

UNIVERSITÉ DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU

Laboratoire GREMAN – Groupement de recherche Matériaux Microélectronique
Acoustique Nanotechnologies – UMR 7347

THÈSE présentée par :

Nimbo CAMARA

soutenue le : **02 avril 2019**

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

Discipline/ Spécialité : Science des matériaux

**Croissance cristalline et étude par
spectroscopie Raman des orthochromites de
terres rares RCrO_3 (R=terre rare)**

THÈSE dirigée par :

M. ZAGHRIQUI Mustapha
Mme MONOT-LAFFEZ Isabelle

Maître de conférences HDR, université de Tours
Professeure, université de Tours

RAPPORTEURS :

M. EL MARSSI Mimoun
M. VEBER Philippe

Professeur, université de Picardie Jules-Vernes
Ingénieur de recherche HDR, Institut Lumière-Matière

JURY :

M. EL MARSSI Mimoun
Mme HARNOIS Christelle
Mme MONOT-LAFFEZ Isabelle
M. SIMON Patrick
M. VEBER Philippe
M. ZAGHRIQUI Mustapha

Professeur, université de Picardie Jules-Vernes
Maître de conférences HDR, école natnle. Sup. d'ingénieurs de Caen
Professeure, université de Tours
Directeur de recherche, CNRS-CEMHTI Orléans
Ingénieur de recherche HDR, Institut Lumière-Matière
Maître de conférences HDR, université de Tours

À papa parti trop tôt !
À ces trois femmes à qui je dois tout !

Remerciements

La préparation et l'écriture de cette thèse a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner ici toute ma gratitude.

Je voudrais tout d'abord remercier la Région Centre-Val-de-Loire, qui a financée pendant trois années ces travaux de thèse, et Marc Lethiecq pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein du laboratoire GREMAN.

Je remercie également Patrick Laffez, directeur de l'IUT de Blois, pour m'avoir accueilli dans les locaux de l'IUT et pour avoir permis que j'y travaille dans de bonnes conditions.

Je tiens à adresser ma plus complète et sincère reconnaissance à ces deux personnes sans lesquelles cette aventure scientifique de presque quatre années, n'aurait pas été possible, mes directeurs de thèse : Mustapha Zaghrioui et Isabelle Laffez, pour leur disponibilité et leur patience. Merci Mus et Isabelle pour les nombreux sujets scientifiques que vous m'avez permis de découvrir, pour vos judicieux conseils, pour vos encouragements et pour vos critiques très constructives sur les résultats obtenus durant ma thèse.

Merci également de m'avoir fait confiance en me permettant de présenter mes travaux dans des congrès nationaux et internationaux. Je suis vraiment chanceux de vous avoir eu pour directeurs de thèse.

Mes remerciements vont également à ceux sans qui l'étape décisive et finale de la soutenance n'aurait pu être réussie : les membres de mon jury de thèse. Je tiens particulièrement à remercier Mimoun El Marssi et Philippe Veber, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et Patrick Simon pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je salue et remercie Fabian Delorme et Fabien Giovannelli pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce sujet de thèse, pour m'avoir permis de travailler avec des collaborateurs nationaux comme internationaux, pour leur bonne humeur communicative, pour leurs conseils prodigieux et pour les discussions enrichissantes que nous avons eues. Merci Fabien pour m'avoir passé en début de thèse ta « bibliothèque » sur la croissance cristalline, elle m'a été d'une très grande utilité. Fabian, je voudrais encore te remercier pour m'avoir initié aux techniques de synthèse et de croissance cristalline par voie hydrothermale.

Je remercie Tatiana Chartier et Frédéric Dorvaux pour les analyses thermiques, pour avoir veillé à ce que j'ai ce qu'il faut pour mes manip. Merci pour votre humour et votre bonne humeur.

Un tel travail n'aurait pu être réalisé sans un environnement humain pour cultiver l'enthousiasme et l'envie de continuer.

C'est pourquoi je souhaite d'abord remercier les collègues de l'IUT et l'ensemble de l'équipe de recherche à Blois : Quentin Simon, Nathalie Poirot, Bruno Pignon, Lionel Haumesser, Franck Levassort et les doctorants Etienne Sabarthes (bon courage pour la dernière année !) et Meriem Chettab.

Je remercie ensuite les collègues de Tours : Cécile Autret, pour les manip de diffraction des rayons X en température et de microscopie électronique ; Sylvain Roger, pour la presse des barreaux d'alimentation ; Vinh Ta Phuoc, pour les calculs DFT, Jérôme Wolfman, pour les mesures de transport et Mohammed El Amrani, pour les discussions enrichissantes sur les orthochromites.

Je tiens aussi à remercier tous ces anciens collègues et amis, Anoop Nautiyal, Amal Sédiri, Raphaël Dujardin, Florian Jean, qui ont pris des nouvelles et m'ont encouragé pendant ces dernières années de thèse.

Je remercie particulièrement Marc Charrondièr¹, pour avoir relu ma thèse, pour ses conseils et ses encouragements durant toutes ces années de thèse.

Je remercie Charlemagne N'guessan, pour toutes nos années de fac (ah le kosso !) et plus particulièrement ces mois de rédaction de thèse passés à s'encourager et se motiver. Voilà Tcharlly on l'a fait ! l'étape doctorat est validée ! Place à l'étape suivante...

Je tiens enfin à remercier mes amis, ma famille et celle qui a toujours été à mes côtés tout au long de cette aventure scientifique sur les orthochromites de terres rares.

¹ Je n'arrête pas de m'imaginer ce que ça donne un littéraire en train de lire et chercher à comprendre une thèse de sciences matériaux !

Résumé

Les multiferroïques sont entre autres des matériaux possédant à la fois un ordre magnétique et un ordre ferroélectrique, le plus souvent couplés entre eux (couplage magnétoélectrique). Ce caractère multifonctionnel scientifiquement et technologiquement prometteur rend ces matériaux très attrayants, d'autant plus que l'aimantation peut être contrôlée par l'application de champ électrique, ou que la polarisation peut être contrôlée par un champ magnétique. D'un point de vue technologique, ils ouvrent la voie à des applications dans les domaines de la spintronique, des capteurs magnétoélectriques, des mémoires de stockage, etc. D'un point de vue scientifique, ce sont les questions fondamentales relatives à la compréhension des mécanismes gouvernant la présence d'un ordre électrique dans un matériau magnétique, qui expliquent leur attractivité.

Les orthochromites de terre rare RCrO_3 ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm) sont des multiferroïques antiferromagnétiques et ferroélectriques. La ferroélectricité apparaît dans une phase centrosymétrique et les différentes études menées n'ont pas montré une transition structurale pouvant expliquer ce comportement. Les études concernant les céramiques orthochromites ont mis en évidence une brisure de symétrie locale, avec un rôle non négligeable des interactions magnétiques entre chrome et terre rare. En vue d'approfondir ces résultats et apporter de nouveaux éléments à la compréhension du comportement de ces composés, des monocristaux de bonne qualité ont d'abord été synthétisés par les techniques de flux, de fusion de zone et par voie hydrothermale. Puis des études de spectroscopie de diffusion inélastique Raman en lumière polarisée en fonction de la température ont été réalisées sur ces monocristaux. L'étude Raman sur monocristaux à température ambiante a eu pour objectif de faire l'attribution des modes actifs Raman et d'étudier leur évolution en fonction du rayon ionique de la terre rare mise en jeu dans l'orthochromite. Cette étude a permis d'une part d'orienter les monocristaux, d'identifier et attribuer dix nouveaux modes actifs Raman pour chacune des compositions étudiées, et d'autre part de mettre en évidence pour la première fois, un comportement de type « mode mixing », pour certains modes basses fréquences. L'étude Raman en fonction de la température a eu pour objectif d'étudier l'évolution des phonons en fonction de la température, en vue de comprendre leurs comportements avant, pendant et après les transitions multiferroïques. Elle a ainsi permis de mettre en évidence des changements importants au voisinage de la température de Néel, et de montrer que plusieurs interactions interviennent dans la phase antiferromagnétique ; à savoir, le couplage spin-phonon, la magnétostriction et d'autres

interactions, qui apparaissent à des températures proches des températures d'apparition de la ferroélectricité reportées dans la littérature sur les orthochromites de terre rare.

Abstract

Multiferroics are materials exhibiting in the same phase, at least two ferroic orders such as magnetism and ferroelectricity, which is furthermore extended when these orders are coupled (magnetoelectric coupling). This multifunctionality is scientifically and technologically promising, and makes multiferroics more attractive, especially since the magnetization can be controlled by the application of an electric field, or the polarization can be controlled by a magnetic field. From a technological point of view, these materials open pathways for many applications in spintronics, magnetoelectric sensors, data storage memories, ... From a scientific point of view, their attractiveness is explained by the fact that many fundamental questions related to the mechanisms of the occurrence of ferroelectricity in a magnetic material, are still unanswered.

Rare earth orthochromites RCrO_3 ($\text{R}=\text{La, Pr, Nd}$ and Sm) are antiferromagnetic and ferroelectric below the Néel temperature. The ferroelectric order appears in a centrosymmetric phase and various investigations carried out did not reveal any structural transition that could explain this behaviour. The studies performed on ceramic samples, highlighted a local symmetry breaking where magnetic interactions between chromium and rare earth ions play an important role. In order to deepen these results and bring out new elements to understand the behaviour of these compounds, we first synthesized high-quality single crystals of rare earth orthochromites RCrO_3 by flux method, traveling solvent floating zone technique and hydrothermal growth technique. Then, we performed both room temperature polarized Raman scattering and temperature-dependent polarized Raman scattering on the synthesized single crystals. The analysis of room temperature spectra as a function of polarizer and analyser angles with respect to crystallographic axes allowed to observe and unambiguously assign 10 phonon modes that were not detected yet. The evolution of modes wavenumbers as a function of orthorhombic distortions were investigated and highlighted a mode mixing behaviour for several low wavenumber modes. Temperature-dependent Raman studies aimed to understand the behaviour of phonon modes before, during and after multiferroic transitions. Thus, the analysis of temperature-dependent spectra showed important changes in the vicinity of the Néel temperature. So, we demonstrated that some changes or interactions, occurring in the antiferromagnetic phase, are related to spin-phonon coupling and magnetostriction. Finally, we showed that other interactions occur at temperatures close to the ferroelectricity onset temperatures that reported in the literature.

Table des matières

Remerciements	3
Résumé	5
Abstract	7
Table des matières	8
Introduction générale.....	12
Généralités sur les multiferroïques.....	15
Chapitre 1 : Matériaux multiferroïques.....	16
1 Ordres ferroïques	17
1.1. La ferroélectricité dans les matériaux.....	17
1.2. Le magnétisme dans les matériaux.....	19
1.3. Autres ordres ferroïques.....	25
2. Multiferroïsme	26
2.1. Généralité sur les multiferroïques magnétoélectriques	26
2.2. Mécanismes à l'origine du multiferroïsme.....	28
2.2.2. Multiferroïques magnétiques et couplage magnétoélectrique	32
3. Orthochromites de terres rares RCrO₃ (R=terre rare)	37
3.1. Généralité structurale	37
3.2. Propriétés magnétiques des orthochromites RCrO ₃	40
3.3. La ferroélectricité dans les orthochromites	45
3.4. Débat sur l'origine de la ferroélectricité dans les RCrO ₃	47
4. Apport de la thèse.....	50
Croissances cristallines	51
Chapitre 2 : Croissance cristalline des orthochromites de terres rares RCrO₃ (R= La, Pr, Nd et Sm).....	52
1. Cristallogenèse : quelques éléments théoriques sur les processus de cristallisation	53
1.1. Formation d'un germe cristallin stable : la nucléation.....	54
1.2. Croissance cristalline	60
2. Croissance cristalline des systèmes RCrO₃ (R= terre rare)	63
2.1. Diagrammes de phases des RCrO ₃	63
2.2. Analyses thermiques	66
3. Croissance cristalline en solution des orthochromites	69

3.1.	Croissance cristalline en solution à haute température : méthode de flux ...	69
3.2.	Croissance cristalline en solution à basse température : croissance hydrothermale des orthochromites de terres rares.....	104
4.	Croissance cristalline à partir de l'état fondu : technique de fusion de zone.	117
5.	Conclusion.....	123
	Etudes par spectroscopie Raman des monocristaux d'orthochromites RCrO ₃	125
	Chapitre 3 : Diffusion Raman appliquée aux monocristaux d'orthochromites RCrO₃ (R = La, Pr, Nd, Sm).....	126
1.	Diffusion de la lumière	127
1.1.	Interaction lumière - matière	127
1.2.	Diffusion inélastique Raman	128
1.3.	Raman et polarisation de la lumière.....	135
2.	Dénombrement des modes de vibration.....	141
2.1.	Approche générale pour déterminer les modes normaux de vibration.....	141
2.2.	Analyse du groupe des sites nucléaires de pérovskites avec rotations d'octaèdres	142
2.3.	Analyse du groupe des sites nucléaires appliquée aux RCrO ₃	142
3.	Aspects expérimentaux	146
3.1.	Description du spectromètre Raman.....	146
3.2.	Paramétrage du spectromètre et protocole de mesure	148
4.	Attribution des phonons et orientation des monocristaux	150
4.1.	Généralité.....	150
4.2.	Choix et positionnement initial du cristal échantillon RCrO ₃	151
4.3.	Tenseurs Raman et intensités Raman polarisées	152
4.4.	Analyses des intensités Raman.....	156
4.5.	Attribution des modes Raman : Exemple de LaCrO ₃	158
5.	Analyses de fréquences de phonons en fonction des distorsions structurales	172
5.1.	Evolution des spectres en fonction de la terre rare	173
5.2.	Evolution des fréquences des modes Raman en fonction du rayon ionique de la terre rare R ³⁺	174
5.3.	Interactions entre phonons de basses fréquences.....	177
6.	Conclusion.....	181
	Chapitre 4 : Etude Raman en fonction de la température des orthochromites de terres rares	182

1. Mesures Raman en fonction de la température.....	182
1.1. Dispositif et protocole expérimentaux	182
1.2. Spectres Raman en fonction de la température des orthochromites de terre rare	183
2. Etude de l'évolution des phonons lors de l'échauffement de l'orthochromite RCrO₃	186
2.1. Effet anharmonique dans la diffusion de la lumière : cas des phonons optiques	186
2.2. Suivi de l'évolution des phonons en fonction de la température.....	187
3. Conclusion.....	200
Conclusion générale	201
1. Analyses thermiques : analyses thermiques différentielles (ATD) et thermogravimétriques (ATG).....	222
2. Analyses structurales : diffraction des rayons X.....	223
3. Analyses microstructurales : microscopie électronique à balaye à émission de champ (MEB FEG)	225
Résumé.....	227
Abstract	227

Liste des tableaux

Introduction générale

Les nouvelles technologies sont omniprésentes dans notre environnement, depuis les petits objets les plus courants tels que les smartphones, les ordinateurs, les tablettes, etc., jusqu'aux applications à plus grande échelle, telles que les voitures, les avions, les bâtiments, datacenters, etc. Afin de s'adapter et de répondre à la demande de plus en plus croissante de dispositifs électroniques sophistiqués, embarqués et/ou portables, l'industrie électronique a su développer des circuits intégrés de plus en plus petits, avec des fonctionnalités de plus en plus complexes. Née d'une observation du cofondateur d'Intel, Gordon Moore, ladite loi de Moore montre que le nombre de transistors que l'on est en mesure de faire tenir dans un espace donné double tous les deux ans. Ce sont de tels progrès qui ont placé la technologie au cœur de notre quotidien et fait tenir par exemple un ordinateur tel que le smartphone dans nos poches.

Aujourd'hui, avec l'avènement du numérique, les données sont devenues le successeur incontestable des transistors de la loi de Moore. En effet, l'essor des objets connectés et de l'internet en général engendre une production ahurissante de données. Ce phénomène entraîne de nouveaux défis au plan technologique, énergétique et écologique. Par exemple, l'intelligence artificielle, dont la précision et les performances augmentent avec le volume des données d'apprentissage, impose de repenser les systèmes de stockage de données et de développer une nouvelle génération de mémoires de stockage. Par ailleurs, la part de la consommation énergétique des objets connectés, soit 10 % de la consommation énergétique mondiale, représente désormais un enjeu majeur en termes d'économie, d'écologie, et de façon plus générale en gestion des ressources.

Les multiferroïques, matériaux multifonctionnels possédant simultanément au moins deux ordres ferroïques, sont des candidats prometteurs à la levée de verrous technologiques importants pour une nouvelle génération de mémoires de stockage. On peut imaginer stocker des données magnétiquement, et les écrire et lire électriquement, avec un matériau multiferroïque possédant des ordres magnétiques et électriques. On combinerait ainsi la robustesse du stockage magnétique avec la polyvalence et la résolution spatiale de l'écriture par une pointe électrique, en utilisant un seul matériau multifonctionnel. Cette approche permettrait d'augmenter au carré – mémoires à quatre états plutôt que deux dans les mémoires actuelles – la quantité d'information stockable sur une surface de stockage donnée. D'un point de vue énergétique et écologique, la perspective d'un tel dispositif est très intéressante, sachant d'une part que l'alimentation des aimants servant à l'écriture magnétique de l'information est bien plus énergivore que l'utilisation d'un courant électrique, qui retournerait l'aimantation par

effet magnétoélectrique ; et d'autre part, que la combinaison de plusieurs propriétés physiques dans un même matériau permet de limiter la production de déchets. D'un point de vue scientifique, la thématique des multiferroïques, concernant l'origine des différents ordres ferroïques et les couplages entre ceux-ci, se révèle passionnante.

Mes travaux de thèse portent sur une famille de multiferroïques magnétoélectriques, les orthochromites de terres rares de formule chimique générale RCrO_3 ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd et Sm}$). Ces composés sont antiferromagnétiques et présentent un ordre ferroélectrique au-dessous de la température de Néel. Dans ces matériaux, les mécanismes à l'origine de l'apparition de cet ordre électrique restent encore inconnus. Dans le but d'apporter de nouveaux éléments utiles à la compréhension de ces matériaux, qu'il conviendra de définir, mon objectif consiste d'abord à fabriquer des cristaux purs d'orthochromites, matériaux de prédilection pour les études physiques, sachant que ces composés ont un caractère réfractaire prononcé, et qu'ils fondent au-dessus de 2300°C . Ensuite, par spectroscopie Raman sur les monocristaux, la deuxième étape consistera à identifier et étudier l'évolution des phonons en fonction des distorsions structurales et de la température, afin d'apporter des éléments nouveaux à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'apparition de la ferroélectricité dans ces composés magnétiques.

Cette thèse s'articule essentiellement en trois parties principales, réparties en quatre chapitres. Le premier chapitre traite des généralités sur les multiferroïques ; je présente d'abord quelques notions théoriques au sujet des matériaux magnétiques et ferroélectriques ; ensuite, après un bref énoncé des propriétés ferroïques et une présentation des notions importantes pour la compréhension des mécanismes intervenant dans les composés multiferroïques, je dresse une revue aussi exhaustive que possible de la littérature sur les multiferroïques orthochromites. Après ces énoncés, le second chapitre est consacré à la synthèse ou à la fabrication, suivant plusieurs techniques de croissance cristalline, puis à la caractérisation des monocristaux des orthochromites de terres rares, que j'ai pu obtenir. La troisième partie, présentée en deux chapitres, traite de l'étude des monocristaux par spectroscopie de diffusion inélastique Raman. Je montre d'abord, dans le troisième chapitre, comment orienter les monocristaux RCrO_3 à l'aide de la technique Raman en lumière polarisée ; puis après avoir déterminé l'attribution des différents modes Raman observés, je présente et discute leurs évolutions en fonction des distorsions structurales. Dans le quatrième chapitre, j'expose et discute les résultats de l'étude des modes Raman en fonction de la température. Ma conclusion reprendra l'essentiel des résultats obtenus pour ouvrir de nouvelles perspectives de recherche et de poursuite du travail.

Généralités sur les multiferroïques

Chapitre 1 : Matériaux multiferroïques

Un matériau « multiferroïque » possède la particularité rare d'avoir un état fondamental constitué à la fois, d'au moins deux ordres dits ferroïques : (Anti) ferromagnétisme, (anti) ferroélectricité, ferroélasticité et ferrotoroïdité. De plus, ces ordres peuvent y entretenir des liens très étroits.

L'intérêt d'un tel matériau réside dans la possibilité de modifier de façon réversible, les propriétés d'un ordre ferroïque avec un autre. Dans les manganites, YMnO_3 par exemple, l'aimantation peut être modifiée par l'action d'un champ électrique, ou la polarisation électrique par celle d'un champ magnétique ¹.

Ce caractère assez particulier des multiferroïques soulève plusieurs problématiques quant à l'origine et à la compréhension des mécanismes pouvant conduire à l'existence de différentes propriétés physiques au sein d'une même phase d'un matériau.

Ce chapitre présente d'abord un rappel théorique de la physique des composés magnétiques et ferroélectriques. Puis, après une brève présentation d'autres propriétés ferroïques, des notions importantes pour la compréhension des mécanismes qui interviennent dans les composés multiferroïques seront abordées. La dernière partie du chapitre dresse une revue aussi exhaustive que possible de la littérature touchant aux multiferroïques orthochromites RCrO_3 (où R représente un atome d'Yttrium ou de terre rare) auxquels nous allons nous intéresser au cours de ce travail de recherche.

1 Ordres ferroïques

1.1. La ferroélectricité dans les matériaux

Les matériaux isolants sont des milieux matériels diélectriques, c'est-à-dire des milieux dans lesquels les porteurs de charges ne peuvent pas se déplacer librement sur de longues distances. En revanche, ces charges peuvent se déplacer autour de leurs positions d'équilibre sous l'effet d'un champ électrique et générer ainsi une polarisation électrique.

La variation de cette polarisation en fonction du champ électrique appliqué est linéaire pour la plupart des matériaux polarisables et demeure nulle en l'absence du champ. Certains de ces matériaux (très polarisables électriquement) possèdent cependant une polarisation rémanente, qui persiste en l'absence de champ électrique appliqué. La direction de cette polarisation peut être renversée par le champ appliqué : on dit de ces matériaux qu'ils sont ferroélectriques.

La ferroélectricité apparaît au-dessous d'une température caractéristique appelée point de Curie ou température de Curie ferroélectrique (T_c). Au-dessus de T_c on trouve la phase paraélectrique ou non polaire. Elle est caractérisée par la variation linéaire de la polarisation en fonction du champ appliqué et par l'annulation de celle-ci en l'absence du champ.

Une autre caractéristique importante des matériaux ferroélectriques est que leur polarisation présente un cycle d'hystérésis en fonction du champ électrique appliqué (**Figure 1.1**)².

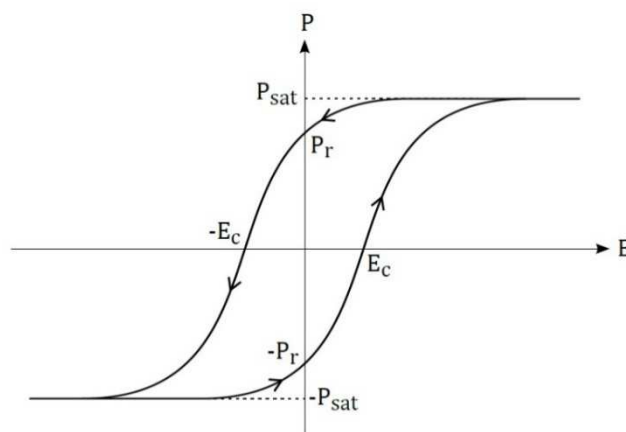


Figure 1.1 : évolution de la polarisation en fonction du champ électrique.

La polarisation est macroscopique et résulte de la somme des moments dipolaires issus du déplacement des cations (porteurs de charges positives) par rapport au barycentre des anions (porteurs de charges négatives). À champ nul et au-dessous de la température T_c , la polarisation

ne dépend que du matériau et est appelée polarisation rémanente (P_r). Sous l'effet d'un champ électrique positif, les moments à l'échelle microscopique généralement organisés en domaines ferroélectriques, vont s'aligner progressivement suivant la direction du champ appliqué. Cela a pour conséquence directe d'augmenter la polarisation jusqu'à atteindre une valeur de saturation (P_{sat}).

Si on applique à partir de cette saturation un champ électrique décroissant, la polarisation diminue jusqu'à s'annuler pour une valeur de champ négative correspondant au champ coercitif ($-E_c$) ; elle diminue jusqu'à une nouvelle saturation ($-P_{sat}$) si on continue d'appliquer le champ négatif.

La transition de phase paraélectrique-ferroélectrique s'accompagne d'une brisure de symétrie par renversement de l'espace. D'un point de vue cristallographique cette transition se fait par le passage d'une structure de haute symétrie (phase paraélectrique) à une structure basse symétrie (phase ferroélectrique) lorsqu'on diminue la température.

Deux mécanismes distincts de transition peuvent être à l'œuvre lors des transitions paraélectrique-ferroélectrique.

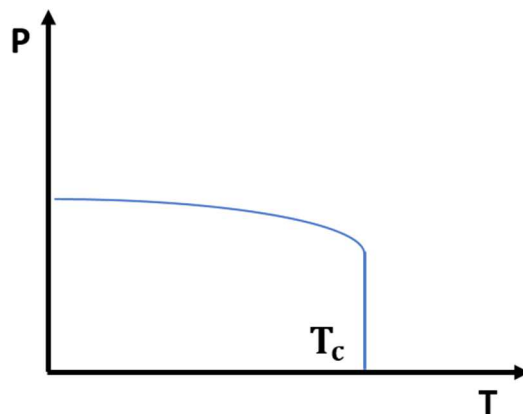


Figure 1.2: variation de la polarisation en fonction de la température ; transition du premier ordre.

Le premier mécanisme en jeu est une transition ordre-désordre : les dipôles permanents existent même dans la phase haute température (phase paraélectrique) mais leur orientation relative est parfaitement aléatoire, ce qui entraîne une polarisation macroscopique nulle à l'échelle du matériau. C'est l'orientation de ces dipôles, selon des axes préférentiels de la structure basse température (phase ferroélectrique), qui provoque l'apparition d'une polarisation spontanée. Cette transition est du premier ordre et la variation de la polarisation est discontinue au point de Curie (**Figure 1.2**).

Le second mécanisme est une transition displacive : lorsqu'un matériau ferroélectrique est refroidi à une température inférieure à T_c , on assiste à un déplacement des ions dans la maille cristalline en dehors de leurs positions d'équilibre occupées dans la phase haute température, induisant ainsi des dipôles dirigés suivant l'axe de déplacement. Ce type de transition est du second ordre et la polarisation augmente continûment en dessous de T_c (**Figure 1.3**).

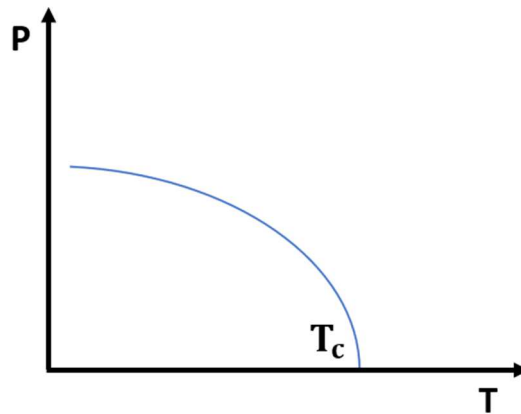


Figure 1.3 : variation de la polarisation en fonction de la température ; transition du second ordre.

Il est aussi possible de classer les ferroélectriques en deux catégories suivant le mécanisme à l'origine de l'apparition de la ferroélectricité :

- La première catégorie concerne les matériaux ferroélectriques dits « propres » dans lesquels la ferroélectricité apparaît seule ; la polarisation est le paramètre d'ordre primaire de la transition de phase para-ferroélectrique.
- La deuxième est celle des ferroélectriques dits "impropres" dans lesquels la ferroélectricité n'apparaît que comme conséquence d'un autre phénomène physique, comme par exemple une transition magnétique ; le paramètre d'ordre primaire est celui de la transition principale et non la polarisation électrique.

1.2. Le magnétisme dans les matériaux

Soumis à un champ magnétique, certains matériaux se mettent à produire d'eux-mêmes un champ magnétique dans le volume qu'ils occupent et à l'extérieur. On dit de ces matériaux qu'ils s'aimantent. Il s'agit là d'une propriété générale de la matière propre aux matériaux magnétiques. Cette propriété fait partie aussi de celles que possèdent les composés multiferroïques, que nous allons étudier.

Pour comprendre l'origine de ce phénomène, intéressons-nous aux atomes qui composent ces matériaux. L'atome est composé d'un nuage d'électrons répartis par couche et tournant autour d'un noyau. Ce mouvement des électrons est la cause du magnétisme dit orbital ou moment cinétique orbital. Quant à la rotation des électrons sur eux-mêmes, elle donne naissance au magnétisme de spin (moment cinétique de spin) qui est l'effet prépondérant. Les couches électroniques ne peuvent accueillir qu'un certain nombre de paires d'électrons de spin opposés. Lorsque certaines couches électroniques sont incomplètes, le moment magnétique à l'échelle de l'atome est non nul et contribue au magnétisme du système. Dans le cas des oxydes d'orthochromites de terre rare RCrO_3 par exemple, l'origine du magnétisme est attribuée au métal de transition (chrome) de sous-couche $3d$ incomplète ($\text{Cr}^{3+} : [\text{Ar}] 3d^3$) ou à certaines terres rares qui possèdent des électrons célibataires dans leurs couches $4f$.

Une autre particularité de ces matériaux magnétiques est qu'ils sont caractérisés par l'apparition d'une aimantation spontanée lorsqu'on les soumet à l'effet d'un champ magnétique extérieur. Comme dans le cas de la polarisation des matériaux ferroélectriques, l'aimantation apparaît à une température caractéristique.

L'aimantation d'un matériau étant définie comme la somme des moments magnétiques intrinsèques du matériau, il existe différents états magnétiques suivant son orientation. C'est ainsi qu'un état magnétique peut être paramagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique ou encore ferrimagnétique.

1.2.1. Paramagnétisme

Dans les matériaux paramagnétiques, les moments magnétiques sont généralement portés par des électrons non appariés. A température non nulle et en l'absence de champ magnétique extérieur, ces moments sont orientés aléatoirement du fait de l'agitation thermique qui a tendance à désorienter les spins (**Figure 1.4**). Ainsi l'aimantation macroscopique est égale à zéro. Lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué, il y a une compétition entre l'énergie d'agitation thermique et l'énergie potentielle des moments magnétiques. Ce phénomène est décrit par la loi de Curie où la susceptibilité magnétique, χ , est inversement proportionnelle à la température (**Figure 1.4**) :

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

La constante C est appelée constante de Curie du matériau et est définie par $C = \frac{N\mu^2}{k_B}$, où N est le nombre d'atomes magnétiques par unité de volume, μ le moment magnétique et k_B la constante de Boltzmann.

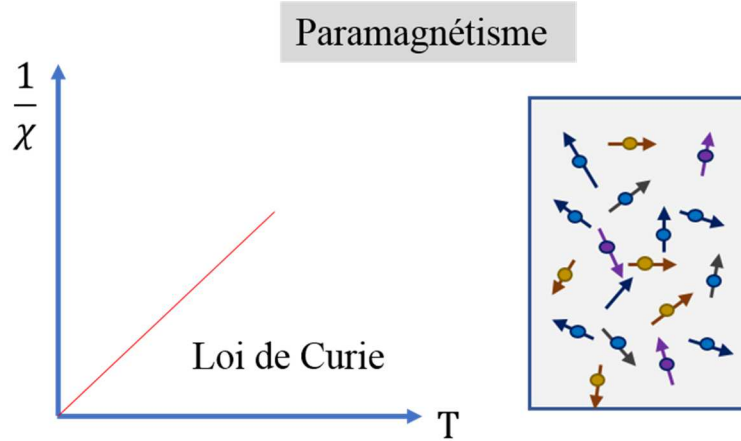


Figure 1.4 : évolution de la susceptibilité en fonction de la température et la configuration des spins des moments magnétiques ; cas du paramagnétisme.

1.2.2. Ferromagnétisme

Dans un système ferromagnétique on observe un alignement spontané des moments magnétiques microscopiques au-dessous d'une température critique de transition appelée température de Curie ferromagnétique T_c . Les spins portés par les ions magnétiques de ce système s'ordonnent parallèlement les uns aux autres en l'absence de champ appliqué (**Figure 1.5**).

La loi de Curie-Weiss permet de décrire le ferromagnétisme par l'expression :

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

Cette loi s'applique à des températures supérieures à la température de Curie c'est-à-dire dans la phase paramagnétique du matériau. Le tracé de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température permet de déterminer la température de Curie du matériau (**Figure 1.5**).

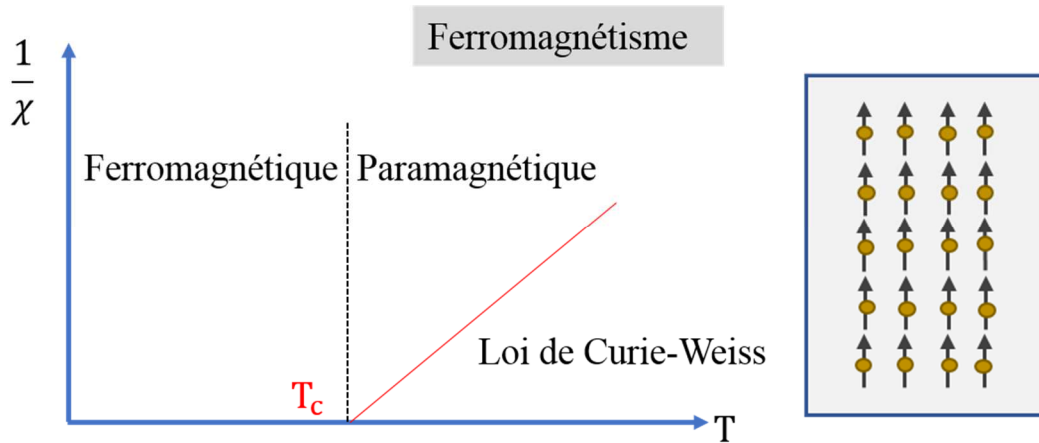


Figure 1.5: évolution de la susceptibilité en fonction de la température et la configuration des spins des moments magnétiques ; cas du ferromagnétisme.

L'aimantation - notée M -, somme de tous les moments magnétiques microscopiques, peut être renversée par un champ magnétique extérieur appliqué. Son évolution en fonction de ce champ donne naissance à un cycle d'hystérésis (**Figure 1.6**).

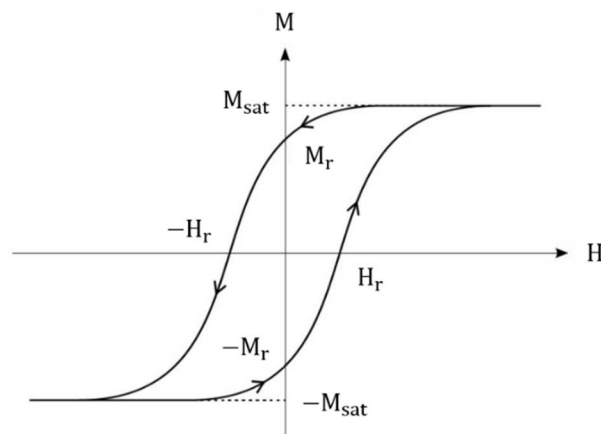


Figure 1.6 : cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique.

Cette caractéristique est à l'origine de nombreuses applications. On peut citer comme exemple les matériaux magnétiques dits « durs » qui possèdent un large cycle d'hystérésis, et les matériaux magnétiques dits « doux » dont le cycle d'hystérésis autorise l'échange rapide des

états d'aimantation. Les matériaux magnétiques durs sont utilisés pour le stockage magnétique des données car ils possèdent deux états d'équilibre de l'aimantation. Les matériaux magnétiques doux, en revanche, trouvent leurs applications dans les noyaux de transformateurs.

1.2.3. Antiferromagnétisme

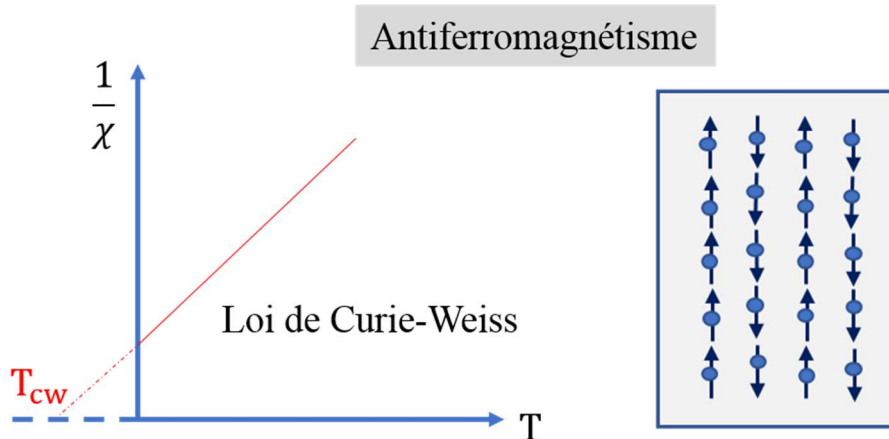


Figure 1.7 : évolution de la susceptibilité en fonction de la température et configuration des spins des moments magnétiques ; cas de l'antiferromagnétisme.

On parlera d'antiferromagnétisme lorsque les spins portés par les ions magnétiques du matériau s'ordonnent dans des sens contraires (**Figure 1.7**). La mise en ordre des spins se fait à une température caractéristique de transition appelée température de Néel et notée T_N . Il y a en effet apparition de deux sous-réseaux dans les matériaux antiferromagnétiques. Dans les cas les plus simples, les moments magnétiques sont orientés de façon antiparallèle d'un sous-réseau à un autre et de façon parallèle à l'intérieur d'un même sous-réseau. Ainsi les aimantations issues des deux sous-réseaux ont la même amplitude et des sens opposés. La conséquence directe de cette configuration est que le moment magnétique résultant de ces matériaux est nul. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, les matériaux antiferromagnétiques offrent la possibilité d'avoir plusieurs états fondamentaux (plusieurs états de minimum d'énergie) du fait de la nature des interactions qu'ils peuvent mettre en jeu. Ainsi, il existe plusieurs classes d'antiferromagnétiques dont les principales sont résumées dans la **figure 1.8**.

L'évolution de la susceptibilité en fonction de la température suit la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - T_{cw}} \quad (1.3)$$

avec T_{cw} la température de Curie-Weiss.

