985)
- [20] M. H. Phan et al, *Journal Applied Physics* 105, 07E308 (2009); M. H. Phan and al, *Solid State Commun.* 150, 341 (2010)

- [21] Fan Wang et al, *Physical Review B* 80, 024419 (2009)
- [22] L. Berthier and A. P. Young, *Physical Review B* 69, 184423 (2004)
- [23] Daisuke Imagawa and Hikaru Kawamura, *Physical Review Letters* 92, 077204 (2004)
- [24] Daisuke Imagawa and Hikaru Kawamura, *Physical Review B* 70, 144412 (2004)
- [25] Marco Picco and Felix Ritort, *Physical Review B* 71, 100406(R) (2005)
- [26] J. L. Tholence, *Physica B* 126, 157 (1984)
- [27] Masuo Suzuki, *Prog. Th. Phys.* 58, 1151 (1977)
- [28] N. de Courtenay et al, *J. Physique* 47, 1507 (1986)
- [29] I. A. Campbell and Dorothé C. M. C. Petit, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 011006 (2010)
- [30] H. Bouchiat, *J. Physique* 47, 71 (1986)
- [31] Laurent P. Lévy, *Physical Review B* 38, 4963 (1988)
- [32] K. Gunnarsson et al, *Physical Review B* 43, 8199 (1991)
- [33] M. Baity-Jesi et al, *Physical Review B* 89, 014202 (2014)
- [34] D. Sherrington and S. Kirkpatrick, *Physical Review Letters* 35, 1792 (1975)
- [35] I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solids* 4, 241 (1958)
- [36] T. Moriya, *Physical Review Letters* 4, 5 (1960)
- [37] G. Kotliar and H. Sompolinsky, *Physical Review Letters* 53, 1751 (1984)
- [38] K. H. Fischer, *Journal Phys. B* 60, 151 (1985)
- [39] J. R. L. de Almeida and D. J. Thouless, *J. Phys. A: Math. Gen.* 11, 983 (1978)
- [40] Marc Gabay and Gérard Toulouse, *Physical Review Letters* 47, 201 (1981)
- [41] Dinah M. Cragg, David Sherrington and Marc Gabay, *Physical Review Letters* 49, 158 (1982)
- [42] G. Parisi, *Phys. Lett.* 73A, 203 (1979); *J. Phys. A: Math. Gen.* 13, L115 (1980); 13, 1101 (1980); *Phys. Rev. Lett.* 50, 1946 (1983)
- [43] Hikaru Kawamura, *Physical Review Letters* 80, 5421 (1998)
- [44] Hikaru Kawamura, *J. Magn. Magn. Mater.* 310, 1487 (2007)
- [45] G. G. Kenning, D. Chu and R. Orbach, *Physical Review Letters* 66, 2923 (1991)
- [46] F. Lefloch et al, *Phys. B* 203, 63 (1994)
- [47] F. Bernardot and C. Rigaux, *Physical Review B* 56, 2328 (1997)
- [48] J. Lago et al, *Physical Review B* 86, 064412 (2012)
- [49] N. Khan et al, *J. Appl. Phys.* 113, 183909 (2013)
- [50] Dorothé Petit, L. Fruchter and I. A. Campbell, *Physical Review Letters* 83, 5130 (1999)
- [51] N. de Courtenay, A. Fert and I. A. Campbell, *Physical Review Letters* 30, 6791 (1991)

- [52] Dorothé Petit, L. Fruchter and I. A. Campbell, *Physical Review Letters* 88, 207206 (2002)
- [53] R. V. Chamberlin et al, *Physical Review B* 25, 6720 (1982).

Conclusions

L'objectif de ce travail a été la synthèse puis la compréhension des propriétés magnéto structurales de ferrites de gallium substituées par des terres rares, $\text{Ga}_{2-x-y}\text{TE}_y\text{Fe}_x\text{O}_3$ (GTEFO) avec $\text{TE} = \text{Sc}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Sm}$. Une étude approfondie de la synthèse a été réalisée sur la famille de composés substitués Yb. Parmi les deux types de synthèses (voie solide et sol-gel voie citrate modifiée) testées, l'étude a montré que la méthode sol-gel par voie citrate modifiée est la mieux adaptée à la synthèse de ces composés. Des analyses thermogravimétriques et de la diffraction de rayons X en température ont permis de cerner les meilleures conditions de calcination et de frittage pour obtenir des composés monophasés. Ces conditions ont été ensuite adaptées pour les autres substitutions de terre rare.

Les quatre familles des composés ont été réalisées à partir du GaFeO_3 substitué sur site gallium et sur site fer par différents $\text{TE} = \text{Sc}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Sm}$. L'analyse des diffractogrammes de rayons X a permis d'établir le seuil de substitution pour chaque terre rare. Nous avons remarqué que la température de frittage ainsi que le taux maximal de substituant dans les composés GTEFO diminue avec le rayon ionique du dopant TE. A cause de la basse température de recuit pour obtenir des composés monophasés, les familles substituées Er et Sm ont une faible cristallisation, rendant les échantillons friables et inadaptés aux mesures physiques.

Un affinement structural minutieux des diffractogrammes de rayons X a permis de déterminer ensuite l'influence du substituant sur l'évolution des propriétés structurales. Une augmentation du volume avec une dilatation anisotrope de la maille dans la direction du paramètre b est trouvée pour tous les composés quand le taux de TE augmente. Cette dilatation est due au déplacement des cations des sites Ga_2 et Fe_4 par rapport au barycentre des octaèdres.

L'analyse complète des distorsions et du désordre dans chaque famille de composés a permis de trouver un mécanisme de substitution. Ce mécanisme a mis en évidence une compétition entre les distorsions et le volume des polyèdres : la terre rare se trouve sur les sites les plus symétriques, mais à distorsion égale, il ira sur les sites les plus volumineux.

L'évolution de la température de transition et l'aimantation à saturation fortement reliés à la force des interactions magnétiques, a montré une sensibilité aux caractéristiques géométriques des liaisons entre les atomes de fer et aux taux d'occupation en ions magnétiques des sites cristallographiques pour les composés $\text{Ga}_{1-y}\text{TE}_y\text{Fe}_1\text{O}_3$ et $\text{Ga}_1\text{TE}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ où $\text{TE} = \text{Sc}, \text{Yb}$. Ces paramètres magnétiques diminuent avec l'augmentation des longueurs de liaison des angles $\text{Fe}_3\text{-O-Fe}_4$ ainsi qu'avec la diminution du taux d'ions magnétiques sur le site Fe_3 .

Enfin, les propriétés magnétiques statiques et dynamiques obtenues à partir de mesures de susceptibilité alternative et d'aimantation statique du composé $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ ont été

étudiées. L'existence d'effets de relaxation et d'irréversibilité magnétique en dessous d'une température bien définie a prouvé un comportement magnétique typique d'un verre de spin. Une comparaison des valeurs des exposants critiques obtenues à partir de la loi d'échelle statique de Suzuki avec celles obtenues expérimentalement pour d'autres systèmes place le composé $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ dans la catégorie des verres de spin de Heisenberg avec une anisotropie aléatoire modérée.

Comme perspective, nous prévoyons d'utiliser un modèle phénoménologique basé sur les interactions magnétiques afin d'élucider le comportement magnétique des composés $\text{Ga}_{1.99-x}\text{TE}_{0.01}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en lien avec la structure cristallographique.

Une autre perspective est de faire des frittages en pression afin d'augmenter le taux de substituant maximum ainsi que d'obtenir des dopages aux terres rares avec des rayons ioniques plus importants: par exemple des substitutions à l'Erbium, au Samarium ainsi qu'à l'yttrium (rayon ionique très proche de l'ytterbium) sont envisagées.

Annexes

Annexe 1 Les calculs de masses à prélever pour la synthèse

Les calculs de masses à prélever pour la synthèse des composés par voie solide :

$Ga_{1-y}Yb_yFe_1O_3$:

<u>Masse à prélever</u>	<u>Calculs intermédiaires</u>
	$M_{composé} = (1 - y)M_{Ga} + yM_{Yb} + M_{Fe} + 3M_O$
	$n_{composé} = \frac{m_{finale\ désirée}}{M_{composé}}$
$m_{Fe_2O_3} = \frac{1 \times n_{composé}}{2} \times M_{Fe_2O_3}$	
$m_{Yb_2O_3} = \frac{y \times n_{composé}}{2} \times M_{Yb_2O_3}$	
$m_{Ga_2O_3} = \frac{(1 - y) \times n_{composé}}{2} \times M_{Ga_2O_3}$	

Tableau 1. Calculs des masses des précurseurs pour la synthèse solide de $Ga_{1-y}Yb_yFe_1O_3$.

Les calculs de masses à prélever pour la synthèse des composés $Ga_{2-x-y}Yb_yFe_xO_3$ par voie sol-gel citrate modifiée sont, par exemple, pour le composé $Ga_{0.995}Yb_{0.005}Fe_1O_3$:

<u>Masse à prélever</u>	<u>Calculs intermédiaires</u>
	$M_{composé} = 0,995M_{Ga} + 0,005M_{Yb} + M_{Fe} + 3M_O$

	$n_{composé} = \frac{m_{finale\ désirée}}{M_{composé}}$
$m_{Ga} = \frac{0,995 \cdot n_{composé}}{[Ga(NO_3)_3]}$	Où $[Ga(NO_3)_3]$ est la concentration de la solution de $Ga(NO_3)_3$
$m_{Yb} = \frac{0,005 \cdot n_{composé}}{[Yb(NO_3)_3]}$	Où $[Yb(NO_3)_3]$ est la concentration de la solution d' $Yb(NO_3)_3$
$m_{Fe} = \frac{n_{composé}}{[Fe(NO_3)_3]}$	Où $[Fe(NO_3)_3]$ est la concentration de la solution de $Fe(NO_3)_3$
La quantité de citrate d'ammonium se calculé à partir de la valence des éléments chimiques (le nombre maximal de liaisons chimique qu'un élément chimique peut former. $m_{\text{citrate d'ammonium}} = \frac{(z_{Ga} + z_{Yb} + z_{Fe}) \cdot n_{composé}}{[\text{citrate d'ammonium}]}$ Où z_{Ga}, z_{Yb} et z_{Fe} sont les produits stœchiométrie x valence.	$m_{totale} = m_{Ga} + m_{Yb} + m_{Fe} + m_{\text{citrate d'ammonium}}$
$m_{\text{acrylamide 40\%}} = \frac{6\% \cdot m_{totale}}{40\%}$	
$m_{\text{méthyldiacrylamide}} = 1\% \cdot m_{totale}$	

Tableau 2. Calculs des masses des précurseurs pour la synthèse sol-gel de $Ga_{0,995}Yb_{0,005}Fe_1O_3$.

Annexe 2 Mesures d'analyse thermique

Mesures d'analyse thermiques (DTG, DSC, DTA et TG) des précurseurs et des adjuvants utilisés dans la synthèse par voie sol-gel citrate modifiée.

Précurseurs

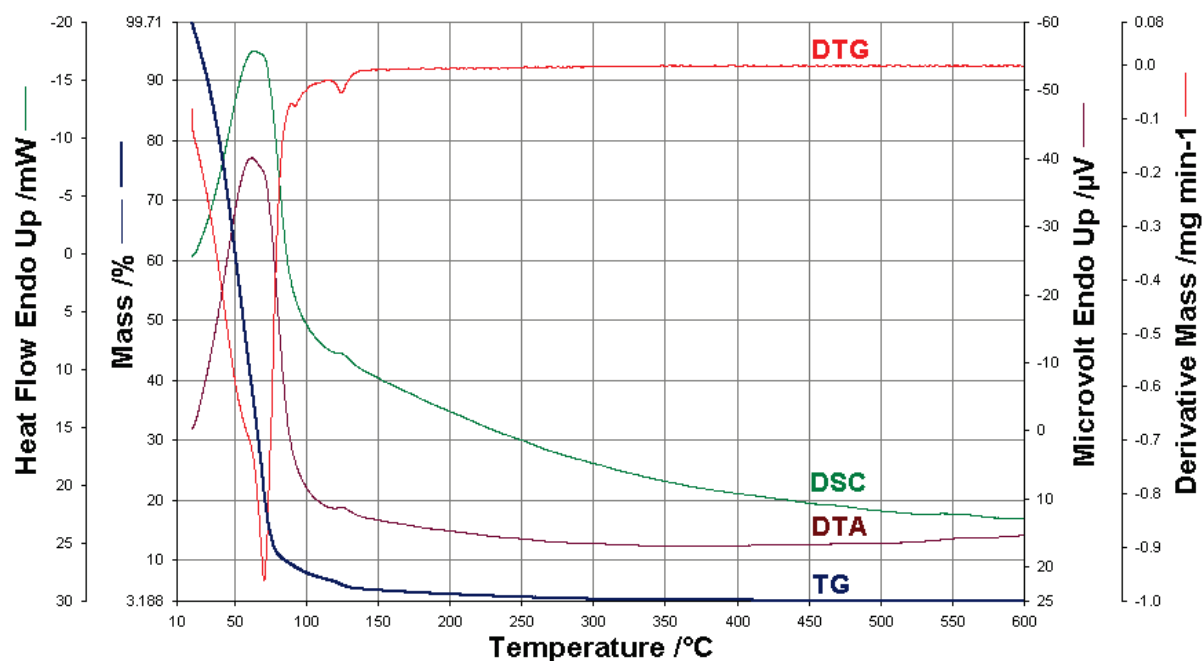


Figure 1. L'analyse thermogravimétrique pour le précurseur $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sous air avec 10 K/min à 600° C. La masse initiale est de 4.084 mg et la masse résiduelle est 0.1302 mg

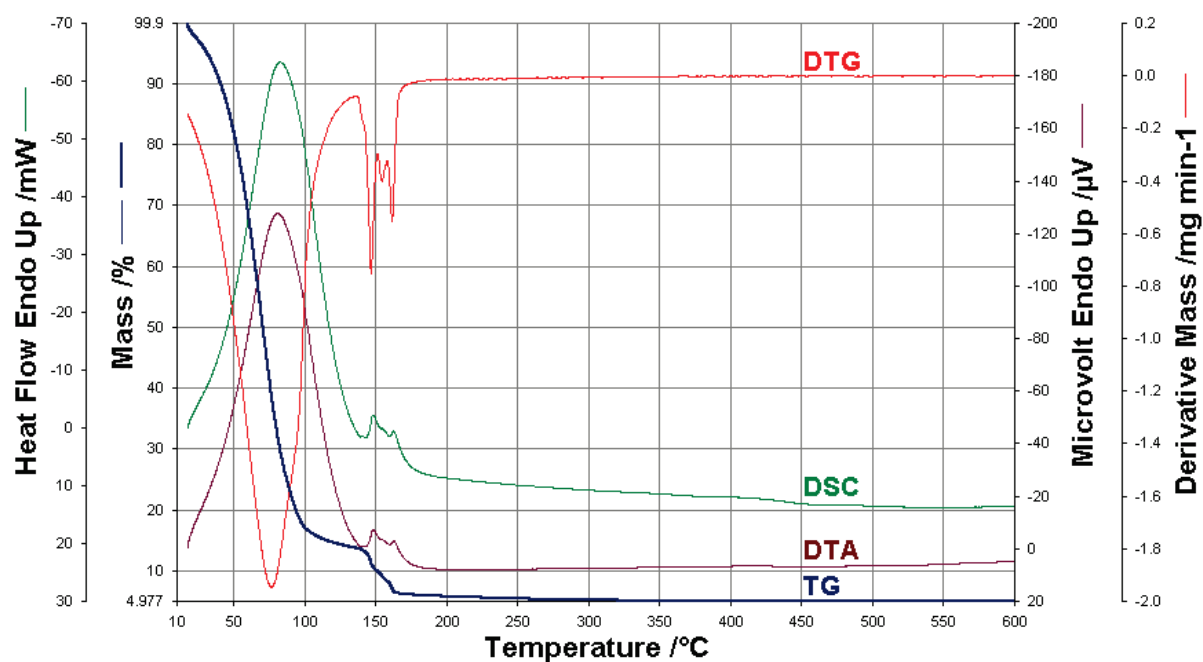


Figure 2. L'analyse thermogravimétrique pour le précurseur $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sous air avec 10 K/min à 600° C. La masse initiale est de 13.100 mg et la masse résiduelle est 0.652 mg