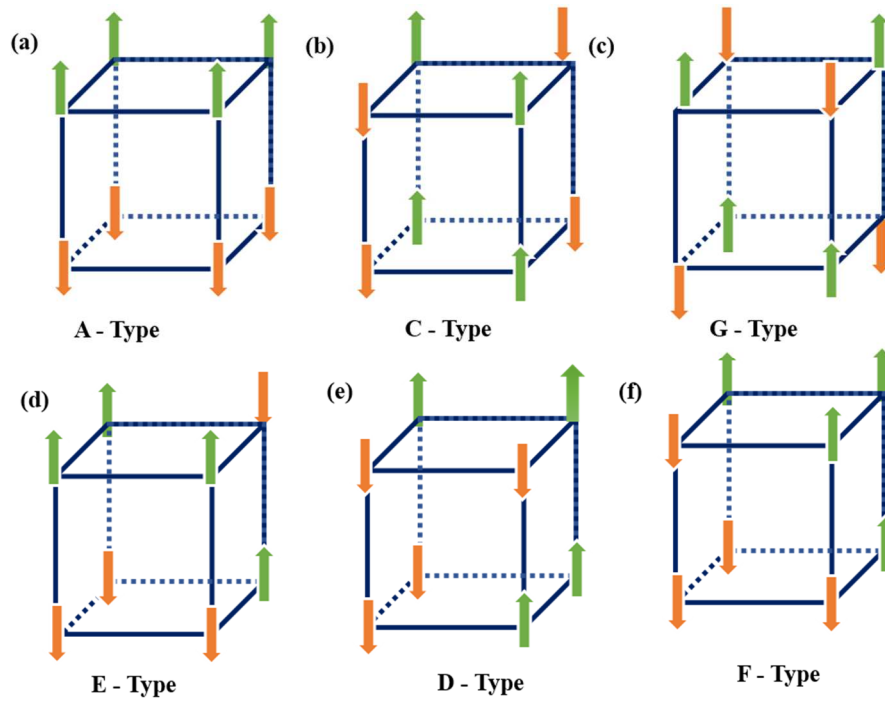


Figure 1.8 : schéma des arrangements possibles des moments magnétiques au sein d'un matériau antiferromagnétique.

1.2.4. Ferrimagnétisme

Lorsque dans un matériau antiferromagnétique les aimantations résultant des deux sous-réseaux ne possèdent pas les mêmes amplitudes, on dit de celui-ci qu'il est ferrimagnétique. Une

aimantation spontanée apparaît alors au-dessous de la température de Néel, comme dans le cas des matériaux ferromagnétiques (**Figure 1.9**).

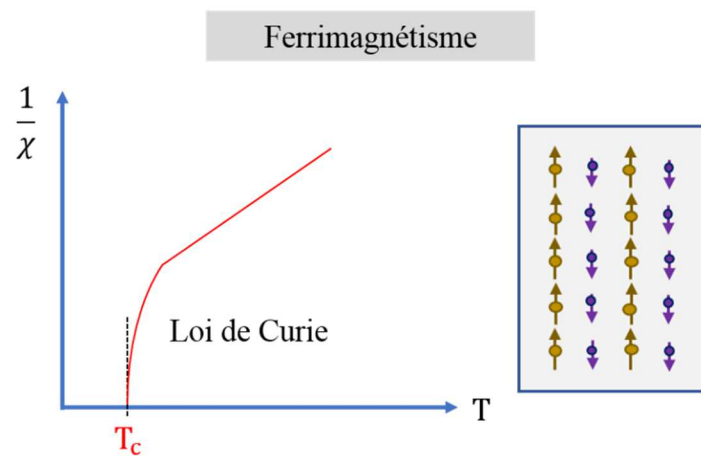


Figure 1.9 : évolution de la susceptibilité en fonction de la température et configuration des spins des moments magnétiques ; cas du ferrimagnétisme.

1.3. Autres ordres ferroïques

Deux autres ordres peuvent être observés dans les multiferroïques : la ferroélasticité et la ferrotoroïdité.

La *ferroélasticité* représente l'équivalent mécanique du ferromagnétisme et de la ferroélectricité. Sous l'action d'une contrainte extérieure, les matériaux ferroélastiques subissent une déformation mécanique. Celle-ci est également caractérisée par un cycle d'hystérésis, qui permet d'induire une déformation réversible. Les matériaux ferroélastiques les plus connus sont les alliages à mémoire de forme, comme certains alliages de nickel et de titane ou encore le NiMnGa ($\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{22.2}\text{Ga}_{25.8}$)³. Ces matériaux peuvent être utilisés comme capteurs de température ou actionneurs en robotique.

La *ferrotoroïdité* est un état magnétique caractérisé par un alignement spontané des moments toroïdaux en vortex. Elle a été observée pour la première fois dans le composé magnétoélectrique LiCoPO₄ par Bas B. van Aken *et al.*⁴. Les moments toroïdaux peuvent être représentés de façon classique par une bobine courbée formant un tore. Le courant induit un champ magnétique circulaire dans la bobine, donnant naissance à un moment toroïdal perpendiculaire au champ magnétique (**Figure 1.10a**). Le moment toroïdal résulte d'une série de vortex de moments magnétiques. On peut ainsi voir l'état ferrotoroïdal comme un réseau de

vortex de moments magnétiques. Les matériaux ferrotoroïdaux s'aimantent spontanément à l'application d'un champ électrique E , $M = \alpha E$. Si en revanche on leur applique un champ magnétique H , ils présentent une polarisation spontanée $P = \alpha H$, α étant le tenseur exprimant (ou lié à) cet effet magnétoélectrique (**Figure 1.10b**). Le fait que l'aimantation de ces matériaux puisse être contrôlée par un champ autre que le champ magnétique suscite un intérêt de plus en plus vif de la part de la communauté scientifique pour qui cette propriété magnétoélectrique représente un défi technologique important.

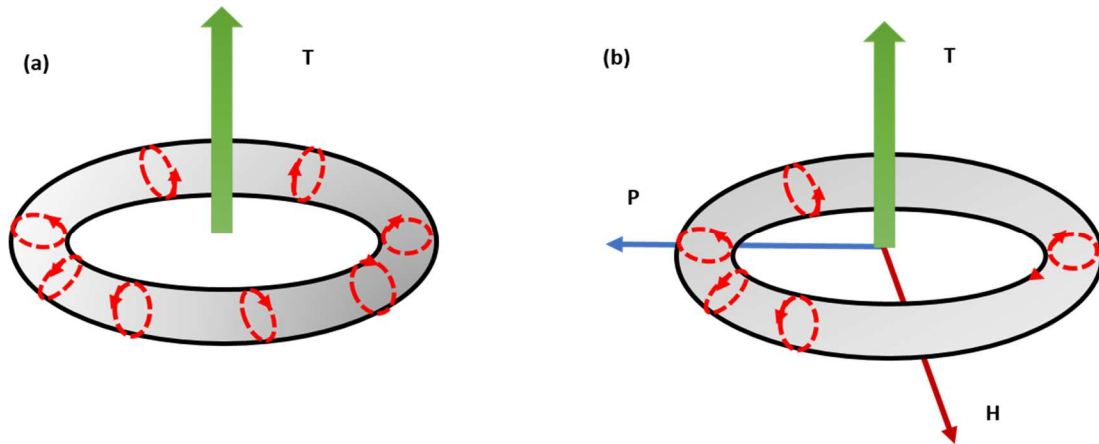


Figure 1.10 : (a) moment toroïdal et (b) effet magnétoélectrique dans les matériaux ferrotoroïdaux.

2. Multiferroïsme

2.1. Généralité sur les multiferroïques magnétoélectriques

Un matériau est dit multiferroïque lorsque coexistent dans la même phase au moins deux des ordres ferroïques présentés dans les paragraphes précédents. Ces matériaux ont été découverts au début des années soixante ; puis ils ont été étudiés essentiellement pour leurs propriétés magnétiques remarquables. Le terme « multiferroïque » a été introduit par H. Schmid en 1994 pour décrire les ordres purement ferroïques⁵. Cette définition s'est par la suite étendue et prend désormais en compte les ordres anti-ferroïques ainsi que la ferrotoroïdité.

Dans la suite de ce travail, on s'intéressera exclusivement à un type particulier de multiferroïques : les multiferroïques magnétoélectriques c'est-à-dire possédant un ordre ferroélectrique et un ordre (anti) ferromagnétique, qui sont les ordres ferroïques présents dans les orthochromites $R\text{CrO}_3$ objet de notre étude.

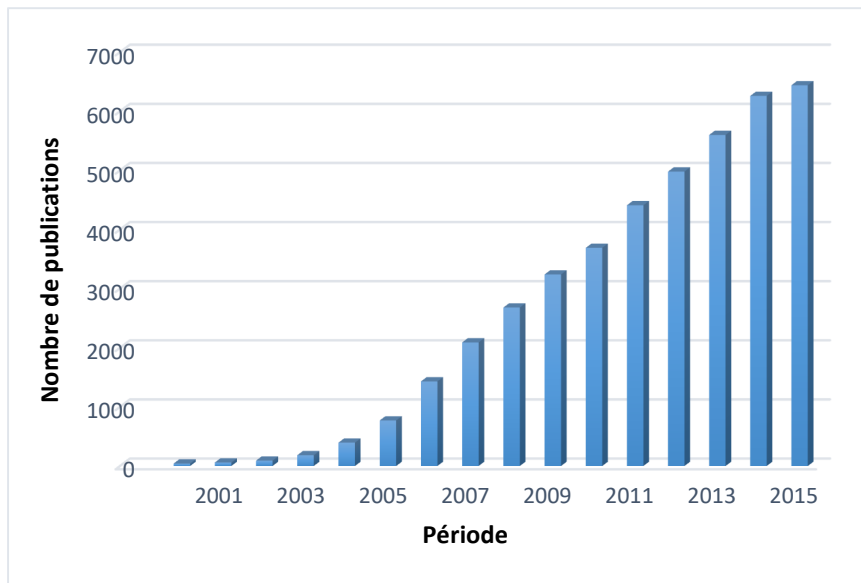


Figure 1.11 : évolution du nombre de publications dans Google Scholar avec « multiferroics » dans les mots-clés durant la période de 2000 à 2015.

La première décennie qui a suivi la découverte du premier matériau magnétoélectrique (la magnétoélectricité a été observée pour la première fois dans Cr_2O_3 ^{6,7}) a été marquée par des recherches intensives sur cette nouvelle thématique. Cependant, depuis le début des années 70 on observe un ralentissement de la recherche consacrée aux multiferroïques, ralentissement en partie dû à la rareté des matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques et probablement dû aussi, à l'époque, à l'intérêt pour les nouveaux supraconducteurs à hautes températures critiques. Il a donc fallu attendre le début des années 2000 pour voir ressurgir l'intérêt de la communauté scientifique pour les multiferroïques (**Figure 1.11**). Plusieurs facteurs ont favorisé ce regain d'intérêt pour ces matériaux.

La raison majeure est sans doute la découverte par Kimura *et al.* et Hur *et al.* d'un nouveau type de multiferroïques dans lesquels la ferroélectricité est induite par un ordre magnétique^{8,9}. Les travaux de Kimura *et al.* ont été réalisés sur TbMnO_3 en 2003 et ceux de Hur *et al.* sur TbMn_2O_5 en 2004. Dans ces deux matériaux, l'ordre ferroélectrique apparaît à la même température que l'ordre antiferromagnétique par brisure de la symétrie d'inversion spatiale. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, la polarisation de TbMn_2O_5 est inversée tandis que celle de TbMnO_3 est réorientée.

Au cours des deux dernières décennies, d'importantes découvertes, qui sont autant d'avancées, ont été faites tant au niveau de la théorie qu'au niveau des techniques de synthèse et de

caractérisation. Le développement des techniques expérimentales a permis par exemple la croissance de couches minces de BiFeO_3 . Ce système présente une polarisation spontanée au-dessous de 1103 K et un ordre antiferromagnétique au-dessous d'environ 643 K. Il a été mis en évidence que le couplage magnétoélectrique relativement faible dans les cristaux massifs de BiFeO_3 augmentait considérablement dans les couches minces. La conséquence en est le contrôle par application d'un champ électrique des domaines antiferromagnétiques des films de BiFeO_3 ¹⁰.

Une autre raison expliquant ce regain d'intérêt pour les multiferroïques est le fait que ces matériaux se révèlent être des matériaux multifonctionnels par excellence : il peut en découler ainsi plusieurs applications technologiques. Ce caractère assez particulier les place à l'intersection de plusieurs propriétés physiques. Le fait que le passage d'un état physique à un autre puisse être contrôlé par application de contraintes extérieures les rend encore plus attractifs pour des applications aussi nombreuses que diverses.

La polarisation électrique et l'aimantation magnétique sont déjà utilisées séparément pour encoder les informations binaires dans les mémoires ferroélectriques à accès aléatoire (FeRAM), et les mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM). Leur coexistence dans une même phase multiferroïque permet d'envisager un stockage de l'information suivant une logique à quatre états - 2 magnétiques ($M_{\uparrow\downarrow}$) et 2 ferroélectriques ($P_{\uparrow\downarrow}$) - dans le cas où il n'existe aucun couplage entre l'ordre magnétique et l'ordre ferroélectrique^{11,12}. L'information dans un tel dispositif pourrait être encodée de façon indépendante par l'aimantation magnétique et la polarisation électrique avec des vitesses de réponse assez élevées. Si au contraire un couplage existe entre l'ordre ferroélectrique et l'ordre magnétique, on peut envisager un fonctionnement original de la mémoire selon lequel l'information est écrite électriquement et lue magnétiquement. Des dispositifs utilisant un tel fonctionnement seraient donc moins énergivores.

2.2. Mécanismes à l'origine du multiferroïsme

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.1, différents mécanismes peuvent être à l'origine de la ferroélectricité dans les matériaux. Ainsi, suivant le mécanisme d'apparition de celle-ci, on classe les multiferroïques en deux catégories principales : les multiferroïques ferroélectriques « propres » appelés multiferroïques de type I, et les multiferroïques ferroélectriques « impropres » ou multiferroïques de type II.

2.2.1. Multiferroïques de type I

Cette classe rassemble les matériaux pour lesquels les ordres magnétique et électrique sont essentiellement indépendants l'un de l'autre ; autre caractéristique : la ferroélectricité apparaît en général à une température plus élevée que celle du magnétisme. Cette température de transition peut être au-dessus de l'ambiante. Les paramètres d'ordre ferroïque sont en général faiblement couplés et la polarisation électrique peut être importante. C'est pourquoi l'un des défis majeurs quant à ces matériaux est d'améliorer le couplage tout en gardant les autres avantages.

Les mécanismes à l'origine de la ferroélectricité dans les multiferroïques de type I sont divers : la ferroélectricité peut être de source électronique – dans ce cas elle est induite par une mise en ordre de charges ou par des paires isolées d'électrons –, géométrique ou structurale.

2.2.1.1. Pérovskites multiferroïques

Dans cette première catégorie la ferroélectricité est due à la structure pérovskite. Les cations des métaux de transition viennent former l'octaèdre de la maille pérovskite en établissant une liaison covalente forte avec l'un des six oxygènes. Ainsi l'un des deux électrons de valence de l'oxygène vient occuper virtuellement un niveau vide de la couche d de l'ion métal de transition. De ce déplacement des cations va naître la polarisation spontanée. C'est ce qui se produit dans des composés tels que BaTiO_3 , PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ ou encore KNbO_3 ¹³. Il est donc nécessaire pour qu'apparaisse ce type de ferroélectricité, que le matériau possède des ions dont la couche d soit vide. Hill *et al.* appellent ce type d'ion, ion « d^0 »¹⁴.

Nous savons que l'origine du magnétisme dans les pérovskites est la présence d'ions des métaux de transition dont la couche d est partiellement remplie. De ce fait, il apparaît paradoxal que la couche d soit partiellement pleine quant au magnétisme et qu'elle soit vide quant à l'apparition de la ferroélectricité. Ce paradoxe connu sous le nom de « d^0 versus d^n », permet d'expliquer l'extrême rareté des pérovskites multiferroïques magnétoélectriques. Cependant, certains matériaux possèdent à la fois des ions « d^0 » et « d^n », ce qui permet de lever cette incompatibilité intrinsèque et de réussir à combiner les ordres magnétique et ferroélectrique. L'ion d^0 est stable au centre de l'octaèdre d'oxygène et coexiste dans la maille cristalline avec les ions d^n . Son déplacement du centre de l'octaèdre, en vue d'établir une liaison covalente, va induire une polarisation spontanée qui subsiste en présence de l'ordre magnétique porté par les ions d^n .

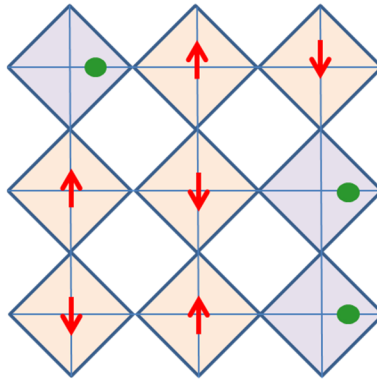


Figure 1.12 : mécanisme d'établissement de la ferroélectricité dans les pérovskites mixtes multiferroïques ; la polarisation est induite par le déplacement du cation d^0 (en vert) et les ions magnétiques (d^n) sont en rouge.

2.2.1.2. Ferroélectricité due aux paires libres d'électrons

Les cations de certains matériaux possèdent des paires isolées d'électrons de valence sur la couche s . Ces paires sont très polarisables et peuvent favoriser une brisure locale de symétrie d'inversion¹⁵. Le mécanisme de la paire solitaire (ou isolée) est basé sur l'asymétrie spatiale créée par la distribution anisotrope des électrons de valence autour d'un ion métallique de transition. Dans les pérovskites BiFeO_3 ^{16,17} par exemple, c'est l'ion Bi^{3+} qui joue un rôle majeur dans l'apparition de la ferroélectricité. La paire isolée d'électrons de valence dans l'orbitale $6s$ de Bi^{3+} ne participe pas aux liaisons chimiques. Lorsque toutes ces paires isolées (très polarisables) d'électrons des ions Bi^{3+} s'alignent suivant une direction du cristal, un dipôle local à l'origine de la polarisation spontanée est créé (**Figure 1.13**). Parmi les systèmes à paires libres d'électrons, BiFeO_3 est l'un des rares matériaux multiferroïques dans les conditions ambiantes de température et de pression.

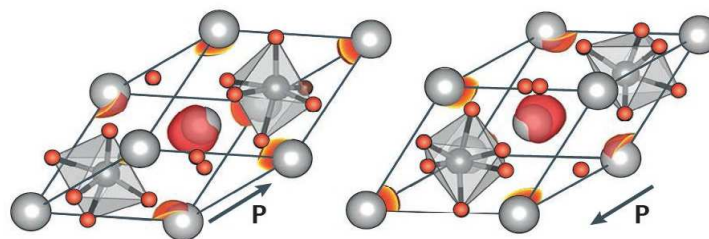


Figure 1.13 : mécanisme à l'origine de la ferroélectricité dans les systèmes à paire d'électrons libres¹⁸.

2.2.1.3. Ferroélectricité due à la mise en ordre des charges

Dans d'autres matériaux, les ions des métaux de transition d'une même espèce chimique peuvent être présents avec des états d'oxydation différents. Dans ce cas, la ferroélectricité peut être induite par la présence simultanée de sites comportant des charges différentes comme dans TbMn_2O_5 ⁹. Ou encore, par la coexistence d'une non-équivalence de sites en raison de la structure du matériau. C'est le cas dans LuFe_2O_4 où les atomes de fer forment des superstructures avec une alternance d'ions ferreux (Fe^{2+}) et d'ions ferriques (Fe^{3+}) (**Figure 1.14**)^{19,20}. Cette mise en ordre des charges du fer serait donc à l'origine de la ferroélectricité²¹. Notons que LuFe_2O_4 est le premier composé proposé dont la structure pourrait expliquer l'apparition de la ferroélectricité, selon ce mécanisme. Toutefois, force est de constater qu'après une décennie de recherche sur ce matériau, il subsiste encore bien des questions quant au mécanisme réel d'apparition de la ferroélectricité^{20,22}.

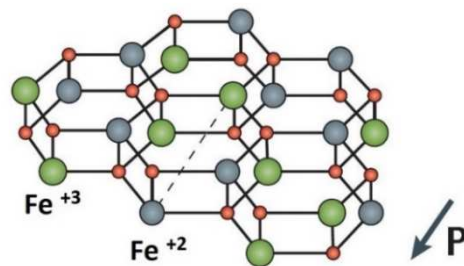


Figure 1.14 : ferroélectricité induite par la mise en ordre des charges ; exemple de LuFe_2O_4 ¹⁹

2.2.1.4. Ferroélectricité géométrique

Les effets d'occupation d'espace et les contraintes géométriques peuvent provoquer des instabilités dans la structure cristalline des matériaux. Si de tels effets stériques, plutôt que des liaisons chimiques, entraînent des déplacements ioniques et engendrent un état polaire, on parle alors de « ferroélectricité géométrique ». Cette ferroélectricité est induite par le basculement de structure en vue d'obtenir une structure plus compacte de tout un bloc.

Dans les manganites de structure hexagonale tel que YMnO_3 , l'existence de la polarisation ferroélectrique n'a rien à voir avec l'ion magnétique Mn^{3+} , mais elle est induite par le dipôle créé par l'inclinaison du bloc de polyèdre MnO_5 et par le déplacement de Y (**Figure 1.15**)²³⁻
25.

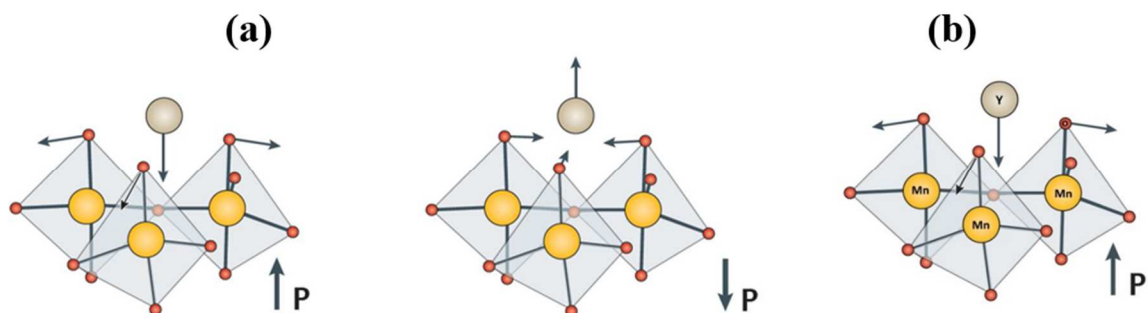


Figure 1.15 : (a) mécanisme à l'origine de l'apparition de ferroélectricité (b) exemple de $YMnO_3$

2.2.2. Multiferroïques magnétiques et couplage magnétoélectrique

Les multiferroïques de type II sont aussi appelés « multiferroïques magnétiques ». Cette appellation provient du fait que leur caractère ferroélectrique existe seulement lorsqu'un ordre magnétique particulier s'installe^{8,9}. Cette étroite relation entre ces ordres ferroïques est à l'origine d'un fort couplage magnétoélectrique avec toutefois une polarisation nettement plus faible que celle des multiferroïques de type I. La plupart des multiferroïques magnétiques connus à ce jour sont du type II¹⁸.

Selon le mécanisme microscopique mis en jeu, on peut diviser ces composés en deux sous-classes : la plus connue est celle des composés tels que $TbMnO_3$ ⁸, $Ni_3V_2O_8$ ²⁶ et $MnWO_4$ ²⁷. Dans ces composés, l'apparition de la ferroélectricité implique l'effet Dzyaloshinskii-Moriya inverse²⁸, qui provient de structures de spin non-colinéaires telles que les spirales. La seconde sous-classe concerne les matériaux tels que RMn_2O_5 possédant une structure magnétique colinéaire. La ferroélectricité y est induite par magnétostriction^{9,29}.

2.2.2.1. Ferroélectricité induite par les structures magnétiques non-colinéaires

Dans ce type de multiferroïques, la ferroélectricité apparaît du fait d'une mise en ordre magnétique en spirale. Katsura *et al.* d'après une approche microscopique³⁰ et Mostovoy *et al.* et Kenzelmann *et al.*, d'après une approche plutôt phénoménologique^{31,32}, ont montré que les spins d'une spirale (spins non-colinéaires) induisent une polarisation spontanée.

Dans l'approche microscopique Katsura *et al.* montrent qu'un antiferromagnétisme de type spiral engendre des courants de spin j_s ($\propto s_i \times s_j$) entre les atomes portant les spins non colinéaires (**Figure 1.16**). Ces courants vont ainsi induire une polarisation ferroélectrique ³³ décrite par l'équation :

$$\mathbf{P} \sim \mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{j}_s \sim \mathbf{r}_{ij} \times [\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_j] \sim [\mathbf{Q} \times \mathbf{e}] \quad (1.4)$$

r_{ij} est le vecteur reliant les spins voisins s_i et s_j , et $s_i \times s_j$ est le courant de spin entre ces deux voisins. Q correspond au vecteur d'onde de densité de spin et $e \sim [s_i \times s_j]$ est l'axe hélicoïdal (axe de rotation de spin).

Ce mécanisme implique une interaction spin-orbite identifiée comme l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DM) inverse (**Figure 1.17**) par Hu *et al.* ³⁴. Dans cette interaction, des spins voisins non colinéaires brisent la symétrie d'inversion du système. On peut donc dire qu'ici, c'est la polarisation des orbitales électroniques qui induit la ferroélectricité, la position des ions restant inchangée.

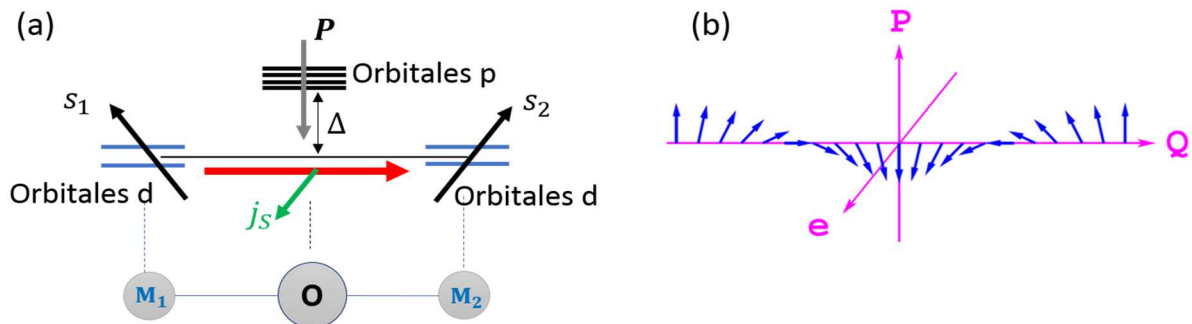


Figure 1.16 : (a) illustration du courant de spin et de la polarisation induite. Le courant de spin entre M_1 et M_2 est $\mathbf{j}_s \propto \mathbf{s}_1 \times \mathbf{s}_2$ d'où la polarisation $\mathbf{P} \propto \mathbf{e}_{12} \times \mathbf{j}_s$ ³⁰. (b) onde de spin hélicoïdale donnant une polarisation P perpendiculaire à l'axe de rotation e et au vecteur de propagation Q .

Sergienko *et al.* et Dagotto *et al.*, en se basant sur l'interaction DM inverse, ont établi un autre raisonnement pour expliquer l'origine magnétique de la polarisation. Ils montrent qu'un déplacement des atomes d'oxygène hors de leur position d'équilibre favorise la brisure de symétrie d'inversion ³⁵. Dans ce cas de figure, la polarisation est plutôt d'origine ionique. Afin de mieux comprendre ce qui se passe en ce qui concerne les ions, considérons un système constitué d'un atome d'oxygène voisin direct de deux ions magnétiques M_1 et M_2 de spins

respectifs s_1 et s_2 . Ce système, pour minimiser son énergie, va réduire sa symétrie selon le terme d'interaction DM : $D \cdot [s_1 \times s_2]$ où D est un vecteur constant relatif à l'interaction. Notons que dans l'état spiral le produit vectoriel $s_1 \times s_2$ garde le même signe pour toutes les paires de spins voisins. Ainsi les ions négatifs d'oxygène, sous l'effet de l'interaction DM inverse, vont migrer dans la direction perpendiculaire à la chaîne de spin des cations magnétiques, ce qui a pour conséquence l'apparition d'une polarisation perpendiculaire à la chaîne (**Figure 1.17**).

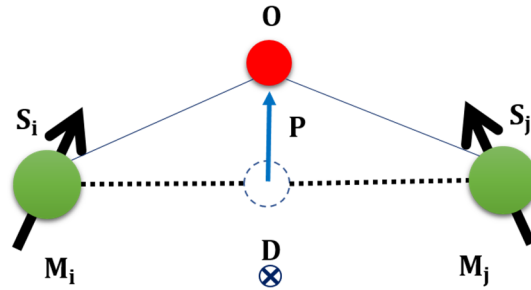


Figure 1.17 : interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DM) inverse. La non-colinéarité des spins des cations magnétiques M_i et M_j entraîne par interaction DM inverse le déplacement de l'oxygène.

Dans l'approche « phénoménologique » de Mostovoy *et al.*, la polarisation induite \mathbf{P} est fonction de la variation spatiale de l'aimantation \mathbf{M} :

$$\mathbf{P} = \gamma \chi_e [(\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{M} - \mathbf{M}(\nabla \cdot \mathbf{M})] \quad (1.5)$$

χ_e , étant la susceptibilité diélectrique en l'absence d'ordre magnétique.

En considérant une onde de densité de spin de vecteur d'onde \mathbf{Q} , l'aimantation dans la base orthonormée de vecteurs $\mathbf{e}_{i=1,2,3}$ s'exprime par :

$$\mathbf{M} = M_1 \mathbf{e}_1 \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}) + M_2 \mathbf{e}_2 \sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}) + M_3 \mathbf{e}_3 \quad (1.6)$$

Cette expression de l'aimantation permet de décrire les ordres de spins sinusoïdaux - dans le cas où seul M_1 ou $M_2 \neq 0$ -, hélicoïdaux suivant l'axe \mathbf{e}_3 - lorsque les coefficients M_1 et $M_2 \neq 0$ - (**Figure 16b**) et hélicoïdaux coniques avec un léger moment ferromagnétique si en plus M_3 est non nul. Mostovoy *et al.* montre alors que la polarisation moyenne, le vecteur d'onde magnétique \mathbf{Q} et l'axe hélicoïdal sont orthogonaux³⁶ :

$$\langle \mathbf{P} \rangle = \frac{1}{V} \int \mathbf{P} dx^3 = \gamma \chi_e [\mathbf{e}_3 \times \mathbf{Q}] \quad (1.7)$$

Il est toutefois important de souligner que dans l'approche de Mostovoy *et al.* certaines conclusions sont discutables, notamment l'affirmation selon laquelle la symétrie de la cellule

unitaire n'est pas importante ou l'affirmation que l'approche de Mostovoy *et al.* représente une description phénoménologique universelle de la ferroélectricité induite par un ordre magnétique incommensurable. En effet, Kenzelmann et Harris ³² ont montré que cette approche ne permettait pas d'expliquer la présence d'ordre polaire dans les composés tels que TbMnO_3 ³⁷, $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ³⁸, YMn_2O_5 ³⁹ ou encore $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$, pour lesquels la ferroélectricité ne peut être expliquée sans prendre en compte la symétrie.

2.2.2.2. Ferroélectricité induite par une structure magnétique colinéaire

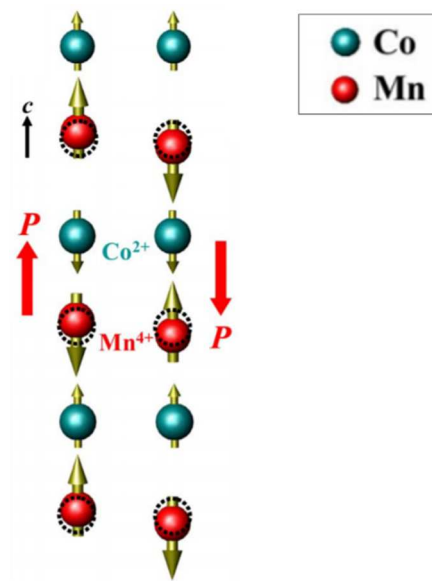
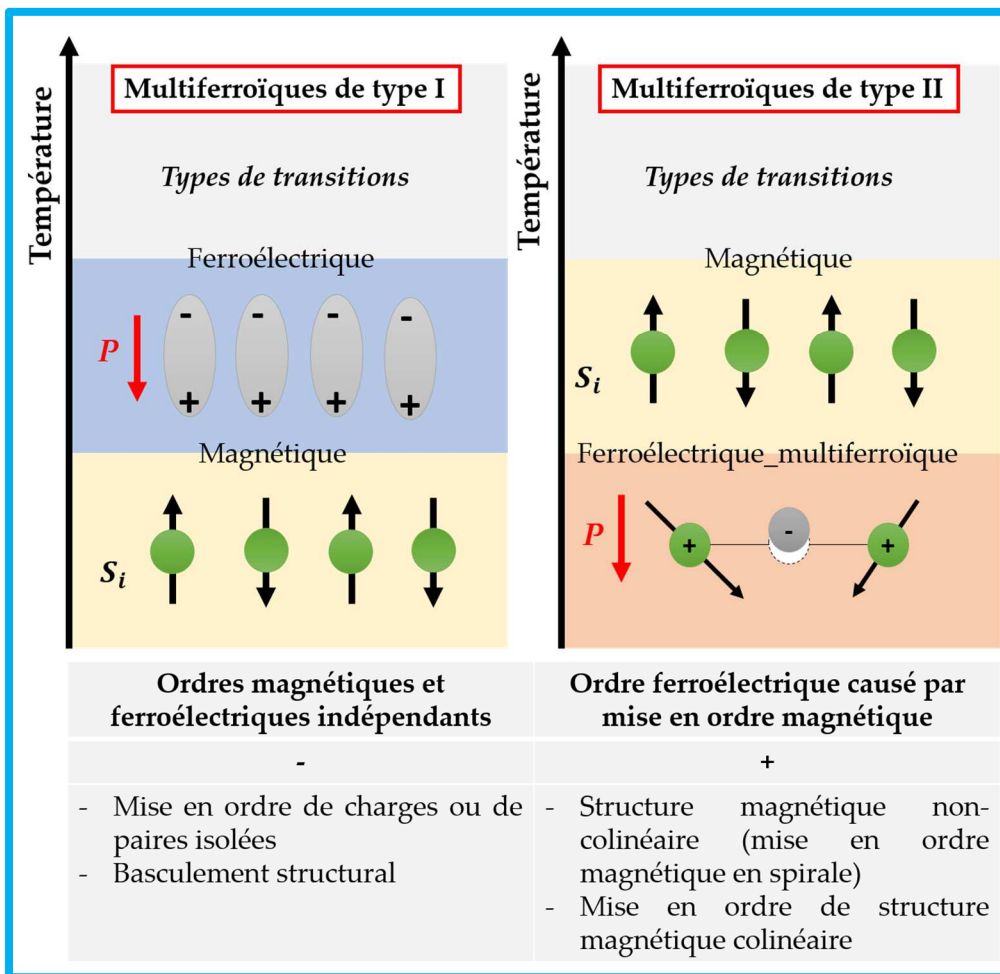


Figure 1.18 : magnétostriction ; ferroélectricité induite par échange symétrique de spins dans $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ ⁴⁰

Dans cette classe de multiferroïques magnétiques, la polarisation spontanée apparaît lorsque tous les spins des moments magnétiques s'alignent suivant un axe particulier pour former une structure magnétique colinéaire. Contrairement à ce que nous avons vu au paragraphe précédent, cette mise en ordre magnétique se fait sans contribution d'interactions spins-orbites. La polarisation peut apparaître alors comme une conséquence de la magnétostriction, c'est-à-dire une conséquence de striction d'échange induites par le couplage magnétique qui varie avec les positions atomiques. L'exemple le plus connu est celui de l'émergence de la ferroélectricité dans les composés $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ ⁴⁰. Ce composé est constitué de chaînes unidimensionnelles alternées d'ions Co^{2+} et Mn^{4+} . A haute température, les distances entre les ions de la chaîne sont identiques ; la chaîne possède alors une symétrie d'inversion et la polarisation ne peut exister. La mise en ordre magnétique du système induit une brisure de la

symétrie d'inversion et les spins forment alors une structure magnétique colinéaire de type « up-up-down-down » ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$). En raison d'interactions d'échange dues à la magnétostriction, la distorsion des liaisons ferro et antiferro ($\uparrow\uparrow$ et $\uparrow\downarrow$) est alors différente, ce qui conduit à l'apparition de la ferroélectricité dans ce matériau ^{28,41}.

Récapitulatif sur les multiferroïques magnétoélectriques



3. Orthochromites de terres rares RCrO_3 (R=terre rare)

3.1. Généralité structurale

3.1.1. La pérovskite idéale

Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom désignait à l'origine le minéral titanate de calcium CaTiO_3 qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut découvert en 1839 par le géologue Gustav Rose, qui l'a nommé en l'honneur du minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich Von Perovski. A ce jour, le nom pérovskite désigne la grande famille des composés ABX_3 où A est le plus souvent un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X un anion. Dans la suite de ce travail, A correspondra à un cation trivalent de terre rare, B à un cation trivalent métallique de transition et X à l'anion d'oxygène O^{2-} .

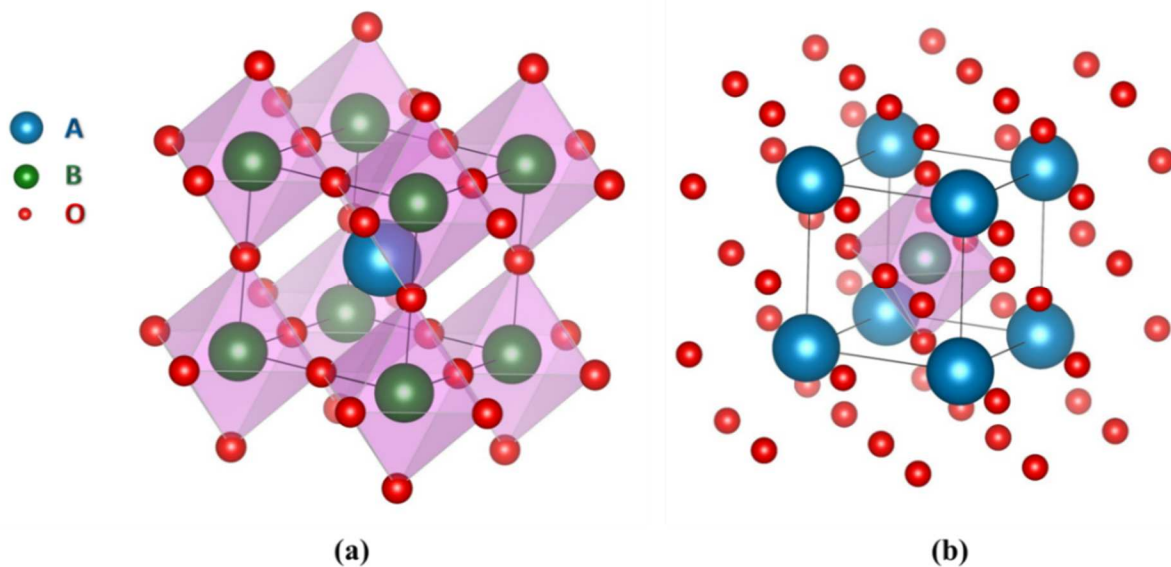


Figure 1.19 : structure pérovskite ABO_3 cubique ; (a) atome A à l'origine de la maille et (b) atome B à l'origine de la maille.

La maille typique d'une pérovskite a une symétrie cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (Figure 1.19). Un motif ABO_3 par maille permet de décrire parfaitement l'arrangement structural. On peut ainsi voir la pérovskite comme un empilement de plans $[\text{AO}_3]$ suivant la diagonale du cube (ou encore un empilement d'octaèdres BO_6 liés par leurs sommets) (Figure 1.19). Cet empilement de type ABC constitue un réseau tridimensionnel d'octaèdres liés par les sommets.

Le paramètre de maille est proche de 4 angströms et correspond à la distance 2 B-O. Les cations de terre rare (A) et de métal de transition (B) occupent respectivement le centre de la maille (coordination 8) et les sommets (coordination 6), ceux de l'oxygène (O) sont au centre de chaque face.

3.1.2. Pérovskites distordues et orthochromites RCrO₃

3.1.2.1. Pérovskites orthorhombiques

La pérovskite cubique (cas idéal) présente souvent des déformations, qui tendent à s'éloigner de cette structure cristalline, et qui peuvent avoir un impact sur les propriétés physiques. La différence de rayons ioniques des cations A et B, ou encore les déformations possibles des octaèdres peuvent ainsi perturber la structure et abaisser la symétrie. Trois mécanismes permettent d'expliquer l'origine de ces déformations :

Les deux premiers mécanismes, la déformation des octaèdres et les déplacements des cations B dans les octaèdres, sont la conséquence d'instabilités électroniques.

Le troisième mécanisme est celui de l'inclinaison des octaèdres BO₆ reliés par les sommets. Ce type de déformation est observé lorsque la taille moyenne des cations du site A est faible. Pour rendre compte de ces déformations et de la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons ioniques de A, B et O, on utilise le facteur de tolérance de Goldschmidt ⁴² donné par la relation suivante :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.8)$$

r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques de A, B et de l'oxygène O, relevés dans les tables de Shannon ⁴³.

Ce facteur permet de décrire l'écart de la pérovskite par rapport à la pérovskite idéale. Pour un empilement parfait de sphères (structure idéale), t est égal à l'unité. D'un point de vue expérimental, la structure pérovskite est dite stable lorsque le facteur de tolérance prend des valeurs comprises entre 0,88 et 1,05.

Typiquement lorsque $t > 1$, le cation A remplit la cavité cuboctaédrique formée par les 8 octaèdres BO₆ (**Figure 1.19a**). Le cation B, plus petit que le site octaédrique dans lequel il est localisé, se déplace dans sa cavité afin de réduire la longueur de certaines liaisons B-O et

diminuer sa coordinence. Cette configuration favorise en général l'apparition d'une structure polaire.

Lorsque $t < 1$, c'est le cation B qui remplit cette fois-ci la cavité octaédrique dans laquelle il est localisé. Le cation A est plus petit que la cavité cuboctaédrique, et devient plus susceptible de se déplacer hors du centre de la cavité. Pour minimiser les distances A-O, une rotation des octaèdres peut aussi se produire. Les structures obtenues à l'issue des déplacements des octaèdres BO_6 et des cations A et B sont soit polaires, soit non-polaires.

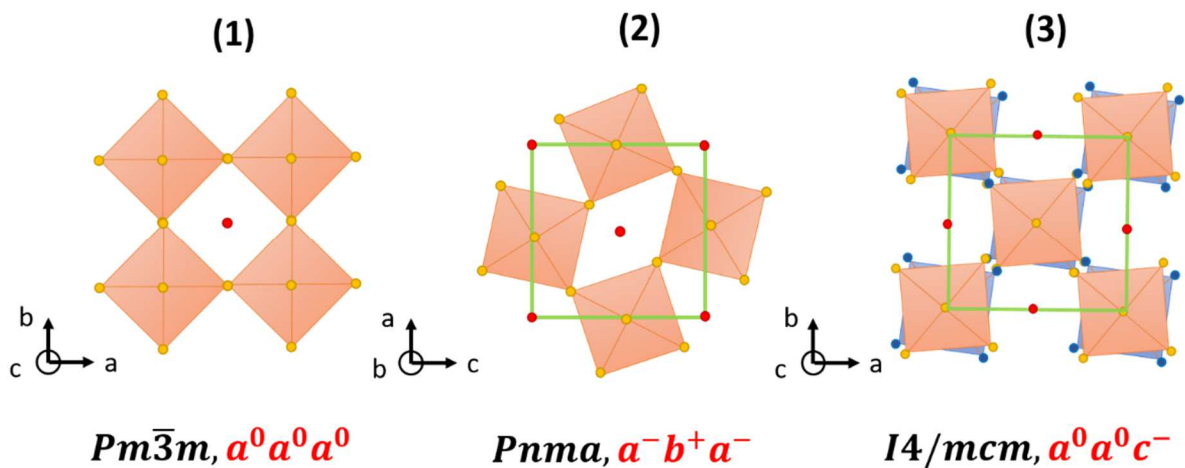


Figure 1.20 : exemple de représentation de la notation de Glazer pour les groupes d'espace $Pm\bar{3}m$ (1), $Pnma$ (2) et $I4/mcm$ (3).

Quoi qu'il en soit, les deux cas de figure conduisent à un abaissement de la structure, donc une déformation de celle-ci par rapport à la structure de la pérovskite cubique (idéale). Glazer a proposé en 1972 une classification de ces déformations en fonction des inclinaisons possibles des octaèdres⁴⁴. Cette classification comprend 23 systèmes d'inclinaisons d'octaèdres (aussi appelée « tilt »). Une inclinaison ou « tilt » est décrite en spécifiant la rotation des octaèdres autour des trois directions principales de la pérovskite idéale. La rotation autour de chaque axe est décrite par deux symboles. Le premier est l'une des trois lettres a, b et c, qui caractérise l'amplitude de rotation autour de l'axe considéré par rapport aux autres axes. Dans le cas d'une amplitude égale suivant plusieurs axes, on utilise alors la même lettre pour chaque axe. Sinon une autre lettre est utilisée. Le second symbole est un exposant qui indique si la rotation des octaèdres dans les couches voisines est dans le même sens (dans ce cas on écrit (+)) ou dans le sens opposé (on écrit (-)). Lorsqu'il n'y a pas de rotation suivant un axe, un « 0 » est mis en exposant. La **figure 1.20** représente les trois systèmes les plus utilisés.

3.1.2.2. Les orthochromites RCrO_3

Les orthochromites de terre rare sont des pérovskites orthorhombiques du groupe d'espace centrosymétrique $Pnma$ (ou $Pbnm$). Cette structure résulte de l'inclinaison antiphase d'octaèdres CrO_6 adjacents (**figure 1.20 et 1.21**). L'atome A correspond à la terre rare (R) et l'atome B au chrome. La maille cristalline est constituée de 4 unités formulaires RCrO_3 , et R et Cr occupent respectivement les sites 4c et 4b, tandis que O1 (oxygènes apicaux) et O2 (oxygènes du plan équatorial de l'octaèdre CrO_6) occupent les positions 4c et 8d⁴⁵.

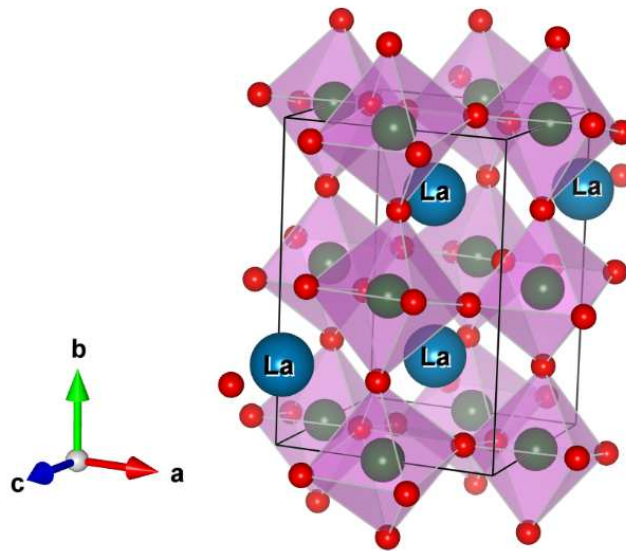


Figure 1.21 : structure cristalline des orthochromites ; exemple de LaCrO_3

3.2. Propriétés magnétiques des orthochromites RCrO_3

Les pérovskites orthochromites, comme leurs isostructuraux les orthoferrites RFeO_3 , possèdent une structure antiferromagnétique de type G (voir paragraphe 1.2.3 et **figure 1.8**) appartenant aux représentations Γ_1 , Γ_2 et Γ_4 du groupe d'espace $Pnma$. Dans ces composés, on observe le plus souvent les configurations de spins Γ_1 (A_x, G_y, C_z), Γ_2 (F_x, C_y, G_z) et Γ_4 (G_x, A_y, F_z) selon la notation de Bertaut (**Figure 1.22**). G, A et C correspondent à la configuration antiferromagnétique des moments des spins des 4 cations Cr^{3+} de la maille unité, F indique la présence d'un ordre ferromagnétique (faible). Les indices x, y et z correspondent aux directions cristallographiques suivant lesquelles sont orientés les moments antiferromagnétiques et

ferromagnétiques des spins. Lorsque le cation de terre rare est magnétique la configuration des spins est soit Γ_4 ou Γ_2 à haute température et devient Γ_1 ou Γ_2 à très basse température (c'est-à-dire en général inférieure à 100 K)^{46,47}. Lorsque la terre rare est non magnétique les spins sont dans la configuration Γ_4 en dessous de la température de transition para-antiferromagnétique T_{NI} ⁴⁸⁻⁵¹.

Du fait de leurs propriétés magnétiques remarquables, les orthochromites font l'objet de nombreuses études depuis les années soixante. La diversité des interactions magnétiques ($Cr^{3+} - Cr^{3+}$, $Cr^{3+} - R^{3+}$ et $R^{3+} - R^{3+}$) possibles dans ces matériaux explique la variété de leurs propriétés magnétiques. Ces interactions, lorsqu'elles se produisent, peuvent être isotropes, symétriques ou encore d'échanges anisotropes antisymétriques. Elles gouvernent les différentes mises en ordre magnétiques qu'on peut observer dans ces composés.

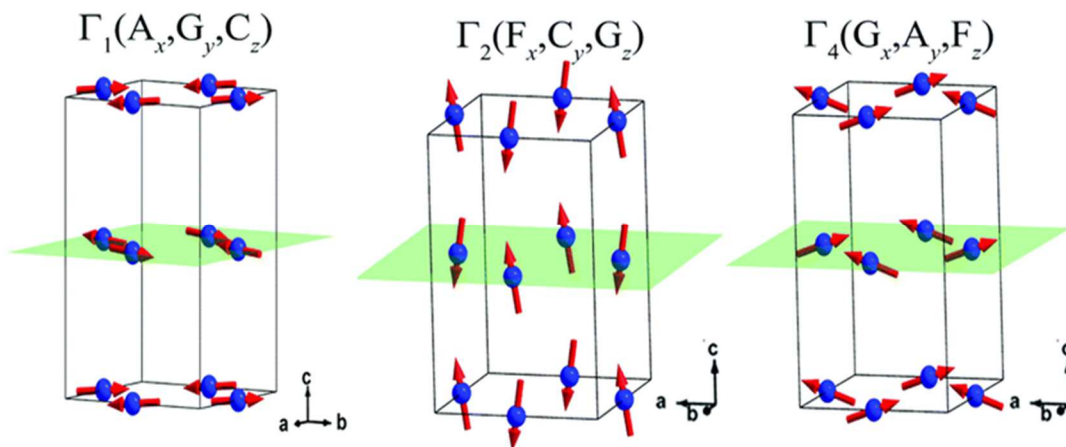


Figure 1.22 : différentes configurations de spins dans les systèmes $RCrO_3$ antiferromagnétiques⁵².

3.2.1. Rappels sur la transition de réorientation de spins

Dans le présent paragraphe, il nous apparaît nécessaire de faire un bref rappel de certaines considérations sur les transitions de phases magnétiques avant d'aborder les différentes interactions magnétiques qui se produisent au sein des matériaux magnétiques.

On distingue deux types de transitions de phases magnétiques :

Les transitions de phase magnétiques de type ordre-désordre résultent de la destruction de l'ordre ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Les transitions de phase magnétiques de type ordre-ordre sont caractérisées par un changement (assez fréquent) qui s'opère dans la structure magnétique. Ces transitions incluent, par exemple, les transformations entre ferromagnétisme et antiferromagnétisme, les transformations entre antiferromagnétisme colinéaire et antiferromagnétisme non colinéaire, etc. Les transitions de type ordre-ordre sont à l'origine de nombreuses propriétés magnétiques de matériaux magnétiques, mais aussi du comportement magnétique anormal de certains systèmes magnétiques. Elles sont le plus souvent qualifiées de transition de phase magnétostructurale. Parmi les diverses transitions magnétostructurales se trouve la transition de phase de réorientation des spins.

Cette transition de réorientation des spins est caractérisée par le changement d'orientation des moments magnétiques, par rapport aux directions cristallographiques, du fait d'une variation de paramètres extérieurs tels que la température, la pression ou encore le champ magnétique. L'exemple le plus simple de la transition de réorientation des spins est un phénomène assez souvent observé dans les ferromagnétiques : la variation de température entraîne la modification de la direction de facile aimantation.

Les transitions de réorientation des spins sont caractérisées par un paramètre d'ordre θ et par l'angle de rotation du moment magnétique par rapport aux axes cristallographiques.

Ces transitions peuvent être du premier ordre ou du second ordre. Dans les deux cas, on a une discontinuité de la symétrie magnétique au point de transition. Toutefois, dans la transition de réorientation de spins du premier ordre, la discontinuité se produit à la mise en ordre du paramètre θ alors que dans celle du second ordre, elle se produit progressivement.

3.2.2. Interactions Cr^{3+} - Cr^{3+}

Les interactions Cr^{3+} - Cr^{3+} sont à l'origine de la première transition magnétique observée dans les systèmes RCrO_3 ; ils vont favoriser l'alignement des moments magnétiques des spins des cations Cr^{3+} . En effet, ces interactions prédominent dans une région particulière de température et engendrent l'antiferromagnétisme du système. Cette transition, de type paramagnétique-antiferromagnétique, se produit à une température caractéristique appelée température de Néel ou température de mise en ordre du chrome notée T_{N1} . En général, la température T_{N1} est comprise entre 100 K et 300 K et est fortement affectée par le rayon ionique de la terre rare ^{48,49,53-58}. Elle augmente quasi linéairement avec le rayon ionique de la terre rare du fait de

l'augmentation des distorsions du réseau et du rétrécissement des distances Cr - O (**Figure 1.23**)⁵⁵. En dessous de la transition paramagnétique-antiferromagnétique peut subsister un faible ferromagnétisme du fait d'une légère inclinaison des spins des ions Cr³⁺ par rapport à la direction antiferromagnétique. Cette inclinaison s'explique par les interactions antisymétriques de Dzaloshinsky-Moriya (paragraphe 2.2.2.1) au sein du composé^{54,59}.

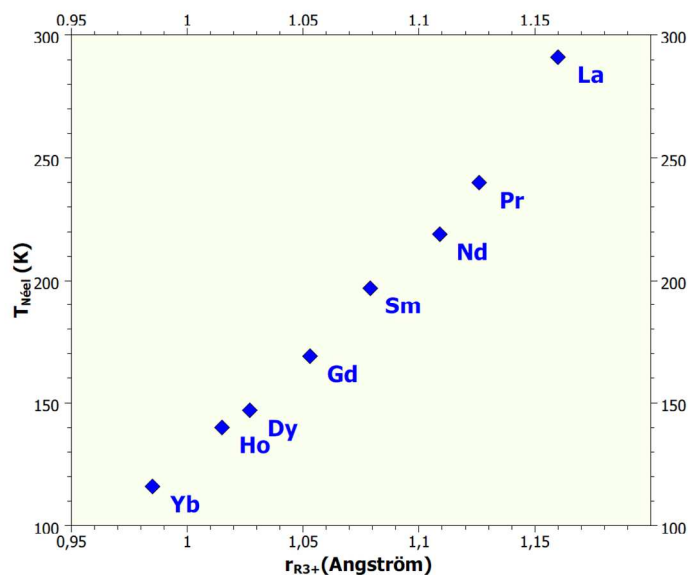


Figure 1.23 : évolution de la température de Néel en fonction du rayon ionique de la terre rare.

3.2.3. Les interactions Cr³⁺ - R³⁺

Lorsqu'on descend à des températures plus basses que T_{NI} les interactions Cr³⁺- R³⁺ deviennent de plus en plus importantes (car les spins du sous-réseau de R³⁺ vont interagir avec ceux des sous-réseaux de Cr³⁺) et contribuent à l'alignement des moments magnétiques des spins de Cr³⁺ dans une nouvelle configuration. Cette transition de phase, dans laquelle les spins des ions Cr³⁺ sont réorientés, est caractérisée par le changement de la direction de facile aimantation d'un axe du cristal à un autre⁶⁰⁻⁶². La température caractéristique de cette transition est la température de réorientation de spins notée T_{SR} . La **figure 1.24** met en évidence cette transition de réorientation des spins, à partir de la courbe de variation de l'aimantation des orthochromites de samarium et de néodyme^{52,63}. Notons que l'anisotropie magnétique en dessous de la transition paramagnétique-antiferromagnétique des moments de Cr³⁺ (T_{NI}) est importante puisqu'on y observe plusieurs comportements magnétiques. En plus de la réorientation des spins de l'ion chrome – les spins tournent à 90° par rapport à leur direction initiale –, on observe une réorientation des spins de l'ion Nd³⁺ (**Figure 1.24b**). Celle-ci a été également observée dans

les orthochromites de dysprosium (**figure 1.25**) et d'erbium, ainsi que dans les orthoferrites de terre rare⁶⁴.

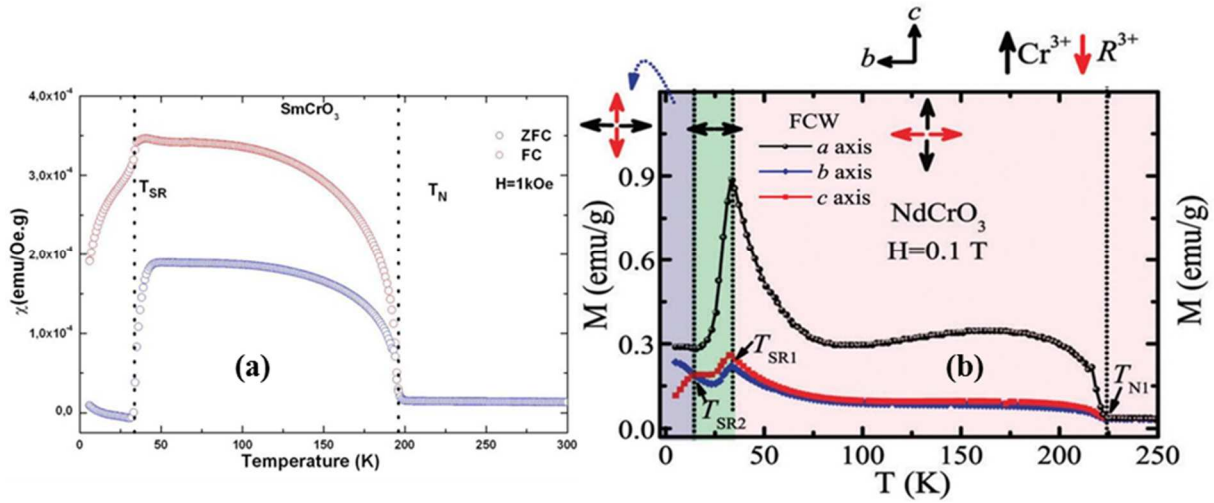


Figure 1.24 : (a) aimantation de SmCrO_3 en fonction de la température sous champ magnétique (la bifurcation entre ZFC et FC indique la présence d'un faible ferromagnétisme)⁶³ ; (b) étude en fonction de la température de l'aimantation et de la configuration des spins suivant les axes du cristal NdCrO_3 ⁵².

3.2.4. Interactions $\text{R}^{3+} - \text{R}^{3+}$

À mesure que diminue la température, le moment magnétique de l'ion de terre rare et les interactions magnétiques avec les autres ions du système augmentent. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les interactions magnétiques $\text{R}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ deviennent de plus en plus importantes lorsque la température diminue, et provoquent la réorientation des spins du Cr^{3+} . Lorsque les températures se rapprochent de celle de l'hélium liquide (4 K), voire même au-dessous, ce sont les interactions magnétiques $\text{R}^{3+} - \text{R}^{3+}$ qui deviennent non négligeables, et prennent une part importante dans le comportement magnétique de certains composés RCrO_3 . Du fait de ces interactions, une mise en ordre magnétique des moments des spins de R^{3+} se produit à une température caractéristique, qui correspond à la deuxième température de Néel notée T_{N2} . Cette mise en ordre de la terre rare est aussi observée dans les composés orthoferrites, isostructuraux des orthochromites. Dans les composés ErFeO_3 , DyFeO_3 et TbFeO_3 par exemple, les mises en ordre des spins de Er^{3+} , Dy^{3+} et Tb^{3+} s'établissent respectivement à 4,3 K, 3,7 K et à 3,1 K⁶⁵. Dans les orthochromites DyCrO_3 , TbCrO_3 et ErCrO_3 , la transition se produit à 3,8 K pour Dy^{3+} et à 5K pour Tb^{3+} ^{52,62}. Dans les RCrO_3 tels que ErCrO_3 et NdCrO_3

aucune mise en ordre de la terre rare n'est observée jusqu'à 2K, cependant une seconde réorientation des spins de Cr^{3+} se produit ⁵² (**Figure 1.25**).

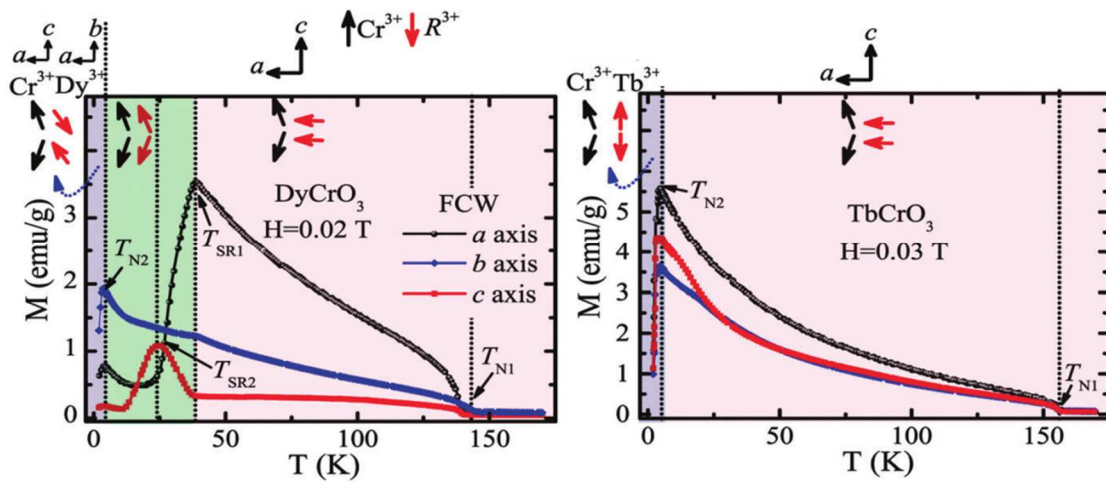


Figure 1.25 : étude en fonction de la température, de l'aimantation et de la configuration des spins suivant les axes des cristaux de DyCrO_3 et de TbCrO_3 ⁵².

3.3. La ferroélectricité dans les orthochromites

De nombreuses études sur les orthochromites de terre rare mettent en évidence la présence de la ferroélectricité. Ce paragraphe présente quelques-unes de ces études où un ordre polaire a été observé dans des composés de la famille des orthochromites.

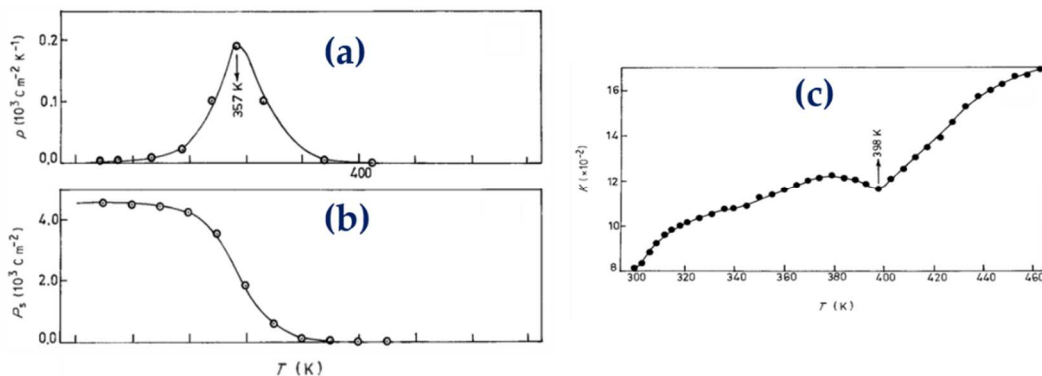


Figure 1.26 : variation en fonction de la température de : (a) coefficient pyroélectrique ; (b) polarisation spontanée et (c) constante diélectrique pour SmCrO_3 ⁶⁶.

A l'instar des autres multiferroïques l'intérêt pour les orthochromites remonte au début des années 60. A l'époque, un ordre ferroélectrique avait été observé, pour la première fois, dans

les pérovskites orthorhombiques et antiferromagnétiques BiFeO_3 et YMnO_3 ^{2 67-69}. Sachant que les orthochromites sont antiferromagnétiques et isostructurales de ces composés, Subba Rao *et al.*, dans ses travaux intitulés « Are rare earth orthochromites ferroelectrics ? », s'est interrogé sur la présence éventuelle d'un ordre électrique dans les RCrO_3 ⁷⁰. Sur la base de mesures diélectriques, de conductivité électrique et de courant pyroélectrique sur des orthochromites polycristallines – particulièrement celles avec de petites terres rares –, il suspecte la présence de phénomènes ferroélectriques dans ces composés, sachant que cette propriété est incompatible avec le groupe d'espace centrosymétrique $Pnma$ auquel appartient les composés RCrO_3 .

Par la suite de nombreuses études seront consacrées aux composés RCrO_3 dans le but de prouver cette présence de la ferroélectricité. Les mesures de coefficient pyroélectrique et de constante diélectrique en fonction de la température sont essentiellement les techniques utilisées pour observer la ferroélectricité. Lal *et al.* observe, par exemple, dans SmCrO_3 , EuCrO_3 et GdCrO_3 une polarisation spontanée pour des températures comprises entre 300 K et 450 K (**Figure 1.26**)^{66,71}. Ils se sont aussi intéressés aux orthochromites comportant des terres rares plus lourdes telles que TbCrO_3 , HoCrO_3 ...⁷². Notons que dans ces études l'ordre polaire est observé dans la phase paramagnétique. De récentes études sur SmCrO_3 , GdCrO_3 , ErCrO_3 et HoCrO_3 contredisent toutefois la température d'apparition de l'ordre ferroélectrique bien que celle-ci soit légèrement au-dessus de la température T_N ^{54,73} (**Figure 1.27**).

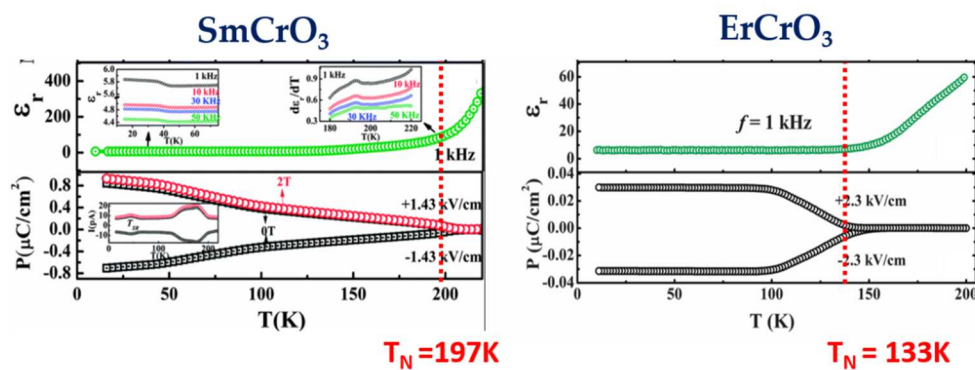


Figure 1.27 : variation de la permittivité et de la polarisation en fonction de la température pour SmCrO_3 et ErCrO_3 ⁵⁴.

² YMnO_3 a aussi une structure hexagonale du groupe d'espace $P6_3cm$. Dans cette phase YMnO_3 est multiferroïque c'est-à-dire antiferromagnétique et ferroélectrique.

Certes, la ferroélectricité dans certaines RCrO_3 (R = terre rare et Yttrium) est une évidence, mais il existe très peu d'études présentant le cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué, qui est pourtant une signature des matériaux ferroélectriques. En ce qui concerne les travaux présentant des cycles d'hystérésis de polarisation, les études de Serrao *et al.* et celles de Ghosh *et al.* sont des rares exemples^{58 73}. Ces deux études ont été réalisées sur des films minces et des céramiques de YCrO_3 (Serrao *et al.*) et HoCrO_3 (Ghosh *et al.*). La polarisation spontanée maximale pour les céramiques YCrO_3 est de $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et celle des céramiques de HoCrO_3 est d'environ $0.32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (**Figure 1.28**).

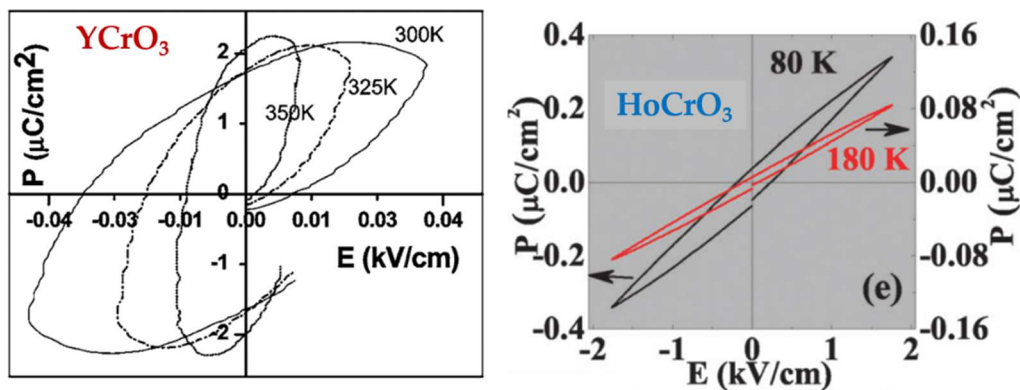


Figure 1.28 : cycle de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué à différentes températures^{58,73}.

On constate aussi que dans les orthochromites ferroélectriques, le signe de la polarisation change lorsqu'on applique un champ électrique négatif, ce qui montre que celle-ci est commutable^{58,73,74}. Certes, la ferroélectricité dans les orthochromites a été largement mise en évidence depuis le début des années 2000, mais son origine ou encore les mécanismes gouvernant son apparition dans ces composés sont sujet à débat, qui suscite de nombreuses hypothèses quelques fois contradictoires.

3.4. Débat sur l'origine de la ferroélectricité dans les RCrO_3

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que l'apparition de l'ordre ferroélectrique dans un antiferromagnétique chimiquement monphasé, et un couplage fort entre l'ordre magnétique et l'ordre ferroélectrique, sont extrêmement prometteurs pour des applications industrielles telles que des dispositifs innovants de mémoire. Pour lever les verrous technologiques dans ce domaine des multiferroïques, de nombreux travaux ont été entrepris afin, de rechercher d'une part, de nouveaux multiferroïques à température ambiante, d'autre part de comprendre les

mécanismes qui gouvernent l'apparition de la ferroélectricité dans des matériaux magnétiques tels que les orthochromites de terres rares.

Dans la littérature sur le sujet, les opinions sur l'existence et/ou l'origine de la ferroélectricité dans les orthochromites sont nombreuses et se contredisent parfois.

Selon les travaux de Serrao *et al.*⁵⁸, la ferroélectricité est la conséquence d'une brisure de symétrie locale. Grâce à une approche expérimentale couplée à des calculs *ab initio* selon la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ils modélisent les instabilités structurales de céramiques YCrO₃ et montrent que l'apparition de la ferroélectricité est associée aux déplacements du cation Y³⁺ et à la distorsion d'octaèdres CrO₆^{58,75}. De plus, Ramesha *et al.*, au moyen d'une étude par diffraction des neutrons, arrivent à la même conclusion : dans la phase où apparaît la ferroélectricité, les céramiques YCrO₃ possèdent localement une structure monoclinique non-centrosymétrique (P2₁), tandis que la structure cristalline moyenne est centrosymétrique (*Pnma* ou *Pbnm*)^{74,76}. En revanche, pour ces auteurs, la structure monoclinique non centrosymétrique est la conséquence d'un déplacement d'atomes de chrome. Le caractère localisé de ce décentrage du chrome ainsi que sa faible amplitude pourraient expliquer la faible valeur de polarisation enregistrée dans YCrO₃.

De même que pour YCrO₃, les composés SmCrO₃ et HoCrO₃ subissent une transition structurale du groupe centrosymétrique *Pbnm* vers le sous-groupe non centrosymétrique *Pna2₁* responsable de l'apparition de l'ordre polaire^{73,74}. Ces résultats impliquent que la non centrosymétrie locale peut jouer un rôle important dans la compréhension des propriétés ferroélectriques des RCrO₃⁵⁴.

Pour approfondir la question des instabilités structurales d'autres travaux ont étudié les interactions pouvant se produire en ce qui concerne les cations qui constituent les orthochromites.

Des discussions récentes au sujet des ferroélectriques impropres tendent à conclure que l'apparition de la ferroélectricité au-dessous de la température T_N chez certains membres de la famille RCrO₃ est entraînée par l'ordre magnétique⁷⁷.

Les travaux d'Apostolov *et al.* confortent cette idée en montrant que le multiferroïsme dans les composés RCrO₃ est dû aux fortes interactions magnétiques entre la terre rare et l'ion de chrome faiblement ferromagnétique^{54,78,79}. Par ailleurs, Bhadram *et al.*, à l'aide d'une étude de phonons,

montrent que l'ordre polaire est induit par un mécanisme de magnétostriction résultant d'un couplage entre couches 3d du chrome et 4f de la terre rare. C'est donc ce couplage magnétostrictif qui entraîne le déplacement de l'ion R^{3+} et la distorsion d'octaèdres CrO_6 ⁸⁰. Tous ces travaux laissent penser que l'ion R^{3+} soit magnétique pour stabiliser l'état ferroélectrique.

Cependant, l'hypothèse selon laquelle les interactions magnétiques de l'ion R^{3+} stabilisent l'état polaire trouve ses limites lorsqu'il faut expliquer la présence de la polarisation ferroélectrique dans les composés $RCrO_3$, où R n'est pas magnétique. C'est par exemple le cas pour les composés $ErCrO_3$ et $LuCrO_3$, où la ferroélectricité apparaît dans une phase paramagnétique^{54,81}. Notons qu'à l'heure actuelle, des discussions existent quant à savoir si l'état multiferroïque, tel que nous l'avons décrit ci-dessus, se produit au-dessous de la température de Néel - donc dans la phase antiferromagnétique⁵⁴ - ou si la ferroélectricité est déjà présente aux températures plus élevées, c'est-à-dire dans la phase paramagnétique^{71,82}. C'est par exemple le cas pour les composés $SmCrO_3$ et $HoCrO_3$ où il a été mis en évidence que l'ordre polaire apparaît dans la phase paramagnétique et donc au-dessus de la température de mise en ordre du chrome^{73,74}. Il est important de relever aussi que les orthochromites de cette étude contiennent des terres rares magnétiques ; malgré cela la polarisation apparaît avant la T_N . Dans l'exemple précédent des composés $ErCrO_3$ et $LuCrO_3$, où la ferroélectricité apparaît dans la phase paramagnétique, on relève au contraire que la polarisation s'annule au-dessous de la transition de réorientation des spins de Cr^{3+} . Cette annulation de polarisation est également accompagnée de la disparition du faible ferromagnétisme du chrome. Selon certains auteurs, le fait que le faible ferromagnétisme du chrome disparaisse en même temps que la polarisation montre que ce dernier joue un rôle important dans l'apparition de l'ordre polaire^{54,81}. Soulignons que la plupart des travaux susmentionnés a été réalisée sur des échantillons céramiques.

Enfin, dans sa thèse traitant des céramiques orthochromites, M. El Amrani avance l'hypothèse d'une possible brisure de symétrie locale, où les interactions magnétiques entre les ions de chrome et les ions de terre rare joueraient un rôle non négligeable⁶³.

En conclusion, bien que le débat sur l'origine de la ferroélectricité dans les orthochromites de terre rare $RCrO_3$ soit encore très actif, plusieurs indices pointent vers des phénomènes d'instabilités structurales, où les différentes interactions magnétiques possibles jouent un rôle important.

4. Apport de la thèse

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans le domaine de la compréhension du multiferroïsme dans les pérovskites oxydes, un contexte dynamique où de nombreuses questions sont encore sans réponses et des discussions encore ouvertes sur la compréhension du comportement des pérovskites telles que les composés RCrO_3 .

Afin d'approfondir les résultats des précédents travaux ⁶³, et d'apporter ainsi de nouveaux éléments pour la compréhension du comportement de ces composés, l'utilisation de monocristaux s'avère nécessaire. Le monocristal se présente comme le matériau idéal, et offre la possibilité de sonder les propriétés intrinsèques du matériau. Pour ce faire il nous faudra dans un premier temps obtenir des monocristaux de RCrO_3 de qualité et de tailles correctes. Ensuite, nous devons étudier les cristaux obtenus par différentes techniques, telle que la spectroscopie Raman. Cette technique est tout d'abord non-destructive, facile à mettre en œuvre et du fait de sa sensibilité, elle permet aussi de sonder localement les instabilités et les changements dans la structure cristalline.

La suite de ce travail suit deux axes principaux : le premier axe est consacré à la synthèse des monocristaux d'orthochromites suivant différentes méthodes de croissance et le second axe est celui des caractérisations physiques par différentes approches de la technique Raman.

Croissances cristallines

Chapitre 2 : Croissance cristalline des orthochromites de terres rares RCrO_3 (R= La, Pr, Nd et Sm)

La cristallisation est un processus d'arrangement d'atomes, d'ions, de molécules ou d'un assemblage de molécules, en réseaux réguliers et périodiques suivant les trois directions de l'espace.