Adjuvants

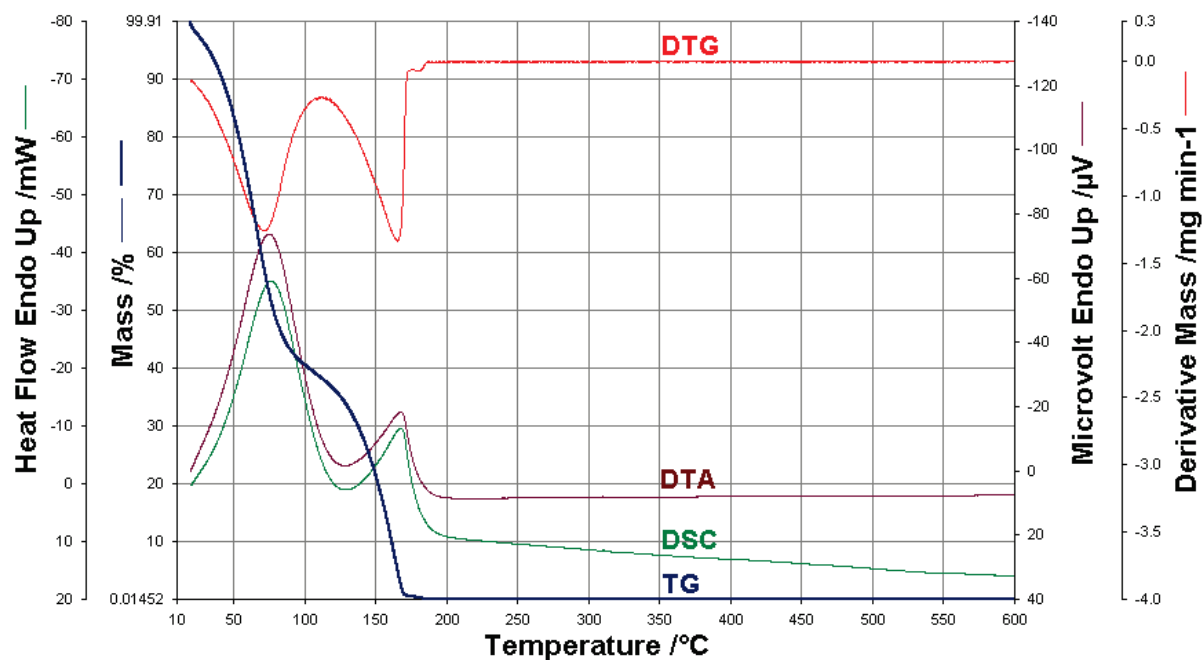


Figure 3. L'analyse thermogravimétrique pour le citrate d'ammonium sous air avec 10 K/min à 600° C. La masse initiale est de 11.012 mg et la masse résiduelle est 0.0016 mg

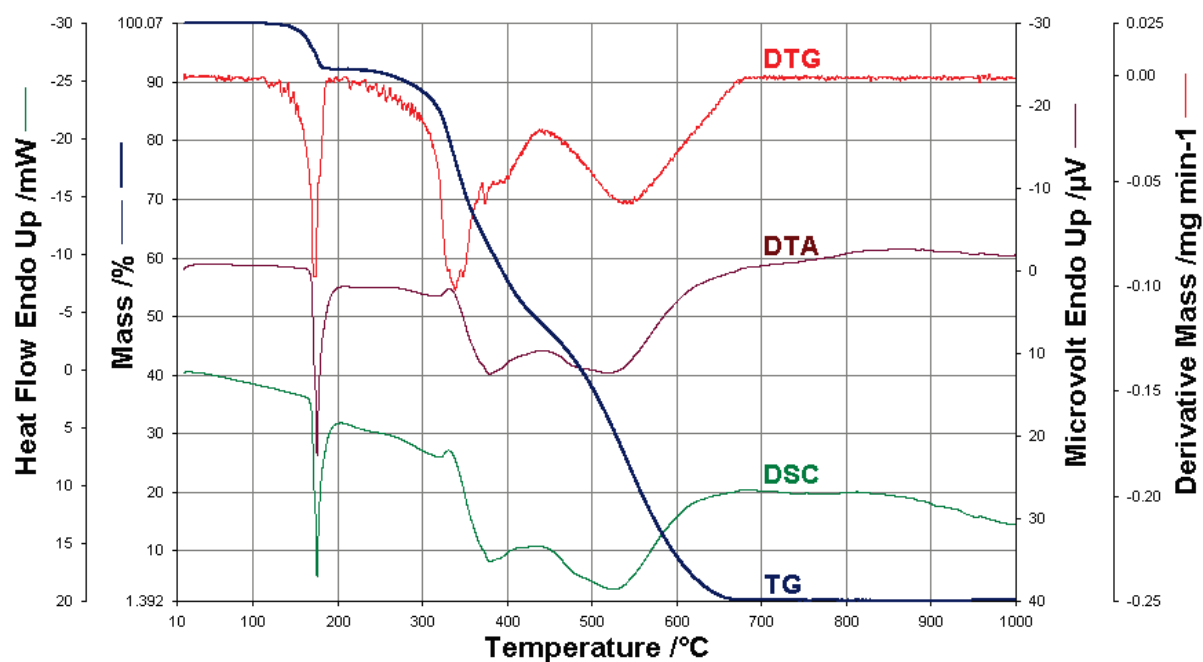


Figure 4. L'analyse thermogravimétrique pour la méthylacrylamide (poudre) sous air avec 10 K/min à 1000° C. La masse initiale est de 1.742 mg et la masse résiduelle est 0.02425 mg

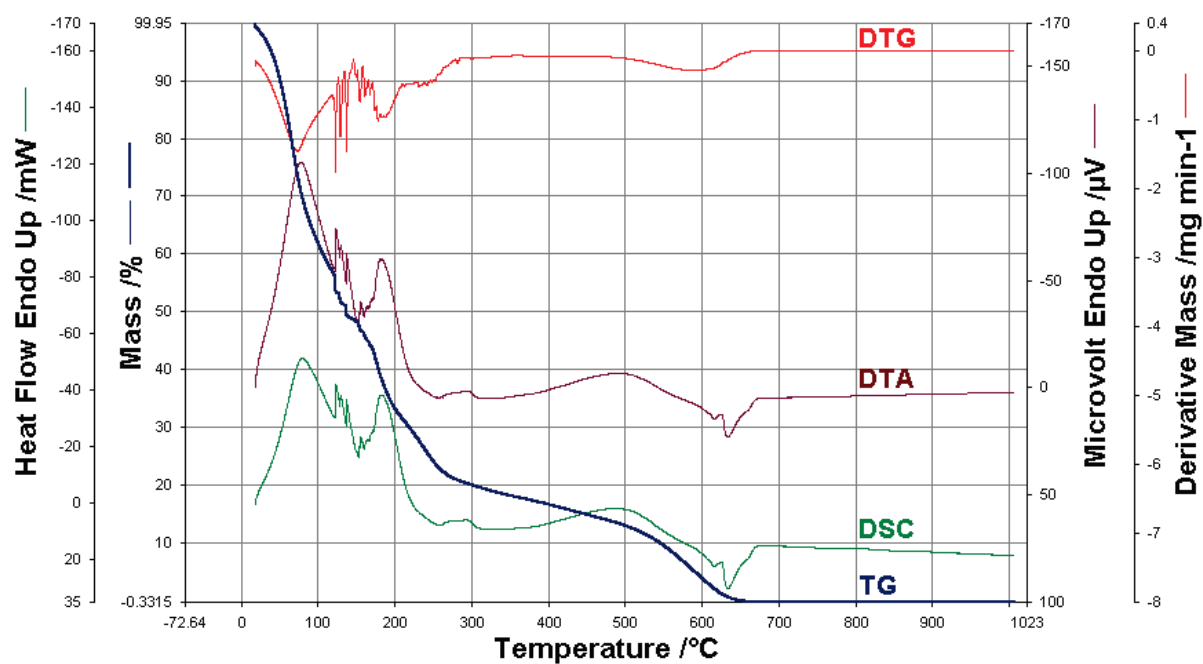


Figure 5. L'analyse thermogravimétrique pour l'acrylamide diluée à 40% sous air avec 10 K/min à 1000° C. La masse initiale est de 22.098 mg et la masse résiduelle est 0 mg.

Dopants A (NO₃)₃ où A= Yb, Sm

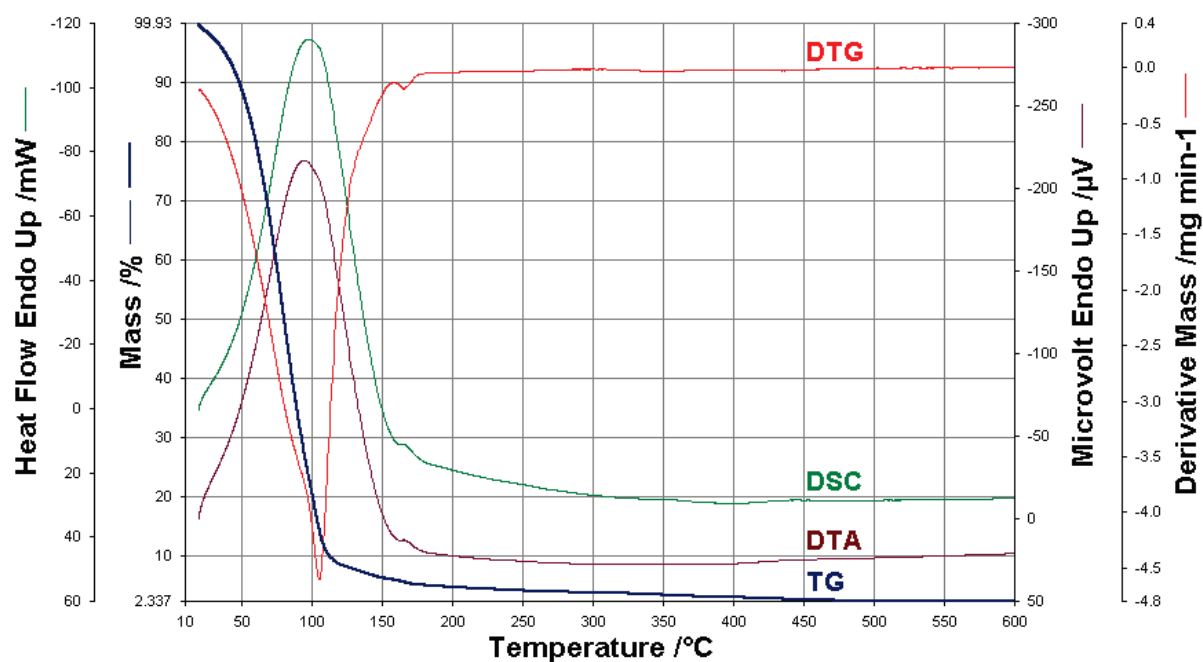


Figure 6. L'analyse thermogravimétrique pour Yb(NO₃)₃ sous air avec 10 K/min à 600° C. La masse initiale est de 25.781 mg et la masse résiduelle est 0.6025 mg.

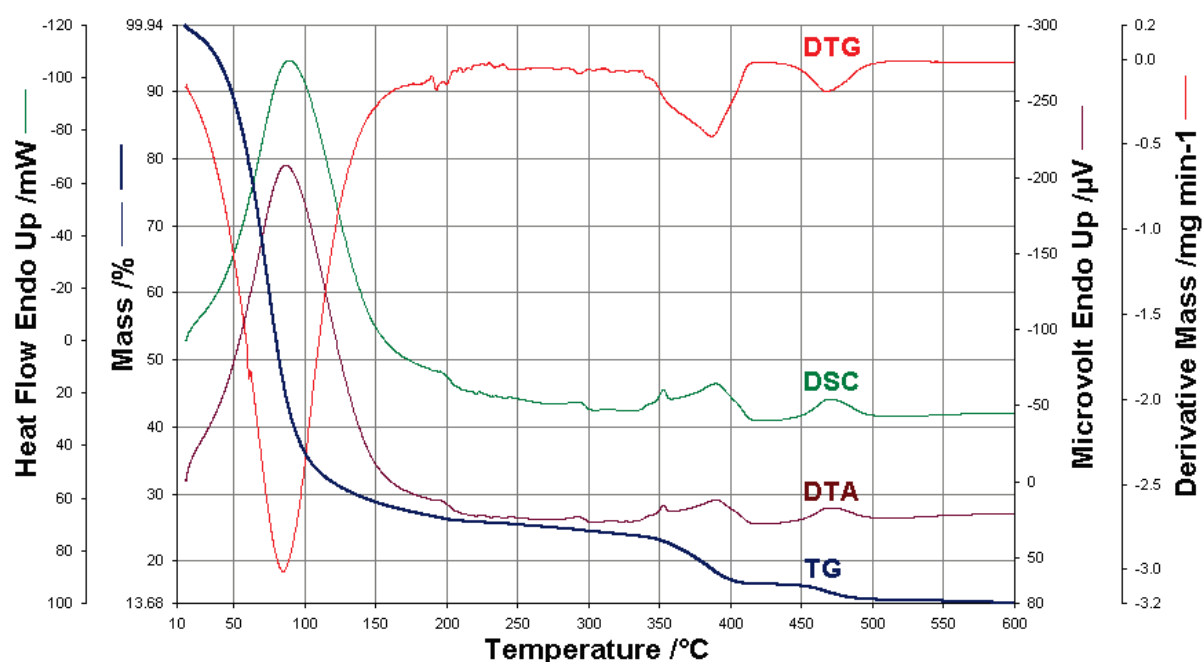


Figure 7. L'analyse thermogravimétrique pour Sm(NO₃)₃ sous air avec 10 K/min à 600° C. La masse initiale est de 27.568 mg et la masse résiduelle est 3.7713 mg.

Les gels oxydés ABO_3 où $A, B = Ga, Fe, Yb$

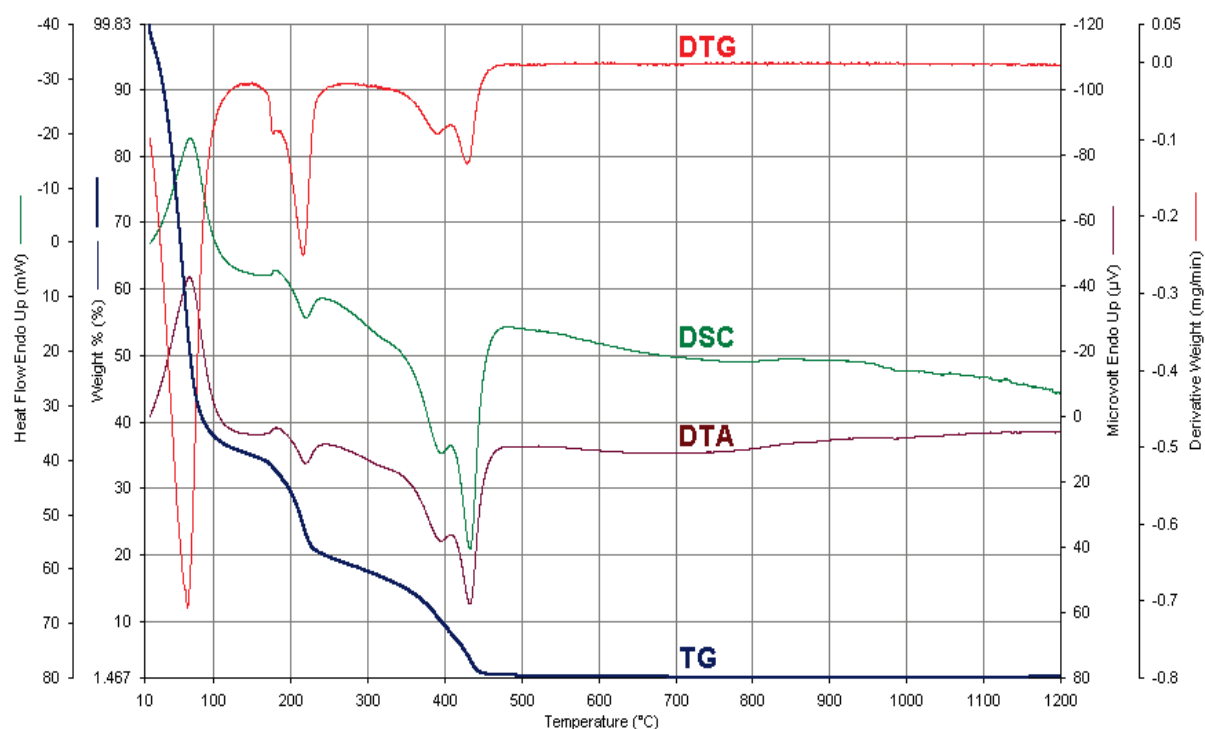


Figure 8. L'analyse thermogravimétrique pour $GaFeO_3$ gel sous air avec 10 K/min à 1200°C . La masse initiale est de 5.674 mg et la masse résiduelle est 0.0832 mg .