Longtemps restée une affaire d'expérimentateurs, entre autres J. J. Ebelmen en 1847⁸³, Verneuil en 1902⁸⁴ et Czochralski en 1918⁸⁵, la croissance cristalline, telle qu'on la connaît aujourd'hui, a connu ses débuts quelques années après la Seconde Guerre mondiale. Les premiers efforts de formalisation scientifique dans ce domaine datent en effet des années 1950⁸⁶. Depuis, cette discipline a fait de nombreux progrès, pouvant être expliqués par plusieurs facteurs. D'abord, les concepts thermodynamiques des équilibres entre systèmes ont permis une meilleure compréhension des problèmes liés à la stabilité et à la cinétique de changement de phase^{87,88}. Les travaux de Joshua Willard Gibbs en 1876 portant sur les formalismes thermodynamiques de systèmes hétérogènes, intitulés « *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances* »⁸⁹, en sont un exemple pertinent. Ensuite, les lois de la mécanique des milieux continus ont grandement concouru au progrès, puisqu'elles permettent de mieux contrôler les champs de température et de concentration au cours des procédés de solidification. Enfin, comme facteur plus récent, on ne peut négliger l'explosion de la puissance des moyens de calcul, qui encourage de plus en plus le recours aux méthodes de simulation numérique de la croissance cristalline⁹⁰⁻⁹². Tous ces progrès dans le domaine de la croissance cristalline ont eu un fort impact sur la technologie moderne. Ainsi, la croissance cristalline en est devenue le pilier non reconnu⁹³. En effet, les cristaux sont omniprésents dans les industries en (micro) électronique, photonique, de télécommunication, etc., grâce à leurs propriétés semi-conductrices, optiques, magnétiques, piézoélectriques, transductives, ultrasonores, supraconductrices...^{94,95}. Le silicium monocristallin est par exemple nécessaire à la fabrication de circuits intégrés ou dans certaines cellules photovoltaïques^{96,97}. C'est aussi le cas du cristal pour l'optique non-linéaire, KDP (KH_2PO_4) et ses isomorphes, qui sont indispensables à la conversion de fréquence laser et à la génération d'harmoniques pour des lasers à haute fréquence d'impulsion et basse fréquence de répétition – idéal pour des applications dans les

domaines de l'automobile, l'avionique, l'éclairage, le cinéma et les nouvelles générations d'écrans^{94,98,99}.

En outre le cristal, en tant que matériau idéal, offre la possibilité d'étudier les propriétés intrinsèques en l'absence de joints de grain, et avec très peu d'impuretés et de défauts.

C'est pour cette raison que dans le cadre de ce travail de thèse, l'étude de monocristaux d'orthochromites RCrO_3 (R= La, Pr, Nd et Sm) a été privilégiée pour tenter de déceler les mécanismes mis en jeu lors de l'apparition de l'ordre ferroélectrique, ce qui permettra de consolider la compréhension du multiferroïsme dans ces composés magnétiques.

Ce chapitre traitant de la croissance cristalline des orthochromites RCrO_3 (R= La, Pr, Nd et Sm) s'articule essentiellement en deux parties ; la première présente quelques éléments théoriques sur la cristallogénèse à partir de la phase liquide, et la seconde partie traitera du système spécifique RCrO_3 , des choix de croissances cristallines et de la caractérisation des cristaux qui seront obtenus.

1. Cristallogénèse : quelques éléments théoriques sur les processus de cristallisation

La croissance cristalline ou cristallisation s'opère principalement en deux étapes : la germination ou nucléation, qui désigne l'étape de la formation de germes cristallins, et l'étape de la croissance, amorcée après formation de germes stables.

Les mécanismes mis en jeu lors de la formation d'un agrégat solide susceptible de croître au sein d'un liquide sont fort complexes. Ce paragraphe aborde brièvement la théorie de la cristallisation en phase liquide. Dans la littérature touchant à la cristallogénèse et à la cristallisation, de nombreux ouvrages traitent des principes fondamentaux liés à la formation d'un cristal¹⁰⁰⁻¹⁰³. Pour approfondir cet aspect j'ai également participé à l'action nationale de formation (ANF) sur la cristallogénèse à Bordeaux les 28 et 29 juin 2017. Je présenterai dans ce qui suit, la théorie de la cristallisation d'après la théorie dite « classique » de la nucléation (CNT), séduisante par sa relative simplicité.

1.1. Formation d'un germe cristallin stable : la nucléation

La nucléation désigne la formation spontanée d'un noyau cristallin, appelé germe, formé par des agrégats solides microscopiques. Cette formation spontanée des germes résulte en général de fluctuations de densités (au sein de la phase liquide), de compositions ou d'entropie, toutes activées par la température. Suivant le processus de formation du germe cristallin, on distingue deux types de nucléation ; ce sont la nucléation homogène et la nucléation hétérogène. La première question à aborder en effet est celle de la stabilité de l'agrégat solide, destiné à devenir le noyau cristallin, selon qu'il est en contact ou non avec une quelconque phase pouvant catalyser la nucléation.

1.1.1. Nucléation homogène

La nucléation ou germination est dite « homogène » lorsque la formation du germe cristallin se fait sans zone préférentielle, c'est-à-dire que la probabilité qu'un germe cristallin se forme est la même dans tout élément de volume. Ce processus stochastique perdure pendant toute la durée de la croissance ; on observe alors une large distribution de la taille des cristaux obtenus.

D'un point de vue thermodynamique, une transformation de phase s'accompagne d'une variation de l'enthalpie libre de Gibbs (G) de sorte que celle-ci soit négative. Lorsque la température est supérieure au point de fusion du mélange, c'est-à-dire au-dessus du liquidus du mélange, la phase en équilibre est liquide avec une enthalpie libre faible, tandis que l'état cristallisé est instable. Dès que la température devient inférieure à la température de fusion, un embryon ou un noyau solide (encore appelé nucléus) peut se former et la phase cristallisée, qui a une énergie libre inférieure à celle du liquide surfondu³, est stable. Se placer au-dessous du point de fusion du mélange ne suffit pas à garantir la stabilité de l'embryon ; il nous faut aussi prendre en compte l'énergie interfaciale par unité de surface solide-liquide γ_{SL} , qui correspond aussi à la tension de surface spécifique de l'interface solide-liquide. Ainsi, la variation d'enthalpie libre du système en lien avec la formation d'un nucléus sphérique de rayon r peut s'écrire sous la forme :

³ Un liquide surfondu correspond à l'état thermodynamique où l'énergie libérée par la solidification (chaleur latente de fusion) ne compense pas l'énergie dépensée pour créer l'interface solide-liquide (énergie interfaciale). Dans ce cas le liquide continue à se refroidir sans pour autant solidifier.

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \quad (2.1)$$

avec ΔG_V la variation d'enthalpie libre volumique, soit la différence entre l'énergie libre du cristal (G_{cris}) et celle du liquide surfondu (G_{liq}). Elle est négative pour toute température T inférieure à la température de fusion T_F du matériau. Elle est aussi appelée la force motrice du processus de solidification, c'est-à-dire la force motrice thermodynamique conduisant à la formation d'un cristal. En revanche, l'énergie γ_{SL} due à la création d'une interface solide-liquide est toujours positive et correspond au terme frein du processus de nucléation.

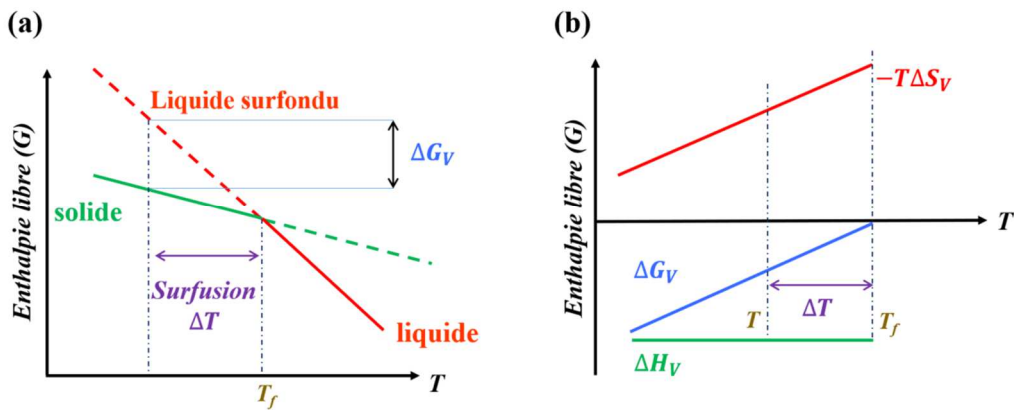


Figure 2.1 : (a) variation de l'énergie libre associée à la cristallisation en fonction de la température ; (b) variation des composants enthalpique et entropique de l'énergie libre de cristallisation en fonction de la température ¹⁰³.

Comme l'illustre la **figure 2.1** la force motrice thermodynamique sera d'autant plus forte que la surfusion, $\Delta T = T_f - T$ sera importante. Il existe une relation entre cette force, la surfusion et la chaleur latente de solidification ($-L_f$), qui correspond à la chaleur dégagée lors de la cristallisation. Pour l'exprimer, considérons le système à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire à $T = T_F$, dans lequel le liquide et le cristal ont la même énergie libre :

$$\Delta G_V = G_{cris} - G_{liq} = \Delta H_V - T_f \Delta S_V = -L_f - T_f \Delta S_V = 0 \quad (2.2)$$

avec ΔH_V et ΔS_V l'enthalpie et l'entropie volumique associées au changement de phase ; elles sont considérées constantes dans l'intervalle ΔT .

On a : $\Delta S_V = \frac{\Delta H_V}{T_f}$ et à T proche de T_f

$$\Delta G_V = \Delta H_V - T \frac{\Delta H_V}{T_f} = \Delta H_V \left(\frac{T_f - T}{T_f} \right) \quad (2.3)$$

d'où

$$\Delta G_V = \Delta H_V \frac{\Delta T}{T_f} = -L_f \frac{\Delta T}{T_f} \quad (2.4)$$

Trois facteurs thermodynamiques seront à l'origine du changement d'énergie libre pendant la germination : la diminution d'énergie libre volumique, l'augmentation de l'énergie de surface et l'augmentation d'énergie de contrainte ou d'énergie élastique, qui est négligeable pour une transformation liquide-solide.

D'après l'équation (2.1) on peut représenter l'évolution de la variation d'enthalpie libre associée à la formation d'un germe sphérique de rayon r à une température $T < T_f$ de la façon suivante (**Figure 2.2**) :

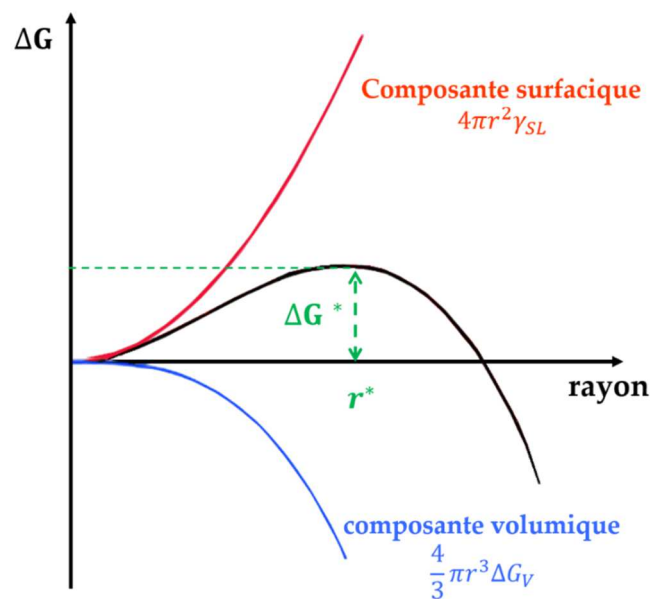


Figure 2.2 : variation de l'enthalpie libre en fonction du rayon du germe sphérique pour une nucléation homogène et de ses deux composantes surfacique et volumique ; le maximum de la variation de l'enthalpie libre du germe est atteint au rayon critique r^* et correspond à la barrière d'énergie ΔG^* à franchir pour obtenir un germe stable et amorcer la croissance cristalline¹⁰⁴.

La **figure 2.2** démontre que pour de faibles rayons (rayon $< r^*$), d'une part on se situe dans la région de formation des embryons, d'autre part le terme de surface est prépondérant ; par conséquent l'enthalpie libre du système augmente. Lorsque les rayons sont élevés (rayon $> r^*$), on se situe dans la région des germes supercritiques ; le terme prépondérant devient le terme lié au volume : dans ce cas l'enthalpie du système décroît. La taille minimale que doit atteindre un germe pour devenir stable et pouvoir croître pour devenir un cristal est donnée par les conditions critiques. Elles sont déterminées par l'extremum de ΔG en fonction de r , $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$, et correspondent au rayon critique r^* .

$$r^* = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V}$$

1.1.2. Nucléation hétérogène

Dans la pratique, plusieurs facteurs peuvent intervenir et influencer sur le processus de nucléation. Lorsque l'apparition des cristaux est favorisée par des sites préférentiels comme les parois des creusets utilisés pour la croissance, les défauts en surface, les impuretés, les phases cristallines préalablement nucléées, etc., on parle de nucléation ou de germination « hétérogène ». Elle peut avoir lieu aussi bien à la surface que dans le volume. Cependant, toute cristallisation en surface est associée à la nucléation hétérogène.

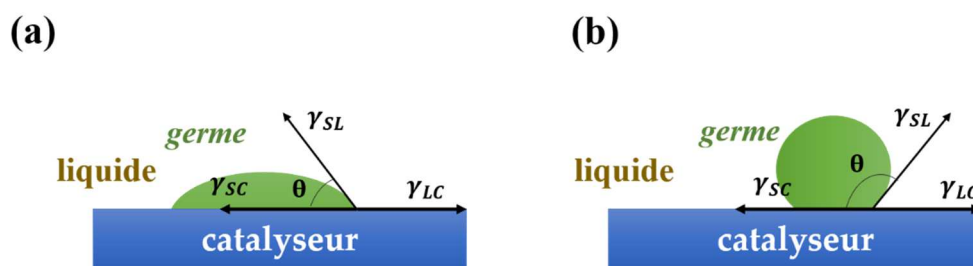


Figure 2.3 : schéma de la croissance d'un germe sur une surface propice à la nucléation hétérogène ; (a) de faibles valeurs de θ favorisent la germination ; (b) de grandes valeurs de θ limitent la germination.

En prenant en compte d'une part les surfaces en présence, solide-liquide, solide-catalyseur (le catalyseur étant la surface propice à la nucléation hétérogène) et liquide-catalyseur et d'autre part les tensions interfaciales correspondant à ces surfaces, on obtient, pour la nucléation hétérogène, des résultats qualitativement similaires à ceux de la nucléation homogène. Notons

aussi que les germes cristallins n'ont plus la forme sphérique complète mais sont assimilés à des calottes sphériques. On introduit ainsi l'angle de contact⁴ ou de mouillage θ , dans le calcul de l'énergie libre du système (**Figure 2.3**).

On peut donc exprimer ainsi les énergies de surface associées à toutes les interfaces d'un processus de nucléation hétérogène :

- La variation d'enthalpie libre volumique de la calotte sphérique solide : $\frac{4}{3}\pi r^3 Q_1(\theta)\Delta G_V$
- L'énergie de formation d'une interface germe-liquide : $4\pi r^2 Q_2(\theta)\gamma_{SL}$
- L'énergie de formation d'une interface germe-catalyseur : $\pi r^2 \sin(\theta)\gamma_{SC}$
- L'énergie liée à la diminution de la surface de contact liquide-catalyseur : $-\pi r^2 \sin(\theta)\gamma_{LC}$

avec $Q_1(\theta)$ et $Q_2(\theta)$ des fonctions trigonométriques d'expressions respectives :

$$Q_1(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2$$

$$Q_2(\theta) = \frac{1}{2}(1 - \cos\theta)$$

On peut lier les deux fonctions par l'identité suivante : $Q_1(\theta) = Q_2(\theta) - \frac{1}{4}\sin^2\theta \cos\theta$

La variation d'enthalpie libre liée à la formation d'un germe cristallin, dans le cas où le catalyseur est plongé dans la phase liquide, s'écrit :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V Q_1(\theta) + 4\pi r^2 \gamma_{SL} Q_2(\theta) + \pi r^2 \sin^2\theta \times (\gamma_{SC} - \gamma_{LC}) \quad (2.5)$$

La relation de Young (**équation 2.6**) relie l'angle de mouillage aux trois tensions de surfaces :

$$\gamma_{LC} = \gamma_{SC} + \gamma_{SL} \cos\theta \quad (2.6)$$

⁴ L'angle de contact d'un liquide sur un solide désigne l'angle que forme la surface du solide avec la tangente à une goutte du liquide déposée sur ce solide passant par le bord de la goutte. Ainsi, $\theta = 0$ pour un contact parfait, $\theta = \pi$ pour un contact réduit à un point sur la surface plane.

avec $(\gamma_{SC} - \gamma_{LC}) = -\gamma_{SL} \cos \theta$

L'équation (2.5) devient :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V Q_1(\theta) + 4\pi r^2 \gamma_{SL} Q_2(\theta) - \pi r^2 \sin^2 \theta \cos \theta \quad (2.7)$$

Sachant que $Q_1(\theta) = Q_2(\theta) - \frac{1}{4} \sin^2 \theta \cos \theta$, la variation de l'enthalpie libre liée à la formation du germe cristallin devient :

$$\Delta G = \left[\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \right] \times Q_1(\theta) \quad (2.8)$$

De même que pour le processus de nucléation homogène, on obtient pour la nucléation hétérogène un rayon critique

$$r^* = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V}$$

Toutefois, dans le cas présent le nombre d'atomes du germe ainsi que la barrière énergétique sont réduits d'un facteur égal à $Q_1(\theta)$.

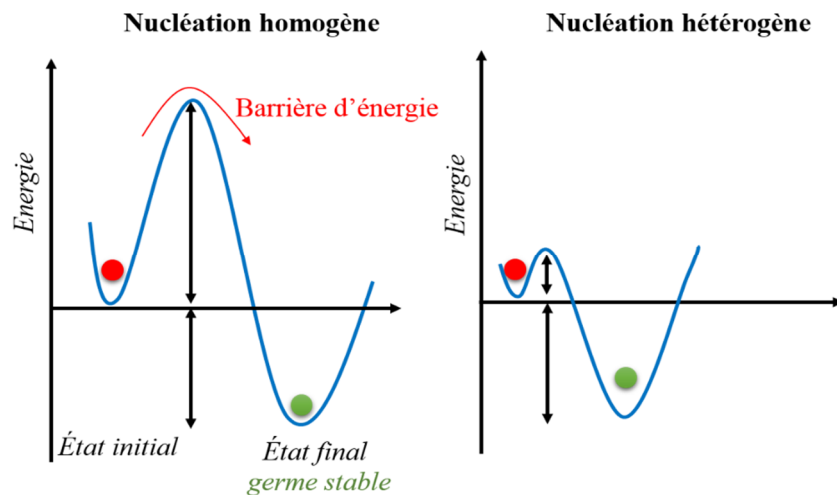


Figure 2.4 : schéma énergétique comparant la nucléation homogène et la nucléation hétérogène d'après la théorie classique de la nucléation ¹⁰³.

Enfin, d'un point de vue énergétique la formation d'un germe cristallin à partir d'une phase homogène est un processus moins favorisé en comparaison du processus de nucléation

hétérogène (**Figure 2.4**). C'est pourquoi, la nucléation hétérogène est le processus qui se produit le plus souvent dans la pratique.

La théorie classique de la nucléation (CNT) séduit par sa relative simplicité ; elle permet une approche physique facile et compréhensible des principaux processus mis en jeu lors de la germination. Cependant, certaines de ses hypothèses sont parfois difficiles à justifier. Par exemple, le formalisme de la thermodynamique est de peu de recours quant à la nucléation hétérogène, en raison du faible nombre d'atomes du germe critique.

Aussi, de nombreux modèles théoriques, fondés sur une approche physique plus rigoureuse de la théorie de la nucléation ^{105,106}, ont pu être développés grâce aux travaux précurseurs de Turnbull et Fischer portant sur le taux de nucléation dans les systèmes condensés ¹⁰⁷. Néanmoins, la difficulté principale de ces modèles est qu'ils font apparaître des constantes physiques difficilement mesurables. Aussi, tout en étant relativement simple, la CNT fournit, elle, un cadre sûr pour interpréter les mécanismes mis en jeu lors de la nucléation et l'expérimentation.

1.2. Croissance cristalline

L'étape de croissance cristalline désigne le processus qui intervient après la germination, c'est-à-dire une fois que le germe formé est stable et atteint la taille critique. Il décrit ainsi l'augmentation de la taille du germe cristallin, ceci par fixation d'unités structurales sur une phase cristalline macroscopique. Ce transport des unités structurales de la solution sursaturée vers la surface de la phase cristallisée se fait par diffusion, convection ou une combinaison des deux processus, suivie d'une intégration au réseau cristallin.

Intrinsèquement, la croissance dépend à la fois des caractéristiques du cristal, à savoir sa structure, ses liaisons chimiques et ses défauts, et des caractéristiques du milieu de croissance, qui sont liés à la sursaturation, à la température, à la dynamique autour du cristal, au solvant ou flux... La combinaison de ces paramètres conduisant à des mécanismes et à des cinétiques dont résultent des faces cristallines variées, il importe, pour décrire ce processus, de s'intéresser aux interfaces entre la phase liquide et les phases cristallisées, aux équilibres thermodynamiques locaux et à la cinétique de croissance.

Selon l'échelle considérée, différents modèles permettent de décrire le mécanisme de cristallisation. Les modèles de Kossel et Stranski donnent par exemple une description

schématique de la croissance cristalline à l'échelle microscopique, pour des systèmes cubiques
108,109

Le modèle de Kossel divise l'interface cristalline en trois régions ou sites distincts d'intégration des unités de croissance (ou unités structurales). Ces sites sont caractérisés par le nombre de liaisons que l'unité structurale peut établir avec la surface. La **figure 2.5** présente ces différents sites. Ainsi, dans les sites A ou surfaces, l'unité établit une liaison avec la surface ou la terrasse atomiquement lisse ; dans les sites B ou marches, l'unité de croissance établit deux liaisons, l'une avec la surface en croissance, et l'autre avec la marche ; enfin dans les sites C ou nœuds, formés de régions incomplètes au niveau des marches, l'unité structurale est liée à trois surfaces différentes.

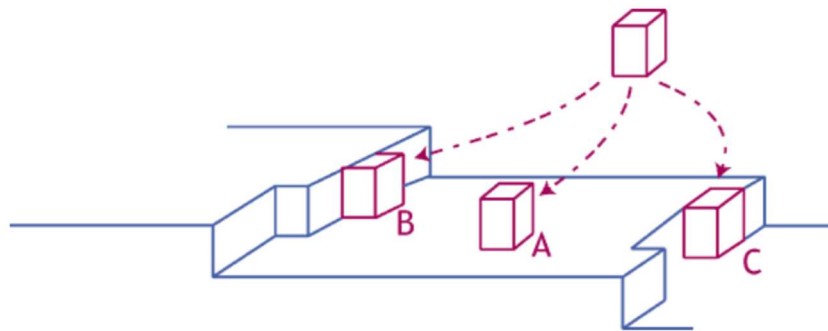


Figure 2.5 : différents sites d'intégration des unités structurales ; A (surface), B (marche) et C (nœuds).

D'après Kossel *et al.*, les sites C sont les sites les plus favorables à l'intégration des unités de croissance, parce que d'un point de vue énergétique, plus l'unité de croissance établit de liaisons avec la couche en croissance, plus son énergie sera faible ¹⁰². Par conséquent, la vitesse de croissance sera maximale lorsque la face en croissance est couverte de nœuds ou de marches, soit de sites B et C. Aussi, celle-ci devra être ajustée de sorte que les unités de croissance aient le temps d'atteindre un minimum d'énergie libre locale. En effet, une vitesse de croissance trop élevée favorise la croissance en compétition de plusieurs germes, conduisant à un solide maclé, voire même polycristallin.

Dans la pratique, l'interface entre la phase liquide et la phase cristallisée est plus ou moins complexe. Le cas le plus simple est de l'imaginer avec une géométrie parfaitement plane et lisse à l'échelle atomique, comme dans la théorie de Kossel. Mais, on peut également l'imaginer de configuration plus ou moins rugueuse, suivant la région de croissance considérée (**Figure 2.6**).

Typiquement, l'épaisseur de la région de transition liquide-solide est de quelques unités structurales.

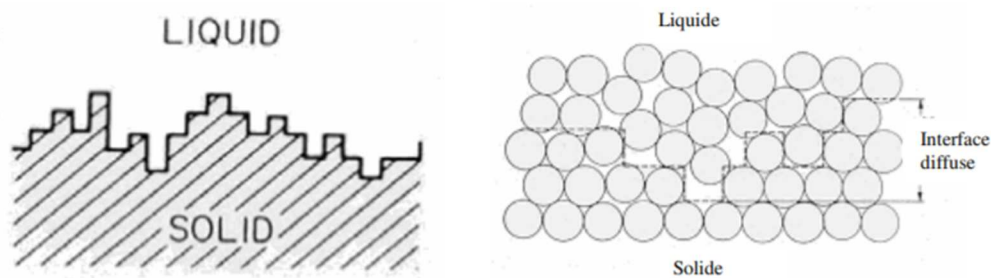


Figure 2.6 : interface liquide-solide.

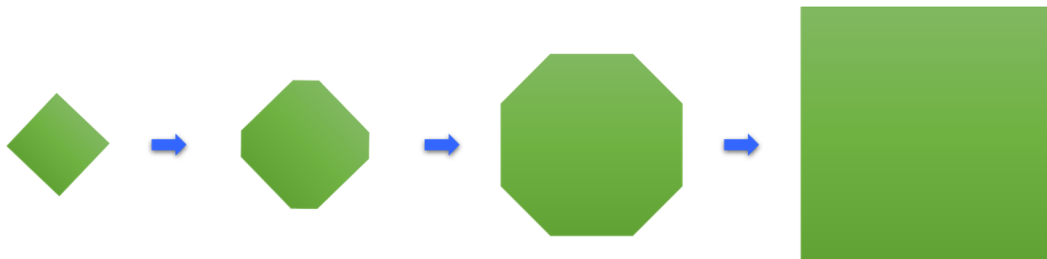


Figure 2.7 : incidence sur la morphologie des cristaux (ou des faciès) au cours de la croissance ; cas d'un système cubique.

Les rugosités locales jouent un rôle prépondérant dans le processus de solidification, puisqu'elles se comportent comme des sites d'incorporation préférentiels. En effet, le front de solidification avance par superposition, couche par couche, d'unités de croissance. Ainsi, les faces rugueuses croissant plus vite que les surfaces planes, du fait de leur nombre plus élevé de sites préférentiels d'attache, elles auront tendance à disparaître au profit des plans de croissance lents (**Figure 2.7**). Celles-ci ont en général la particularité d'avoir des indices de Miller (h, k, l) relativement bas, car la vitesse de croissance peut être considérée en première approximation comme inversement proportionnelle à la distance interréticulaire d'une famille de plans (h, k, l) donnés.

2. Croissance cristalline des systèmes RCrO_3 (R= terre rare)

2.1. Diagrammes de phases des RCrO_3

Choisir la technique adéquate de croissance cristalline d'un matériau implique de connaître au préalable la nature congruente ou non congruente de sa fusion. Rappelons qu'on parle de fusion congruente d'un composé lorsque la phase liquide formée en son point de fusion est de la même composition chimique que le composé ou la phase solide. En revanche, sa fusion sera dite non congruente si, en son point de fusion, il se décompose en une phase solide et une phase liquide de compositions chimiques différentes entre elles et différentes de celle du composé.

L'une des approches les plus utilisées pour étudier l'évolution thermique du matériau à cristalliser est l'exploitation de son diagramme d'équilibre des phases. En effet, le diagramme de phases fournit de nombreuses informations utiles à la synthèse du cristal. Ce sont entre autres la température de fusion, la nature de la fusion (congruente ou non congruente), les composés définis et intermédiaires. Il est également possible d'évaluer directement la faisabilité de la mise en œuvre des techniques classiques de croissance cristalline, en vue de synthétiser des cristaux du matériau d'intérêt.

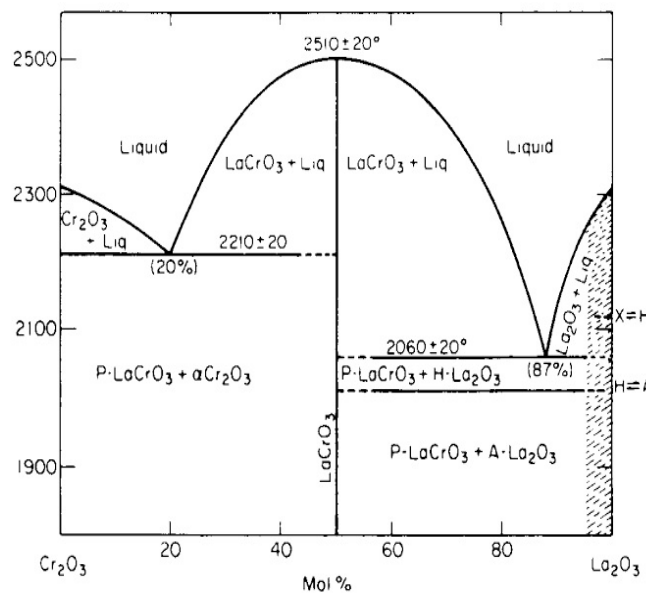


Figure 2.8 : diagramme de phases du système binaire $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ ¹¹⁰.

En ce qui concerne les orthochromites de terre rare, très peu de diagrammes de phases existent. La plupart des diagrammes disponibles dans la littérature présentent des équilibres de phases à

des températures inférieures à 2000°C. Quant aux quatre compositions objets de notre étude, seul le diagramme de phases binaire $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ a été identifié (en 1961) ¹¹⁰. Ce diagramme, présenté à la **figure 2.8**, correspond à des températures comprises entre 1900°C et 2600°C. Le diagramme binaire du système $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ met en évidence le caractère réfractaire de l'orthochromite LaCrO_3 , composé défini de composition 50% molaire de La_2O_3 et Cr_2O_3 d'une part, et d'autre part la nature congruente de sa fusion à environ 2510°C. Notons que les températures indiquées par ce diagramme sont supérieures aux températures de fonctionnement de nos équipements de croissance en laboratoire.

On trouve aussi dans la littérature sur les orthochromites RCrO_3 des diagrammes de phases pour PrCrO_3 , NdCrO_3 et SmCrO_3 . Cependant, ceux-ci ne sont donnés que pour des températures inférieures à 1600°C ¹¹⁰. Néanmoins, ces trois composés étant de la même famille que LaCrO_3 devraient présenter des comportements proches de ce dernier, par exemple une fusion congruente.

De fait, la probabilité de trouver un diagramme de phases fiable dans la littérature diminue en proportion de l'augmentation du nombre de constituants.

En l'absence de diagramme de phases les techniques d'analyses thermiques permettent ainsi de s'informer sur les transformations physiques (fusion, cristallisation, évaporation...) et chimiques (décomposition ou formation de phases) que subit le matériau lorsque sa température varie. En d'autres termes, elles renseignent sur l'évolution thermique du matériau avant, pendant et après sa fusion. Il existe plusieurs de ces techniques et chacune d'elles possède sa particularité. Ce sont entre autres la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et les analyses dites thermodifférentielles (ATD) et thermogravimétriques (ATG), dont les grandeurs mesurées sont respectivement l'enthalpie, la température et la masse (Voir annexe).

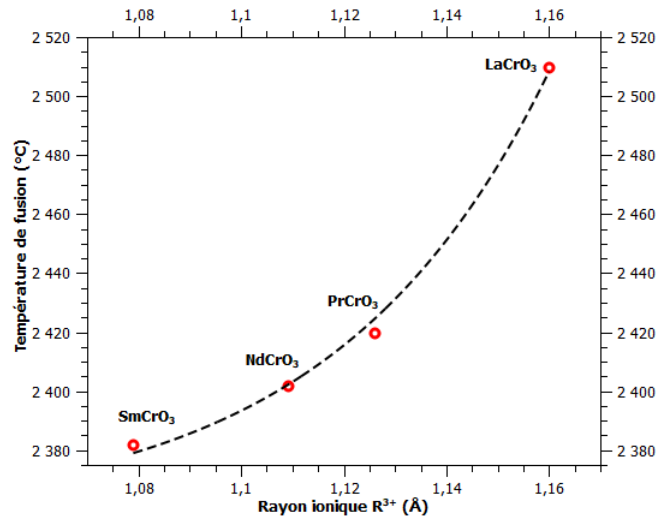
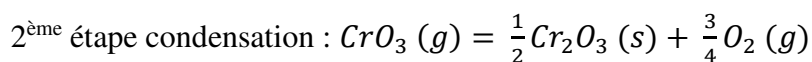
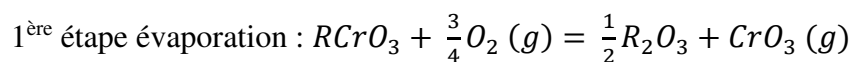


Figure 2.9 : températures de fusion des orthochromites $RCrO_3$ ($R = La, Pr, Nd$ et Sm) en fonction du rayon ionique de l'élément R .

Nous avons privilégié dans notre travail les techniques de croissance cristalline favorisant la cristallisation à des températures inférieures aux points de fusion, principalement pour deux raisons : d'abord, le caractère réfractaire élevé des composés $RCrO_3$ (**Figure 2.9**) impose des paliers de température de croissance à plus de 2000°C, chiffre largement supérieur aux températures de fonctionnement de nos équipements ; ensuite, nous devons tenir compte du phénomène d'évaporation du chrome qui se produit lorsque les températures sont élevées. En effet, il a été montré que dans certains composés contenant du chrome, notamment les orthochromites, celui-ci s'évapore à température élevée avant la fusion du composé^{111,112}. Ce comportement explique la complexité de la croissance cristalline des $RCrO_3$ via les techniques conventionnelles. Il est aussi responsable de la faible capacité de frittage des céramiques de $RCrO_3$ par les méthodes conventionnelles de frittage. Le départ du chrome s'effectue en deux étapes par un mécanisme d'évaporation – condensation¹¹² :



L'oxyde de chrome Cr_2O_3 final se forme dans les joints de grain tandis que l'oxyde de terre rare, issu de l'appauvrissement de l'orthochromite en chrome, se forme dans le grain. Dans sa thèse, El Amrani a mis en évidence ce processus, en montrant qu'au-dessus de 1400°C les

pastilles de céramiques RCrO_3 présentent des taches blanches, qui correspondent à l'oxyde de terre rare R_2O_3 ⁶³.

2.2. Analyses thermiques

Nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles en vue de compléter les informations recueillies dans les diagrammes d'équilibre de phases. Pour ce faire, nous avons recherché la température à laquelle se forme l'orthochromite RCrO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm) ainsi que celles d'éventuelles phases intermédiaires. Ensuite, nous avons mené des études par diffraction des rayons X en fonction de la température, afin d'identifier les phases en présence dans chacune des transformations observées lors des analyses thermiques.

Les échantillons utilisés pour l'ensemble des analyses ATG et ATD ont été obtenus après broyage et mélange stœchiométrique de poudres de précurseurs oxydes au broyeur planétaire – soit un mélange de R_2O_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}$ et Sm) et Cr_2O_3 ou un mélange de Pr_6O_{11} et Cr_2O_3 . Les courbes d'analyses thermiques représentées à la **figure 2.10** ont été enregistrées, lors du chauffage sous air des échantillons, à la vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, entre 30°C et environ 1500°C .

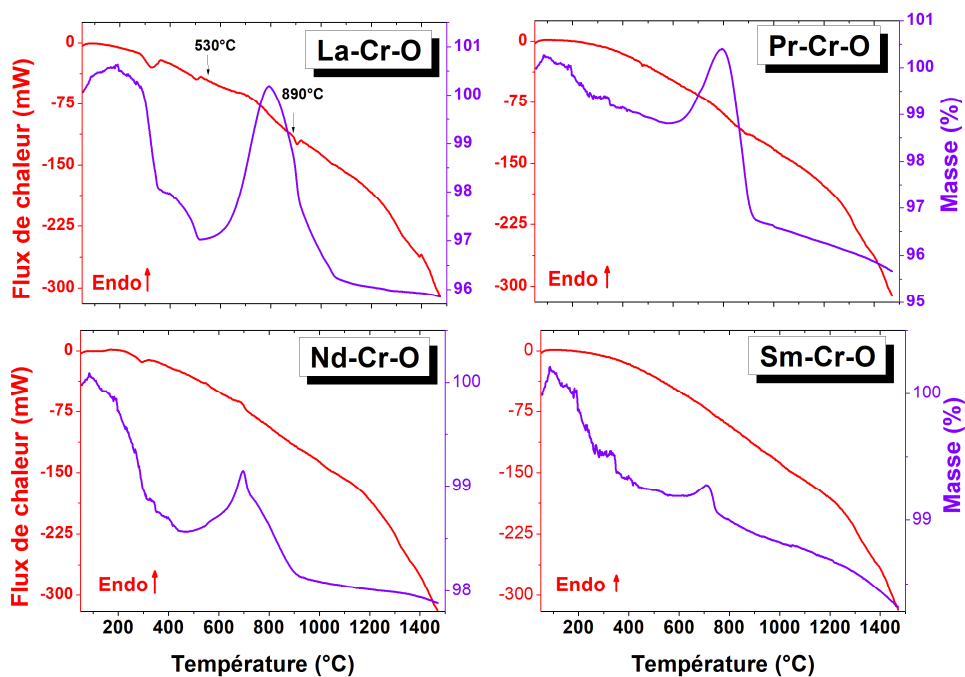


Figure 2.10 : analyses thermiques des mélanges $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}$ et Sm) et $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ (Voir annexe pour la description des techniques d'analyse thermique).

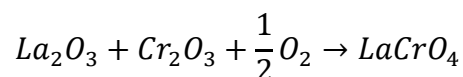
Globalement les échantillons RCrO_3 étudiés présentent des variations de flux de chaleur et de masse en fonction de la température assez similaires. Nous observons plusieurs comportements

du mélange d'oxydes en fonction de la température : au total, quatre pertes de masse et une prise de masse quant aux courbes thermiques des échantillons étudiés ; ces variations de masse sont également associées à des variations dans les courbes de flux de chaleur de chacun des mélanges. En effet, la prise de masse observée correspond à une variation positive du flux de chaleur tandis que la perte de masse correspond à une variation négative du flux.

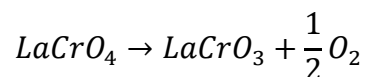
Les pertes de masse associées aux pics endothermiques inférieurs à 400°C sont dues à l'évaporation de molécules d'eau résiduelles dans le mélange d'oxydes.

Aussi, notons-nous la présence d'une prise de masse entre 500°C et 800°C pour chaque composition. Dans le mélange $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, nommé La-Cr-O sur la **figure 2.10**, cette prise de masse est de 3% et apparaît à 530°C. Dans le cas des trois autres échantillons, Pr-Cr-O, Nd-Cr-O et Sm-Cr-O, elle est observée à respectivement 567°C, 548°C et 555°C. Toutes ces prises de masses sont associées chacune à un pic endothermique, qui s'élargit lorsque le rayon de la terre rare du mélange varie de celui de La au rayon de Sm.

Pour identifier la transformation à l'origine de cette prise de masse, considérons le premier mélange, c'est-à-dire La-Cr-O. Dans celui-ci, 3% de la masse totale (soit environ 14,22 g.mol⁻¹ d'après les données expérimentales) correspondent à la masse équivalente d'un oxygène ajouté à la structure (soit 15,99 g.mol⁻¹). On en déduit la réaction chimique suivante lors d'une prise de masse de 3% :



En faisant un raisonnement identique, on en déduit, pour la perte de masse à 890°C :



Pour compléter cette démonstration, nous avons entrepris une étude de diffraction des rayons X à température ambiante sur des échantillons ayant été calciné à différentes températures (Voir annexe la description de la technique). Ainsi, deux échantillons du mélange La-Cr-O ont été analysés par DRX après avoir été calcinés à 600°C et 1000°C pendant deux heures. Les diagrammes de diffraction X de ces échantillons sont reportés à la **figure 2.11**.

Les trois autres mélanges présentant un comportement similaire à celui de La-Cr-O, on en conclut, d'une part que les différentes prises de masse observées correspondent à la formation de RCrO_4 (R= Pr, Nd et Sm), et d'autre part que les pertes de masse qui s'ensuivent sont dues à la formation de l'orthochromite RCrO_3 (R= Pr, Nd et Sm) selon les réactions indiquées ci-dessus.

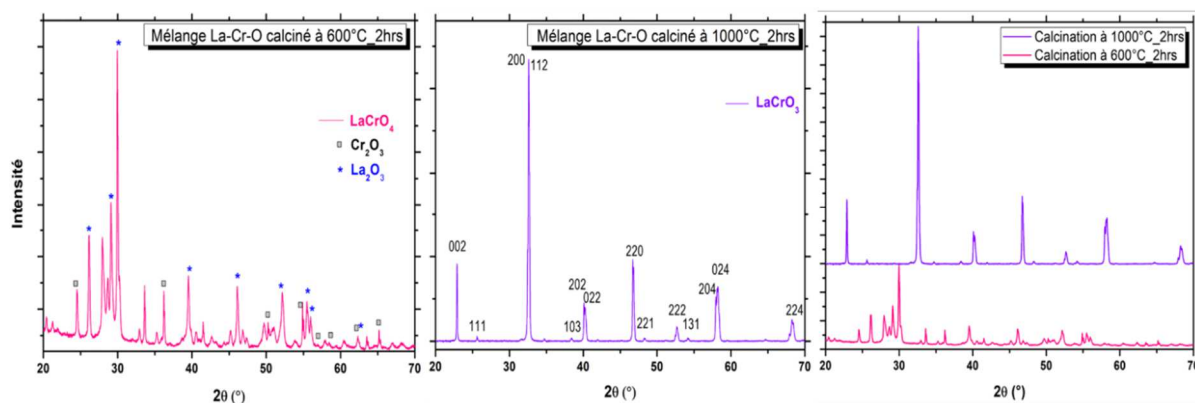


Figure 2.11 : diagrammes de diffraction des rayons X du mélange La-Cr-O ; de gauche à droite, mélange calciné à 600°C, à 1000°C et superposition des deux diagrammes.

Les analyses thermiques nous ont permis de connaître les températures de formation des orthochromites ainsi que les composés intermédiaires.

Par ailleurs, elles aussi ont permis de mettre en évidence la formation de composés intermédiaires contenant du chrome hexavalent (Cr VI) tel que LaCrO_4 ⁵. Aussi, remarquons que le comité scientifique européen chargé de mener l'expertise en matière de limites d'exposition à des agents chimiques a publié en décembre 2004 un rapport, où il retient l'effet cancérigène comme effet critique pour les composés du chrome hexavalent (Cr VI)¹¹³.

Cette forme du chrome étant connue pour sa toxicité, j'ai privilégié des techniques de croissance qui ne favorisent pas la formation du chrome hexavalent et ses composés.

⁵ Dans LaCrO_4 on a : d.o. (La) = + II, d.o. (Cr) = +VI et d.o. (O) = - II.

3. Croissance cristalline en solution des orthochromites

La croissance cristalline en solution consiste à cristalliser un composé dissous dans un solvant minéral ou organique. Son principe de cristallisation repose sur une diminution progressive de la solubilité du composé à cristalliser appelée soluté, dans le solvant mis en jeu. Suivant la nature des cristaux à synthétiser, la solubilisation se produit soit à une température proche de la température ambiante : dans ce cas, on parle de croissance cristalline en solution à basse température, soit à haute température : on parle alors de croissance cristalline en solution à haute température en phase liquide.

3.1. Croissance cristalline en solution à haute température : méthode de flux

Le principal avantage de l'approche par la méthode de flux est que la croissance cristalline s'opère à une température bien inférieure à celle requise pour la croissance à l'état fondu du matériau pur. Cette approche consistant à réduire la température de fusion est requise pour la synthèse de monocristaux de nombreux matériaux tels que ¹¹⁴ :

- ❖ Les matériaux à fusion non congruente (décomposition à la température de fusion).
- ❖ Les matériaux présentant une transition cristallographique à haute température ; dans ce cas, il est nécessaire d'opérer la croissance au-dessous de la température de la transition.
- ❖ Les matériaux ayant une tension de vapeur très élevée de la phase fondue.
- ❖ Les matériaux qui ont un constituant très volatile, l'évaporation de ce dernier pouvant modifier la composition chimique finale du cristal.
- ❖ Les matériaux à caractère réfractaire élevé (ou matériaux à point de fusion très élevé) qui requièrent des techniques de croissance cristalline difficiles à mettre en œuvre et relativement coûteuses.

Typiquement, lors du processus de croissance cristalline en solution à haute température, les constituants du matériau à cristalliser sont dissous dans un solvant approprié appelé flux. La cristallisation se produit au fur et mesure qu'augmente le rapport de concentration soluté-solvant ou soluté-flux dans le milieu : on parle alors de sursaturation du milieu. Celle-ci peut être favorisée par évaporation du solvant, par refroidissement lent de la solution – méthode

généralement utilisée –, ou par transport du soluté de la région chaude vers une région plus froide. De tout ce qui précède, il apparaît évident que la difficulté principale liée à cette technique de croissance réside dans le choix du flux, qui peut être un oxyde (Bi_2O_3 , B_2O_3 , KOH , PbO , Na_2CO_3 ...), un sel (PbF , NaCl , BaCl_2 , ...), ou une combinaison de composés inorganiques formant un mélange eutectique basse température. Est qualifié de « bon flux » tout composé répondant aux critères suivants ^{114,115} :

- ❖ Une solubilité importante du soluté qui assure un bon rendement de cristallisation ;
- ❖ Une solubilité facilement modulable avec la température ;
- ❖ Un point de fusion bas et une faible viscosité du mélange solvant (flux) - soluté afin d'assurer une bonne diffusion des éléments ;
- ❖ La non-toxicité ;
- ❖ La non-réactivité avec le soluté à défaut de quoi il faudra que la phase formée ne soit pas stable dans la gamme de température de cristallisation de la phase recherchée ;
- ❖ La non-réactivité avec le creuset de croissance ;
- ❖ Une élimination facile après la croissance.

Ces critères ont une incidence directe sur les caractéristiques générales de ce procédé de cristallisation : ils permettent d'expliquer, par exemple, les faibles vitesses de croissance (quelques millimètres par jour), les tailles de cristaux de l'ordre du centimètre, les croissances longues qui peuvent durer plusieurs semaines, comme la bonne qualité des cristaux obtenus, lorsque le flux s'élimine facilement. Les critères les plus importants restent toutefois les deux premiers, concernant la solubilité.

Il existe une grande variété de flux pouvant être utilisés pour la croissance cristalline. Cependant, le flux « parfait » n'existe pas, car on constate que les cristaux d'un même matériau peuvent être obtenus avec des flux différents.

En ce qui concerne la famille des orthochromites de terre rare, peu d'études traitent de leurs croissances cristallines. En outre, la plupart de ces études utilisent principalement l'approche par la méthode de flux ¹¹⁶⁻¹¹⁸. Notons cependant que les flux choisis sont essentiellement

constitués de composés inorganiques à base de plomb tels que PbO, PbF₂..., et que la plupart de ces études ont été réalisées dans les années soixante.

Dans notre étude, nous nous sommes plutôt intéressés aux flux sans plomb et moins toxiques. Pour ce faire, deux types de compositions ont été testés :

- Une composition simple de flux, constituée d'un seul composé inorganique
- Une composition mixte de flux, qui correspond à un mélange de composés inorganiques tel qu'un eutectique.

3.1.1. Recherche de flux

Les trois critères principaux qui ont guidé notre recherche de flux ont été :

- 1) Choisir la température de fusion du flux de sorte qu'elle soit inférieure à la température maximale de fonctionnement des fours utilisés pour la croissance, soit inférieure à 1600°C.
- 2) Sélectionner des composés inorganiques pour lesquels l'écart entre points de fusion et d'ébullition est important. Idéalement, un point de fusion inférieur à 1000°C et un point d'ébullition supérieur de 1600°C seront recherchés, l'objectif ici étant de s'assurer d'une large zone fondue.
- 3) Vérifier que la phase majoritaire dans les composés formés après le test de fusion du mélange flux-orthochromites soit la phase d'intérêt, c'est-à-dire l'orthochromite RCrO₃ (R= La, Pr, Nd et Sm).

Tous les essais ont d'abord été réalisés sur l'orthochromite LaCrO₃ ; des tests de fusion positifs ont été effectués sur les autres orthochromites objets de notre étude.

3.1.1.1. Synthèse par voie solide de LaCrO₃

La poudre polycristalline de LaCrO₃ a été synthétisée par réaction à l'état solide à partir de poudres d'oxydes. Les réactifs utilisés ont été La₂O₃ (ChemPur, 99,99%), Cr₂O₃ (ChemPur, 99,995%). Chaque réactif a été préalablement traité thermiquement par calcination à 1000°C durant 2 heures, afin d'éliminer toute trace d'eau et de carbonates. Mélangées dans des proportions stœchiométriques (1:1), les poudres de précurseurs ont été broyées dans un broyeur

planétaire à 400 tours par minute pendant cinq minutes. Ensuite, le mélange obtenu après broyage a été recuit à 1000°C durant 12 heures, pour favoriser l'interdiffusion des ions à l'intérieur des solides le constituant et former l'orthochromite LaCrO_3 homogène recherchée. Le résultat du contrôle, par diffraction des rayons X, de la phase LaCrO_3 est représenté à la **figure 2.12**. La synthèse produit donc un composé pur aux rayons X (cf. fiche *PDF 00-061-0496*).

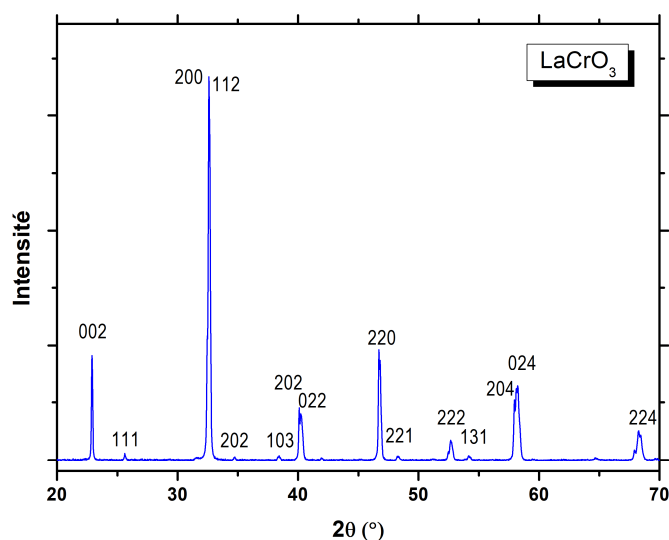


Figure 2.12 : diffractogramme de l'orthochromite LaCrO_3

Une fois la phase LaCrO_3 formée, elle est mélangée dans différentes proportions à la poudre de flux. L'ensemble des tests de fusion et de croissance ont été réalisés dans des creusets en platine.

3.1.1.2. Composition simple de flux

Le flux et la poudre de LaCrO_3 synthétisée par voie solide sont mélangés dans différentes proportions, en vue de préparer 2 g d'échantillons pour chaque test de fusion. Ce mélange est ensuite mis sous forme de pastille ou directement dans un creuset platine sous forme de poudre. L'ensemble est alors porté à une température supérieure à la température de fusion du flux pendant 10 heures puis refroidi à 5°C/min. La fusion du mélange ainsi que sa composition sont étudiées par microscopies optique et électronique, par spectroscopie Raman et/ou par diffraction des rayons X.

3.1.1.2.1. Les halogénures d'alcalins : NaF, LiF, LiCl, LiBr

Les halogénures d'alcalins sont reconnus comme étant de bons flux pour la croissance cristalline de nombreux composés oxydes ¹¹⁹⁻¹²¹. En effet, ils présentent une bonne habilité à dissoudre les oxydes. De plus, la facilité avec laquelle ils peuvent être éliminés à la fin de la croissance est remarquable ¹¹⁵. Enfin, ils fondent à des températures basses.

Nous avons privilégié les composés de température de fusion inférieure à 1000°C solubles dans des solvants classiques comme l'eau, l'éthanol, etc. Le tableau ci-dessous présente un récapitulatif des informations concernant les points de fusion et d'ébullition, ainsi que le cycle thermique utilisé pour les tests de fusion avec une montée et descente à 5°C/min :

Mélanges	Flux	T _F du flux	T _{éb} du flux	Cycles thermiques	
				Palier de température	Durée du palier
LCO@xNaF (x=10, 20 et 30%)	NaF	993°C	1704°C	1100°C	10 H
LCO@xLiF (x= 10,20 et 80%)	LiF	845°C	1676°C	1100°C	10 H
LCO@xLiCl (x= 10,20 et 30%)	LiCl	605°C	1382°C	1000°C /1300°C	10 H
LCO@xLiBr (x= 10, 20 et 80%)	LiBr	552°C	1265°C	1000°C	10 H

Tableau 2.1 : cycles thermiques et températures de fusion et d'ébullition des mélanges LaCrO₃-flux halogénure d'alcalins.

Fluorures d'alcalin : NaF et LiF



Figure 2.13 : pastilles du mélange LaCrO₃ avec différents pourcentages de NaF

La **figure 2.13** montre l'évolution des échantillons suivant la proportion de flux. Plus on augmente la proportion de flux NaF, et plus dans ces conditions les échantillons se désintègrent après l'évaporation d'un ou plusieurs constituants (partie jaune de la barquette d'alumine). Les analyses par diffraction des rayons X révèlent la présence des deux oxydes précurseurs de LaCrO₃, La₂O₃ et Cr₂O₃ (**Figure 2.14**). Ceci met en évidence une décomposition de LaCrO₃

en ses précurseurs, qui réagissent avec le flux NaF pour former des composés stables tels que l'oxyfluorure de lanthane LaOF... (cf. fiches PDF).

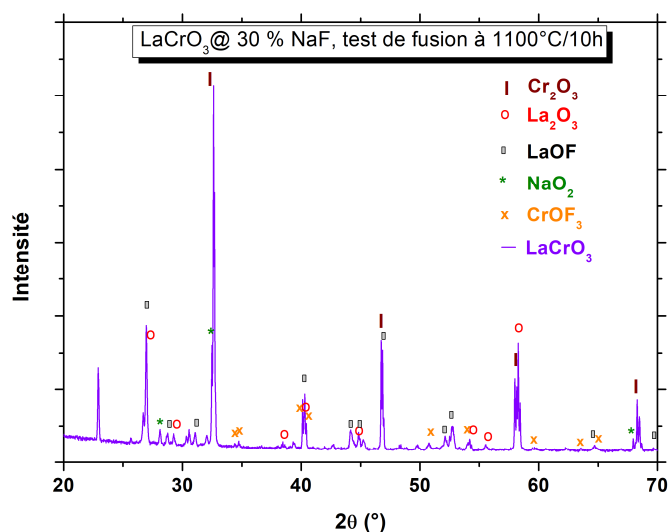


Figure 2.14 : diagramme de diffraction de rayons X du mélange $\text{LaCrO}_3@30\%$ de NaF montrant les phases formées après un test de fusion à $1100^\circ\text{C}/10\text{h}$ sous air.

Aussi, nous avons fait les mêmes observations en ce qui concerne le mélange $\text{LCO}@x\%\text{LiF}$, lorsque la proportion du flux LiF est augmentée. Toutefois, dans l'échantillon contenant 80% de LiF, les analyses par diffraction des rayons X ont permis de voir qu'en plus des oxydes La_2O_3 , Cr_2O_3 , LaOF ou encore CrOF_3 déjà observés dans les autres échantillons, des phases formées par le lithium et le chrome (Li_3CrO_4 et Li_2CrO_4) étaient présentes. En revanche, la présence de toutes ces phases ne change pas notre conclusion, à savoir que les deux flux LiF et NaF favorisent la décomposition de l'orthochromite pour former d'autres composés stables.

Chlorure de lithium LiCl

Les premiers essais de fusion à 1000°C des échantillons contenant 10% et 20% chlorure de lithium LiCl ayant été négatifs, nous avons augmenté la température du palier à 1300°C . Malgré cette augmentation, les échantillons n'ont pas fondu. Cela peut s'expliquer par le fait que la proportion de flux est insuffisante (10%, 20% et 30%) pour former un bain fondu suffisant. Aussi, les analyses par diffraction des rayons X montrent que le diagramme de diffraction de l'échantillon de 10% de LiCl est similaire à celui de LaCrO_3 pur. De plus les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons de 20% et 30% de LiCl montrent la formation de plusieurs phases secondaires (**Figure 2.15**). Parmi elles, on note la présence de phases telles

que Li_3CrO_4 (PDF 00-027-1229) vraisemblablement issue de la réaction de LaCrO_3 avec LiCl . On note aussi la présence des oxydes précurseurs de l'orthochromite. Comme dans le cas du mélange $\text{LaCrO}_3@x\%\text{NaF}$, la présence de Cr_2O_3 (PDF 00-059-0308) et La_2O_3 (PDF 01-071-5408) dans le mélange obtenu après les tests démontre la décomposition de LaCrO_3 .

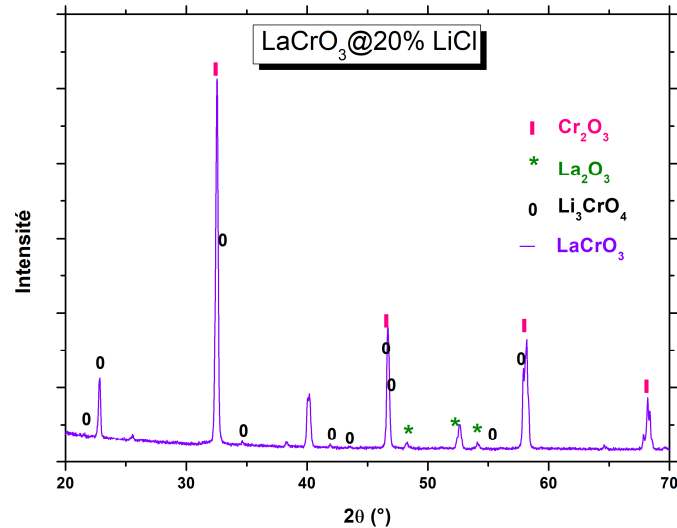


Figure 2.15 : : diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon $\text{LaCrO}_3@20\%\text{LiCl}$.

Bromure de lithium LiBr

En ce qui concerne les tests de fusion avec le bromure de lithium LiBr , nous avons réalisé trois mélanges flux-orthochromites, que nous avons ensuite chauffés à 1000°C pendant 10 heures. Ces mélanges contenaient respectivement 10%, 20% et 80% de LiBr . L'échantillon $\text{LCO}@80\%\text{LiBr}$ a été testé positif à la fusion tandis que les deux autres échantillons n'ont pas fondu du fait de leurs faibles proportions de flux.

Les échantillons ont été lavés à l'eau distillée dans le but d'éliminer le flux. Puis, nous les avons analysés par diffraction des rayons X. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence la formation de plusieurs phases autres que LaCrO_3 (PDF 01-070-2694) pour des proportions de flux comprises entre 10% et 80%. Les phases identifiées d'après les fiches de diffraction sur poudre sont : LaBrO (PDF 00-047-1676), $\text{CrO}_{0,87}$ (PDF 01-078-0722), La_2O_3 (PDF 01-074-2430), Li_3CrO_4 (PDF 00-045-0347), Li_3BrO (PDF 00-046-0272) et LaCrO_4 (PDF 00-053-1070) (Figure 2.16).

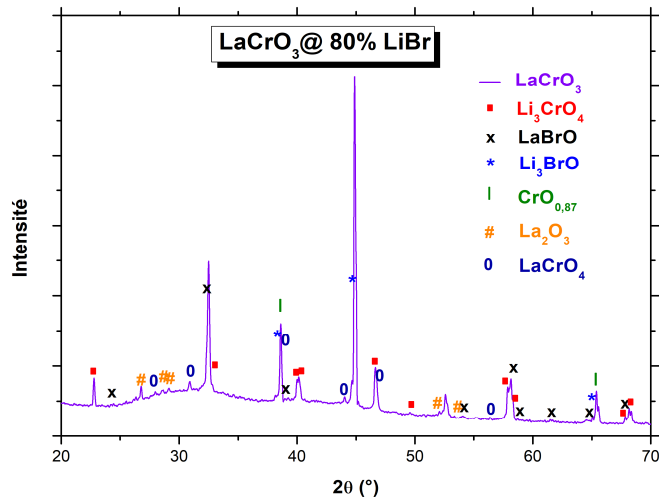


Figure 2.16 : diagramme de diffraction des rayons X du mélange $\text{LaCrO}_3@80\%$ de LiBr .

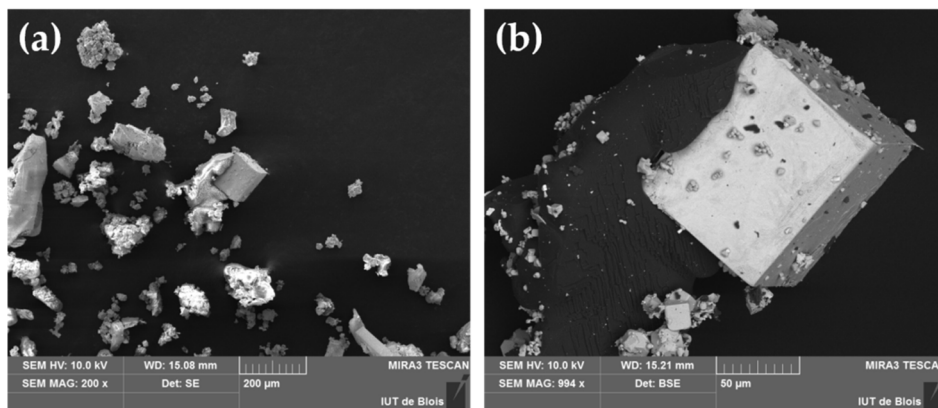


Figure 2.17 : images MEB du mélange $\text{LCO}@80\%\text{LiBr}$ après le test positif de fusion.

La **figure 2.17** montre la morphologie de l'échantillon testé positif. Nous remarquons que le flux LiBr est favorable à la formation de plusieurs grains automorphes.

L'observation par microscopie électronique à balayage, couplée avec une analyse élémentaire EDS, montre que les grains observés sont riches en lanthane. Les pourcentages atomiques du chrome et du brome sont donc très faibles. Notons toutefois que, du fait de son numéro atomique faible, le lithium ne peut être détecté par cette technique. C'est pourquoi, nous avons analysé par spectroscopie Raman l'échantillon ayant servi pour l'étude MEB-EDS, afin de rechercher les grains correspondant à la phase recherchée, c'est-à-dire LaCrO_3 , analyse d'où il ressort qu'il y a au moins deux types de grains automorphes (**Figure 2.18**) : des grains automorphes plus petits dont la taille reste inférieure à la dizaine de micromètres et des grains automorphes plus grands dont la taille est de l'ordre de quelques centaines de micromètres.

En effet, les spectres Raman des plus petits grains sont identiques à celui de LaCrO_3 tandis que ceux des plus gros sont différents. On en déduit donc que le flux LiBr , dans les conditions expérimentales choisies, est plus favorable à la croissance de phase(s) autre(s) que celle de l'orthochromite recherchée.

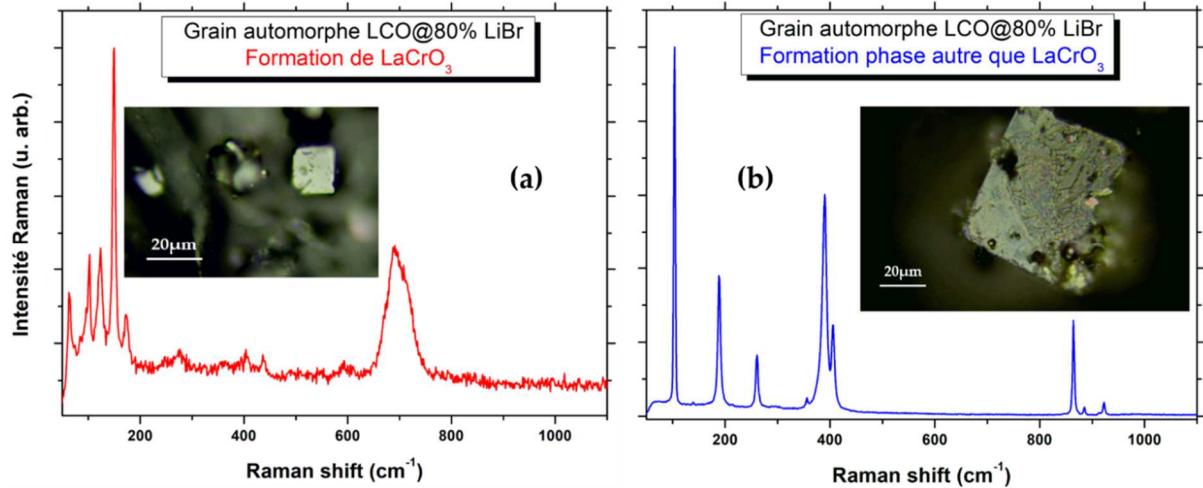


Figure 2.18 : spectres Raman de deux grains automorphes dans l'échantillon LCO@80\%LiBr .

3.1.1.2.2. Flux d'oxydes

Oxyde de vanadium V_2O_5

En général, les oxydes binaires tels que l'oxyde de vanadium V_2O_5 de température de fusion 690°C (ou encore MoO_3 et WO_3) sont utilisés comme flux pour leur aptitude à dissoudre les composés oxydes et pour leur volatilité significative^{122,123}. En effet, ils favorisent la croissance cristalline des oxydes simples à partir de la phase vapeur. De plus, lors de leur utilisation, ils occupent leurs propres sites cristallographiques, en raison de leurs degrés d'oxydation élevés (V^{5+} pour V_2O_5 ou Mo^{6+} pour MoO_3 , ...), qui les rendent moins favorables à la substitution¹¹⁵.

C'est donc pour toutes ces raisons que nous avons choisi ce composé comme flux potentiel pour la croissance de cristaux orthochromites.

Nous avons d'abord préparé quatre mélanges de poudres LaCrO_3 contenant respectivement 10%, 20%, 30% et 40% de V_2O_5 . Ensuite, nous avons porté ces mélanges à 1000°C pendant 10 heures. Enfin, nous avons étudié les mélanges par diffraction des rayons X suivant la proportion de flux V_2O_5 . La figure suivante présente, à titre d'illustration, le diagramme de diffraction des rayons X du mélange à 30% V_2O_5 , $\text{LCO@30\%V}_2\text{O}_5$.

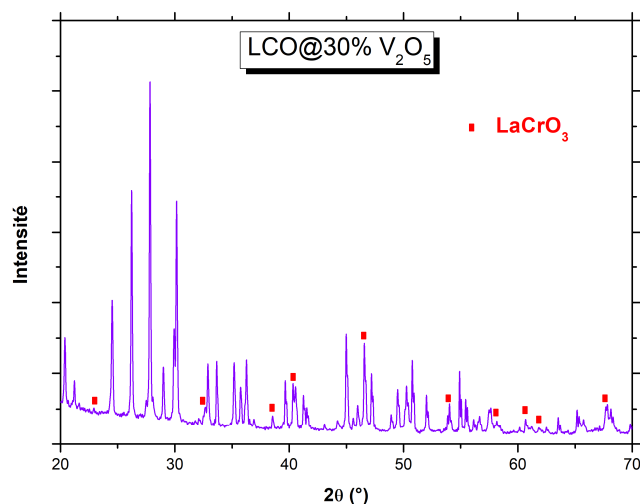


Figure 2.19 : diffraction des rayons X sur le mélange $\text{LaCrO}_3@30\% \text{V}_2\text{O}_5$.

L'identification des pics de diffraction à l'aide des fiches PDF montre que la phase recherchée LaCrO_3 apparaît comme une impureté (PDF 00-061-0496) dans les échantillons obtenus après les différents tests de fusion tandis que la plupart des pics indexés correspondent à ceux du composé CrVO_4 (PDF 01-076-1792).

Oxyde de bore B_2O_3

L'oxyde de bore possède un point de fusion assez bas à 450°C et un point d'ébullition élevé à 1860°C . La différence entre ces deux températures étant de plusieurs centaines de degrés Celsius, elle offre une large étendue d'état fondu. Cette large zone d'état fondu et la non-toxicité de cet oxyde font de lui un candidat de choix pour être utilisé comme flux dans de nombreuses croissances cristallines. Toutefois, sa viscosité trop élevée peut le rendre moins intéressant pour certaines utilisations en croissance cristalline. C'est pourquoi, il est d'usage, pour pallier cet inconvénient, d'associer B_2O_3 à d'autres composés. Ce sont en général des composés à cation monovalent de type A_2O (où $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ et K)¹²⁴⁻¹²⁶.

Dans cette étude, nous avons donc testé B_2O_3 comme flux en vue de faire croître des cristaux de RCrO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm). Trois échantillons, constitués d'un mélange de LaCrO_3 et de 10, 20 et 60 % d'oxyde de bore, ont été préparés, puis portés à la température de 1000°C pendant 10 heures à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en montée et descente. Les observations au microscope optique des échantillons après le test ne montrent aucune trace de fusion. En revanche, l'orthochromite NdCrO_3 , moins réfractaire que LaCrO_3 , a été testée positive à la fusion pour un mélange contenant 60% d'oxyde de bore avec un palier de température à 1500°C pendant 10 heures.

L'observation au microscope optique du mélange après le test montre la présence de grains automorphes. A la sortie du four, nous avons constaté une forte évaporation de B_2O_3 dans l'échantillon, ainsi qu'il ressort des analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles de B_2O_3 seul d'une part, et d'autre part du mélange orthochromite-oxyde de bore.

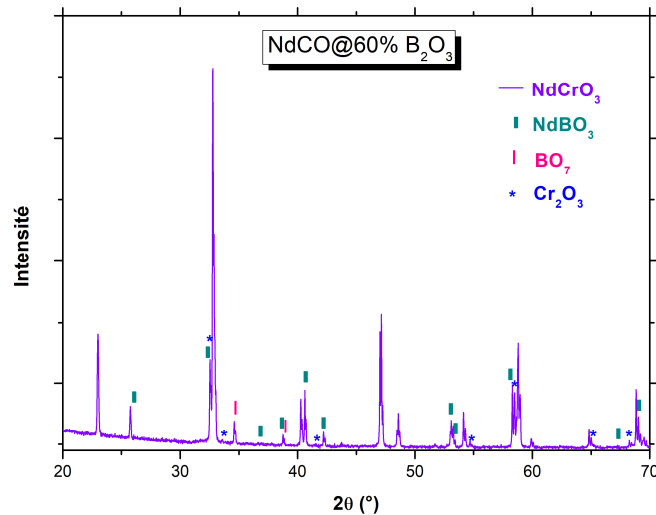


Figure 2.20 : Diffractogramme du mélange $NdCrO_3@60\% B_2O_3$.

Afin de le caractériser d'un point de vue chimique et structural, nous avons lavé à l'acide chlorhydrique l'échantillon testé. Le produit du lavage a été ensuite séché, puis étudié par diffraction des rayons X et par MEB-EDS. Pour finaliser sa caractérisation chimique, nous l'avons analysé par spectroscopie Raman.

Le diagramme de diffraction des rayons X montre que malgré le lavage à l'acide plusieurs composés stables sont encore présents en plus de $NdCrO_3$ (PDF 01-089-0546) : $NdBO_3$ (PDF 00-012-0756), Cr_2O_3 (PDF 01-070-3765 et PDF 00-059-0308), BO_7 (PDF 00-050-080) (Figure 2.20).

L'étude par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse élémentaire (MEB-EDS) met en évidence la présence de phases automorphes dont les tailles sont de l'ordre de la dizaine de micromètres (Figure 2.21). Les analyses EDS montrent que dans les grains automorphes les pourcentages atomiques de la terre rare Nd et du chrome sont égaux, ce qui correspond aux pourcentages atomiques attendus pour la phase $NdCrO_3$. Du fait de son numéro atomique, l'élément bore ne peut être détecté par cette technique. Ainsi, les phases riches en chrome observées correspondent aux phases avec le bore déjà identifiées par diffraction des rayons X ou tout simplement à l'oxyde de chrome.

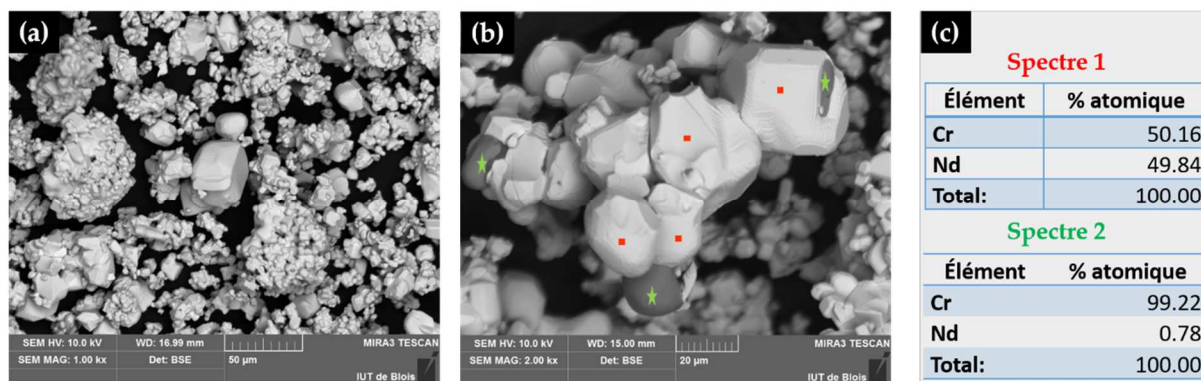


Figure 2.21 : (a) et (b) images MEB réalisées en électrons rétrodiffusés de l'échantillon $\text{NdCrO}_3@60\%\text{B}_2\text{O}_3$; (b) tableau des résultats d'analyses EDS; les zones analysées sont pointées sur la figure (b).

L'analyse par spectroscopie Raman démontre que les grains automorphes correspondent à la phase NdCrO_3 . Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats de l'analyse élémentaire précédemment présentée.

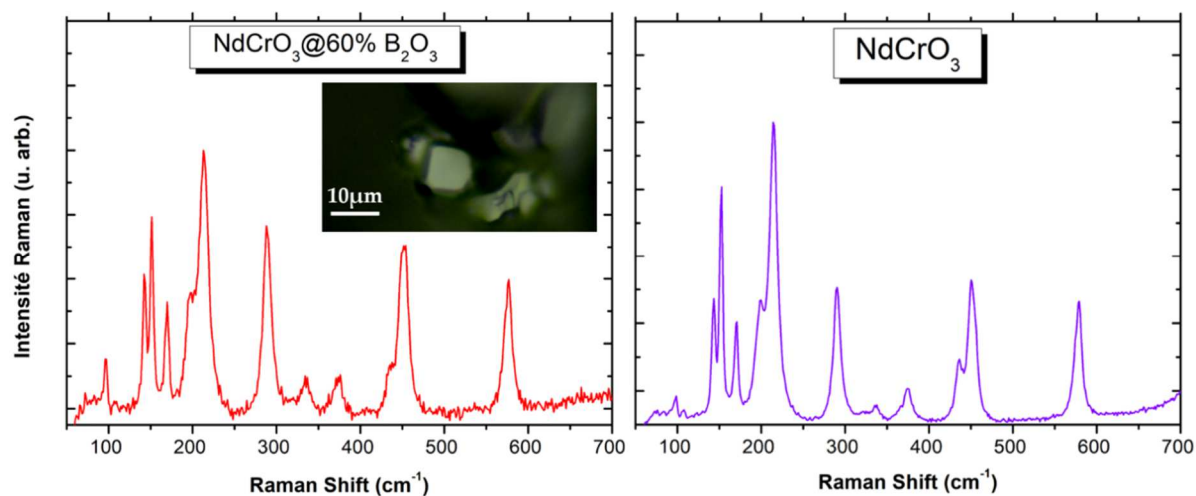


Figure 2.22 : comparaison du spectre Raman d'un grain automorphe du mélange NdCrO_3 à celui NdCrO_3 .

En conclusion, nous voyons que l'oxyde de bore, utilisé en tant que flux, permet d'obtenir des cristaux d'orthochromite (de l'ordre de la dizaine de microns). Cependant, les phases autres que l'orthochromite persistent après le lavage à l'acide. L'une des solutions pour limiter le nombre de phases secondaires serait d'utiliser des flux mixtes contenant au moins un des précurseurs oxydes de l'orthochromite à croître; c'est l'objet de l'étude suivante.

3.1.1.3. Composition mixte de flux : composition eutectique

Une autre approche fréquente pour favoriser la croissance cristalline de composés réfractaires tels que les orthochromites consiste à combiner plusieurs composés inorganiques pour former des eutectiques de point de fusion faible ¹¹⁵.