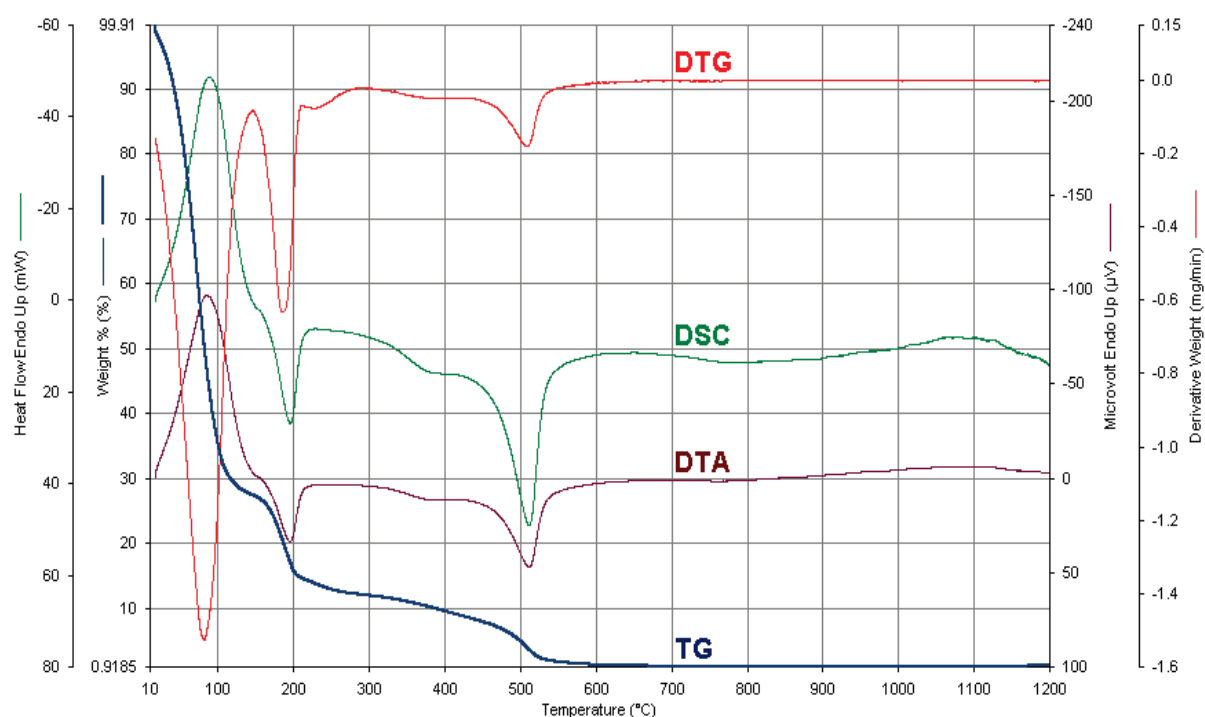


Figure 9. L'analyse thermogravimétrique pour $GaYbO_3$ gel sous air avec 10 K/min à 1200°C . La masse initiale est de 14.295 mg et la masse résiduelle est 0.1313 mg .

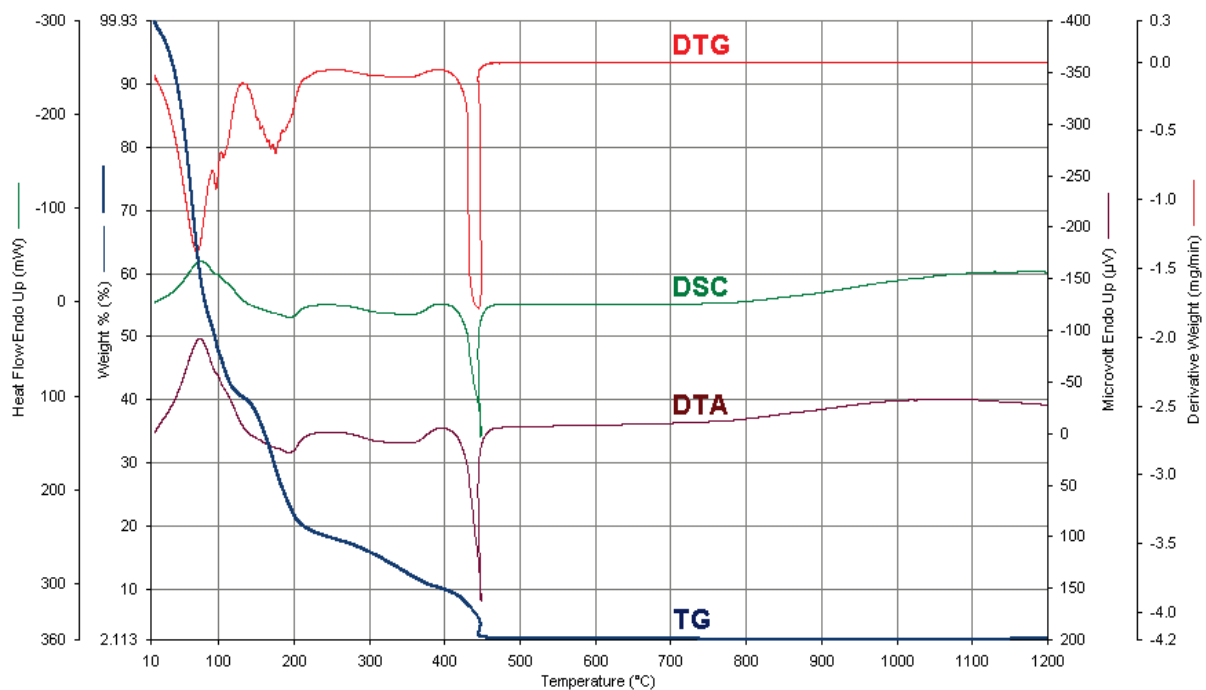


Figure 10. L'analyse thermogravimétrique pour YbFeO_3 gel sous air avec 10 K/min à 1200° C. La masse initiale est de 14.217 mg et la masse résiduelle est 0.3 mg.

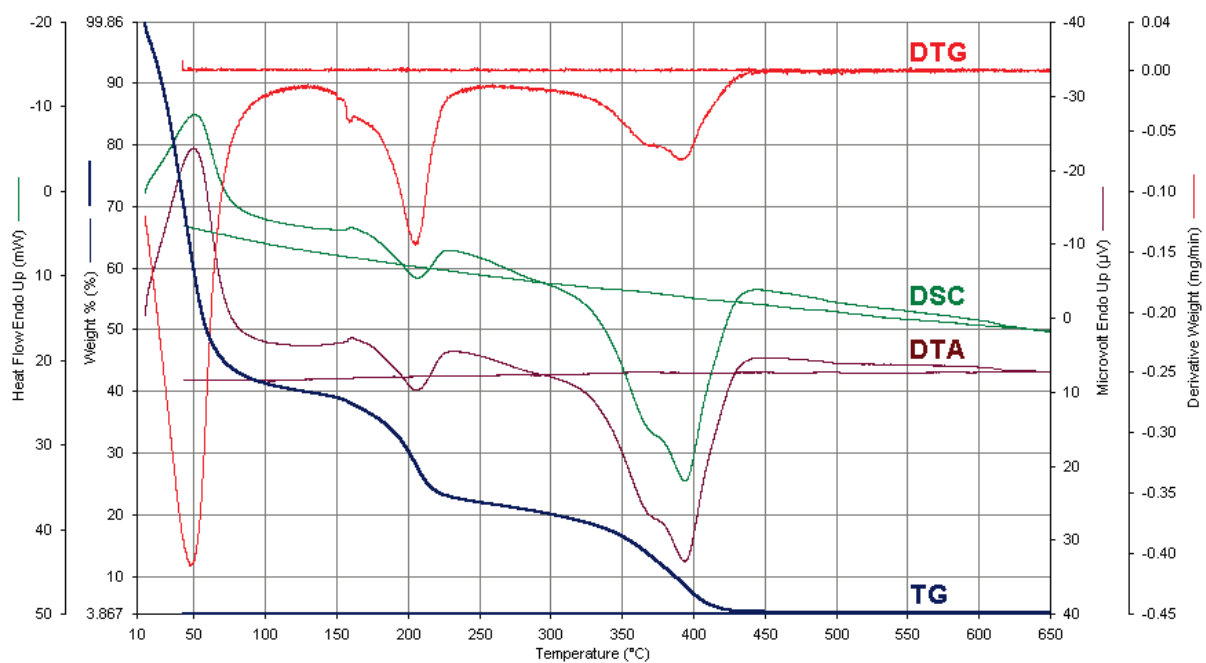


Figure 11. L'analyse thermogravimétrique pour $\text{Ga}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{FeO}_3$ gel sous air avec 3.5 K/min à 650° C, isotherme 300 minutes à 650°C, puis refroidit avec 3.5K/min. La masse initiale est de 8.734 mg et la masse résiduelle est 0.3377 mg.

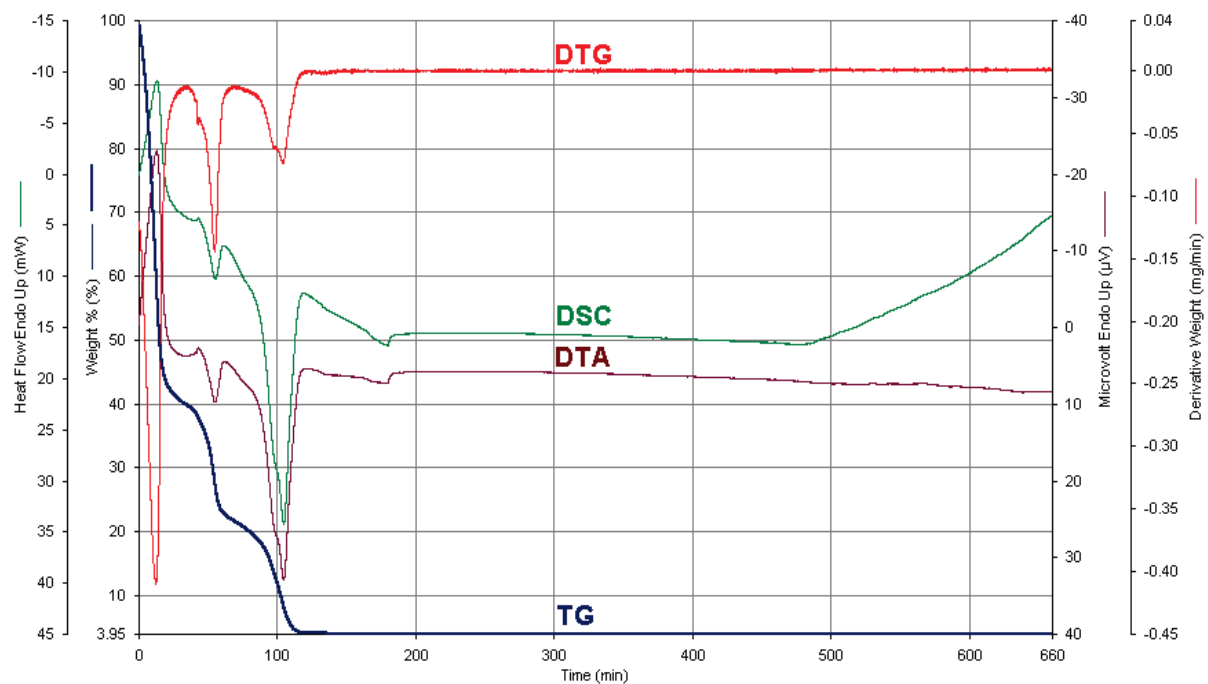


Figure 12. L'analyse thermogravimétrique pour $Ga_{0.9}Yb_{0.1}FeO_3$ gel sous air avec 3.5 K/min à 650° C, isotherme 300 minutes à 650°C, puis refroidit avec 3.5K/min. La masse initiale est de 8.734 mg.

Annexe 3 L'analyse DRX du composé $\text{Yb}_3\text{Ga}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{12}$

Afin de mieux comprendre l'évolution de la phase parasite avec la température, une synthèse par voie sol-gel citrate modifié est ainsi réalisée pour le composé $\text{Yb}_3\text{Ga}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{12}$, en respectant le même protocole de calcination. Trois frittages sont ainsi réalisés pour cette composition. L'évolution des diffractogrammes des rayons X avec la température de frittage est montrée dans la figure 13. Le diffractogramme de la poudre calcinée (courbe orange) montre que ceci est amorphe à 650°C. Par contre la poudre frittée à 850°C, courbe cyan, prouve la cristallisation de la phase $\text{Yb}_3\text{Ga}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{12}$. Cette phase se forme, donc, en dessous de 1000°C. En comparant avec le diffractogramme des rayons X du GaFeO_3 , on identifie les pics trouvés au paravent pour cette phase secondaire dans les composés biphasés. En plus, l'intensité des pics de cette phase augmente avec la température, résultat qui confirme bien qu'une fois formée, le pourcentage de la phase parasite augmente dans les composés substitués Yb avec la température de frittage.

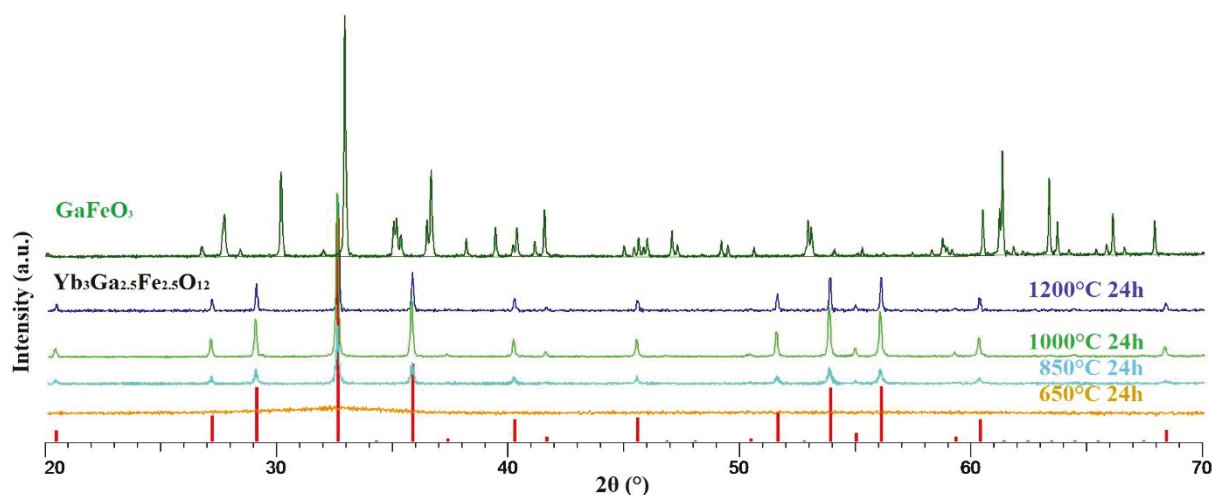


Figure 13. Diffractogramme des rayons X à température ambiante pour le composé $\text{Yb}_3\text{Ga}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_3$ fritté à différentes température en comparaison avec le diffractogramme des rayons X pour le GaFeO_3 fritté à 1200°C 24h.

Annexe 4 Mesures EDX

Mesures EDX pour confirmer la différence de composition des deux types de grains pour les composés $\text{Ga}_1\text{Yb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ et $\text{Ga}_1\text{Yb}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{O}_3$ frittés à 1200°C 24h.

L'analyse EDX pour le composé $\text{GaYb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ est montré dans la figure 14.

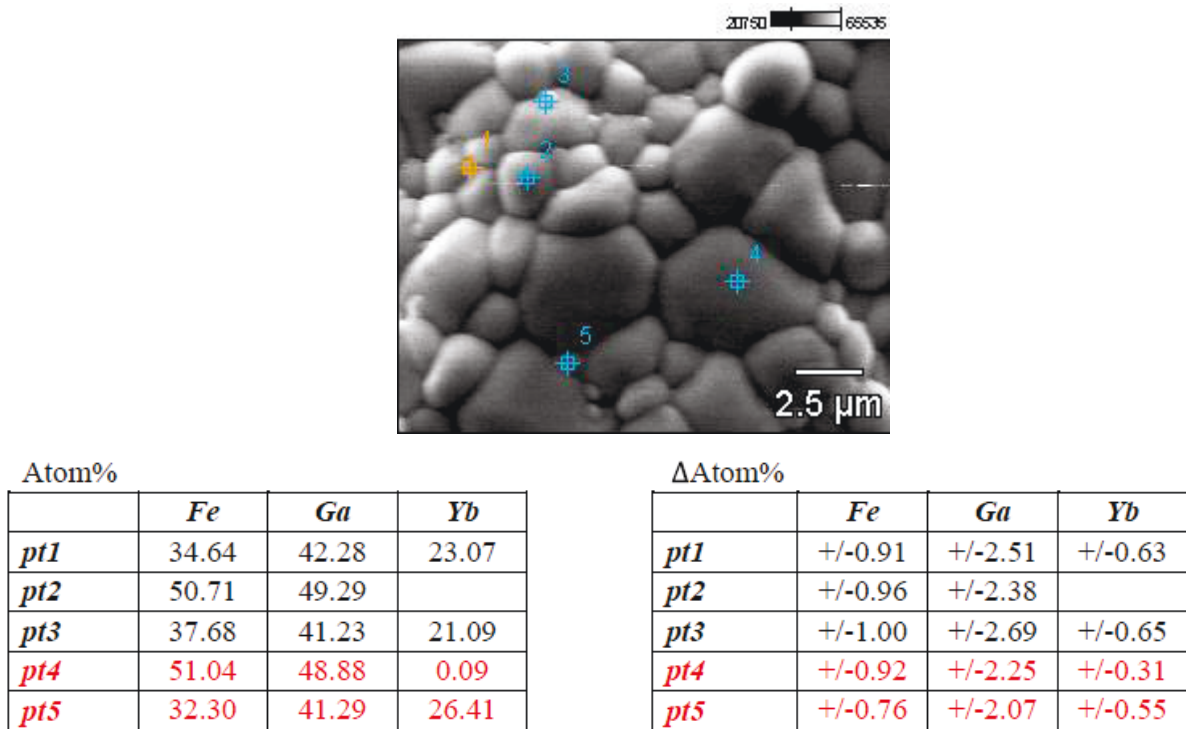
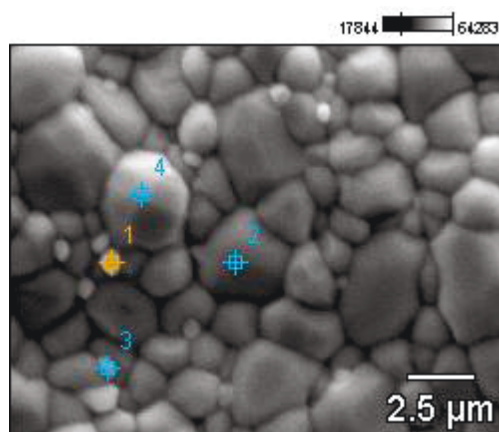


Figure 14. EDX pour le composé $\text{Ga}_1\text{Yb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$. En haut, le cliché à 2.5μm avec les points représentent les endroits où les scans ont été effectués. En bas à gauche les proportions atomiques de la localisation et à droite l'erreur sur chaque mesure.