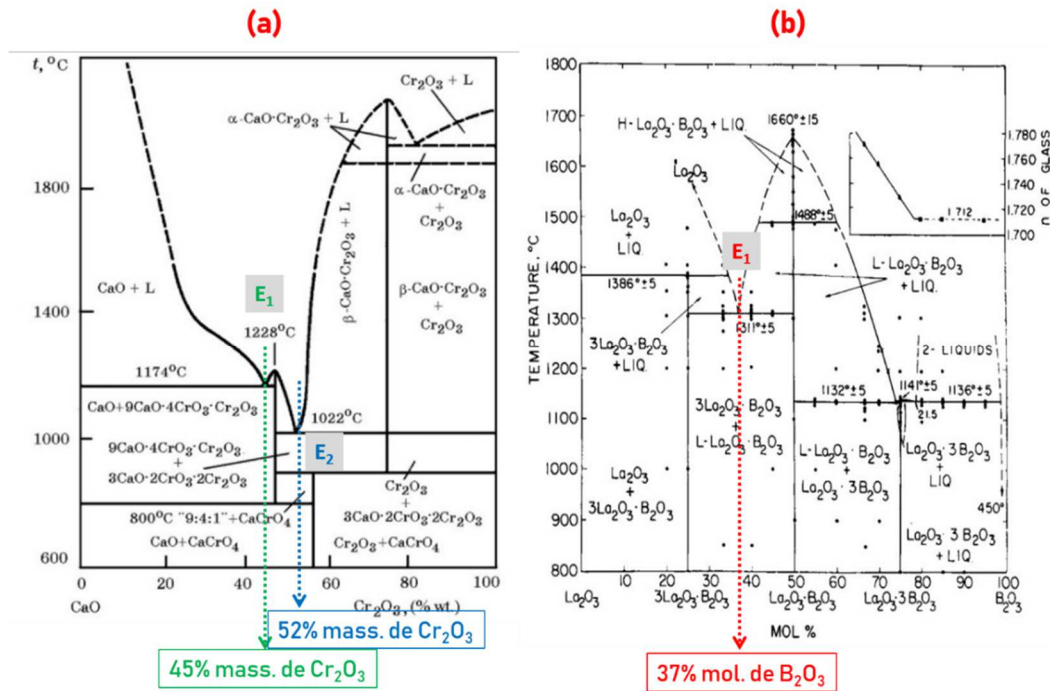


Figure 2.23 : diagrammes binaires d'équilibre de phases, (a) CaO – Cr₂O₃ ¹²⁷ ; (b) La₂O₃ – B₂O₃ ¹²⁸.

Nous avons recherché des flux de composition eutectique constituée d'au moins l'un des deux précurseurs oxydes de l'orthochromite, soit l'oxyde de chrome, soit l'oxyde de terre rare. Il s'agissait de limiter le nombre de phases autres que celles permettant de synthétiser l'orthochromite, ce qui revenait aussi à limiter le nombre de phases à éliminer à la fin de la croissance en flux. Deux diagrammes de phases ont été choisis (**Figure 2.23**) dans la littérature. Ce sont les diagrammes de phase des systèmes binaires CaO – Cr₂O₃ et de La₂O₃ – B₂O₃. Ils contiennent tous deux un précurseur de l'orthochromite de lanthane. Le système CaO – Cr₂O₃ présente deux eutectiques que nous noterons E₁(CC) et E₂(CC). L'eutectique E₁(CC) correspond à la composition de 45% massique de Cr₂O₃ à 1174°C, et E₂(CC) à 52% massique de Cr₂O₃ à 1022°C. Le diagramme binaire La₂O₃ – B₂O₃ possède un seul eutectique, E₁(LB) à 1311°C composé de 37% d'oxyde de bore et de 63% de La₂O₃.

Tests de fusion

Les échantillons ont été préparés de façon similaire à ceux des compositions simples de flux, à savoir 2 g de mélange, dans différentes proportions, de LaCrO_3 et du flux. La **figure 2.24** illustre l'aspect des échantillons après les tests de fusion respectivement à 1300°C et 1400°C pendant 10 heures avec une rampe de montée et descente de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Typiquement, un palier à 100°C au-dessus du point de fusion du flux suffit en général comme température de départ pour dissoudre les réactifs dans le bain fondu et favoriser la sursaturation ¹¹⁵. Il est ensuite possible d'ajuster ce paramètre afin de choisir la température adéquate pour le palier de sursaturation. Dans le cadre de cette étude, le point de départ des températures choisi est de 1300°C pour les échantillons réalisés avec les eutectiques du système $\text{CaO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ et de 1400°C pour les échantillons réalisés avec l'eutectique du système $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$. Aussi, avons-nous choisi une durée de palier du même ordre de grandeur que celle utilisée pour déterminer les conditions d'une croissance cristalline, soit 10 heures ¹¹⁵.



Figure 2.24 : : tests de fusion en creuset de platine, exemple des échantillons $\text{LCO}@x\%E_1(\text{LB})$.

Les résultats obtenus sont résumés dans le **tableau 2.2**. Les tests de fusion révèlent que seuls les mélanges dont la proportion de flux est supérieure à 70 % massique fondent correctement.

Flux A	Système binaire $\text{CaO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$					
Proportion de flux (x en %mass.)	90	80	70	60	50	Cycle thermique
$\text{LCO} @ x \% E_1(\text{CC})$						1300°C pendant 10h – 5°C/min montée et descente
$\text{LCO} @ x \% E_2(\text{CC})$						
Flux B	Système binaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$					
$\text{LCO} @ x \% E_1(\text{LB})$						1400°C pendant 10h – 5°C/min montée et descente

Tableau 2.2 : résultats des tests de fusion ; code couleur : **Rouge** pour *test négatif* et **Vert** pour *test positif*.

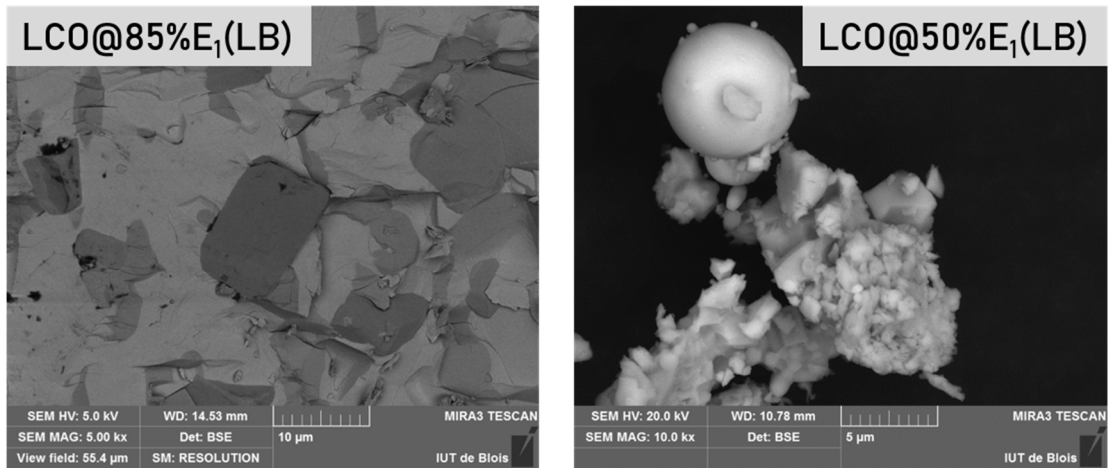


Figure 2.25 : images MEB d'échantillon *positif* (à gauche) et *néгатif* (à droite) au test de fusion.

La **figure 2.25** montre des photographies de microscopie électronique à balayage (MEB) réalisées en électrons rétrodiffusés de deux échantillons. Elle met en évidence le type de morphologie observé pour chacun des deux échantillons obtenus à partir du flux B. Ainsi, les changements de contraste correspondent à des différences de compositions chimiques. Plus une zone est claire, plus sa masse atomique est élevée. Ces images mettent aussi en évidence, pour les échantillons ayant fondu, une phase foncée automorphe, une phase gris intermédiaire et une phase gris clair. Ensuite, les échantillons qui ont réussi le test de fusion ont été observés au microscope optique (**Figure 2.26**).

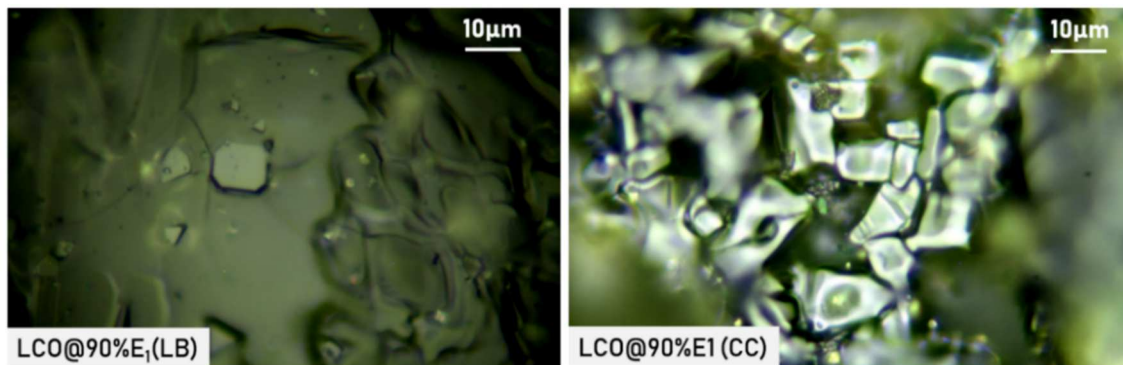


Figure 2.26 : échantillons après fusion, photographies prises à l'aide de l'objectif x100 du microscope optique Leica (microscope du spectromètre Renishaw Invia Reflex).

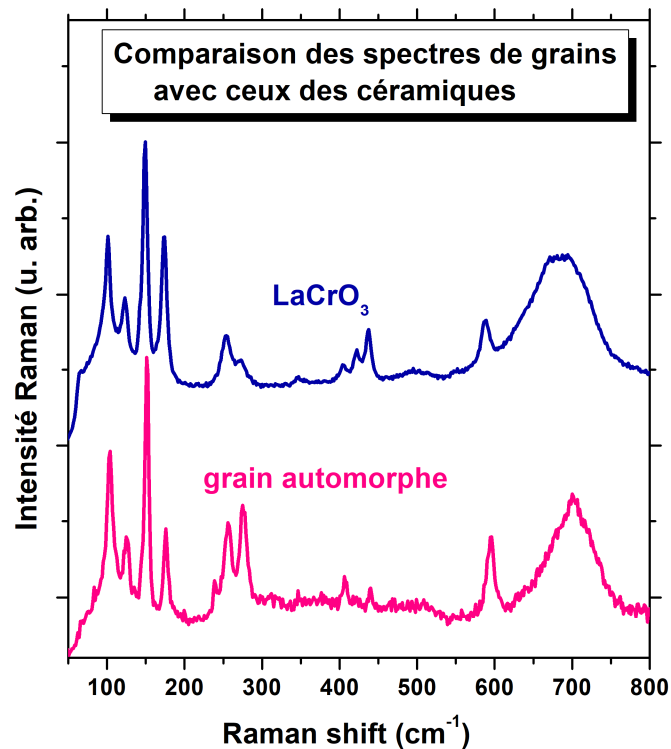


Figure 2.27 : spectres Raman d'un grain automorphe et d'une céramique LaCrO_3 .

Pour chaque échantillon, on observe la formation d'une phase (ou plus) dans la matrice correspondant à la masse fondue du flux qui s'est solidifiée lors du refroidissement. Dans le cas des échantillons du flux B, la phase formée se présente essentiellement sous forme de carrés et de rectangles de sommets tronqués ainsi que des triangles. Afin d'identifier la ou les phases correspondant à ces formes, nous les avons analysées par spectroscopie Raman ; les spectres obtenus sont identiques quelle que soit la forme du grain automorphe mesuré. Puis nous avons comparé les spectres obtenus aux spectres Raman de l'orthochromite LaCrO_3 de notre base de données (**Figure 2.27**). Notons que cette base de données contient les spectres Raman des céramiques orthochromites étudiés par El Amrani dans ses travaux de thèse ⁶³.

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse physico-chimique des matériaux. Elle renseigne sur la structure (phase, liaisons chimiques, arrangement cristallin, symétrie...), c'est-à-dire qu'elle fournit une empreinte du matériau analysé et permet de l'identifier dans un mélange ou dans un ensemble hétérogène. Sa description et son principe de fonctionnement sont détaillés au chapitre 3 de cette thèse.

En conclusion, c'est le flux B qui est le plus adapté pour notre étude puisqu'il permet de cristalliser l'orthochromite recherchée (grains automorphes). Par ailleurs, nous constatons que

le flux A favorise la cristallisation de CaCrO_4 , puisque les spectres de notre expérience sont similaires à ceux présents dans la littérature sur les chromites de calcium ¹²⁹.

L'approche la plus souvent adoptée pour fabriquer un cristal par la méthode de flux part des précurseurs du matériau à faire croître. C'est donc ainsi que nous avons préparé des échantillons afin de les comparer avec ceux de notre propre approche, dans laquelle le mélange originel contient déjà la phase à faire croître. Nous observons alors que cette approche favorise également la croissance de LaCrO_3 ; avec toutefois plus de cristaux et des tailles supérieures aux cristaux de notre première approche (**Figure 2.28**).

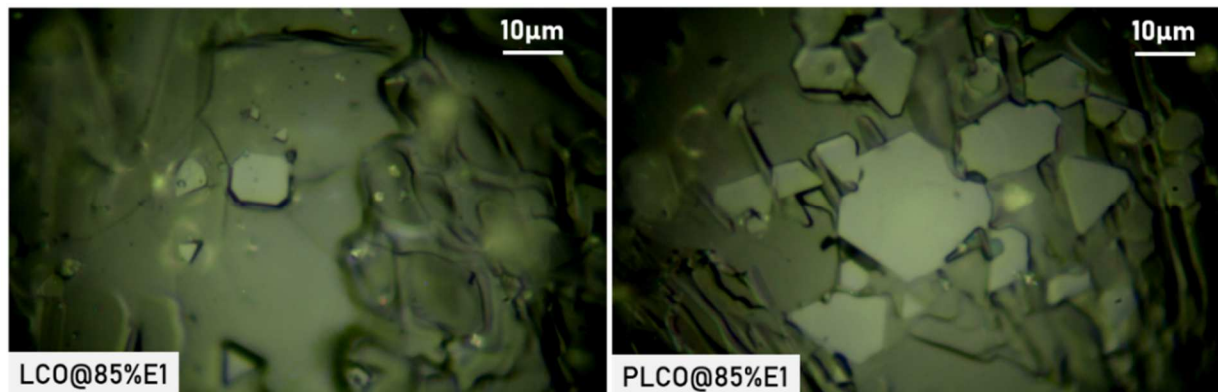


Figure 2.28 : photographies des échantillons issus de l'approche sans précurseurs ($\text{LCO@85\%E}_1(\text{LB})$) - de l'approche avec précurseurs ($\text{PLCO@85\%E}_1(\text{LB})$).

3.1.2. Croissance cristalline des orthochromites RCrO_3 (R= La, Pr, Nd et Sm) par la méthode de flux

3.1.2.1. Cas de LaCrO_3

Préparation des poudres

Dans un premier temps les poudres d'oxydes de lanthane La_2O_3 (*ChemPur 99,99%*) et de chrome Cr_2O_3 (*ChemPur 99,995%*) sont calcinées à 1000°C durant 2 heures, afin d'éliminer toute trace éventuelle d'eau et de carbonates.

Ensuite, ces poudres sont mélangées dans des proportions stœchiométriques (1:1). À ce mélange stœchiométrique, on ajoute 75% massique de flux B. Dix grammes de mélange ont été ainsi préparés, avec au total 84% massique de La_2O_3 , 8% massique de Cr_2O_3 et 8% massique

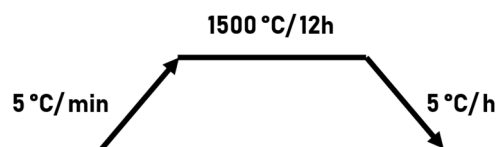
de B_2O_3 . Le mélange est homogénéisé par un passage au broyeur planétaire à sec à raison de 400 tours par minute pendant cinq minutes.

Enfin le mélange final est déposé dans un creuset en platine de 50 cm^3 , puis dans un four à chambre (*Carbolite HTF 17/5 1700°C*) pour l'expérience de croissance par flux.

Condition de croissance

La composition du flux, la proportion flux-précurseurs orthochromites, la température de sursaturation et la vitesse de refroidissement sont les paramètres clefs de la croissance cristalline.

À ce stade de notre étude, nous avons trouvé un flux adapté, optimisé le rapport flux-orthochromite – soit à 75 % de flux au lieu de 85 % – et choisi un palier de sursaturation à 1500°C . Nous avons opté pour une durée du palier de sursaturation de 12 heures et une vitesse de refroidissement de 5°C par heure. En général, la théorie préconise qu'on utilise un palier de sursaturation compris entre 12 et 24 heures et un refroidissement compris entre $0,5^\circ\text{C}$ et 10°C par heure comme données de départ pour la croissance cristalline ¹¹⁵. On représentera ainsi le cycle thermique utilisé pour la croissance cristalline de LaCrO_3 :



Au terme de la croissance cristalline, le creuset en platine est lavé avec de l'acide chlorhydrique chaud, puis rincé à l'eau pour éliminer le flux et récupérer les cristaux. Là aussi, précisons qu'il a fallu plusieurs essais avant de trouver le solvant capable d'éliminer le flux sans attaquer ou dissoudre les cristaux. Les cristaux récupérés, après avoir été séchés à l'étuve à 120°C , peuvent alors être étudiés.

3.1.2.2. Les autres orthochromites

Notre recherche de flux a été orientée dans un premier temps vers des flux adaptés pour l'orthochromite de lanthane. Une fois ce flux trouvé, nous l'avons testé pour les autres orthochromites objets de notre étude. Il en ressort que le flux B, c'est-à-dire l'eutectique E_1 du système binaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, n'est pas adapté pour croître les cristaux de PrCrO_3 , NdCrO_3 et

SmCrO₃. En effet, nous avons constaté que les cristaux obtenus sont de même composition que LaCrO₃ ; ce qui témoigne de la stabilité de cette phase par rapport au reste des orthochromites étudiées. Pour pallier cette difficulté, nous avons choisi de remplacer l'oxyde de lanthane présent dans le mélange eutectique du système La₂O₃ – B₂O₃ par l'oxyde de terre rare de l'orthochromite à croître, en prenant soin de conserver le même rapport molaire. Ainsi avons-nous réalisé pour ces nouveaux mélanges - que nous nommerons « pseudo-eutectiques » - des tests de fusion. Des études préliminaires d'analyse thermique ont montré que les points de fusion des nouveaux flux diminuent lorsque la terre rare change du lanthane au samarium. Les essais de croissance cristalline à partir des « pseudo-eutectiques » ont été positifs. Le tableau suivant récapitule les conditions de croissance cristalline, après optimisation, pour chaque orthochromite étudié :

Echantillons	Composition du flux (% molaire)	Rapport massique précurseurs-flux (% massique)	Palier de sursaturation (° C)
LaCrO ₃	B ₂ O ₃ = 37 La ₂ O ₃ = 63	25/75	1500
PrCrO ₃	B ₂ O ₃ = 40 Pr ₆ O ₁₁ = 60	20/80	
RCrO ₃ (R = Nd et Sm)	B ₂ O ₃ = 40 R ₂ O ₃ = 60	40/60	1300

Tableau 2.3 : récapitulatif des conditions de croissance cristalline des orthochromites RCrO₃ (R = La, Pr, Nd et Sm).

3.1.2.3. Analyses structurales et microstructurales des cristaux RCrO₃

Diffraction des rayons X (structure)

L'ensemble des diffractogrammes enregistrés à température ambiante, révèle une bonne cristallisation des quatre orthochromites étudiés. De plus, aucun pic supplémentaire, pouvant justifier la présence éventuelle de phases secondaires, n'est à dénoter dans la limite de détection du diffractomètre. En revanche, les quatre diagrammes de diffraction de rayons X confirment la formation de la phase pérovskite orthorhombique de groupe d'espaces *Pnma* en accord avec

la littérature sur les orthochromites ⁶³. La **figure 2.29** donne l'exemple du diffractogramme de LaCrO_3 et son affinement.

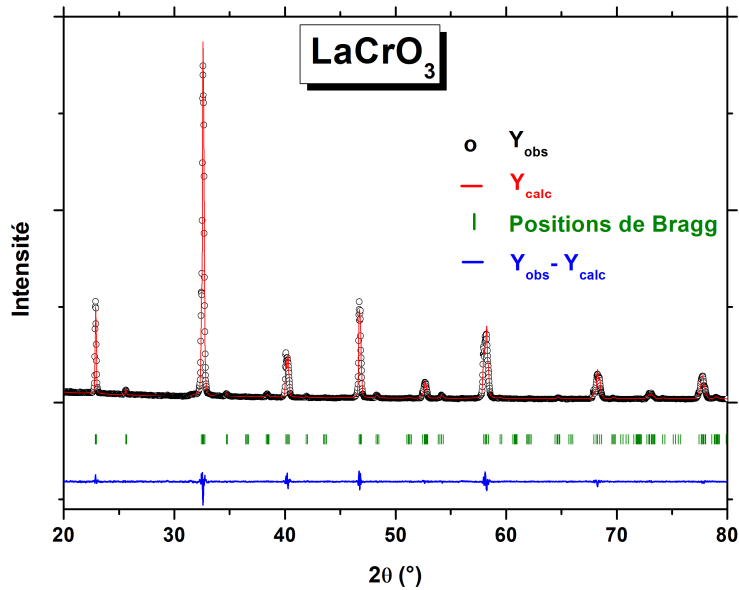


Figure 2.29 : diagramme de diffraction des rayons X ; exemple de LaCrO_3 .

Microscopies électroniques (microstructure)

La **figure 2.30** présente les images de microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM) (Description en annexe) des différents cristaux d'orthochromites. Ceux-ci sont de morphologie cubique tronquée, cuboïde et rectangulaire tronquée. La taille des cristaux est hétérogène pour chaque orthochromite et varie de moins de 5 μm jusqu'à 50 μm selon sa terre rare. Les cristaux de LaCrO_3 et de PrCrO_3 d'une part, et les cristaux de NdCrO_3 et de SmCrO_3 d'autre part, présentent des tailles assez proches. En effet, la taille des cristaux de LaCrO_3 est comprise entre 5 et 20 μm . Leurs morphologies majoritairement cubiques ou cubiques tronquées, s'expliquent par le fait que les distorsions structurales, à l'origine des pérovskites orthochromites, sont moins prononcées dans LaCrO_3 ; la structure cristalline de LaCrO_3 est plus proche d'une maille cubique que les autres orthochromites. Les distorsions structurales sont d'autant plus importantes que le rayon de la terre rare diminue, autrement dit de l'orthochromite de lanthane vers l'orthochromite de samarium. Aussi, les cristaux cubiques et cuboïdes tronqués de PrCrO_3 ont des angles arrondis et sont les plus petits parmi les orthochromites étudiées. Par contre, de tous, les compositions d'orthochromites NdCrO_3 et SmCrO_3 présentent les plus grandes tailles de cristaux, soit des tailles allant d'une quinzaine de micromètres à une cinquantaine de micromètres.

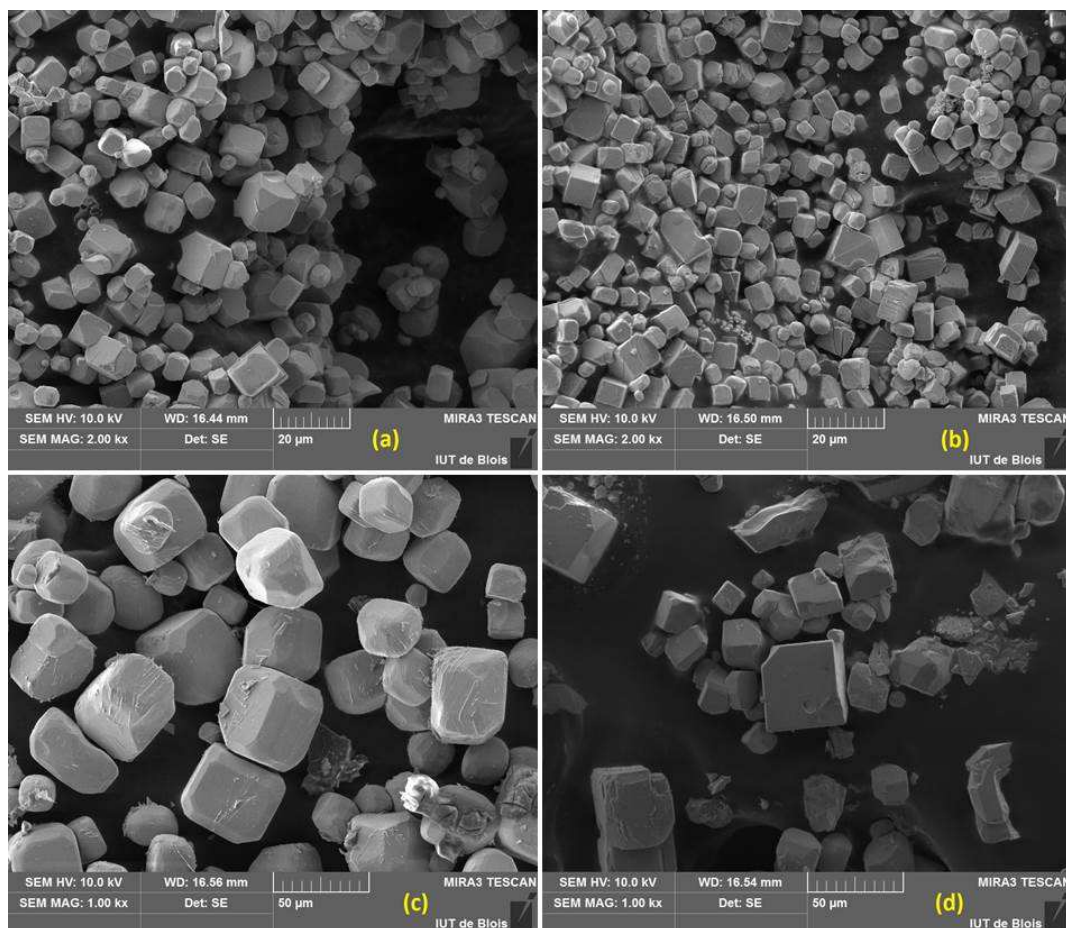


Figure 2.30 : images MEB des cristaux d'orthochromites après élimination du flux ; (a) $LaCrO_3$, (b) $PrCrO_3$, (c) $NdCrO_3$, (d) $SmCrO_3$.

Les analyses MEB ont été couplées avec la spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (EDS), permettant de réaliser des analyses élémentaires des compositions chimiques. Les analyses EDS réalisées sur plusieurs cristaux de chaque composition montrent que la stoechiométrie des cristaux correspond à celle des composés $RCrO_3$ (**Figure 2.31**). Cela démontre, par ailleurs, l'efficacité du lavage à l'acide chlorhydrique et la grande pureté des cristaux. De plus, les analyses par spectroscopie Raman avant et après le lavage confirment l'élimination du flux. Signalons également que les images de microscopie électronique en transmission corroborent nos précédentes conclusions.

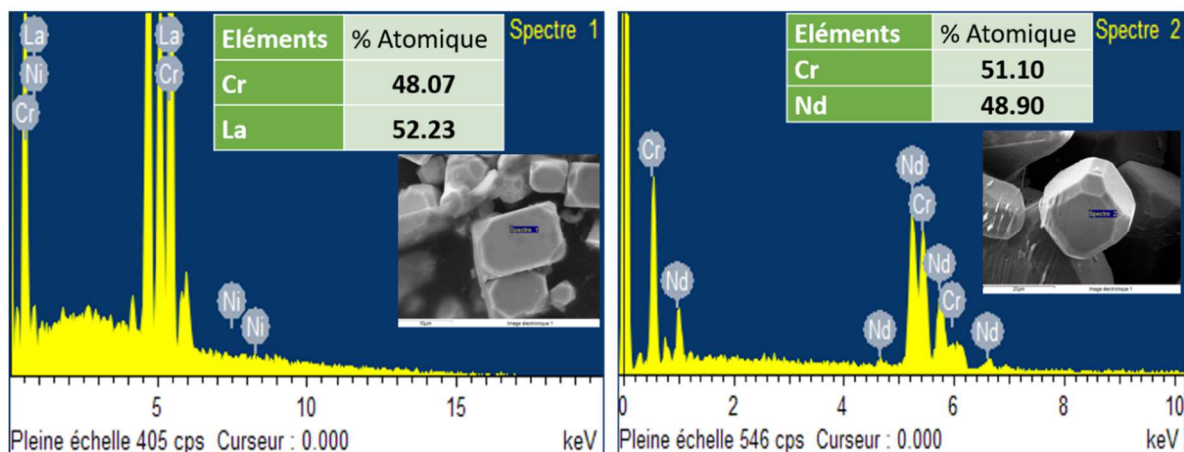


Figure 2.31 : analyses EDS des monocristaux d'orthochromites ; exemple de LaCrO_3 (à gauche) et NdCrO_3 (à droite).

3.1.2.4. Optimisation des paramètres de croissance cristalline par la méthode de flux

3.1.2.4.1. Etude du processus de cristallisation

Protocole expérimental

Afin de mieux comprendre le processus de cristallisation des composés RCrO_3 , nous avons réalisé des trempes à différentes températures et durées de palier de sursaturation pour les mélanges flux-précurseurs orthochromites en proportion massique 2:3. Ces échantillons ⁶ ont été choisis parce que leurs points de fusion sont les plus bas parmi les quatre compositions étudiées. Les expériences qui sont présentées dans ce paragraphe ont été réalisées au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy par Laurent Tissandier, rencontré lors des journées du réseau de croissance cristalline CRISTECH.

Le protocole expérimental de cette étude est composé de quatre étapes principales (**Figure 2.32**) :

- D'abord mélanger la poudre flux-précurseurs avec de l'alcool polyvinylique (PVA) pour permettre sa fixation sur des boucles de platine (**étape 1**).

⁶ Flux à base bore de Nd + précurseurs de NdCrO_3 et flux à base bore de Sm + précurseurs de SmCrO_3 .

- Ensuite, accrocher les boucles sur le panier de platine au bout d'une canne d'alumine (**étape 2**).
- Puis, introduire l'ensemble dans un four à température constante. Les paliers de température programmés sont 1300°C, 1400°C et 1500°C ; avec des durées de palier comprises entre 10 et 60 min (**étape 3**).
- Enfin, sortir et tremper à l'air les échantillons, qui sont ensuite mis en résine pour analyse optique et microscopique électronique à balayage (MEB) (**étape 4**). Notons que l'ensemble des images MEB sont réalisées en électrons rétrodiffusés. Ainsi, les changements de contraste sont associés à des différences de composition chimique. Par conséquent, plus le contraste est clair, plus la masse atomique moyenne au point d'analyse sera lourde.

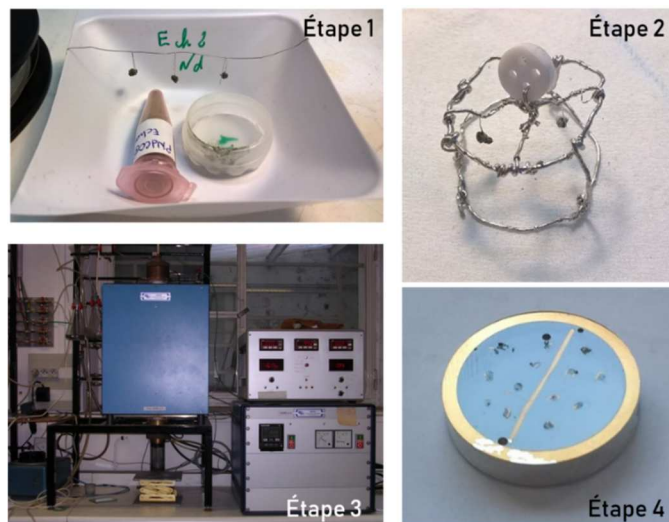


Figure 2.32 : les différentes étapes du protocole expérimental.

Résultats

- *Palier à 1300°C pendant 10 min*

Les images MEB (**Figure 2.33**) des deux échantillons révèlent une grande porosité de ceux-ci. Bien qu'on observe des zones où la fusion commence, ces échantillons n'ont clairement pas fondu.

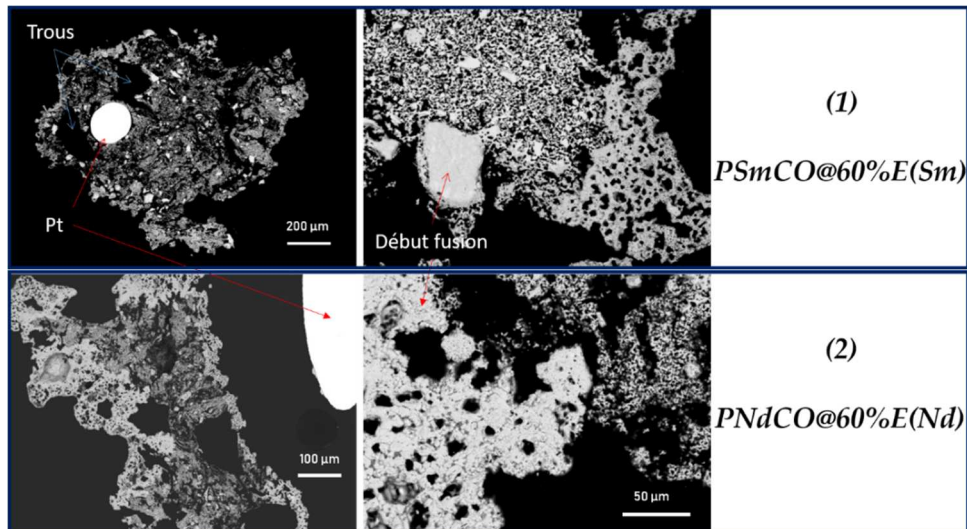


Figure 2.33 : images MEB de la trempe à 1300°C avec une durée de palier de 10 min.

○ Palier à 1400°C pendant 15 min

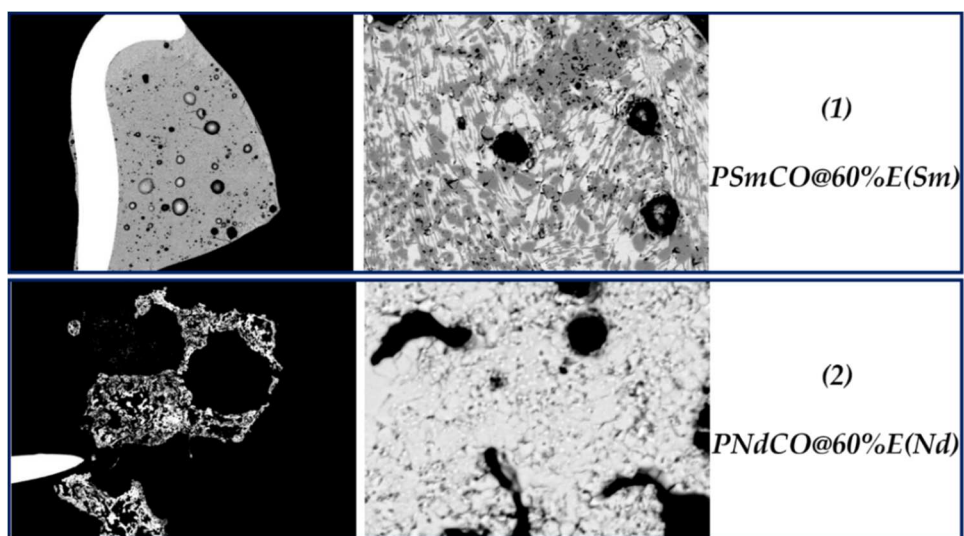


Figure 2.34 : images MEB de la trempe à 1400°C avec une durée de palier de 15 min.

Comme dans le cas précédent, les images MEB (**Figure 2.34**) montrent que l'échantillon (2) est encore très poreux et n'a pas fondu alors que l'échantillon (1) présente une porosité nettement plus faible que celui à 1300°C. On remarque aussi qu'il a fondu au moins partiellement et que deux phases cristallisées, zone foncée ou bien claire, sont visibles. Les résultats de l'analyse EDS des zones foncées et claires sont résumés à la **figure 2.35**.

Spectres	O	Cr	Sm
GREMAN II-2 28	43.58	29.06	27.36
GREMAN II-2 29	54.20		45.80
GREMAN II-2 30	43.51	29.01	27.48
GREMAN II-2 31	22.67	15.12	62.21

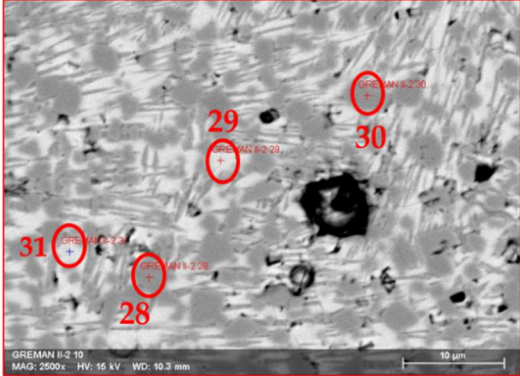


Figure 2.35 : analyses EDS de PSmCO@60%ESm, données en pourcentage atomique.

Conformément au tableau de la **figure 2.35**, les zones claires sont riches en Sm et les zones sombres pauvres en Sm. Les zones foncées correspondent aux composés pour lesquels les pourcentages atomiques de la terre rare et du chrome sont très proches, voire égaux. Ainsi, d'après la diffraction des rayons X, ces zones sont riches en composé SmCrO_x . Les zones claires, elles, correspondent à des composés riches en Sm tel que l'oxyde de samarium Sm_2O_3 . L'atome de bore étant un élément léger, il n'est pas détecté par cette technique. Il peut apparaître dans les zones foncées sous la forme de SmBO_3 ou SmB_3O_6 , qui correspondent aux phases contenant le bore, observées lors des analyses par diffraction des rayons X.

○ **Palier à 1400°C pendant 60 min**

Les images MEB des échantillons obtenus dans ces conditions sont présentées à la **figure 2.36**. L'échantillon (1) présente une fusion efficace du fait de sa forme arrondie. D'un point de vue général, sa minéralogie est hétérogène et plus complexe au centre. On observe en effet trois phases cristallisées au centre contre deux en bordure (**Figure 2.36 – (1)**).

L'échantillon (2) présente une porosité plus faible bien qu'il soit loin d'avoir entièrement fondu. On remarque que l'augmentation de la durée du palier permet d'améliorer sa fusion qui reste tout de même partielle (**Figure 2.36– (2)**).

La **figure 2.37** permet de visualiser les différentes phases cristallisées ainsi que le pourcentage atomique des éléments chimiques présents dans ces phases.

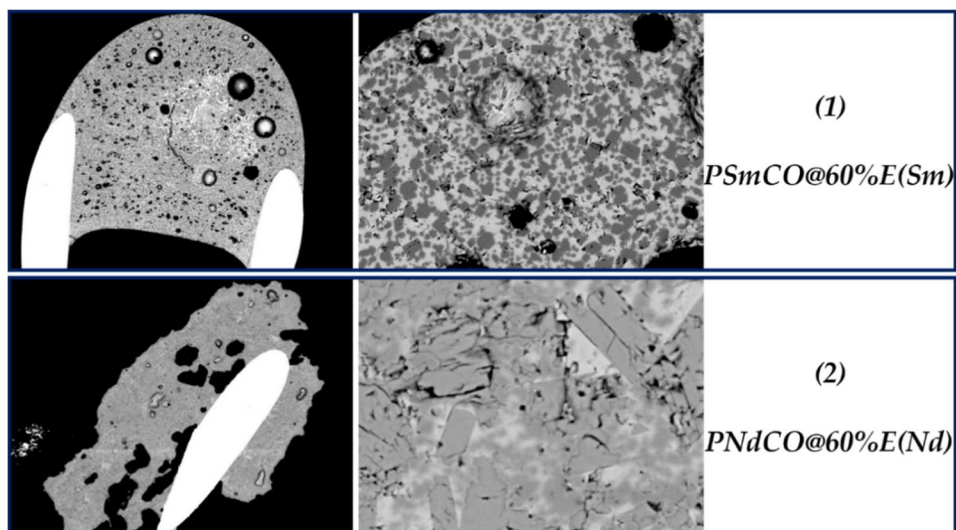
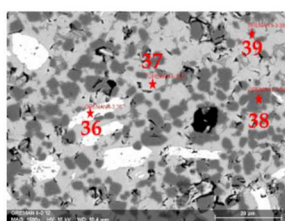


Figure 2.36 : images MEB de la trempe à 1400°C avec une durée de palier de 60 min.

(1)

Spectres	O	Cr	Sm
GREMAN II-3 36	44.25		55.75
GREMAN II-3 37	53.95		46.05
GREMAN II-3 38	43.34	28.90	27.76
GREMAN II-3 39	58.96		41.04



(2)

Spectres	O	Cr	Nd
GREMAN I-2 5	57.48		42.52
GREMAN I-2 6	58.90		41.10
GREMAN I-2 4	65.54		34.46
GREMAN I-2 10	44.61	29.74	25.64
GREMAN I-2 11	44.48	29.65	25.87
GREMAN I-2 12	58.99		41.01

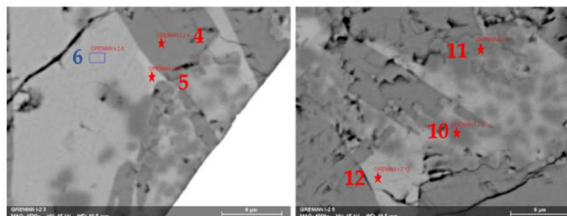


Figure 2.37: analyses MEB-EDS pour les échantillons de la trempe à 1400°C avec 60 min de palier.

L'échantillon (1) montre trois phases cristallisées dans l'ensemble. La troisième phase (les zones les plus claires) se trouve essentiellement au centre de l'échantillon. Cette nouvelle phase est plus riche en samarium que les deux autres. Dans l'échantillon (2) les phases contenant du chrome sont difficiles à observer, ce qui peut indiquer une évaporation du chrome.

○ *Palier à 1500°C pendant 15 min*

On peut faire les mêmes observations pour l'échantillon (1) en ce qui concerne les paliers à 1400°C et 1500°C (figures 2. 36-(1) et 2. 38-(1)). Cependant contrairement à la trempe à

1400°C pendant 60 min, la minéralogie est plutôt assez homogène dans l'échantillon (1) de la trempe à 1500°C pendant 15 min.

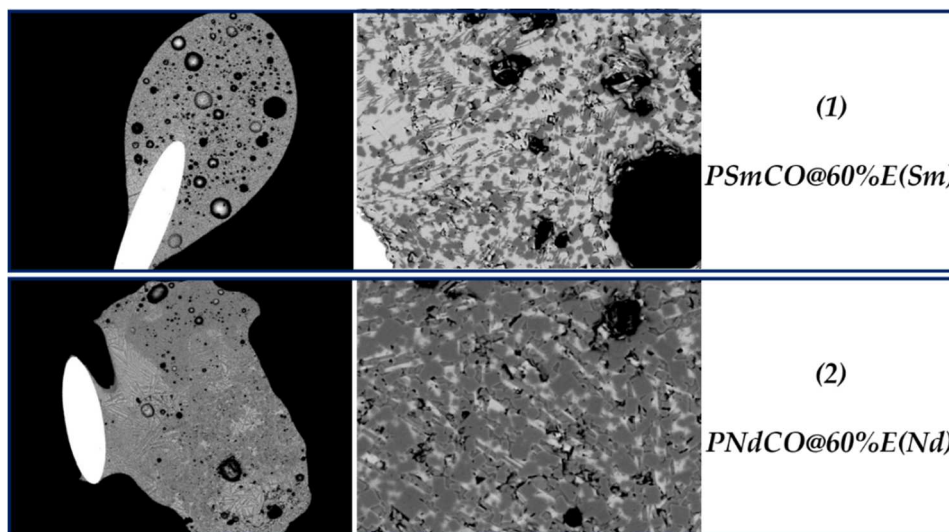
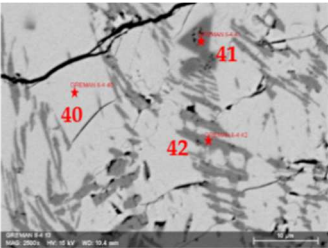


Figure 2.38: images MEB de la trempe à 1500°C avec une durée de palier de 15 min.

(1)			
Spectres	O	Cr	Sm
GREMAN II-4 40	54.06		45.94
GREMAN II-4 41	43.47	28.98	27.55
GREMAN II-4 42	61.59		38.41



(2)			
Spectres	O	Cr	Nd
GREMAN I-5 17	44.51	29.67	25.82
GREMAN I-5 18	65.79		34.21
GREMAN I-5 19	59.77		40.23

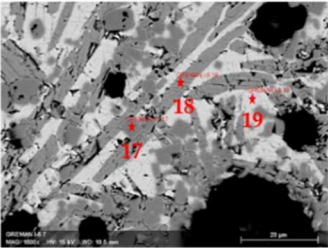


Figure 2.39: analyses MEB-EDS pour les échantillons de la trempe à 1500°C avec 15 min de palier.

Aussi, deux phases cristallisées sont clairement visibles, en plus d'une troisième présente uniquement dans les zones sombres allongées. Celle-ci semble être la phase orthochromite recherchée comme illustré à la **figure 2.39-(1)**.

L'échantillon (2) est fortement cristallisé et beaucoup moins poreux dans ces nouvelles conditions expérimentales (**Figure 2.38-(2)**). Au total trois phases – Nd-Cr-O, Nd-O claires et

Nd-O foncée –, sont visibles comme le confirment les résultats de la microanalyse chimique à la **figure 2.39-(2)**.

○ *Palier à 1500°C pendant 30 min*

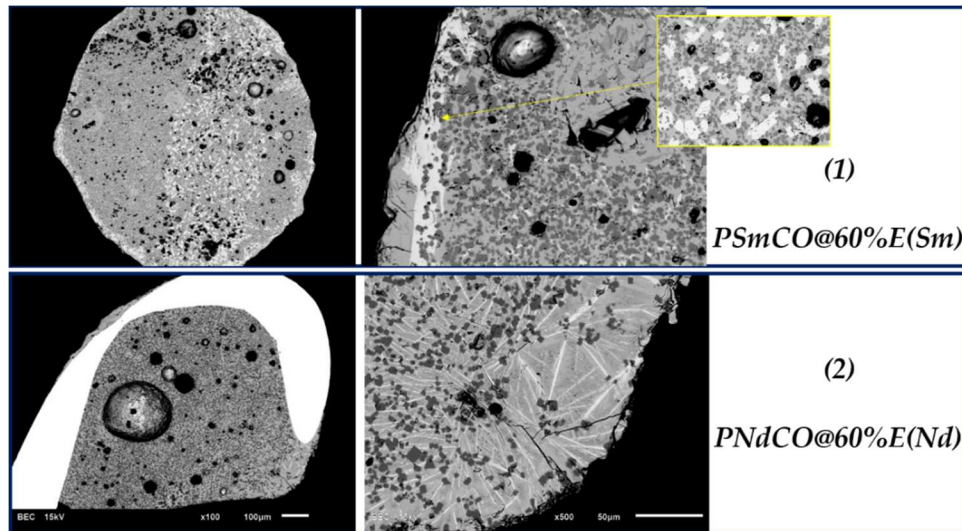


Figure 2.40: images MEB de la trempe à 1500°C avec une durée de palier de 30 min.

Les deux échantillons ont fondu et la fusion est plus efficace dans l'échantillon (1) comme en témoignent les formes arrondies des échantillons (**Figure 2.40**). L'échantillon (1) montre une minéralogie plus hétérogène que l'échantillon (2). On y observe à nouveau la présence d'une phase (la plus claire) au centre et en contour. Comme dans l'échantillon (1) de la trempe à 1400°C après 60 minutes de palier, cette phase, correspondant aux zones les plus claires, est riche en terre rare Sm (**figures 2. 40-(1) et 2. 41-(1)**). Ceci pourrait s'expliquer par la perte de chrome à haute température, comme nous l'avons déjà discuté précédemment dans le paragraphe sur les diagrammes d'équilibre.

L'échantillon (2) présente au total quatre phases d'après les images MEB en électrons rétrodiffusés (**figures 2. 40-(2) et 2. 41-(2)**). Parmi ces phases, celle correspondant à la région la plus claire est riche en néodyme. Dans le cas de l'échantillon (2), c'est la première fois qu'une telle phase est observée. Comme dans l'échantillon (1), la présence de cette phase pourrait s'expliquer par la volatilisation du chrome. Celle-ci devient significative et observable à mesure qu'augmente la durée du palier de sursaturation ; en d'autres termes, plus l'on reste à haute température, plus le chrome se volatilise quelle que soit l'orthochromite.

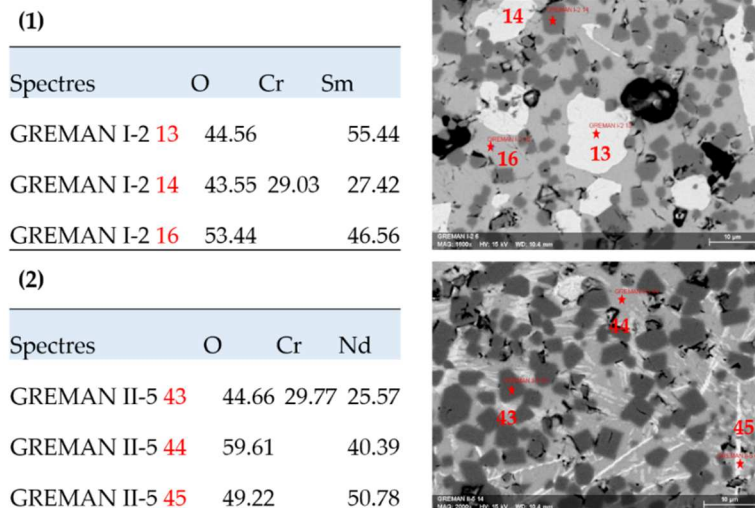


Figure 2.41 : analyses MEB-EDS pour les échantillons de la trempe à 1500°C avec 30 min de palier.

○ Palier à 1500°C pendant 60 min

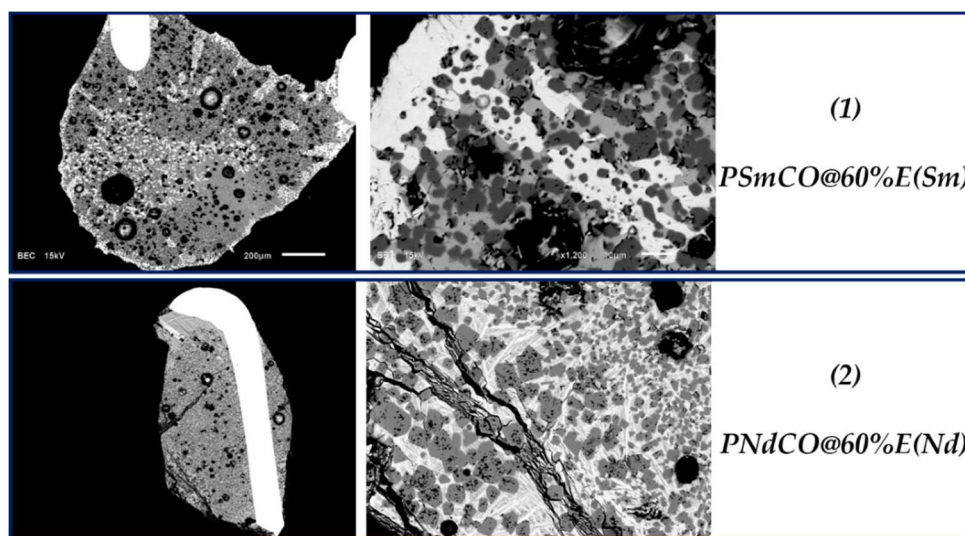


Figure 2.42 : images MEB de la trempe à 1500°C avec une durée de palier de 60 min.

Le dernier essai de trempe a été réalisé à 1500°C avec une durée de palier de sursaturation d’une heure. Les deux échantillons sont bien fondus et recristallisés (**figure 2. 42**).

L’échantillon (1) présente trois phases – sombre Sm-Cr-O, claire foncée Sm-O et claire Sm-O – comme précédemment observé pour l’échantillon (1) trempé à 1500°C/30min. La phase la plus claire, se trouvant au centre et au contour de l’échantillon, est la plus riche en terre rare. Les bordures déchiquetées de l’échantillon sont dues à l’évaporation du chrome et/ou à la

cristallisation plus importante de la phase plus claire. La phase sombre Sm-Cr-O semble être celle recherchée. Elle est caractérisée par la formation de cristaux automorphes avec toutefois certains arrondis (**Figure 2.43**). Notons que les analyses EDS au point 48 (phase sombre) sont similaires aux phases sombres des échantillons (1) précédents (**point 14 Figure 2.41**).

L'échantillon (2) présente au total trois phases : sombre Nd-Cr-O, foncée Nd-O et claire Nd-O. La phase Nd-Cr-O est majoritaire et présente, comme l'échantillon (1), des cristaux automorphes, dont certains arrondis (**Figure 2.42 et 2. 43**).

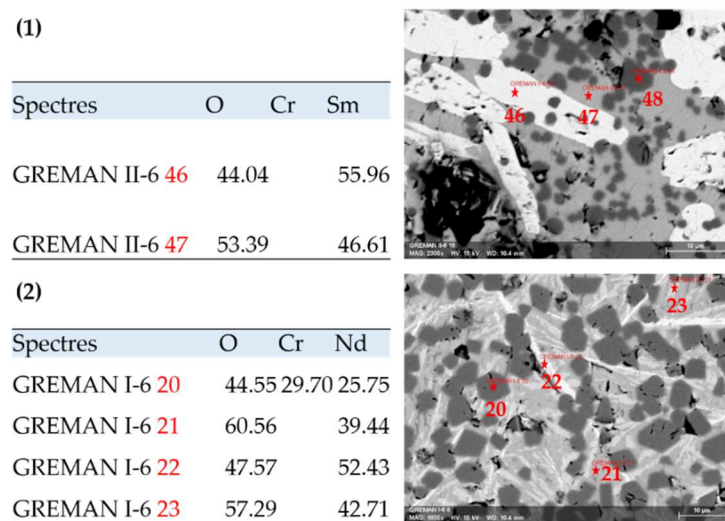


Figure 2.43 : analyses MEB-EDS pour les échantillons de la trempe à 1500°C avec 60 min de palier.

Identification de la phase foncée

Afin de compléter l'identification des phases observées dans les deux échantillons, nous avons réalisé des spectres Raman sur les grains automorphes et sur les phases autres que les phases gris foncé et claire.

L'observation des échantillons par microscopie optique ne permet pas de distinguer les phases telles qu'observées par MEB en contraste chimique. Néanmoins, la phase foncée étant automorphe, il devient relativement simple de la retrouver. Nous avons recherché et mesuré les grains avec des faces cristallines planes. Puis, nous avons comparé nos résultats aux spectres des orthochromites de notre base de données. Enfin, nous avons mesuré les autres zones pour faire les mêmes comparaisons.

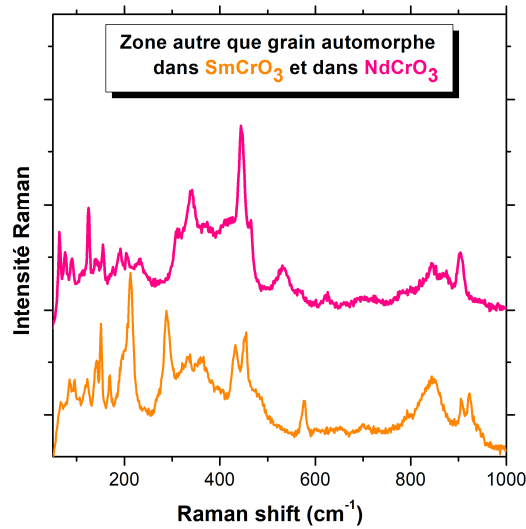


Figure 2.44: spectres Raman des zones autres que les grains automorphes.

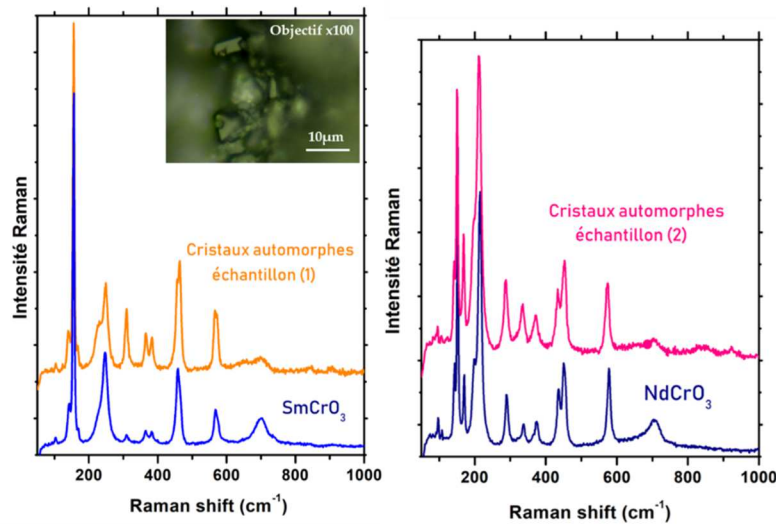


Figure 2.45 : comparaison des spectres Raman de référence aux spectres de notre expérience.

Les spectres enregistrés pour les phases autres que les cristaux automorphes sont différents suivant la zone mesurée (**Figure 2.44**), tandis que ceux des cristaux automorphes présentent les mêmes pics Raman avec des intensités variant suivant le grain mesuré.

D'après nos observations, les spectres des cristaux automorphes et ceux de SmCrO_3 et NdCrO_3 de la base de données sont identiques (**Figure 2.45**). C'est donc que les cristaux automorphes observés dans les échantillons (1) et (2) correspondent aux phases recherchées pour les deux échantillons étudiés, c'est-à-dire les cristaux SmCrO_3 et NdCrO_3 .

Conclusions sur l'étude du processus de cristallisation par différentes trempes

En conclusion, l'étude du processus de cristallisation, réalisée au moyen d'une série de trempes entre 1300°C et 1500°C avec des durées différentes, a permis de mieux comprendre ce processus concernant les orthochromites de terre rare. Il est difficile d'obtenir une charge totalement liquide pour les deux compositions étudiées. Cela pourrait s'expliquer soit par un liquidus beaucoup plus haut, soit par la formation de phases métastables cristallisant rapidement – lors de la montée en température par exemple –, difficiles à faire disparaître par la suite, soit par une évaporation du bore augmentant progressivement la température du liquidus. En ce qui concerne les différentes phases observées, il apparaît que les phases grises intermédiaires sont présentes depuis le début ; elles correspondraient à la phase formée avec le bore. En revanche, les phases sombres apparaissant progressivement et assez rapidement, correspondent à la phase recherchée pour chacun des échantillons étudiés. Par ailleurs, les phases les plus claires et riches en terre rare Sm ou Nd apparaissent plus tard du fait de l'évaporation du chrome importante à haute température. Ce phénomène a déjà été observé dans les orthochromites lors de traitements thermiques à haute température. Ces phases correspondent donc à l'oxyde de terre rare, soit Sm_2O_3 ou Nd_2O_3 suivant l'échantillon.

L'ensemble de ces résultats nous ont permis de choisir des paliers de sursaturation à 1500°C pour les mélanges les plus réfractaires, c'est-à-dire ceux à base de lanthane et de praséodyme avec respectivement 75% et 80% de flux. En ce qui concerne les poudres moins réfractaires, nous avons choisi un palier à 1400°C pour les poudres à base de néodyme avec 60% de flux et un palier de 1300°C pour les mélanges à base de samarium contenant également 60% de flux. L'étape suivante de notre démarche a été d'étudier l'influence que peuvent avoir les paramètres de croissance, autre que le palier de sursaturation, sur la taille des cristaux finaux.

3.1.2.5. Influences des paramètres de croissance sur la taille des cristaux finaux

La réussite d'une croissance cristalline est d'obtenir des cristaux de grande taille et de haute pureté plutôt que de nombreux petits cristaux. Ce résultat est clairement lié au taux relatif de nucléation et de croissance qui peuvent être contrôlés via certains paramètres appelés paramètres de croissance.

Dans la pratique, le contrôle de la croissance cristalline par flux se fait principalement en tenant compte des paramètres suivants :

- D'abord, la composition chimique et la proportion de flux ; en effet, la composition chimique influe sur la cinétique de croissance et la proportion de flux permet d'avoir un bain fondu plus ou moins important nécessaire à la dissolution plus ou moins rapide des réactifs.
- Ensuite, la température et la durée du palier de sursaturation ; le taux de croissance est fonction du degré de sursaturation, c'est pourquoi il importe de bien choisir la température et la durée du palier de sursaturation. Rappelons toutefois qu'un degré de sursaturation trop élevé entraînera une croissance dite dendritique plutôt qu'une croissance plane avec une interface diffuse (voir page 12) à l'origine de cristaux bien facettés. En revanche, un degré de sursaturation trop faible empêchera la nucléation de se produire. Ainsi, il existe un optimum pour chaque système réactifs/flux à déterminer pour obtenir un bon rendement de cristaux de haute qualité ^{114,115}.
- Enfin, la vitesse de refroidissement ou de descente en température. Atteindre des conditions de croissance où un nombre limité de germes se forme nécessite en général un excellent contrôle de la température. Ce contrôle est devenu relativement simple depuis l'avènement des contrôleurs programmables des températures, qui peuvent atteindre des vitesses de refroidissement de l'ordre du degré Celsius par heure ou même en dessous. Ainsi, dans la pratique il apparaît primordial d'utiliser des fours de haute performance pour réaliser les croissances cristallines dans des conditions optimales. Gardons à l'esprit que refroidir plus lentement que ce que le four est en mesure de faire est contre-productif et représente une perte de temps. Pour obtenir une sursaturation efficace dans le flux, on utilise généralement une vitesse de refroidissement comprise entre 0,5°C/h et 10°C/h comme point de départ. On suppose en effet que suffisamment de réactifs seront dissous dans le flux durant le refroidissement pour obtenir une sursaturation efficace. L'aspect des cristaux obtenus permet par la suite d'ajuster ce paramètre.

A l'issue de l'étude du processus de cristallisation par différentes trempes, nous avons entrepris d'étudier l'influence des paramètres susmentionnés et de déterminer les conditions favorables à l'augmentation de la taille des cristaux finaux. Ainsi, nous avons varié la durée du palier de sursaturation ainsi que la vitesse de refroidissement du bain fondu. Les cristaux obtenus ont été ensuite observés par microscopie optique et microscopie électronique. Le tableau suivant présente l'ensemble des expériences réalisées pour les quatre orthochromites étudiées :

Orthochromites	Durée du palier en heure (h)	Vitesses de refroidissement (°C/h)					
		5	30	60	120	300	600
LaCrO ₃	1 h						
	12 h						
	24 h						
	48 h						
	72 h						
	124 h						
PrCrO ₃	12 h						
	48 h						
	72 h						
NdCrO ₃	12 h						
	48 h						
	72 h						
SmCrO ₃	12 h						
	48 h						
	72 h						

Tableau 2. 4 : tableau récapitulatif des expériences réalisées (cases orange foncé) pour chaque combinaison des divers paramètres de croissance cristalline.

La **figure 2.46** montre un exemple de microstructure des cristaux après la variation de la durée du palier de sursaturation choisi. Ces images de microscopie électronique à balayage sont représentatives de l'ensemble des résultats obtenus lors de la variation de ce paramètre de croissance pour chacune des compositions chimiques étudiées. Cette variation ne présente aucune influence notable sur la taille des cristaux finaux, puisque leurs tailles sont du même ordre de grandeur, c'est-à-dire de quelques dizaines de micromètres. On remarque que d'un point de vue morphologique (forme du cristal), on peut faire des observations identiques à celles de la **figure 2.30**.

Nous avons ensuite étudié l'influence de la variation de la vitesse de refroidissement sur la taille des cristaux finaux. La **figure 2.47** montre les images de microscopie électronique à balayage de cristaux LaCrO₃ obtenus après une croissance à la température de 1500°C pendant 12 heures aux vitesses de refroidissement de 120°C/h, 60°C/h et de 5°C/h. Notons que ces résultats sont représentatifs des observations faites sur l'ensemble des échantillons orthochromites réalisés.

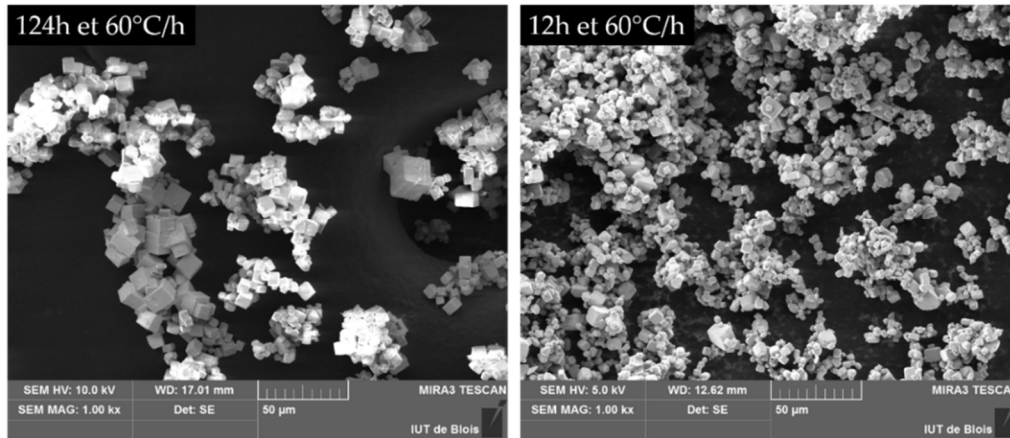


Figure 2.46: influence de la durée du palier de sursaturation choisi ; exemple de LaCrO_3 pour deux paliers différents avec une vitesse de refroidissement identique de 60°C/h .

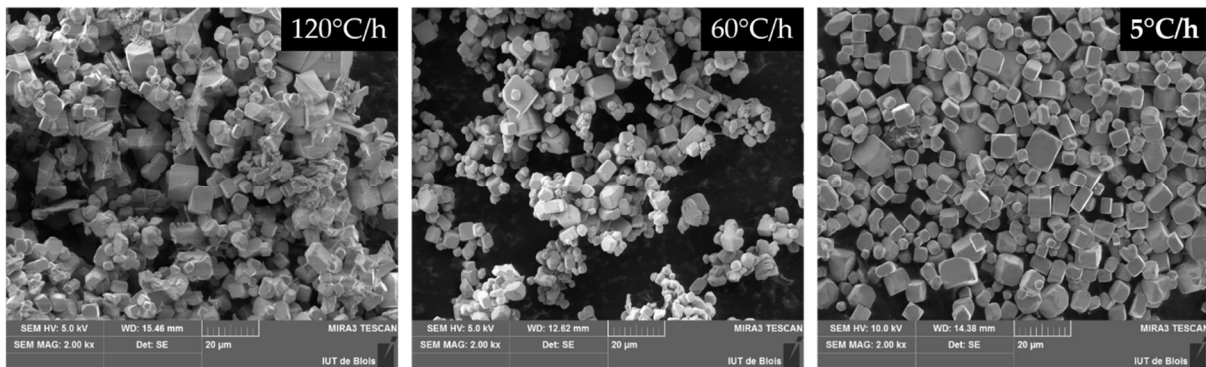


Figure 2.47 : influence de la vitesse de refroidissement sur la taille des cristaux ; exemple de LaCrO_3 pour trois vitesses différentes de refroidissement et une durée de 12 heures de palier de sursaturation.

Il ressort de cette étude que, quelle que soit la vitesse de refroidissement imposée, la taille des cristaux finaux reste du même ordre de grandeur, à savoir quelques dizaines de micromètres. Cela dénote un non-changement des conditions thermodynamiques lors de la variation de ce paramètre de croissance, non-changement qui peut s'expliquer, ou bien parce que la gamme de vitesses de refroidissement choisie dans notre étude ne convenait pas à la croissance de cristaux plus larges, ou bien parce que la régulation de température du four lors du refroidissement n'était pas bonne. Comme nous l'avons déjà mentionné, refroidir plus lentement que ce que le four est en mesure de faire est contre-productif. Après vérification auprès du fabricant du four utilisé pour les expériences de croissance, il s'est avéré que le four n'était pas conçu pour de faibles vitesses de refroidissement. Et il y a souvent incompatibilité des hautes températures programmables et de faibles vitesses de montée ou de refroidissement. L'évaporation et/ou du

bore ainsi que les risques de pollution par d'autres éléments ne nous ont pas engagé à aller réaliser des croissances à l'extérieur du laboratoire. Ainsi, nous sommes nous intéressés à d'autres techniques de croissance, que nous aborderons dans le paragraphe suivant.

3.2. Croissance cristalline en solution à basse température : croissance hydrothermale des orthochromites de terres rares

Lorsque dans un système fermé, une réaction chimique s'opère entre différents précurseurs, en présence d'un solvant aqueux ou non, à une température supérieure à celle de l'ébullition du solvant, on parle de *procédé solvothermal*^{130,131}. En général, on utilise le terme « *solvothermal* » quelle que soit la composition chimique du solvant (aqueux ou non aqueux). A l'origine, ces processus étaient développés avec de l'eau, en raison de son abondance sur la surface de la terre, et le terme « *hydrothermal* » choisi pour les désigner.

Lorsque ce procédé est utilisé pour synthétiser une phase on parle de synthèse hydro(solvo)thermale, tandis que lorsqu'il est utilisé pour croître des cristaux on le nomme croissance hydro(solvo)thermale.

Qu'il s'agisse d'un processus hydrothermal ou solvothermal, deux types de paramètres chaque fois sont impliqués :

- En premier lieu, les **paramètres chimiques** concernant essentiellement la nature du *solvant* et celle des *réactifs ou précurseurs*. On y ajoutera la nature des *additifs* et la valeur du *pH du milieu réactionnel*. Le choix du solvant joue un rôle clé dans le contrôle des mécanismes chimiques mis en jeu pour synthétiser ou pour croître un matériau cible. Cela implique de connaître au mieux les propriétés physico-chimiques du solvant choisi, ainsi que celles des précurseurs. En effet, le solvant joue un double rôle. D'une part il doit contrôler la concentration des différentes espèces chimiques présentes en solution, en modulant la cinétique de réaction ; d'autre part, il doit pouvoir modifier les coordinations des espèces solvatées pour induire des structures spécifiques (ou nouvelles), en l'occurrence le matériau cible. Le solvant peut aussi être combiné avec d'autres solvants en vue de modifier ses propriétés physico-chimiques ; cette combinaison peut jouer un rôle important dans les étapes de germination et de croissance.

En ce qui concerne les réactifs ou précurseurs, leur composition chimique doit être adaptée pour synthétiser le matériau cible. Des études montrent que, suivant la concentration de ces précurseurs, on peut contrôler la morphologie du composé final^{132,133}. L'intérêt de contrôler le pH du milieu réactionnel réside dans le fait de pouvoir soit favoriser la stabilisation de formes structurales spécifiques, soit contrôler la morphologie et la taille des cristallites, soit tout simplement aider à préparer une espèce chimique précise.

- En second lieu, les **paramètres thermodynamiques**, que sont *la température, la pression et la durée de réaction*. Le contrôle de la température permet de modifier la cinétique de réaction, d'influer sur la stabilité des réactifs et de modifier la composition du solvant par une décomposition partielle de celui-ci.

Le contrôle de la pression a quant à lui un triple rôle : premièrement, permettre de stabiliser une structure plus dense ; deuxièmement, améliorer soit la réactivité chimique des espèces en jeu, soit la cinétique de la réaction, ou les deux à la fois. Troisièmement enfin, la pression peut élargir le domaine de stabilité thermique de certains réactifs. Cette pression est soit autogène – dans ce cas elle dépend du remplissage du réacteur appelé autoclave (c'est-à-dire le récipient dans lequel a lieu la réaction), soit imposée par compression ou dépression du milieu réactionnel.

Dans la majorité des cas, la température et la pression permettent d'améliorer la solubilité des réactifs dans le solvant. Par exemple, une augmentation de ces paramètres entraîne généralement une augmentation de la concentration des précurseurs dans le solvant, ce qui est très favorable au processus de croissance cristalline. Aussi, suivant les conditions de pression et de température, le système sera homogène ou hétérogène dans des conditions sous-critiques ou supercritiques.

La croissance cristalline par voie hydrothermale présente plusieurs avantages. Avec cette méthode, il est par exemple possible de croître des cristaux de composés à caractère réfractaire prononcé à des températures nettement plus basses. En outre, les cristaux de matériaux dont la pression de vapeur est proche de leur point de fusion peuvent être synthétisés par la méthode hydrothermale. De plus, ce procédé est particulièrement adapté à la croissance de gros cristaux de bonne qualité, tout en maintenant un contrôle sur leur composition^{131,134}.

Pour croître des cristaux par voie hydrothermale deux approches sont principalement utilisées. La première et la plus répandue consiste à faire réagir directement des précurseurs entre eux pour former les cristaux de la phase recherchée. Cette approche favorise une germination spontanée, caractérisée par la formation de plusieurs germes et donc plusieurs grains en croissance. Le plus souvent, les cristaux obtenus présentent des tailles largement inférieures au millimètre ¹³⁵.

La seconde approche consiste à utiliser un germe. La croissance se fait par transport d'éléments spécifiques sur un germe cristallin introduit dans l'autoclave ou réacteur ¹³⁶.

Dans ce travail, c'est la technique hydrothermale qui a d'abord été utilisée en vue d'augmenter la taille des cristaux obtenus par la méthode de flux, puis dans le but de croître directement des cristaux d'orthochromites de terre rare.

3.2.1. Bombe hydrothermale

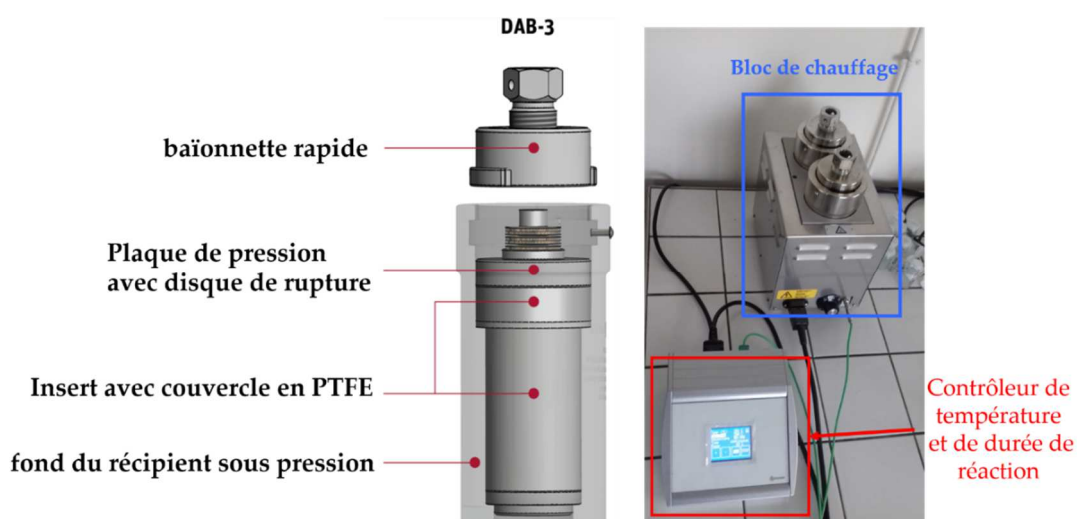


Figure 2.48: schéma et photographie de la bombe hydrothermale DAB-3 (Bergohf) utilisée pour les croissances.

L'équipement ayant servi est une bombe de digestion à haute pression DAB-3 de Bergohf (**Figure 2.48**). Dans cet équipement la température peut être contrôlée mais la pression est autogène. Le bloc de chauffage de la bombe permet d'atteindre une température maximale de 250°C. La pression autogène maximale est d'environ 200 bars. L'insert en téflon PTFE a un volume de 250 ml.

3.2.2. Croissance hydrothermale en milieu aqueux

Notre première approche a consisté à ajouter des cristaux obtenus par la méthode de flux et isolés dans un solvant aqueux. L'idée est d'initier un mûrissement d'Ostwald.

Le murissement d'Ostwald décrit un phénomène qui s'observe dans des solutions, c'est-à-dire le mécanisme du changement d'une structure homogène en fonction du temps : de petits cristaux se dissolvent et se redéposent à la surface des cristaux plus grands ¹³⁷.

Dans cette partie je présenterai nos expériences de croissance en fonction des solvants utilisés.

3.2.2.1. Solvants aqueux

Comme dans le cas des croissances par flux, nous avons choisi de commencer les expériences de croissance avec l'orthochromite de lanthane LaCrO_3 , puis d'adapter ses conditions expérimentales aux autres orthochromites. À la fin de toutes les expériences, nous avons procédé au lavage à l'eau distillée des échantillons par centrifugation à 4000 tours/min pendant 5 min. Cette étape permet de séparer les composés présents dans le mélange en fonction de leur différence de densité en les soumettant à une force centrifuge. Après la centrifugation, tous les échantillons ont été séchés à l'étuve à 80°C pendant plusieurs heures.

Les conditions expérimentales choisies pour la première croissance sont résumées par le tableau suivant :

Température	200°C
Durée du palier de température	64 heures
Remplissage (volume)	56% soit 140 ml
Pression	Autogène
Masse de LaCrO_3 ajoutée	2,6 g
Solvant	Eau distillée

Tableau 2.5: tableau récapitulatif des conditions expérimentales choisies.

La **figure 2.49** montre les images MEB des échantillons après l'expérience. On remarque que la taille des cristaux finaux LaCrO_3 reste majoritairement du même ordre de grandeur que les cristaux initialement ajoutés. En revanche, on relève la présence de quelques cristaux de LaCrO_3 de tailles supérieures à la centaine de microns, identifiés par EDS et spectroscopie Raman.