Une différence de près de 26% en proportion d'ytterbium entre les points 4 et 5, lignes rouges, peut être identifié dans le tableau ci-dessus. Cette différence est légèrement plus remarquable dans le composé à $y=0.02$ en Yb, cliché présenté dans la figure 15. Notons que les proportions de fer et de galium varient elles aussi fortement.



Atom %			
	<i>Fe</i>	<i>Ga</i>	<i>Yb</i>
<i>pt1</i>	30.41	41.92	27.67
<i>pt2</i>	50.13	49.39	0.48
<i>pt3</i>	45.79	47.31	6.90
<i>pt4</i>	47.85	51.89	0.27

Δ Atom%			
	<i>Fe</i>	<i>Ga</i>	<i>Yb</i>
<i>pt1</i>	+/-0.73	+/-2.07	+/-0.93
<i>pt2</i>	+/-0.57	+/-1.40	+/-0.18
<i>pt3</i>	+/-0.65	+/-1.61	+/-0.56
<i>pt4</i>	+/-0.74	+/-1.28	+/-0.24

Figure 15. EDX pour le composé $Ga_1Yb_{0.02}Fe_{0.98}O_3$ fritté à 1200°C 24h. En haut, le cliché à 2.5 μm avec les points représentent les endroits où les scans ont été effectués. En bas à gauche les proportions atomiques de la localisation et à droite l'erreur sur chaque mesure.

Annexe 5 Les résultats des affinements structuraux

Une analyse cristallographique à l'aide du logiciel Jana2006 est réalisée pour chaque composé. Deux exemples pour les deux types de substitution (Sc et Yb) sont présentés dans cette annexe.

(a) Affinement structural du composé $Ga_{0.99}Sc_{0.01}Fe_1O_3$

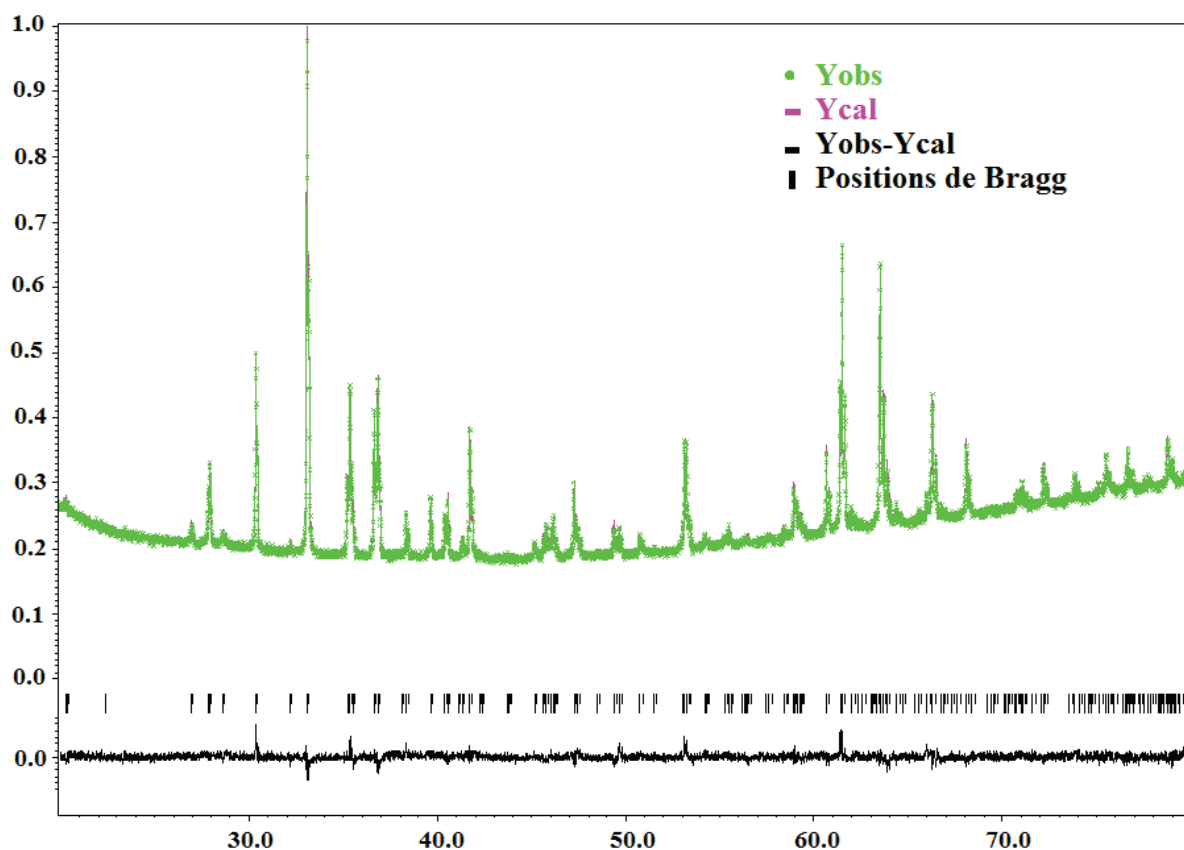


Figure 16. Affinement structural du diffractogramme des rayons X à la température ambiante pour $Ga_{0.99}Sc_{0.01}Fe_1O_3$.

Les coordonnées atomiques, les taux d'occupations, les paramètres de maille et le volume ainsi que les longueurs de liaisons cation-anion sont reportés dans les tableaux ci-dessous.

Site		$Ga_{0.99}Sc_{0.01}Fe_1O_3$
Ga1		
	x	0.1430(5)
	y	0

	z	0.1751(7)
	Occupation (Ga/Fe)	0.8981/ 0.1019
Ga2		
	x	0.1605(5)
	y	0.2993(9)
	z	0.8159(5)
	Occupation (Ga/Fe/TE)	0.6638 / 0.3162 / 0.02
Fe3		
	x	0.1609(6)
	y	0.5866(3)
	z	0.2002(7)
	Occupation (Ga/Fe)	0.0883 / 0.9117
Fe4		
	x	0.0284(4)
	y	0.7979(11)
	z	0.6789(6)
	Occupation (Ga/Fe/TE)	0.3298 / 0.6702
O1		
	x	0.3238
	y	0.4282
	z	0.9784
O2		
	x	0.4881
	y	0.4352
	z	0.5052
O3		
	x	0.9995
	y	0.2028
	z	0.6561
O4		
	x	0.1571
	y	0.1992

	z	0.1555
O5		
	x	0.1658
	y	0.6761
	z	0.8499
O6		
	x	0.1674
	y	0.939
	z	0.5199
a (Å)		8.74073(7)
b (Å)		9.38984(8)
c (Å)		5.08048(3)
Volume (Å ³)		416.976(6)
χ^2		1.8769

Tableau 3. Résultats de l'affinement structurale avec Jana2006 pour le composé $Ga_{0.99}Sc_{0.01}Fe_1O_3$

Chaque polyèdre a un environnement différents ce qui prouve une inhomogénéité des longueurs des liaisons cation-anion. Les résultats pour le composé $Ga_{0.99}Sc_{0.01}FeO_3$ sont regroupés dans le tableau 4.

Site	$Ga_{0.99}Sc_{0.01}Fe_1O_3$
Ga1-O (Tétraèdre)	
Ga1-O2 (Å)	1.744(4)
Ga1-O4 (Å)	1.8772(4)
Ga1-O6 (Å)	1.923(5)
Ga1-O6 (Å)	1.855(4)
Moyenne (Å)	1.8498
Volume (Å ³)	3.2070
Ga2-O (Octaèdre)	
Ga2-O1 (Å)	2.045(6)
Ga2-O1 (Å)	2.103(6)
Ga2-O2 (Å)	2.059(7)
Ga2-O3 (Å)	1.860(6)

Ga2-O4 (Å)	2.022(6)
Ga2-O4 (Å)	1.965(5)
Moyenne (Å)	2.0092
Volume (Å ³)	10.6111
Fe3-O (Octaèdre)	
Fe3-O1 (Å)	2.347(5)
Fe3-O1 (Å)	2.056(4)
Fe3-O2 (Å)	2.168(4)
Fe3-O3 (Å)	1.921(5)
Fe3-O5 (Å)	1.892(5)
Fe3-O5 (Å)	1.969(4)
Moyenne (Å)	2.0587
Volume (Å ³)	11.2121
Fe4-O (Octaèdre)	
Fe4-O1 (Å)	2.310(7)
Fe4-O2 (Å)	2.089(7)
Fe4-O3 (Å)	1.937(6)
Fe4-O4 (Å)	2.048(6)
Fe4-O5 (Å)	1.872(7)
Fe4-O6 (Å)	1.971(8)
Moyenne (Å)	2.0378
Volume (Å ³)	10.9212

Tableau 4. Distances interatomiques pour le composé $Ga_{0.99}Sc_{0.01}Fe_1O_3$.

(b) Affinement structural du composé $Ga_{0.99}Yb_{0.01}Fe_1O_3$

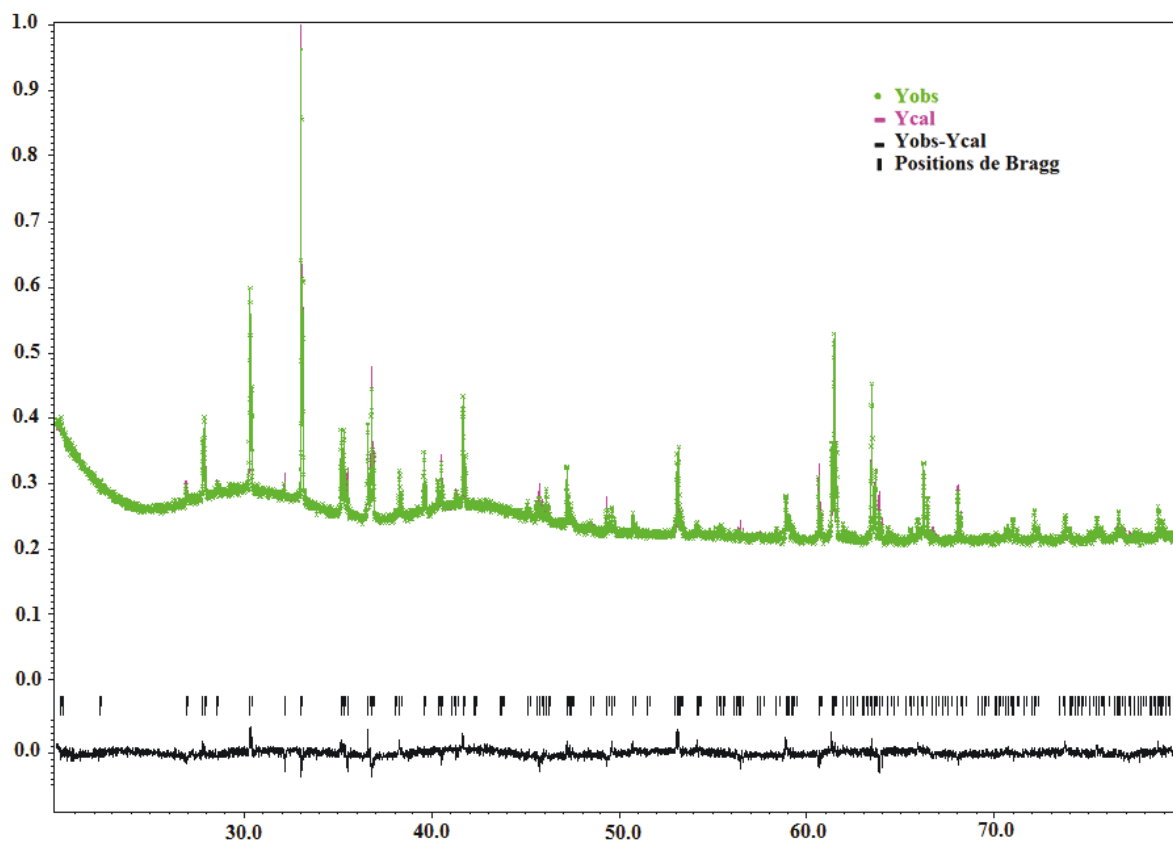


Figure 17. Affinement structural du diffractogramme des rayons X à la température ambiante pour $Ga_{0.99}Yb_{0.01}Fe_1O_3$.

Les coordonnées atomiques, les taux d'occupations, ainsi que les paramètres de maille et le volume sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Site		$Ga_{0.99}Yb_{0.01}Fe_1O_3$
Ga1		
	x	0.1361(6)
	y	0
	z	0.1689(12)
	Occupation (Ga/Fe)	0.85 / 0.15
Ga2		
	x	0.1611
	y	0.3102
	z	0.8073
	Occupation (Ga/Fe/TE)	0.662 / 0.318 / 0.02

Fe3		
	x	0.1631(8)
	y	0.5896(5)
	z	0.1928(14)
	Occupation (Ga/Fe)	0.22 / 0.78
Fe4		
	x	0.0290(5)
	y	0.7954(12)
	z	0.6779(12)
	Occupation (Ga/Fe)	0.248 / 0.752
O1		
	x	0.3238
	y	0.4282
	z	0.9784
O2		
	x	0.4881
	y	0.4352
	z	0.5052
O3		
	x	0.9995
	y	0.2028
	z	0.6561
O4		
	x	0.1571
	y	0.1992
	z	0.1555
O5		
	x	0.1658
	y	0.6761
	z	0.8499
O6		
	x	0.1674

	y	0.939
	z	0.5199
a (Å)		8.74244(7)
b (Å)		9.39505(8)
c (Å)		5.08213(4)
Volume (Å ³)		417.424(6)
χ^2		2.4964

Tableau 5. Résultats de l'affinement structurale avec Jana2006 pour le composé $Ga_{0.99}Yb_{0.01}Fe_1O_3$

Les résultats des longueurs des liaisons cation-anion pour le composé $Ga_{0.99}Yb_{0.01}FeO_3$ sont regroupés dans le tableau 6.

Site	$Ga_{0.99}Yb_{0.01}Fe_1O_3$
Ga1-O (Tétraèdre)	
Ga1-O2 (Å)	1.682(6)
Ga1-O4 (Å)	1.8817(6)
Ga1-O6 (Å)	1.894(6)
Ga1-O6 (Å)	1.963(6)
Moyenne (Å)	1.8549
Volume (Å ³)	3.2105
Ga2-O (Octaèdre)	
Ga2-O1 (Å)	2.00209(0)
Ga2-O1 (Å)	2.01008(0)
Ga2-O2 (Å)	2.02289(0)
Ga2-O3 (Å)	1.89856(0)
Ga2-O4 (Å)	2.05432(0)
Ga2-O4 (Å)	2.05154(0)
Moyenne (Å)	2.0066
Volume (Å ³)	10.6225
Fe3-O (Octaèdre)	
Fe3-O1 (Å)	2.102(6)
Fe3-O1 (Å)	2.337(7)
Fe3-O2 (Å)	2.182(7)
Fe3-O3 (Å)	1.934(7)

Fe3-O5 (Å)	1.923(7)
Fe3-O5 (Å)	1.880(7)
Moyenne (Å)	2.0597
Volume (Å ³)	11.2241
Fe4-O (Octaèdre)	
Fe4-O1 (Å)	2.325(8)
Fe4-O2 (Å)	2.109(9)
Fe4-O3 (Å)	1.924(8)
Fe4-O4 (Å)	2.045(7)
Fe4-O5 (Å)	1.858(8)
Fe4-O6 (Å)	1.982(9)
Moyenne (Å)	2.0403
Volume (Å ³)	10.9329

Tableau 6. Distances interatomiques pour le composé $Ga_{0.99}Yb_{0.01}Fe_1O_3$.

Heisenberg spin-glass behaviour in $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$

Daniela Maria Neacsu^a, Gisèle Gruener^a, Sylvie Hebert^b, Jean-Claude Soret^{*,a}

^a*Université François Rabelais, GREMAN UMR CNRS 7347, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France*

^b*Laboratoire CRISMAT, CNRS UMR 6508, 6 boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex, France*

Abstract

The dynamic and static magnetic properties of $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ are studied in detail using ac susceptibility and dc magnetization measurements. The study shows that the compound undergoes a well defined equilibrium phase transition between paramagnetic and spin-glass phases at $T_g \approx 213\text{ K}$. The dynamic scaling analysis of ac susceptibility data reveals typical features characteristic of canonical spin-glasses, i.e., relaxation time $\tau^* \sim 10^{-14}\text{ s}$, critical exponent $\nu z = 4.1 \pm 0.2$, and frequency sensitivity parameter $\delta_f \sim 10^{-3}$ within three frequency decades. The analysis of the critical behaviour of the static nonlinear susceptibility yields the critical exponents $\gamma = 4.3 \pm 0.1$, $\beta = 1.0 \pm 0.1$, and $\delta = 5.5 \pm 0.5$, which lie between those typical of three-dimensional (3D) weakly anisotropic Heisenberg and Ising spin glasses. The analysis of the field-cooled and zero-field-cooled magnetization data allows to define two characteristic temperatures depending on the applied magnetic field. The upper one, $T_{\text{irr}}(H)$, is the threshold temperature corresponding to the appearance of weak irreversibility, whereas the lower one, $T_s(H)$, marks the onset of strong irreversibility. The resulting field-temperature phase diagram turns out to be in good quantitative agreement with the mean-field predictions for 3D Heisenberg spin-glass with random magnetic anisotropy, and appears consistent with the chiral driven freezing scenario.

Key words: spin glass, critical exponents, magnetization

PACS: 75.50.Lk, 75.10.Nr, 75.30.Kz

*Corresponding author

Email address: `soret@phys.univ-tours.fr` (Jean-Claude Soret)

1. Introduction

In recent years, magnetoelectric materials showing a significant coupling between electric and magnetic degrees of freedom have generated enormous research efforts because of their potential in technological developments of new spintronic devices, such as sensors and storage of data [1]. Up to now, there are few magnetoelectric materials for room temperature (RT) applications. One of the most suitable magnetoelectric materials seems to be BiFeO₃, for which an electric-field-induced spin flop at RT has been reported [2]. However, the ferroelectric and antiferromagnetic orders in this material are associated to different ions, yielding a weak magnetoelectric coupling.

Gallium ferrite Ga_{2-x}Fe_xO₃ ($0.7 \leq x \leq 1.4$), which was first synthesized by Remeika [3], appears to be also a prominent candidate of magnetoelectric materials for RT applications. Indeed, several experiments have revealed remarkable features of this material, such as piezoelectricity at RT [3, 4], and the possibility of tuning the magnetic transition temperature close to or above RT depending upon x [3, 5, 6, 7, 8, 9, 10] and preparation conditions [5, 7, 11, 12]. Another interesting property of this material is that its magnetic and electric orders are associated with the same type of ion, i.e. Fe³⁺, which could lead to a rather strong magnetoelectric coupling [7, 13, 14, 15, 16, 17]. Ga_{2-x}Fe_xO₃ has a non-centrosymmetric orthorhombic structure with space group $Pc2_1n$ [18]. The Fe and Ga atoms occupy three inequivalent distorted octahedral sites (Fe1, Fe2, Ga2) and one tetrahedral site (Ga1) [19]. The very small difference in the sizes of Fe³⁺ (0.64 Å) and Ga³⁺ (0.62 Å) ions induces a cationic site disorder which plays a crucial role in the magnetic properties of this material. Recent *ab initio* calculations [20, 21] and structural studies using neutron diffraction [7, 9, 12] on different composition of Ga_{2-x}Fe_xO₃, indicate that Ga/Fe site disorder is at the origin of the ferrimagnetic spin configuration observed in experiments [22]. However, magnetization measurements combined with ESR experiments revealed the presence of short-range spin-spin correlations in the paramagnetic phase of GaFeO₃, confirming that this material is not a classical ferrimagnet [23]. Moreover, GaFeO₃ was recently reported to show other interesting features such as magnetic frustration effect [24], magnetic anisotropy [25], and re-entrant spin-glass (SG) phase below the ferrimagnetic ordering temperature [26, 27]. So, the nature of the magnetic ground state of GaFeO₃ seems to

vary depending on the sample preparation, which affects the cationic site disorder [5, 7, 11, 12].

Recently, we have synthesized high quality polycrystalline samples of $\text{Ga}_{1.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ in order to investigate the effect of the substitution of some non magnetic ions Ga^{3+} by magnetic ions Yb^{3+} on the structural parameters and magnetic properties of GaFeO_3 [28]. Notably, we found that the Yb^{3+} ions occupy mainly the site Ga2. Therefore, such a substitution of Ga by Yb atoms could result in an increase in the magnetic disorder compared to unsubstituted compound. In this paper, to the best of our knowledge, we present the first detailed study of magnetic properties of $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$. We observe that this system does not exhibit any long-range magnetic order down to low temperatures, in contrast to the behaviours reported for the unsubstituted compound. Indeed, we observe a single paramagnetic-SG transition on cooling, showing a magnetic field dependence similar to that of a three-dimensional (3D) Heisenberg SG.

2. Experiment

Polycrystalline samples of $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ were prepared by an organic gel-assisted citrate process [29]. Solutions of gallium, iron and ytterbium nitrates were mixed in a stoichiometric ratio and chelated by adding triammonium citrate. A polyacrylamide network was formed in situ by the organic monomers consisting of acrylamide and N, N' -methylene-bis-acrylamide which were co-polymerised by heating at about 250 °C. The gel was calcined at 650 °C for 5 hours, leading to a very fine powder of high chemical homogeneity of $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$. Then, the powder was slightly crushed and pressed isostatically under 4 kbar in the form of a cylindrical slab of about 1 cm diameter and 3 mm thickness, and sintered at 1200 °C for 24 hours in air.

The crystalline structure of the obtained samples of $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) measurements using a Bruker D8 diffractometer operating at room temperature with $\text{Cu } K\alpha$ radiation. The concentration of Yb was verified using energy-dispersive X-ray spectroscopy. A Rietveld analysis of the powder XRD patterns was performed using the software package Jana2006, showing that all the observed peaks can be assigned to reflections of the $Pc2_1n$ orthorhombic structure of the GaFeO system [18, 30]. Moreover, no impurity phase was found. In the $\text{Ga}_{1-x}\text{Yb}_x\text{FeO}_3$ composition, the structural analysis showed that the unit cell parameters and volume increase linearly with x – indicating that the ytter-

bium ions enter within the structure of GaFeO_3 – and gave the following lattice parameter values $a = 8.7424(4) \text{ \AA}$, $b = 9.3950(5) \text{ \AA}$, $c = 5.0821(3) \text{ \AA}$ for $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$. We also found that the iron atoms are distributed over all the cationic sites Fe1, Fe2, Ga1, and Ga2 with occupancy rates $k_{\text{Fe1}} = 0.78$, $k_{\text{Fe2}} = 0.75$, $k_{\text{Ga1}} = 0.15$, and $k_{\text{Ga2}} = 0.32$, while the ytterbium atoms are mainly localized on the Ga2 site [28].

Measurements of the AC magnetic susceptibility and longitudinal magnetization as a function of temperature were performed using a Quantum Design PPMS system with ACMS and VSM options. The ac susceptibility measurements were made using a modulation field of 1 mT at different frequencies varying from 10 Hz to 10 kHz in the absence of any applied dc field. Zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) magnetization measurements were carried out using the following procedure. First, the sample is cooled to 4 K in zero field and, after a waiting time of 5 min, the magnetic field is applied to the chosen value. Then, the ZFC magnetization data are recorded with increasing temperatures with a rate of 2 K/min up to 300 K. Second, the sample is cooled to 4 K under the same applied magnetic field and the FC magnetization data are taken as a function of temperature in an identical manner to the ZFC process.

3. Results and discussion

Figs.1(a) and (b) show the dc magnetization versus temperature for $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ in applied fields of 0.1 T and 0.01 T, respectively. The pronounced inflection point of magnetization curves [Fig. 1(c)] marks the magnetic transition around $\sim 212 \text{ K}$. It is to be noted that the rather narrow width of this transition, $\Delta T \approx 5 \text{ K}$, obtained as the temperature interval between the two extrema of d^2M/dT^2 calculated from the FC curves for $\mu_0 H = 0.01 \text{ T}$ and 0.1 T [Fig. 1(d)], provides an indication of the high quality of the sample.

A bifurcation between M_{ZFC} and M_{FC} marks the onset of magnetic irreversibility below a certain temperature T_{irr} which decreases with increasing field (see below). Such a feature was observed in GaFeO_3 [8, 12, 23, 24, 26, 27]. Moreover, The ZFC magnetization curves exhibit a peak at a certain temperature $T_p < T_{\text{irr}}$ which broadens and shifts toward lower temperatures when the field increases. These irreversible effects revealed by the divergence of the ZFC and FC curves, are indicative of the onset of nonequilibrium behaviours, and suggest the freezing of the Fe/Yb magnetic moments into a glassy state below $\sim 212 \text{ K}$. However, it should be stressed that theses

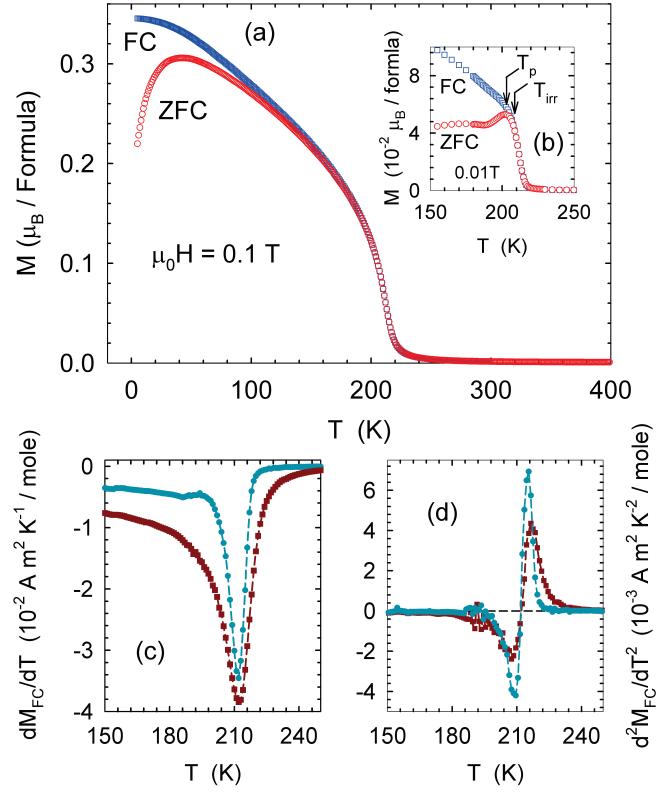


Figure 1: Zero-field cooled (circle) and field-cooled (square) magnetization data for $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ in applied fields of 0.1 T (a) and 0.01 T (b). $\partial M/\partial T$ (c) and $\partial^2 M/\partial T^2$ (d) calculated from the field-cooled curves obtained for $\mu_0 H = 0.1$ T (square) and 0.01 T (circle).

features do not constitute a sufficient condition to conclude that a material displays a SG transition as they are also observed in superparamagnetic systems. Thus, in the following paragraphs, we present a detailed study of the static and dynamic magnetic properties of $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ which allows to establish the nature of its low-temperature magnetic phase.

3.1. *ac susceptibility*

Fig. 2 shows the temperature dependence of the real (in-phase), χ' , and imaginary (out-of-phase), χ'' , parts of the ac magnetic susceptibility χ . They have been measured during warming up in zero dc magnetic field by applying a modulation magnetic field of 1.0 mT at different frequencies varying from $f = 10$ Hz to 10 kHz. $\chi'(T)$ exhibits a marked maximum at T_f which roughly coincides with the maximum of $|d\chi''(T)/dT|$, i.e. the inflection point in the jump of $\chi''(T)$. At larger temperatures above T_f , $\chi''(T)$ is equal to zero, whereas below T_f it has a finite value lower than that of $\chi'(T)$. Fig. 2(a) shows that the position, T_f , of the maximum of $\chi'(T)$ shifts toward higher temperatures with increasing frequency. In addition, χ' decreases as the frequency increases, whereas it becomes independent of frequency concomitantly with the vanishing of χ'' . Such a behaviour of χ' and χ'' is a typical characteristic of the SG-like systems.

The relative variation of T_f per decade of frequency [31]:

$$\delta_f = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta \log_{10} f} \quad (1)$$

is a parameter often used to compare the sensitivity to frequency variations of the different types of SG-like systems. The values of δ_f are typically of the order of 10^{-3} for metallic SG (e.g., $\delta_f \approx 0.0050$ for CuMn alloys [32]) to 10^{-2} for insulating SG (e.g., $\delta_f \approx 0.02$ for $\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{S}$ [33]) and cluster glasses, i.e., systems with random weak interactions between magnetic clusters rather than individual spins (e.g., $\delta_f \approx 0.06$ for $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ particles [34]). For superparamagnetic-like-systems, i.e., systems consisting of isolated magnetic entities, values of δ_f of the order of 0.1 are measured (e.g., $\delta_f \approx 0.13$ for $\text{La}_{0.994}\text{Gd}_{0.006}\text{Al}_2$ [35]).

An estimate of δ_f can be obtained by plotting $\ln T_f$ versus $\log f$, as shown in the inset of Fig. 2. In this way, we find $\delta_f \approx 0.0015$ within three decades of the frequency variation. Such a value comparable to those reported in canonical SG, such as CuMn and AuMn [32, 36], suggests a slow spin dynamics in

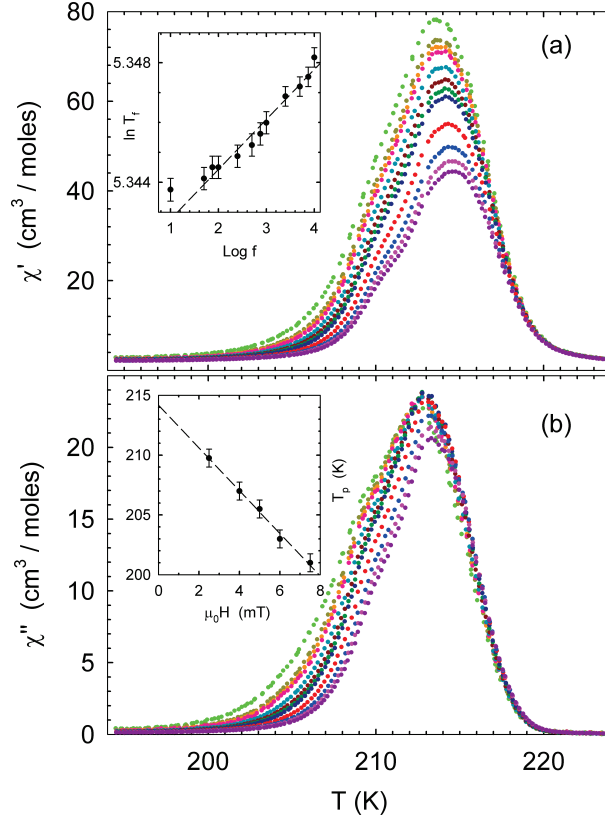


Figure 2: (a) Real part χ' and (b) imaginary part χ'' of the ac susceptibility as a function of temperature at different frequencies (from left to right: $f = 10, 50, 75, 100, 250, 500, 750, 1000, 2500, 5000, 7500, 10000$ Hz). Inset in panel (a) shows the frequency dependence of the position of the cusp of χ' plotted as $\ln T_f$ versus $\log f$ in order to estimate the parameter δ_f defined by Eq.(1). The dashed line represents the best least-square regression line to the data, yielding $d \ln T_f / d \log f \approx 0.0015$ within the frequency range studied. Inset in panel (b) shows the position T_p of the peak of M_{ZFC} versus H for weak fields, yielding the estimate $T_p \approx 214 \text{ K}$ as $H \rightarrow 0$.

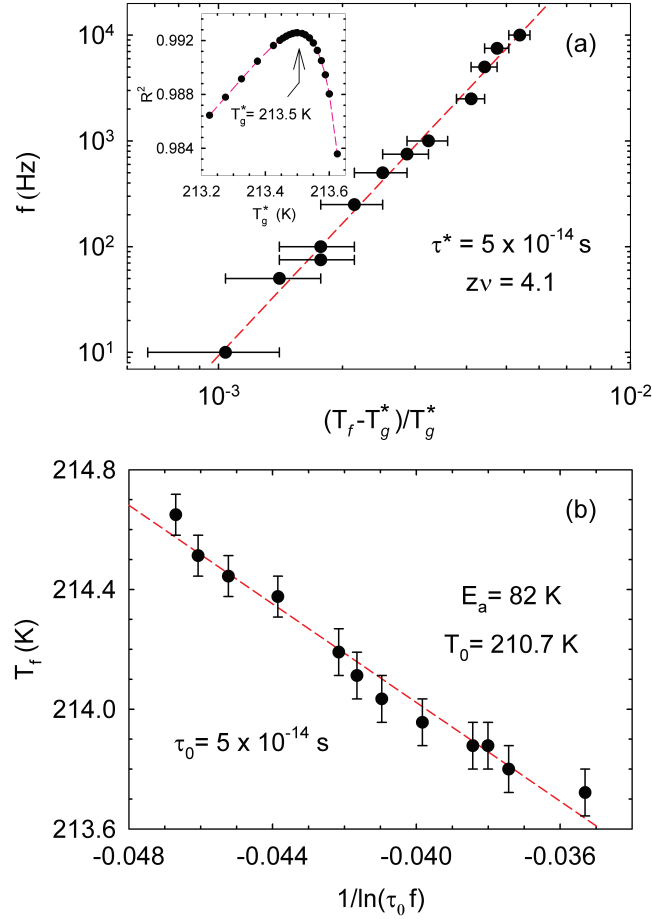


Figure 3: (a) The best fit of T_f data obtained from ac susceptibility measurements $[\chi'(T)]$ to the critical slowing-down model (2) with $T_g^* = 213.5$ K. Inset: correlation coefficient R^2 of the linear regression as a function of T_g^* ; the best fit corresponding to $R^2 \sim 0.9925$ is obtained at $T_g^* \approx 213.5$ K. (b) The fit of T_f data to the Vogel-Fulcher law (3) with $\tau_0 = 5 \times 10^{-14}$ s results in a correlation coefficient of ~ 0.975 .

Ga_{0.99}Yb_{0.01}FeO₃ due to the presence of strongly interacting magnetic entities.

According to the dynamic scaling hypothesis, and provided that this system exhibits a standard critical slowing-down on approaching the static freezing temperature T_g^* from the high- T side, the frequency dependence of T_f is described by [31, 37, 38, 39]:

$$\tau_f = \tau^* \left(\frac{T_f - T_g^*}{T_g^*} \right)^{-\nu z} \quad (2)$$

where τ_f is the relaxation time related to the frequency ($\tau_f = 1/f$), τ^* is the characteristic flipping time of the fluctuating entities, ν is the critical exponent of the correlation length, and z the dynamic critical exponent. It is useful to rewrite Eq.(2) in the form $\log(f) = \nu z \log[(T_f - T_g^*)/T_g^*] - \log(\tau^*)$. Fig. 3(a) shows a log-log plot of f versus $(T_f - T_g^*)/T_g^*$. The value $T_g^* = 213.5$ K is adjusted to maximize the correlation coefficient R^2 of the linear regression [inset of Fig. 3(a)]. The values of τ^* and νz are then respectively obtained from the intercept and slope of the best-fitting straight line, which is represented by the dashed line in Fig. 3(a). This leads to the values $\tau^* = (5 \pm 2) \times 10^{-14}$ s, and $\nu z = 4.1 \pm 0.2$. A good agreement is found within the experimental accuracy between the value of T_g^* and the linear extrapolation of $T_p = 214.1 \pm 0.5$ K as $H \rightarrow 0$ [insert of Fig. 2(b)] which can be regarded as $\lim_{f \rightarrow 0} T_f$. The value of νz is quite comparable with that recently reported for single crystals of GaFeO₃ ($\nu z = 5.5 \pm 1.5$) [26]. It lies within the range $4 \leq \nu z \leq 11$ obtained for SG systems [39] and happens to be in good agreement with the low values ($\nu z \approx 5$) resulting from numerical studies of the critical behaviour in the 3D Heisenberg SG model [40, 41, 42, 43]. Furthermore, the value of τ^* is in good agreement with that obtained by Mukherjee *et al.* [26] for single crystals of GaFeO₃. As with conventional SG, it is of the order of the spin flip time of atomic magnetism moments ($\sim 10^{-13}$ s).

Another description of the frequency dependence of T_f can also be obtained using the empirical Vogel-Fulcher (VF) law [31, 35, 39, 44]:

$$\tau_f = 1/f = \tau_0 \exp \left(\frac{E_a}{k_B (T_f - T_0)} \right) \quad (3)$$

where T_0 is a phenomenological temperature introduced into the standard Arrhenius law to take into account the interactions between the magnetic

entities. In order to fit Eq.(3) to the data, it is convenient to rewrite this equation as $T_f = T_0 - E_a / [k_B \ln(\tau_0 f)]$. Fig. 3(b) shows a plot of T_f versus $1/\ln(\tau_0 f)$ where τ_0 is taken equal to the value of τ^* obtained above. The values of T_0 and E_a are then respectively determined from the intercept and slope of the straight-line fit, which is represented by the dashed line in Fig. 3(b). This yields the values $T_0 = 210.7 \pm 0.2$ K and $E_a/k_B = 82 \pm 4$ K.

The comparison between fits of Eqs.(2) and (3) indicates that the power law gives the best fit with the largest correlation coefficient, i.e. $R^2 \sim 0.9925$. However, the VF law leads to a reasonably good fit, so that the value of T_0 can be used to provide an estimate of the strength of interactions between the magnetic entities. According to the criterion suggested by Tholence [44], the ratio :

$$\delta_{\text{Th}} = \frac{T_f - T_0}{T_f} \quad (4)$$

should be small for SG systems with strong interspin coupling, such as the metallic SG (e.g. $\delta_{\text{Th}} \approx 0.07$ at $f = 10$ Hz for $\text{CuMn}_{4.6\%}$ [44]), while larger values of more than one order of magnitude are found in the superparamagnetic clusters systems (e.g. $\delta_{\text{Th}} = 0.5$ at $f = 17.3$ Hz for $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ particles [34], and $\delta_{\text{Th}} \sim 1$ at $f = 17$ Hz for $\text{La}_{0.994}\text{Gd}_{0.006}\text{Al}_2$ [35, 44]).

We find $\delta_{\text{Th}} \approx 0.01$ using the values $T_f = 213.7$ K for $f = 10$ Hz and $T_0 = 210.7$ K. Such a small value of δ_{Th} confirms the inference drawn from the parameter δ_f [Eq.(1)] concerning the existence of strong magnetic interactions between magnetic entities. So, if we assume a direct relation between the size of these entities and the coupling between them, the use of both these criteria strongly suggests that the SG behaviour observed in $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ arises from interactions between single spins rather than spin clusters.

3.2. static scaling

In contrast to superparamagnetic-like systems, in which the low temperature SG-like phase is due to a progressive freezing of the moments of magnetic clusters arising from a thermally activated blocking process, the SG in zero field exhibit a true thermodynamic second-order phase transition at a finite temperature into the SG phase.

In a SG, the magnetization above the freezing temperature, T_g , can be written as an expansion in odd powers of the magnetic field:

$$M(T, H) = \chi_0 H - \chi_1 H^3 + \chi_3 H^5 - \chi_5 H^7 + \dots \quad (5)$$

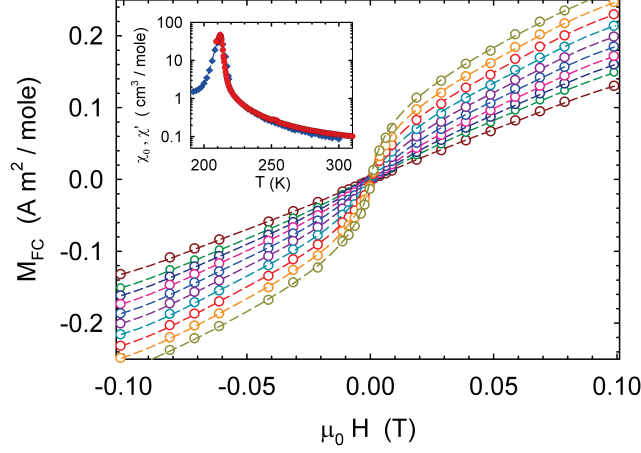


Figure 4: Isothermal $M_{FC}(H)$ curves at different temperatures (from top to bottom: $T = 214.0, 214.5, 215.0, 215.5, 216.0, 216.5, 217.0, 217.5, 218.0, 219.0$ K); the dashed lines are the best fit to the data (see text for details). Inset: Temperature dependence of the linear susceptibility χ_0 (circle) and real part χ' (logange) of the ac susceptibility measured at 10 Hz.

where the linear susceptibility $\chi_0(T) = \lim_{H \rightarrow 0} M/H$ is nonzero at T_g , while $\chi_1(T)$ and other higher order terms diverge as $T \rightarrow T_g^+$. Thus, the nonlinear susceptibility defined as:

$$\chi_{nl}(T, H) = \chi_0 - \frac{M}{H} = \chi_1 H^2 - \chi_3 H^4 + \dots \quad (6)$$

turns out to be an appropriate quantity in order to study the critical behaviour in the vicinity of the freezing temperature. Note that another definition of the nonlinear susceptibility is sometimes used in the literature, namely $\partial^3 M / \partial H^3|_{H=0} \equiv -6\chi_1$. Suzuki [45] proposed the following scaling equation of state for χ_{nl} :

$$\chi_{nl} = t^\beta f(H^2/t^{\beta+\gamma}) \quad (7)$$

where t is the reduced temperature $t = (T - T_g)/T_g$, β and γ are two independent critical exponents, and $f(x)$ is a unknown scaling function that behaves like $x^{1/\delta}$ as $x \rightarrow \infty$. This means that $\chi_{nl} \propto H^{2/\delta}$ at $T = T_g$ where δ is another critical exponent related to β and γ via the following scaling relation:

$$\delta = 1 + \gamma/\beta. \quad (8)$$

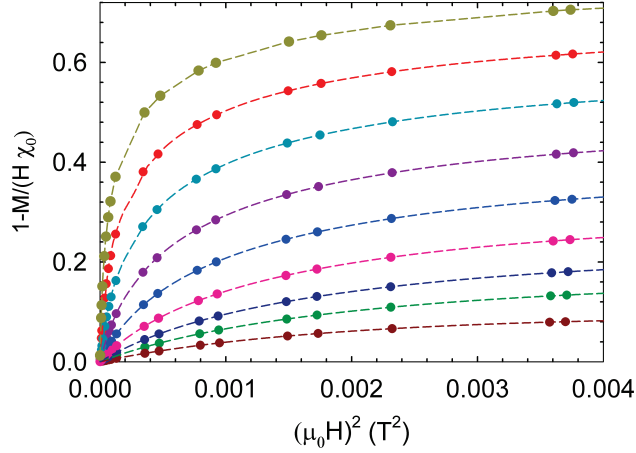


Figure 5: χ_{nl}/χ_0 versus H^2 at different temperatures (from top to bottom: $T = 214.5, 215.0, 215.5, 216.0, 216.5, 217.0, 217.5, 218.0, 219.0$ K).

In the small- x limit, the function f can be expanded in powers of x , so that a comparison with Eq.(6) yields:

$$\chi_1 \sim t^{-\gamma} \quad (9)$$

and $\chi_3 \sim t^{-(2\gamma+\beta)}$ as $T \rightarrow T_g^+$ for small magnetic fields.

In order to apply the above formalism, we have extracted $\chi_{nl}(T, H)$ from the FC magnetization data. Therefore, the linear susceptibility $\chi_0(T)$ was determined with much care by fitting the $M_{FC}(H)$ curves in the field range $-0.1 \leq \mu_0 H \leq 0.1$ T at different temperatures above T_g , as shown in Fig. 4. The dashed lines are the fit to the data using $H = M/\chi_0 + a_1 M^3 + a_3 M^5 + a_5 M^7$ where the coefficients χ_0 , a_1 , a_3 , and a_5 are independent fitting parameters. The use of this expression corresponding to truncating the power series for the inverse series of $M(H)$ [see Eq.(5)], proved to be very relevant to achieve a good quality of fit of the magnetization data. As shown in the inset of Fig. 4, $\chi_0(T)$ obtained from this fit at various temperatures is consistent with the real part, $\chi'(T)$, of the ac susceptibility measured at low frequency. In Fig. 5, we plot $\chi_{nl}(T, H)/\chi_0(T)$ at various temperatures close to T_g as a function of H^2 . According to Eq.(6), the linear portion of χ_{nl}/χ_0 versus H^2 is related to χ_1 , so that it is visible from the figure that $\chi_3(T)$ and other higher order terms increase more and more as the temperature is lowered towards T_g .

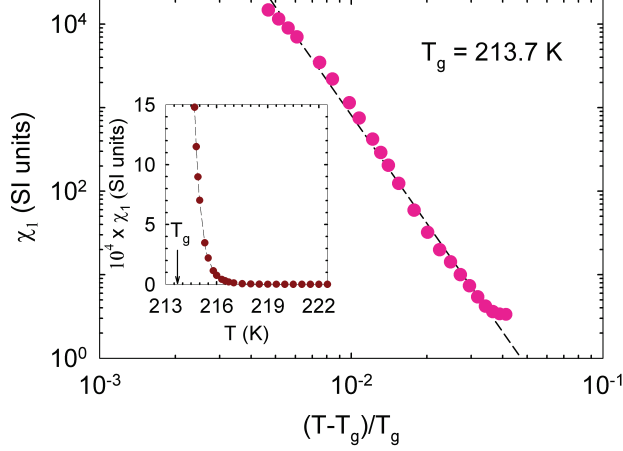


Figure 6: Log-log plot of χ_1 versus reduced temperature $t = (T - T_g)/T_g$. Inset: Thermal evolution of χ_1 versus T obtained from the fit of the linear part of χ_{nl}/χ_0 versus H^2 .

In order to deduce $\chi_1(T)$, we determined the slope of the linear portion of χ_{nl}/χ_0 versus H^2 at different temperatures. In accordance with Eq.(9), the inset of Fig. 6 shows the divergent behaviour of $\chi_1(T)$ as the temperature approaches T_g . Because of the drastic decrease of the field range in which χ_{nl} is linear in H^2 as the temperature tends towards T_g , it was not feasible to determine χ_1 in the proximate vicinity of the freezing temperature. In Fig. 6, we show a log-log plot of χ_1 versus $t = (T - T_g)/T_g$. The dashed line is the best fit of the data using Eq.(9), yielding $T_g = 213.7 \pm 0.2$ K and $\gamma = 4.3 \pm 0.1$. This value of T_g is consistent with the previous value (i.e., $T_g^* = 213.5$ K) deduced from the analysis of the ac susceptibility measurements. As seen in Fig. 6, $\chi_1(T)$ no longer follows the power law given by Eq.(9) for reduced temperatures $t \geq 0.04$. This is possibly due to the fact that the validity of Eq.(9) is limited to the critical region where the scaling theory applies, suggesting a critical temperature region size $t_c \leq 0.04$.

With these values of γ and T_g we have determined β through the scaling equation of state given by Eq.(7). Therefore, a qualitative analysis was done by adjusting the value of β in order to merge the χ_{nl}/t^β data onto a single curve when they are plotted as a function of $H^2/t^{\beta+\gamma}$. In Fig. 7, we show the best collapsing of the data, which has been obtained for $\beta = 1.0$. An uncertainty of about 0.1 was qualitatively obtained by estimating the range of β -values for which the quality of the scaling was not significantly altered compared to the best collapse of the data, so that we find $\beta = 1.0 \pm 0.1$. In

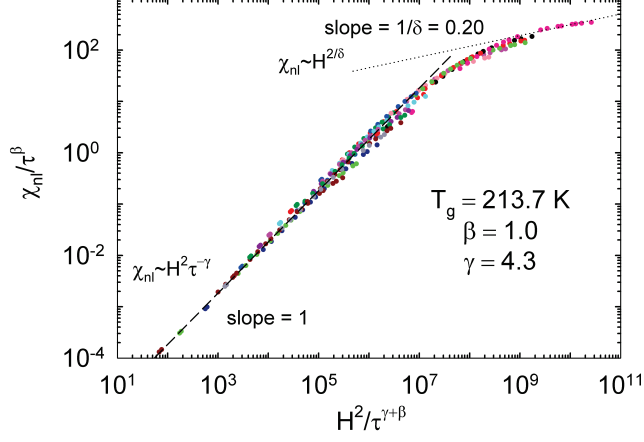


Figure 7: Scaling behaviour of the nonlinear susceptibility χ_{nl} according to Eq.(7). The dashed line represents the asymptotic behaviour of the scaling function ($f(x) \propto x$) for temperatures relatively larger than T_g , while the dotted line is the asymptotic fit ($f(x) \sim x^{1/\delta}$) for temperatures near the transition, from which the critical exponent $\delta = 5.0$ is determined.

Fig. 7, the lines represent the asymptotic fits of the scaling function. The dashed line of slope equal to 1 indicates (on a logarithmic scale) that the scaling function is linear at temperatures sufficiently larger than T_g , yielding $\chi_{nl} = \chi_1 H^2$ with $\chi_1 \sim t^{-\gamma}$ as expected when the series power (6) reduces to the first term. On the other hand, the slope of the dotted line obtained from a linear fit of the data for $t < 0.005$ leads to $\delta = 5.0 \pm 0.5$. This value of δ and those of the two other critical exponents γ and β for which the best collapse of the χ_{nl} data is achieved, are found to be fully consistent with the scaling relation given by Eq.(8).

From two static critical exponents, it is possible in principle to deduce all the other by using the scaling and hyperscaling relations. In this way, we find $\alpha = -4.3 \pm 0.3$ from $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$, $\nu = 2.1 \pm 0.1$ from $d\nu = 2 - \alpha$ with the dimensionality $d = 3$, and $\eta = -0.05 \pm 0.15$ from $(2 - \eta)\nu = \gamma$. Moreover, the dynamical exponent $z = 1.9 \pm 0.2$ can be extracted from the value of the product $z\nu$ determined from the ac susceptibility measurements. These values of the critical exponents lie between those of the weakly anisotropic 3D Heisenberg SG [46, 47, 48] and those of the 3D Ising SG [49, 50], suggesting that $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ behaves as a 3D Heisenberg SG with moderately strong magnetic anisotropy [47, 51].

3.3. H - T phase diagram

As shown in Fig.1, ZFC and FC magnetization curves diverge below a certain temperature, T_{irr} , which decreases with increasing applied field. Following Kenning *et al.* [52], we have plotted the difference between M_{ZFC} and M_{FC} . Fig. 8 shows $M_{\text{irr}} = M_{\text{FC}} - M_{\text{ZFC}}$ as a function of temperature for two values of the magnetic field ($\mu_0 H = 75$ mT and 0.5 T) which are representative of two different behaviours. Each of M_{FC} and M_{ZFC} values was carefully obtained by calculating the mean of a set of thirty measurements spaced in time of a few seconds and performed with a temperature stability better than 0.1 K. The threshold temperature of the onset of irreversibility is clearly visible in this figure. In practice, T_{irr} was identified with the lowest temperature for which $M_{\text{irr}} = \sigma_{M_{\text{FC}}} + \sigma_{M_{\text{ZFC}}}$ where $\sigma_{M_{\text{FC}}}$ and $\sigma_{M_{\text{ZFC}}}$ are the standard deviations of the magnetization data sets from which M_{FC} and M_{ZFC} are calculated. Fig. 9 shows a typical example of how we determined T_{irr} using this criterion. At low fields [Fig. 8], $M_{\text{irr}}(T)$ smoothly rises at T_{irr} by exhibiting a nearly linear dependence, then increases more steeply at a certain temperature $T_s < T_{\text{irr}}$, marking a clear crossover to a regime of strong irreversibility. The temperature T_s was estimated from the extrapolation to zero of the linear part of M_{irr} in the strong irreversibility regime [63, 62, 64], as indicated by the dashed line in Fig. 8. For fields $\mu_0 H > 0.2$ T, the boundary between weak and strong irreversibility regimes becomes quite wide [inset of Fig. 8] due to the fact that the maximum of M_{ZFC} is broadened and shifted toward lower temperatures with increasing magnetic field, whereas T_{irr} decreases.

The temperatures $T_{\text{irr}}(H)$ and $T_s(H)$ are plotted in Fig.10 as a function of magnetic field. The obtained phase diagram has three noticeable regimes. For $\mu_0 H < 0.02$ T, $T_{\text{irr}}(H)$ and $T_s(H)$ lines are very close and rise smoothly, indicating that M_{irr} vanishes rapidly under weak fields. In sharp contrast to this, in the field range $0.02 \leq \mu_0 H < 0.3$ T, the $T_{\text{irr}}(H)$ line rises almost vertically at a temperature $\approx 0.95 T_g$, meaning that M_{irr} is quite insensitive to the magnetic field. Finally, for stronger fields the two lines are well separated with different curvatures.

The phase diagram shown in Fig. 10 exhibits the typical features predicted by the mean-field theory for an Heisenberg SG in presence of random magnetic anisotropy arising from the antisymmetric exchange interaction of Dzyaloshinsky-Moriya [53, 54]. According to the mean-field predictions, in the strong-anisotropy regime – defined by $h^{2/3} \ll D/J$, where $h = \mu_{\text{eff}} \mu_0 H / k_B T_g$ is the reduced field, μ_{eff} is an effective magnetic moment,

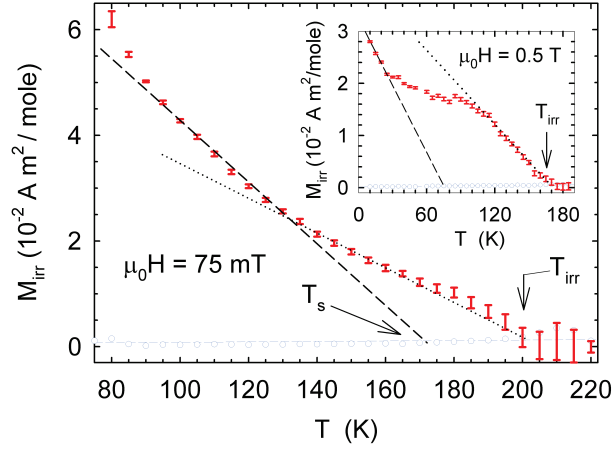


Figure 8: $M_{\text{FC}} - M_{\text{ZFC}}$ as a function of temperature for $\mu_0 H = 75 \text{ mT}$ and (inset) $\mu_0 H = 0.5 \text{ T}$. Each value of M_{FC} and M_{ZFC} corresponds to the average of thirty measurements that are performed using exactly the same experimental procedure for both zero-field-cooled and field-cooled processes. The threshold temperature of reversibility T_{irr} is determined from a criterion explained in the text, and illustrated in Fig.9. The dotted and dashed lines display the crossover between weak to strong irreversibility regime. The crossover temperature T_s is defined as the point of intersection of the dashed line with the abscissa axis.

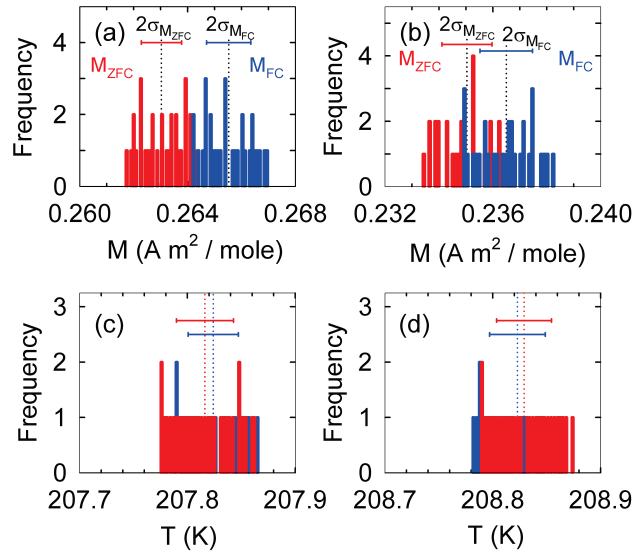


Figure 9: Illustration of how T_{irr} is determined using the criterion $M_{\text{FC}} - M_{\text{ZFC}} = \sigma_{M_{\text{ZFC}}} + \sigma_{M_{\text{FC}}}$. The panels (a) and (b) show the histograms of ZFC (red rectangle) and FC (blue rectangle) magnetization data measured at fixed temperature in an applied field of 7.5 mT. Panels (c) and (d) represent the distributions of temperature values corresponding to ZFC (red rectangle) and FC (blue rectangle) magnetization data shown in (a) and (b), respectively. The vertical dashed lines and horizontal lines respectively display the mean and standard deviation of each of these experimental data sets, yielding $T_{\text{irr}} = 208.3 \pm 0.5$ K.

and D and J represent the anisotropy and exchange coupling constants, respectively – the longitudinal and transverse spin components are strongly coupled due to D , leading to an Ising character with a de Almeida – Thouless (AT) transition line [55]:

$$\tau_{\text{AT}}^3 = \frac{m+2}{4m} h^2 \quad (10)$$

where $\tau_{\text{AT}} = (T_g - T)/T_g$ and m is the number of spin components. For $h^{5/2} \gg D/J$, i.e., in the weak-anisotropy regime, the Heisenberg character is recovered, and therefore, two successive transition lines are expected on cooling. Firstly, the freezing of spin components transverse to the field direction takes place along a line similar to the Gabay – Toulouse (GT) line [56] predicted for an isotropic (i.e., $D = 0$) m -component vector Sherrington-Kirkpatrick SG in a field [57]:

$$\tilde{\tau}_{\text{GT}} = \frac{m^2 + 4m + 2}{4(m+2)^2} h^2 \quad (11)$$

where $\tilde{\tau}_{\text{GT}} = (\tilde{T}_g - T)/\tilde{T}_g$. This transition is followed at lower temperature by the freezing of the longitudinal spin components, which occurs along an AT-like line, marking the onset of strong irreversibility. An essential difference relative to the isotropic case is the shift of $\tilde{T}_g$ compared to T_g , the difference between them being directly related to the anisotropy through the relation [54]:

$$\tilde{T}_g = T_g - \frac{m+2}{2(m+1)^{1/2}} D. \quad (12)$$

The experimental H - T phase diagrams obtained for a large variety of SG like diluted metallic alloys such as AuFe [58], CuMn [52, 59, 60] and AgMn [60, 61], diluted magnetic semiconductors such as $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [62], insulators such as the thiospinel $\text{CdCr}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_4$ [63, 60] and certain magnetic oxides [64], exhibit many features of the mean-field phase diagram of the anisotropic Heisenberg SG [53, 54]. In particular, the experimental values of the exponents describing the phase boundary turn out to be very close to those of the mean-field theory, i.e., $3/2$ for the AT line and $1/2$ for the GT line. Such qualitative agreement between mean-field theory and experiment is actually rather surprising since the upper critical spatial dimension $d_u = 6$

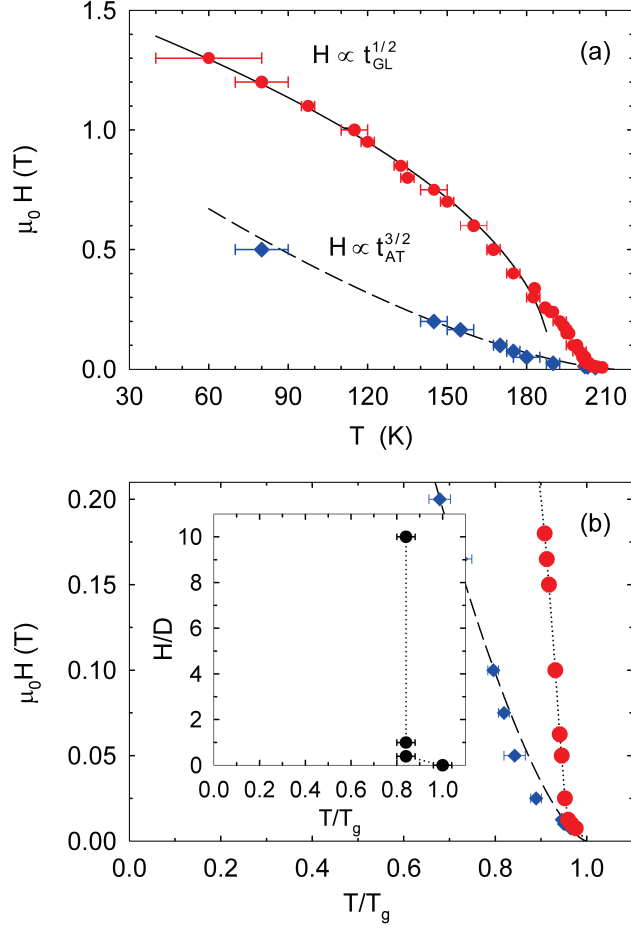


Figure 10: Experimental field-temperature phase diagram of $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$. Circles and diamonds respectively indicate the threshold temperature of reversibility, T_{irr} , and the characteristic temperature, T_s , separating weak and strong irreversibility regimes. In (a) the solid line is the best fit of $T_{\text{irr}}(H)$ for $\mu_0 H > 0.2 \text{ T}$ to the Gabay-Toulouse line [Eq. (11) with $m = 3$], yielding $\tilde{T}_g = 189.4 \text{ K}$. The de Almeida-Thouless line [Eq. (10) with $m = 3$, and $T_g = 213.7 \text{ K}$] represented by the dashed line perfectly matches the experimental $T_s(H)$ data. In (b) is shown a magnified view of the H - T phase diagram for low fields. In order to make a comparison with the Kawamura's chiral driven freezing scenario, the inset displays the theoretical H - T phase diagram obtained from Ref. [67]. (The dotted lines are guide lines for the eye).

for SG [65]. An attractive explanation of the origin of the mean-field-like behaviour of the transition lines has been given by Kawamura and co-workers who suggest that the transition in real Heisenberg SG is essentially chiral, and it is visible through the spin-chirality coupling due to the presence of even weak random magnetic anisotropy [41, 42, 66]. According to this scenario, the magnetic phase diagram proves to be rather analogous to that of the mean-field anisotropic Heisenberg SG model in the entire field regime. In particular, for low fields compared to the anisotropy, the transition line is predicted to behave as the AT line with an exponent value very close to $3/2$, while the high-field transition line has the appearance of the GT line. However, the nature of these two lines is entirely different from the mean-field AT and GT lines, and such coincidence is fully accidental. For a review of the chirality scenario, the reader is referred to Ref.[67]. Despite numerous numerical studies performed on the 3D isotropic Heisenberg SG model during the last fifteen years, the question of whether there exists separate transitions for the spin channel and chiral channel is still open, and the chirality scenario remains controversial [43, 68].

We have made a quantitative comparison of $T_s(H)$ and $T_{\text{irr}}(H)$ with the expected theoretical predictions (10) and (11). To achieve this, we wrote the effective magnetic moment which enters into the normalization factor of the field ($h = \mu_{\text{eff}} \mu_0 H / k_B T_g$) in the form $\mu_{\text{eff}} = \bar{n} p_0 \mu_B$, where $p_0 = 5.9$ corresponds to the effective number of Bohr magnetons expected for individual Fe^{3+} ions, and $\bar{n}$ represents the average size of the clusters of correlated spins [63]. The solid line in Fig. 10 represents the best fit of Eq. (11) to $T_{\text{irr}}(H)$ for $\mu_0 H \geq 0.2$ T. It corresponds to the fitting parameter values $\bar{n} = 75$ (obtained by setting $m = 3$ spin components in Eq. (11)), and $\tilde{T}_g = 189.4$ K which is found to be clearly below the value of T_g we previously determined from the static scaling analysis. Then, from Eq. (12), the difference $T_g - \tilde{T}_g = 24.3$ K gives $D \approx 19$ K, and $d = D/T_g \approx 0.09$. The crossover field H^* between the intermediate regime in which the $T_{\text{irr}}(H)$ line is quasi-vertical and the GT-like behaviour can be estimated by $h^* \sim d^{2/5} \approx 0.38$, yielding $\mu_0 H^* \sim 0.28$ T in good agreement with the experimental one. Finally, the dashed line in Fig. 10 shows the plot of Eq. (10) performed using the parameter values previously determined, i.e., $\bar{n} = 75$ and $T_g = 213.7$ K. With these values, the theoretical curve perfectly falls onto the $T_s(H)$ line without any further adjustment of the parameter values. Thus, the experimental H - T phase diagram appears in excellent agreement with the mean-field predictions for

a Heisenberg system with random anisotropy.

Finally, we have also compared the $T_{\text{irr}}(H)$ line with theoretical predictions of the chiral transition scenario [67]. As seen in Fig. 10(b), there is a strong similarity between the $T_{\text{irr}}(H)$ line determined in the field range $\mu_0 H \leq 0.2$ T and the transition line obtained from numerical studies for a weakly anisotropy 3D Heisenberg SG in presence of magnetic fields [42]. In both cases, the transition line rises almost vertically at a temperature which is slightly lower than T_g , while, in sharp contrast to this, it exhibits an AT-like behaviour in the range of weak fields. According to the numerical data, the typical field separating these two regimes is related to the anisotropy through $H/D \sim 1$. From this, using the previous normalization factor for the field with $\bar{n} = 75$, we estimate an anisotropy $D \approx 6$ K which is smaller but of the same order of magnitude than that obtained above from the mean-field theory.

The question of whether the $T_{\text{irr}}(H)$ line observed in real SG represents a true thermodynamic phase transition is still open, and its answer depends on the description of the physics of the SG ordered state. In the framework of the scaling or droplet models [69, 70, 71], a true transition exists only in absence of applied magnetic field, and any experimental observation of a transition line under field is an artificial effect caused by dynamical phenomena. Alternatively, if the SG state is correctly described by the replica broken symmetry (RSB) solution [72] of mean field or chirals models [53, 54, 56, 67], there should be a phase transition in presence of an applied field. Thus, our experimental data suggest that the $T_{\text{irr}}(H)$ line observed in $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ represents a RSB-type freezing transition [72].

4. Conclusion

We have explored the magnetic properties of the substituted gallium ferrite $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ using ac susceptibility and dc magnetization measurements. Whereas the unsubstituted compound GaFeO_3 is known to exhibit a long-range magnetic order, our detailed analysis clearly indicates that $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ displays a single paramagnetic – spin-glass transition on cooling.

We have observed a sudden appearance of the imaginary part of the ac susceptibility at a certain temperature close to the position of the peak in the real component, which shifts toward higher temperatures when the frequency increases. This frequency dependence can be well described in the frame of

the dynamic scaling theory, yielding the zero-field glass transition transition $T_g \approx 213.7$ K, and the exponent value $z\nu = 4.1 \pm 0.2$. The analysis of the critical behaviour of the nonlinear part of the static susceptibility allowed to find other critical exponents whose values are consistent with those measured experimentally in three-dimensional Heisenberg spin-glass with moderately strong random anisotropies [47].

The difference between field cooling and zero field cooling magnetizations has been carefully determined for different applied fields. From this, we have identified two characteristic temperatures $T_{\text{irr}}(H)$ and $T_s(H)$, respectively linked to the onset of the weak and strong irreversibility. The resulting H - T phase diagram is in quantitative agreement with the mean-field predictions for the anisotropic Heisenberg Sherrington-Kirkpatrick model [53, 54], and appears consistent with the chiral driven transition scenario [67].

Finally, we propose that the spin-glass nature of $\text{Ga}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{FeO}_3$ is a manifestation of the magnetic frustration arising from the combined effect of cation site disorder – as has recently been proposed by Mukherjee *et al.* to explain the re-entrant spin-glass behaviour observed in the unsubstituted compound GaFeO_3 [26] – and occupancy of some Ga2 sites by Yb^{3+} ions. So, the substitution of Ga by Yb appears to have significant influence on the magnetic frustration in GaFeO , allowing to pass from a re-entrant to a true spin-glass.

Acknowledgments

The authors would like to thank Dr. Emmanuel Véron (Laboratory CEMHTI, CNRS Orléans, France) for its assistance in the crystallographic characterization and structure refinement. A part of this work was financially supported by the Région Centre-Val de Loire.

References

- [1] Ch. Binek and B. Doudin, J. Phys. : Condens. Matter **17** (2005) L39-L44; J. F. Scott, Nat. Mater. **6** (2007) 256-257; Manuel Bibes and Agnès Barthélémy, *ibid.* **7** (2008) 425-426.
- [2] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A. M. Bataille, and A. Gukasov, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 227602.
- [3] J. P. Remeika, J. Appl. Phys. Suppl. **31** (1960) 263S-264S.

- [4] Somdutta Mukherjee, Amritendu Roy, Sushil Auluck, Rajendra Prasad, Rajeev Gupta, and Ashish Garg, Phys. Rev. Lett. **111** (2013) 087601.
- [5] C. H. Nowlin and R. V. Jones, J. Appl. Phys. **34** (1963) 1262-1263.
- [6] B. F. Levine, C. H. Nowlin, and R. V. Jones, Phys. Rev. **174** (1968) 571-582.
- [7] T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko, J. P. He, T. Goto, S. Miyasaka, T. Kimura, K. Oikawa, T. Kamiyama, R. Kumai, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **70** (2004) 064426.
- [8] Y. Kaneko, T. Arima, J.P. He, R. Kumai, Y. Tokura, J. Magn. Magn. Mater. **272-276** (2006) 555-556.
- [9] Christophe Lefevre, Francois Roulland, Alexandre Thomasson, Christian Meny, Florence Porcher, Gilles Andre, and Nathalie Viart, J. Phys. Chem. C **117** (2013) 14832-14839.
- [10] V. Raghavendra Reddy, Kavita Sharma, Ajay Gupta, and A. Banerjee, J. Magn. Magn. Mater. **362** (2014) 97-103.
- [11] Kun Uk Kang, Sung Baek Kim, Sung Yong An, Sang-Wook Cheong, and Chul Sung Kim, J. Magn. Magn. Mater. **304** (2006) e769-e771.
- [12] M. Bakr Mohamed, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, and H. Fuess, J. Alloys Compd. **492** (2010) L20-L27.
- [13] George T. Rado, Phys. Rev. Lett. **13** (1964) 335-337.
- [14] Yu. F. Popov, A. M. Kadomtseva, G. P. Vorob'ev, V. A. Timofeeva, D. M. Ustinin, A. K. Zvezdin, and M. M. Tegeranchi, Zh. Éksp. Teor. Fiz. **114** (1998) 263-272 [JETP **87** (1998) 146-151].
- [15] J. H. Jung, M. Matsubara, T. Arima, J. P. He, Y. Kaneko, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 037403.
- [16] U. Staub, Y. Bodenthin, C. Piamonteze, S. P. Collins, S. Koohpayeh, D. Fort, and S. W. Lovesey, Phys. Rev. B **82** (2010) 104411.
- [17] Ajmala Shireen, Rana Saha, P. Mandal, A. Sundaresan, and C. N. R. Rao, J. Mater. Chem. **21** (2011) 57-59.

- [18] Elizabeth A. Wood, *Acta Cryst.* **13** (1960) 682.
- [19] S.C. Abrahams, J. M. Reddy, and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3957-3968.
- [20] Myung Joon Han, Taisuke Ozaki, and Jaejun Yu, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 060404(R).
- [21] Amritendu Roy, Rajendra Prasad, Sushil Auluck, Ashish Garg, *J. Appl. Phys.* **111** (2012) 043915.
- [22] R.B. Frankel, N. A. Blum, S. Foner, A. J. Freeman, and M. Schieber, *Phys. Rev. Lett.* **15** (1965) 958-960.
- [23] Gisèle Gruener, Francesco Vitucci, Paolo Calvani, and Jean-Claude Soret, *Phys. Rev.* **84** (2011) 224427.
- [24] N. Wang, F.S. Wen, L. Li, Y.F. Lü, S.C. Liu, Y.F. Lu, Z.Y. Liu, B. Xu, J.L. He, D.L. Yu, and Y.J. Tian, *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2010) 3595-3600.
- [25] Kavita Sharma, V. Raghavendra Reddy, Ajay Gupta, A. Banerjee, and A. M. Awasthi, *J. Phys.: Condens. Matter* **25** (2013) 076002.
- [26] Somdutta Mukherjee, Ashish Garg, Rajeev Gupta, *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 112904.
- [27] Vijay Singh, Somdutta Mukherjee, Chiranjib Mitra, Ashish Garg, Rajeev Gupta, *J. Magn. Magn. Mater.* **375** (2015) 49-53.
- [28] Daniela Maria Neacsu, PhD Thesis, University François Rabelais of Tours (2016).
- [29] André Douy, *Int. J. Inorg. Mat.* **3** (2001) 699-707.
- [30] E. F. Bertaut, G. Bassi, G. Buisson, J. Chappert, A. Delapalme, R. Pauthenet, H. P. Rebouillat, and R. Aleonard, *J. Phys. (Paris)* **27** (1966) 433-448.
- [31] K. Binder and A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58** (1986) 801-976.
- [32] C. A. M. Mulder, A. J. van Duynveldt, and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 1384-1396.

- [33] H. Maletta and W. Felsch, Phys. Rev. B **20** (1979) 1245-1260.
- [34] D. Fiorani, J. L. Tholence, and J. L. Dormann, J. Phys. C: Solid State Phys. **19** (1986) 5495-5507.
- [35] J. L. Dormann, L. Bessais, and Fiorani, J. Phys. C: Solid State Phys. **21** (1988) 2015-2034.
- [36] C. A. M. Mulder, A. J. van Duynveldt, and J. A. Mydosh, Rev. B **25** (1982) 515-518.
- [37] P. C. Hohenberg, and B. I. Halperin, Rev. Mod. Phys. **49** (1977) 435-479.
- [38] N. Bontemps, J. Rajchenbach, R. V. Chamberlin, and R. Orbach, Phys. Rev. B **30** (1984) 6514-6520.
- [39] J. Souletie, and J. L. Tholence, Phys. Rev. B **32** (1985) 516-519 .
- [40] L. Berthier and A.P. Young, Phys. Rev. B **69** (2004) 184423.
- [41] Daisuke Imagawa and Hikaru Kawamura, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 077204.
- [42] Daisuke Imagawa and Hikaru Kawamura, Phys. Rev. B **70** (2004) 144412.
- [43] Marco Picco, and Felix Ritort, Phys. Rev. B **71** (2005) 100406(R).
- [44] J. L. Tholence, Physica B **126** (1984) 157-164.
- [45] Masuo Suzuki, Prog. Th. Phys., **58** (1977) 1151-1165.
- [46] Toshio Taniguchi, Hideo Matsuyama, Susumu Chikazawa, and Yoshihito Miyako, J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 4323-4330; Laurent P. Lévy, and Andrew T. Ogielski, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 3288-3291; H. Bouchiat, J. Physique **47** (1986) 71-88; N. de Courtenay, H. Bouchiat, H. Hurdequint, and A. Fert, *ibid.* **47** (1986) 1507-1515; E. Vincent and J. Hammann, J. Phys. C **20** (1987) 2659-2672; Laurent P. Lévy, Phys. Rev. B **38** (1988) 4963-4973; Toshifumi Taniguchi, and Yoshihito Miyako, J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 3520-3531; Toshifumi Taniguchi, J. Phys. Condens. Matter **19** (2007) 145213; T. Taniguchi, and K. Makisaka, J. Phys.: Conf. Ser. **320** (2011) 012046.

- [47] I. A. Campbell, and Dorothé C. M. C. Petit, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 011006.
- [48] Dao Xuan Viet, and Hikaru Kawamura, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 027202; Phys. Rev. B **80** (2009) 064418; K. Hukushima, and H. Kawamura, Phys. Rev. E **61** (2000) R1008-R1011; Phys. Rev. B **72** (2005) 144416.
- [49] K. Gunnarsson, P. Svedlindh, P. Nordblad, L. Lundgren, H. Aruga, and A. Ito, Phys. Rev. B **43** (1991) 8199-8203.
- [50] R. N. Bhatt, and A. P. Young, Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 924-927; Andrew T. Ogielski, Phys. Rev. B **32** (1985) 7384-7398; N. Kawashima, and A. P. Young, *ibid.* **53** (1996) R484-R487; Enzo Marinari, Giorgio Parisi, and Juan J. Ruiz-Lorenzo, *ibid.* **58** (1998) 14852-14863; B. A. Berg, and W. Janke, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 4771-4774; Matteo Palassini, and Sergio Caracciolo, *ibid.* **82** (1999) 5128-5131; H. G. Ballesteros, A. Cruz, L. A. Fernández, V. Martín-Mayor, J. Pech, J. J. Ruiz-Lorenzo, A. Tarancón, P. Téllez, C. L. Ullod, and C. Ungil, Phys. Rev. B **62** (2000) 14237-14245; P. O. Mari, and I. A. Campbell, *ibid.* **65** (2002) 184409; Thomas Jörg, *ibid.* **73** (2006) 224431; Helmut G. Katzgraber, Mathias Körner, and A. P. Young, *ibid.* **73** (2006) 224432; I. A. Campbell, K. Hukushima, and H. Takayama, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 117202; Martin Hasenbusch, Andrea Pelissetto, and Ettore Vicari, Phys. Rev. B **78** (2008) 214205; M. Baity-Jesi, R. A. Bãnos, A. Cruz, L. A. Fernandez, J. M. Gil-Narvion, A. Gordillo-Guerrero, D. Iñiguez, A. Maiorano, F. Mantovani, E. Marinari, V. Martin-Mayor, J. Monforte-Garcia, A. Muñoz Sudupe, D. Navarro, G. Parisi, S. Perez-Gaviro, M. Pivanti, F. Ricci-Tersenghi, J. J. Ruiz-Lorenzo, S. F. Schifano, B. Seoane, A. Tarancon, R. Tripiccione, and D. Yllanes, (Janus Collaboration), *ibid.* **88** (2013) 224416.
- [51] M. Baity-Jesi, L. A. Fernández, V. Martín-Mayor, and J. M. Sanz, Phys. Rev. B **89** (2014) 014202.
- [52] G. G. Kenning, D. Chu, and R. Orbach, Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 2923-2926.
- [53] G. Kotliar, and H. Sompolinsky, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 1751-1754.
- [54] K. H. Fischer, Z. Phys. B **60** (1985) 151-159.

- [55] J. R. L. de Almeida and D. J. Thouless, J. Phys. A: Math. Gen., **11** (1978) 983-990.
- [56] Marc Gabay and Gérard Toulouse, Phys. Rev. Lett. **47**(1981) 201-204 .
- [57] Dinah M. Cragg, David Sherrington, and Marc Gabay, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 158-161.
- [58] Dorothé Petit, L. Fruchter, and I. A. Campbell, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 5130-5133.
- [59] N. de Courtenay, A. Fert, and I. A. Campbell, Phys. Rev. B **30** (1984) 6791-6794.
- [60] Dorothé Petit, L. Fruchter, and I. A. Campbell, Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 207206.
- [61] R. V. Chamberlin, M. Hardiman, L. A. Turkevich, and R. Orbach, Phys. Rev. B **25** (1982) 6720-6729.
- [62] F. Bernardot and C. Rigaux, Phys. Rev. B **56** (1997) 2328-2331.
- [63] F. Lefloch, J. Hammann, M. Ocio, E. Vincent, Phys. B **203** (1994) 63-74.
- [64] J. Lago, S. J. Blundell, A. Eguia, M. Jansen, and T. Rojo, Phys. Rev. B **86** (2012) 064412; N. Khan, A. Midya, P. Mandal, and D. Prabhakaran, J. Appl. Phys. **113** (2013) 183909.
- [65] Hal Tasaki, J. Stat. Phys. **54** (1989) 163-170.
- [66] Hikaru Kawamura and Daisuke Imagawa, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 207203; Hikaru Kawamura, J. Magn. Magn. Mater. **310** (2007) 1487-1493.
- [67] Hikaru Kawamura, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 011007.
- [68] Fumitaka Matsubara, Shin-ichi Endoh, and Takayuki Shirakura, J. Phys. Soc. Japan **69** (2000) 1927-1930 ; Shin-ichi Endoh, Fumitaka Matsubara, and Takayuki Shirakura, *ibid.* **70** (2001) 1543-1548; F. Matsubara, T. Shirakura, and S. Endoh, Phys. Rev. B **64** (2001) 092412; Tota Nakamura and Shin-ichi Endoh, J. Phys. Soc. Japan **71** (2002) 2113-2116; L.W. Lee and A.P. Young, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 227203; I. Campos, M. Cotallo-Aban, V. Martin-Mayor, S. Perez-Gaviro, and A. Tarancon, *ibid.*

- 97** (2006) 217204 ; L. W. Lee and A. P. Young, Phys. Rev. B **76** (2007) 024405; L. A. Fernandez, V. Martin-Mayor, S. Perez-Gaviro, A. Tarancón, and A. P. Young, *ibid.* **80** (2009) 024422; V. Martin-Mayor and S. Perez-Gaviro, *ibid.* **84** (2011) 024419 ; M. Baity-Jesi, L. A. Fernández, V. Martín-Mayor, and J. M. Sanz, *ibid.* **89** (2014) 014202.
- [69] W. L. McMillan, J. Phys. C **17** (1984) 3179-3187.
- [70] Daniel S. Fisher and David A. Huse, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 1601-1604; Phys. Rev. B **38** (1988) 373-385; *ibid.* (1988) 386-411.
- [71] M. A. Moore, Hemant Bokil, and Barbara Drossel, Phys. Rev. Lett. **81**(1998) 4252-4255.
- [72] G. Parisi, Phys. Lett. **73A** (1979) 203-205; J. Phys. A: Math. Gen. **13** (1980) L115-L121; **13** (1980) 1101-1112; Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1946-1948.

Liste des participations et des publications

2012

Synthèse et caractérisation de ferrites de gallium dopées par des terres rares

Daniela Maria Neacsu, Gisèle Gruener, Jean-Claude Soret

Poster à GDR MICO, 25-31 Mai 2014, Grenoble, France

2013

Synthèse et caractérisation des ferrites de galliums dopés par des terres rares

Daniela Maria Neacsu, Gisèle Gruener, Jean-Claude Soret

Présentation orale : « Journée des Jeunes Chercheurs » 19 Décembre 2013, Tours, France

2014

Synthesis and characterization of gallium ferrites doped with rare earths

Daniela Maria Neacsu, Gisèle Gruener, Jean-Claude Soret

Présentation orale : Laboratoire de « Dynamique Non Linéaire et Physique de Plasma » 21 Mai 2014, Craiova, Roumanie

2015

Structural properties of substituted gallium ferrites

Daniela Maria Neacsu, Gisèle Gruener, Emmanuel Veron, Jean-Claude Soret

Présentation orale : Conférence internationale « Sustainable Materials » 15-17 Juillet 2015, Paris, France

Article soumis

Heisenberg spin-glass behavior in $Ga_{0.99}Yb_{0.01}Fe_1O_3$, Daniela Maria Neacsu, Gisèle Gruener, Sylvie Hebert, Jean-Claude Soret

Article soumis à Journal of Magnetism and Magnetic Materials, octobre 2016

PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DE FERRITES DE GALLIUM SUBSTITUEES PAR DES TERRES RARES

Résumé

Nous présentons une contribution expérimentale à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de ferrites de gallium substituées par des terres rares. Ce travail s'inscrit dans la thématique plus générale des multiferroïques magnétoélectriques dont fait partie le composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ qui est ferrimagnétique et présente une polarisation spontanée à température ambiante. On s'intéresse à l'influence de la substitution d'atomes de gallium ou de fer par des éléments de terres rares (Sc, Yb, Er, Sm) sur les paramètres structuraux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec $0,9 \leq x \leq 1,2$ et à l'effet de la substitution par Sc et Yb sur la température de transition magnétique et l'aimantation à saturation. On présente une étude expérimentale du magnétisme du composé $\text{Ga}_{0,99}\text{Yb}_{0,01}\text{FeO}_3$, réalisée à partir de mesures de la susceptibilité alternative et de l'aimantation en fonction du champ magnétique, H , et de la température T . Un large domaine d'irréversibilité magnétique est observé dans le diagramme de phase $H-T$. Les résultats suggèrent que $\text{Ga}_{0,99}\text{Yb}_{0,01}\text{FeO}_3$ constitue un verre de spin Heisenberg tridimensionnel.

Mots Clés : Ferrite de gallium, synthèse voie sol-gel, diffraction des rayons X, susceptibilité magnétique, aimantation, désordre, irréversibilité magnétique, verre de spin.

Abstract

We present an experimental contribution to the study of structural and magnetic properties for gallium ferrites substituted by rare earth elements. This work is part of the more general theme of magnetoelectric multiferroic which includes the $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ compound ferrimagnetic and with a spontaneous polarization at room temperature. We study the influence of the substitution of gallium or iron atoms with rare earth elements (Sc, Yb, Er, Sm) on the structural parameters of $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ with $0.9 \leq x \leq 1.2$ and the effect of the substitution by Sc and Yb on the magnetic transition temperature and the saturation magnetization. We present an experimental study of magnetism $\text{Ga}_{0,99}\text{Yb}_{0,01}\text{FeO}_3$ compound, realized from alternative susceptibility and magnetization measurements as a function of magnetic field, H , and the temperature T . A wide irreversible magnetic area is observed in the phase diagram $H-T$. The results suggest that $\text{Ga}_{0,99}\text{Yb}_{0,01}\text{FeO}_3$ is a three-dimensional Heisenberg spin glass.

Keywords: Gallium ferrites, sol-gel synthesis, X-ray diffraction, magnetic susceptibility, magnetization, disorder, magnetic irreversibility, spin glass.