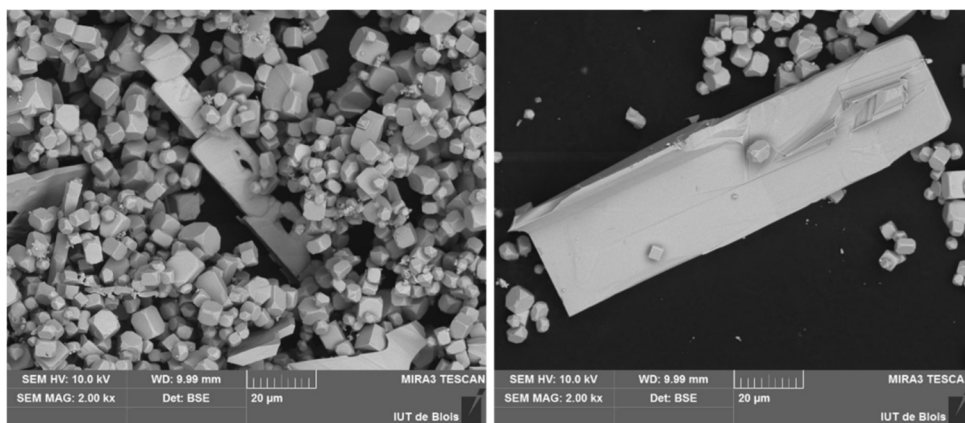


Figure 2.49: images MEB en électrons rétrodiffusés de cristaux LaCrO_3 .

3.2.2.2. Influence des paramètres de croissance sur la morphologie des cristaux

Afin d'optimiser ces paramètres, qui semblent être favorables au grossissement des cristaux LaCrO_3 , nous avons varié les différents paramètres de croissance que sont la température, la durée du palier, le remplissage ou volume du solvant – qui permet d'influer sur la pression autogène –, le pH du milieu et la masse de cristaux LaCrO_3 ajoutée.

Températures	pH			Remplissage		Durée de réaction			Masse de cristaux			
	neutre	acide	basique	56%	80%	24h	64h	128h	1,4g	2,6g	4,2g	8,3g
180° C												
200° C												
220° C												

Tableau 2.6 : tableau récapitulatif des expériences réalisées (cases vertes) en fonction des paramètres de croissance.

La modification du pH a été faite en préparant d'une part une solution aqueuse de NaOH à 0,1 et 1M, pour l'expérience en milieu basique et d'autre part en préparant une solution aqueuse de HCl à 0,1M, pour l'expérience en milieu acide.

Par la suite, je détaillerai les conclusions sur l'influence des différents paramètres étudiés.

- *Température de palier*

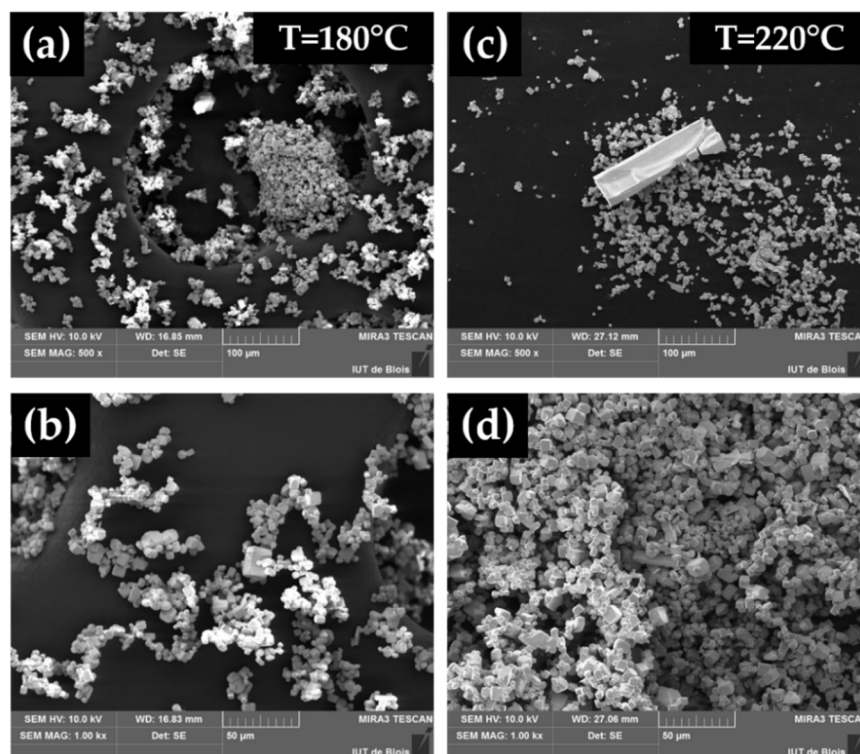


Figure 2.50 : morphologie des cristaux LaCrO_3 en fonction du palier de température, à 180°C (a) et (b), à 220°C (c) et (d).

La **figure 2.50** présente la morphologie des cristaux LaCrO_3 en fonction du choix palier de température, sachant que le solvant est l'eau et que le remplissage et la durée du palier ont été fixé à 56% et 64h lors de la variation de la température.

La morphologie des cristaux reste majoritairement identique à celle des cristaux initiaux. Toutefois, on observe quelques rares cristaux d'environ $100\mu\text{m}$ dans l'échantillon de température 220°C , ce qui est inférieur à ceux obtenus à 200°C . Pour la suite de l'étude, nous utiliserons alors les conditions de croissance à 200°C comme point de départ.

○ *Durée du palier de température*

Le second paramètre de croissance étudié est la durée du palier de température. Plusieurs durées ont été réalisées, 24h, 64h, 128h et 168 h afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la morphologie des cristaux après l'expérience de croissance (**Figure 2.51**).

En somme, aucune évolution notable n'a été observée pour ces durées de palier de température.

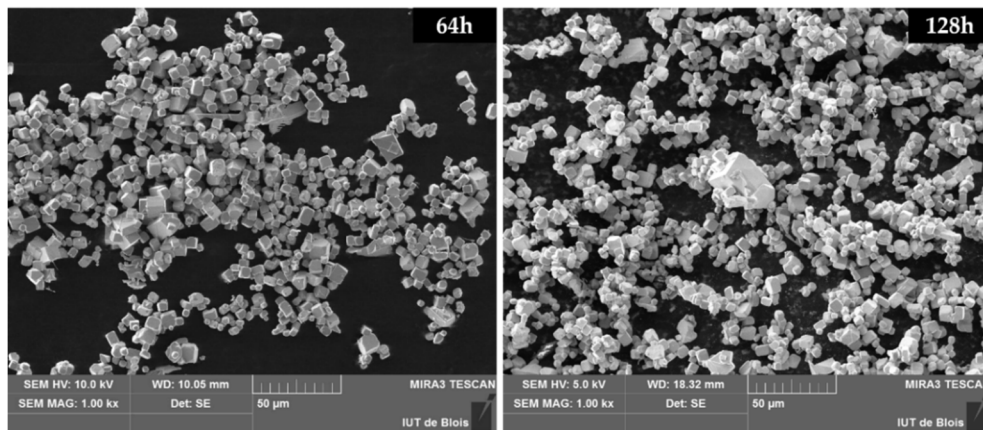


Figure 2.51: morphologie des cristaux en fonction de la durée du palier de température.

○ *Remplissage et masse de cristaux ajoutés en début de croissance*

La **figure 2.52** montre l'évolution de la morphologie des cristaux lorsque le remplissage ainsi que la masse de cristaux ajoutée varient.

On peut observer que les morphologies des cristaux sont identiques pour les différents pourcentages de remplissage et pour différentes masses de cristaux ajoutées.



Figure 2.52 : évolution de la morphologie des cristaux suivant le pourcentage de remplissage de l'autoclave et en fonction de la masse de cristaux ajoutée.

○ *Influence du pH du milieu*

Dans l'étude de la morphologie des cristaux en fonction du pH du milieu réactionnel, nous avons d'une part utilisé une solution aqueuse basique de NaOH à 0,1 M et 1 M et d'autre part nous avons utilisé une solution acide de HCl à 1 M. Notons que les cristaux ajoutés dans les expériences en milieu basique sont ceux contenant des grains de quelques centaines de microns. L'ensemble des résultats de cette étude sont présentés à la **figure 2.53**.

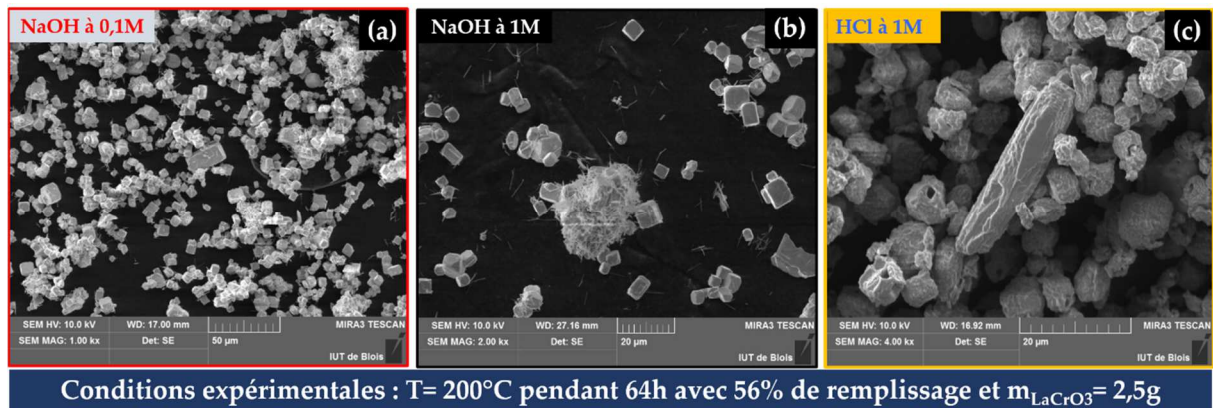


Figure 2.53 : Influence du pH du milieu réactionnel sur la morphologie des cristaux.

Après l'expérience de croissance, les cristaux de plus grande taille (centaine de microns) ont disparu. De plus, pour la première fois, nous avons observé que le surnageant à la fin de l'expérience était de couleur jaune (Na_2CrO_4) et des fibres étaient présentes à la surface des cristaux quelle que soit la concentration en base (**figures 2. 53 (a) et (b)**). Ainsi, les cristaux initialement ajoutés ont soit été dissous après leur réaction avec la base, soit leur absence viendrait de notre échantillonnage. Pour s'en assurer, nous avons observé toute la poudre au microscope optique et nous n'avons détecté aucun cristal de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$. Nous pouvons donc affirmer que les cristaux initialement ajoutés ont été dissous, ou du moins partiellement. En ce qui concerne l'expérience en milieu acide, il apparaît clairement à la **figure 2.53 (c)** que l'acide attaque les cristaux initialement ajoutés.

En conclusion sur l'ensemble de cette étude paramétrique, la variation des différents paramètres de croissance n'a pas permis d'augmenter la taille des cristaux initialement ajoutés. En effet, la taille des cristaux reste du même ordre de grandeur que celle des cristaux initialement ajoutés, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les cristaux synthétisés par la méthode de flux. De plus, après avoir reproduit la première expérience avant l'étude de l'influence des paramètres, nous avons obtenu des résultats différents du premier essai ; c'est-à-dire qu'aucun cristal de l'ordre de la centaine de micron n'a été observé, ce qui nous permet d'affirmer que les cristaux observés étaient vraisemblablement issus de la croissance par flux.

La croissance à partir de cristaux initiaux n'ayant pas été concluante, nous avons tenté la croissance par synthèse directe.

3.2.2.3. Croissance hydrothermale à partir de solutions de précurseurs

Dans cette partie nous présenterons des expériences de croissance par voie hydrothermale à partir de solutions de précurseurs. Elles ont consisté à mélanger, dans les proportions stoechiométriques, des solutions de nitrates (terre rare et chrome) en milieu neutre et basique. Le mécanisme général recherché est présenté à la **figure 2.54**.

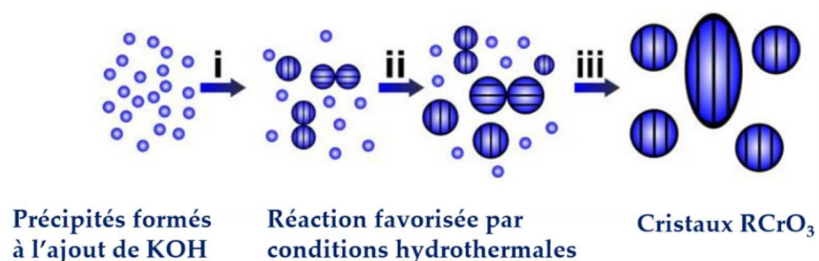


Figure 2.54 : illustration du mécanisme de croissance recherché.

Dans une première approche, nous avons neutralisé le mélange de solutions de nitrates $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,4M) et $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,4M) par la base KOH à 1M. Cela a consisté à ajouter, goutte à goutte, à l'aide d'une pompe péristaltique, la base jusqu'à obtenir un pH de 7 dans le mélange. Le mécanisme réactionnel recherché est de favoriser par des conditions hydrothermales la cristallisation du précipité formé lors de la neutralisation de la solution de cations La^{3+} et Cr^{3+} par la potasse KOH (1M) (**Figure 2.54**).

Echantillons	Précurseurs	Températures	durée	volume
Ech 01	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,4M) + $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,4M) + KOH (1M)	200°C	64hrs	56%
Ech 02		240°C		



Figure 2.55 : Conditions expérimentales et aspects des échantillons après l'expérience, exemple de Ech02.

La **figure 2.55** présente les conditions expérimentales ainsi que l’aspect des échantillons après l’expérience. On dénote deux aspects différents dans les deux échantillons réalisés : une partie marron majoritaire, plus foncée dans Ech01 et une partie jaune minoritaire et présente en surface de la marron.

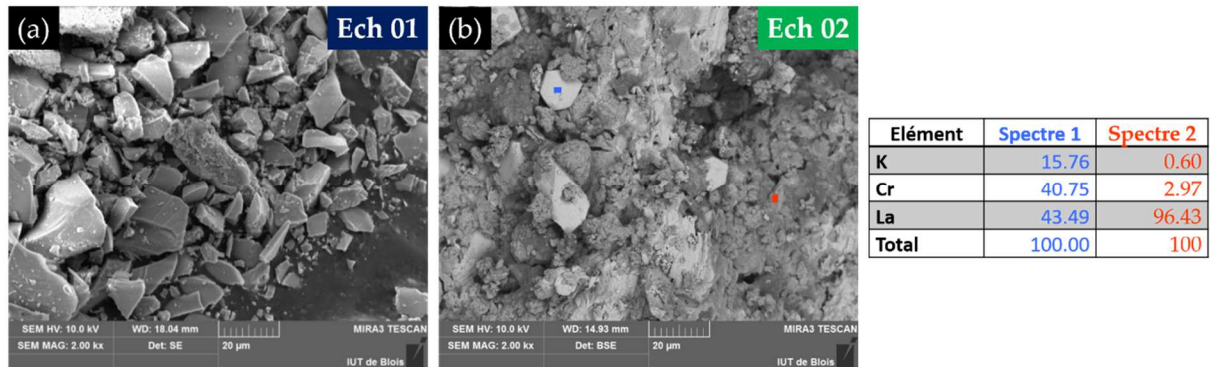


Figure 2.56 : analyses MEB-EDX des échantillons (a) Ech01 et (b) Ech02.

L’étude par diffraction des rayons X de chacun des échantillons ainsi que les analyses MEB-EDS n’ayant pas détecté la phase recherchée, on conclut que ces conditions de croissance choisies ne sont pas favorables à la cristallisation de la phase LaCrO_3 (**Figure 2.56**). En effet, d’après ces études, les cations La^{3+} et Cr^{3+} réagissent avec la base KOH pour former des composés stables tels que $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, La_2O_3 , Cr_2O_3 , ... (cf. fiches PDF).

Dans la seconde approche, nous nous sommes inspirés du protocole expérimental de certaines études sur la synthèse par voie hydrothermale d’orthochromite de terre rare^{132,135,138}. D’après ces deux études, un milieu réactionnel fortement concentré en base est favorable à la formation de l’orthochromite.

Le tableau suivant récapitule les conditions expérimentales que nous avons utilisées pour les essais de croissance.

Echantillons	Précurseurs	Température	durée	volume	Ajouts de cristaux?
Ech 01	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,4M) + $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,4M) + KOH (10M)	240°C	240hrs	56%	NON
Ech 02					OUI : ajout 1g de LCO_hydro 01

Tableau 2. 7 : récapitulatifs des conditions expérimentales.

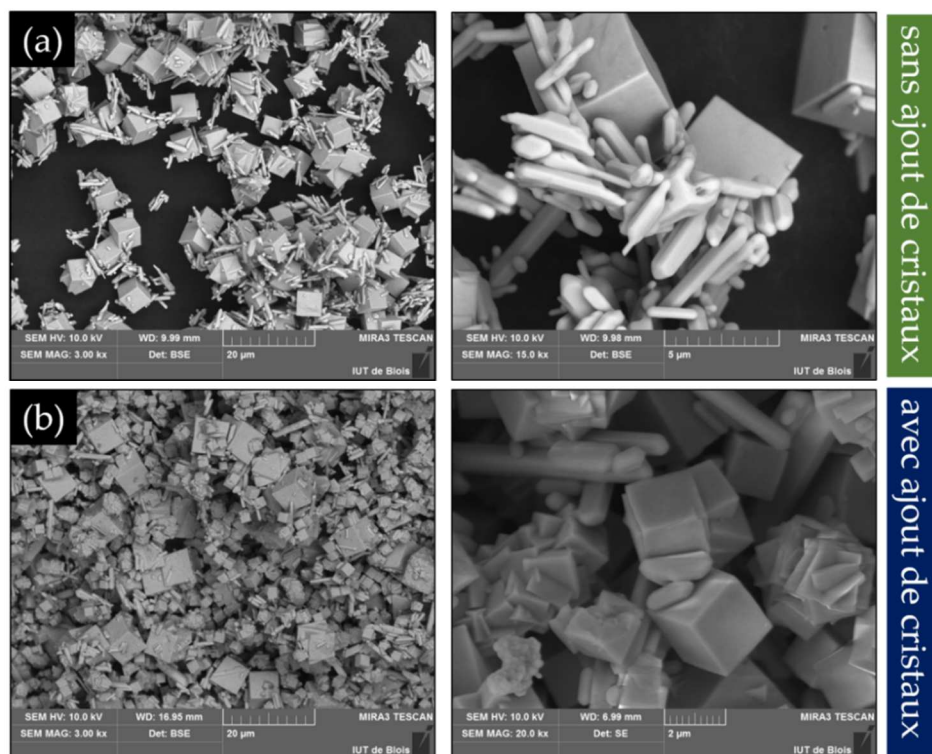


Figure 2.57 : images de microscopie électronique des cristaux obtenus par voie hydrothermale et partir de solutions de précurseurs nitrates ; (a) échantillon LCO_hydro 01, expérience sans ajout de cristaux et (b) échantillon LCO_hydro 02, expérience avec ajout de cristaux LCO_hydro 01.

Les résultats de ces expériences de croissance sont présentés à la **figure 2.57**. Les poudres obtenues présentent deux morphologies distinctes : des bâtonnets et des cubes, tous de tailles inférieures à 20 μm . Les analyses MEB couplées aux analyses élémentaires montrent que les formes en bâtonnets sont des phases riches en terre rare et les cubes possèdent un pourcentage atomique de terre rare égal à celui du chrome. En d'autres termes, les phases correspondant aux cubes contiennent du chrome et du lanthane en proportion stœchiométrique et correspondent vraisemblablement à LaCrO_3 (**Figure 2.58**).

On fait les mêmes observations pour les croissances hydrothermales avec ajout préalable de cristaux. Toutefois, contrairement à l'expérience sans ajout de cristaux, les cristaux cubiques présentent clairement deux distributions de tailles ; la première de l'ordre de la dizaine de microns et la deuxième de quelques microns (**Figure 2.57 (b)**). Cette dernière approche semble favoriser la dissolution des bâtonnets pour former la phase recherchée (les plus petits cubes) et tenter d'obtenir ainsi uniquement des cristaux de LaCrO_3 .

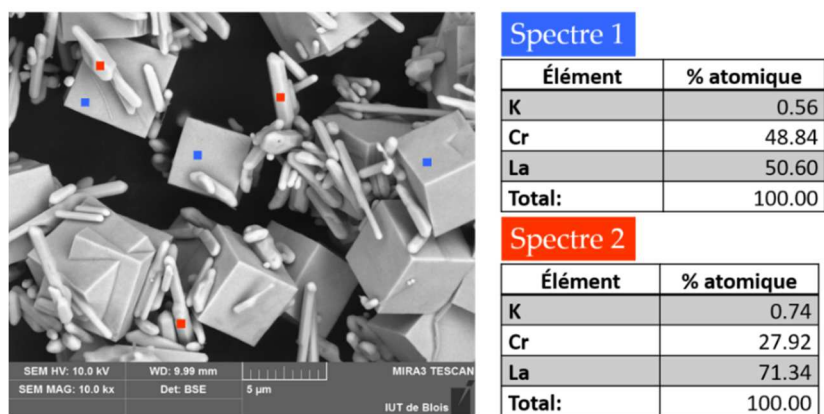


Figure 2.58 : analyses élémentaires des deux morphologies observées dans la croissance hydrothermale sans ajouts préalable de cristaux.

Afin d'identifier les phases autres que celle de l'orthochromite dans LCO_hydro 01, nous avons réalisé la diffraction des rayons X sur les différents échantillons. Cette étude révèle qu'en plus de LaCrO_3 des phases riches en lanthane, $\text{La}(\text{OH})_3$ et La_2O_3 , et l'oxyde chrome sont présents.

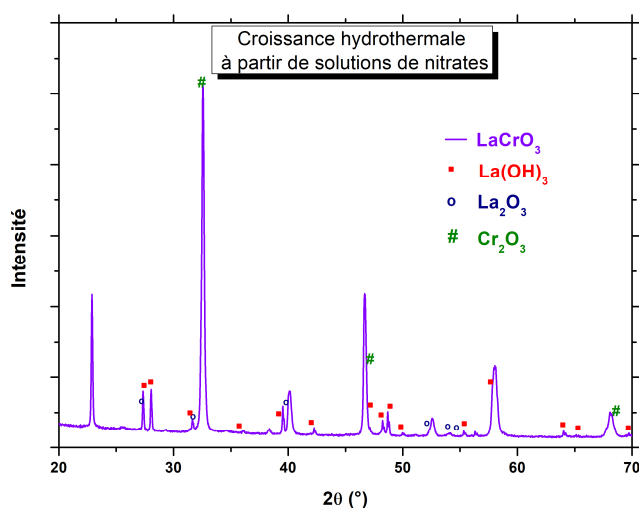
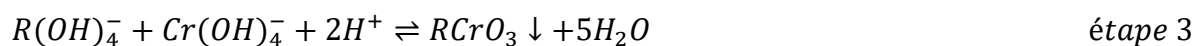
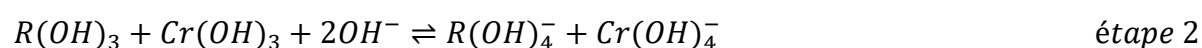
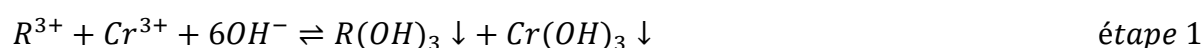


Figure 2.59 : diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon issu de la croissance hydrothermale sans ajout préalable de cristaux.

Le mécanisme réactionnel probable à l'origine de la formation de cristaux cubiques de LaCrO_3 décrit par Yao *et al.* est le suivant ¹³² :



Les résultats des analyses EDS et DRX montrent que ce n'est pas le seul mécanisme en jeu ici, puisqu'on obtient des oxydes de terre rare et de chrome (La_2O_3 et Cr_2O_3 dans la **figure 2.58**).

3.2.3. Conclusions sur la croissance cristalline par voie hydrothermale

Nous avons réalisé des croissances hydrothermales dans deux types de solvants, que sont l'eau et le mélange de solutions de nitrates. Les essais de croissances avec le premier solvant, n'ont pas permis d'augmenter la taille des cristaux obtenus par la méthode de flux. Cela peut s'expliquer par le fait que d'après le diagramme de pression-volume-température de Kennedy (**Figure 2.60**), nos conditions hydrothermales (température, pression et remplissage) sont en dessous des conditions critiques.

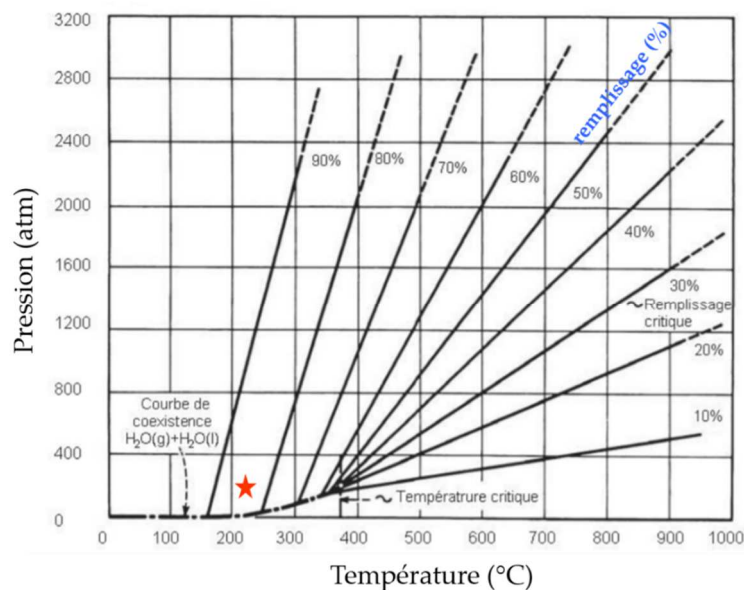


Figure 2.60 : Diagramme pression-volume-température de Kennedy¹³⁹ ; l'étoile rouge représente la zone dans laquelle se situe nos conditions.

Notre approche de la croissance cristalline par voie hydrothermale, initiée à partir des solutions de précurseurs, a permis de synthétiser la phase recherchée. Ces conditions peuvent certainement être optimisées pour la croissance de cristaux plus larges. L'une des pistes à explorer pour y parvenir, est le contrôle de la pression et la température du milieu réactionnel. En effet, des températures et des pressions plus élevées permettraient d'atteindre des conditions plus critiques ou supercritiques dans l'autoclave.

La taille des cristaux n'ayant pas été augmentée à l'issue des essais de croissance par voie hydrothermale, nous avons étudié une troisième technique de croissance.

4. Croissance cristalline à partir de l'état fondu : technique de fusion de zone

Dans la croissance cristalline par la méthode de flux, nous avons mis en évidence la nécessité d'atteindre des vitesses de refroidissement lentes, c'est-à-dire des refroidissements de l'ordre du dixième de degré par heure ou du degré par heure. Le recours à la technique de croissance cristalline par fusion de zone s'explique par le fait que cette technique permet d'atteindre des vitesses de refroidissement très lentes par un contrôle des vitesses de rotation et de translation du barreau.

Dans ce paragraphe, nous présenterons brièvement quelques essais de croissance cristalline par fusion de zone, que nous combinerons avec la méthode flux.

4.1. Four à image

L'équipement utilisé pour la croissance cristalline est un four à image Cyberstar tel que représenté à la **figure 2.61**. Il est constitué d'une optique qui assure le chauffage et d'une chambre dans laquelle se déroule la croissance cristalline.

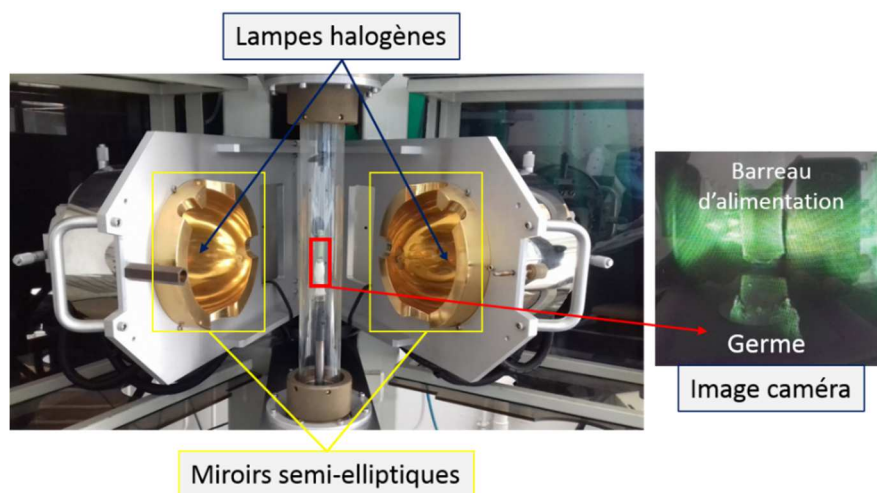


Figure 2.61 : four à image Cyberstar (Grenoble).

L'optique comprend deux miroirs et deux lampes. Les miroirs sont constitués de deux ellipsoïdes en alliage d'aluminium recouverts d'une couche d'or, qui assurent une réflectivité et une résistance à la corrosion optimales. Les sources de chauffage sont des lampes halogènes de puissances comprises en 0,5 et 1 kW. Les lampes halogènes sont montées sur une platine mobile, qui assure le réglage du point de focalisation de la lumière en permettant des translations dans toutes les directions de l'espace (**Figure 2.62a**). Ceci permet d'obtenir une

température maximale avoisinant les 2000°C dans une zone fondue d'environ 5mm de long sur un diamètre de 5mm, au point focal des miroirs elliptiques.

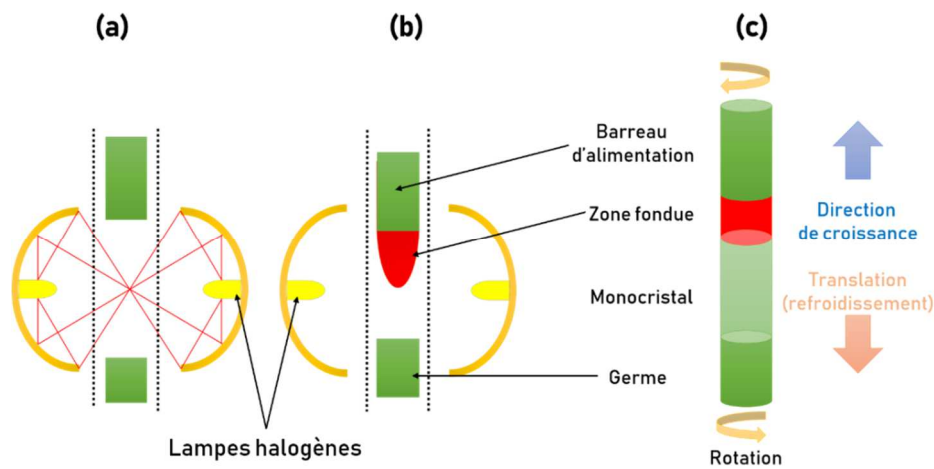


Figure 2.62 : principe de la fusion de zone : (a) réglage des lampes halogène ; (b) formation de la zone fondue ; (c) croissance par fusion de zone.

Une étape clé du procédé consiste à aligner les lampes halogènes (**Figure 2.62a**). En effet, ces lampes doivent être parfaitement alignées, tant verticalement qu'horizontalement de façon symétrique. Ce réglage est très important puisqu'il va permettre de focaliser la puissance lumineuse en un point au centre du four. C'est en ce point qu'est chauffée l'extrémité du barreau d'alimentation pour former la zone fondue.

La chambre de croissance consiste en un tube étanche de quartz. Le barreau d'alimentation sous forme cylindrique et polycristallin est fixé, à l'aide d'une tige, dans la partie haute du tube en quartz. Grâce à un support ajustable, le germe est fixé en bas du tube de quartz. Notons que le germe et le barreau d'alimentation sont alignés en vis-à-vis. Le rôle du tube de quartz est de protéger l'ensemble du dispositif des vapeurs issues de la croissance. Par ailleurs, l'atmosphère au sein de la chambre de croissance peut être contrôlée.

Le principe de base du four à image consiste à focaliser, à l'aide des deux miroirs elliptiques, la lumière produite par les lampes halogènes sur l'extrémité du barreau d'alimentation. Ainsi, en augmentant progressivement la puissance des lampes, le barreau absorbe localement l'énergie lumineuse qu'elles émettent. Il en résulte l'apparition d'une zone fondue (**Figure 2.62 b**). Le chauffage étant très localisé, un fort gradient thermique se crée au sein du matériau. Une fois le germe polycristallin amené au contact de la zone fondue, l'ensemble est traduit vers le

bas. Afin d'homogénéiser autant que possible cette zone, une rotation simultanée en sens inverse est imposée au barreau d'alimentation et au germe polycristallin (**Figure 2.62c**). Cette rotation peut se faire à la même vitesse ou à des vitesses différentes ; en revanche, dans certains cas, la seule rotation du barreau d'alimentation suffit à l'homogénéisation. Notons que la rotation ainsi que la translation permettent d'atteindre des vitesses de refroidissement en dessous du degré Celsius/heure.

En outre, pour observer la fusion puis la croissance, une caméra, placée derrière le four à la hauteur de la zone fondue, retransmet les images en direct sur un écran cathodique. Préalablement à la croissance cristalline, un réglage, permettant d'aligner le barreau et le germe suivant l'axe vertical du four, est nécessaire. Pour ce faire, le barreau est fixé sur un crochet en alliage de *Khantal*⁷ souple dans la partie supérieure du four à image. Une autre condition nécessaire à la stabilité de la zone fondue est que le barreau d'alimentation doit être rectiligne et avoir une microstructure dense et homogène. En ce qui concerne le germe, il doit être polycristallin ou monocristallin et sa température de fusion, ainsi que ses paramètres de maille, proches de ceux du matériau utilisé pour mettre en forme le barreau d'alimentation. Idéalement, on utilisera un germe identique au barreau d'alimentation. Le germe est fixé de façon rigide à la partie inférieure du four, par une pâte réfractaire.

Une fois le barreau et le germe alignés, le tube de quartz est installé avec précaution et minutie – pour éviter le dérèglement de l'alignement – et permet d'isoler l'ensemble du reste du four.

La puissance des lampes, les vitesses de rotation et de translation sont les paramètres à ajuster pour optimiser les conditions de croissance (**Figure 2.62c**). La température réelle de l'échantillon pendant la croissance n'est pas connue. Toutefois, elle peut être contrôlée par ajustage de la puissance d'éclairage des lampes halogènes ; ce qui permet d'observer, via l'écran cathodique, la formation de la zone fondue.

La translation de la zone fondue doit se faire à une vitesse avoisinant celle de la croissance naturelle ou intrinsèque du matériau à faire croître. Une vitesse de rotation adéquate permet d'homogénéiser la zone fondue. Elle est donc fonction de la viscosité du système étudié.

⁷ *Kanthal* est la marque d'une famille d'alliages composée principalement de fer, de chrome (20 – 30 %) et d'aluminium (4 – 7,5 %). Ces alliages sont utilisés dans les domaines des résistances et des hautes températures du fait de leur tolérance remarquable aux températures élevées.

4.2. Préparation des échantillons - mise en forme des barreaux d'alimentation

L'étude de l'évolution thermique des orthochromites a révélé que les composés orthochromites ont un caractère réfractaire très élevé, à savoir que leurs températures de fusion sont largement supérieures à 2000°C (cf. paragraphe 2.1). Or, le four à image décrit ici possède une température maximale de fonctionnement de 2000°C. Ces deux constats nous ont imposé au préalable de rechercher un solvant ou fondant de point de fusion moins élevé, qui permette de croître les monocristaux à une température inférieure à la température maximale du four. Cela revient donc à transposer la méthode de flux, présentée au paragraphe 3.1 de ce chapitre, à la technique de fusion de zone en four à image. La recherche de fondant ou flux est détaillée aux paragraphes traitant de la croissance cristalline par la méthode de flux.

Les essais de croissance cristalline par fusion de zone réalisés ont concerné les deux mélanges présentant une température de fusion plus basse, à savoir les mélanges permettant la croissance par flux de cristaux NdCrO_3 et SmCrO_3 . Dans le cas présent, nous avons choisi les mêmes mélanges précurseurs orthochromites-flux, avec toutefois différents pourcentages de flux, pour éviter une fusion/évaporation trop importante.

Ainsi, plusieurs barreaux d'alimentation ont été mis forme avec 10, 20, 30 et 50% pour croître les cristaux NdCrO_3 et avec 60% pour croître les cristaux SmCrO_3 . Le tableau ci-dessous récapitule les proportions de flux dans chaque échantillon étudié.

Echantillons	Composition du flux (% molaire)	% du flux par rapport aux précurseurs
NdCrO₃	$\text{B}_2\text{O}_3 = 40$	10%, 20%, 30% et 50%
SmCrO₃	$\text{R}_2\text{O}_3 = 60$ (R=Nd et Sm)	60%

Tableau 2.8 : composition et proportion de flux dans chaque échantillon étudié.

Les poudres de mélange de précurseurs orthochromites-flux sont tassées dans des tubes en latex de 6 mm diamètre et d'environ 100 mm de longueur. Chaque tube est ensuite bouché à l'aide de deux embouts métalliques et maintenu par deux attelles métalliques. L'ensemble est pressé à 3000 bars pendant 15 minutes dans une presse isostatique. Après le pressage, le barreau est délicatement extrait du tube de latex. Remarquons que la mise en forme du barreau d'alimentation est une opération délicate. En effet, en croissance cristalline par fusion zone, il est nécessaire, pour une zone fondue stable, que les barreaux soient rectilignes, de diamètre

constant, avec une microstructure dense et homogène. Pour finir, les barreaux sont calcinés à 1000°C pendant 5 heures en vue d'améliorer leur tenue mécanique, nécessaire pour les fixer dans le four à image sans risquer de les endommager.

4.3. Résultats des essais de croissance cristalline

Nous avons observé pour les compositions chimiques contenant du néodyme, que la fusion du barreau est difficilement observable, bien que la puissance des lampes halogènes ait atteint 80%. De plus, les échantillons contenant moins de 50% de flux présentent un caractère plus réfractaire. En ce qui concerne la composition à base de samarium, on observe à partir de 53% un début de fusion. Cependant, après avoir augmenté la puissance des lampes à 80%, il demeure difficile d'avoir une zone fondue complètement liquide. En effet, toutes nos tentatives pour établir un contact avec le germe ont échoué. Quelle que soit la composition chimique utilisée, nous remarquons une évaporation (fumée blanche) d'un ou plusieurs constituants du mélange lorsque la puissance des lampes est supérieure à 75%. De cette évaporation résulte un dépôt blanc sur les parois du tube de quartz. Notons aussi que l'évaporation est plus prononcée dans les échantillons de samarium. L'ensemble de ces observations confirme celles faites dans l'étude du processus de cristallisation par trempe et l'évaporation des constituants pourrait s'avérer un problème majeur lors des croissances longues et lentes.

Enfin, chaque barreau a été translaté à la vitesse de 5 mm.h⁻¹, avec une vitesse de rotation de 5 tr.min⁻¹, sans contact établi avec le germe.

Les **figures 2. 63 et 2. 64** présentent l'aspect des échantillons à la fin de l'expérience. Celles-ci mettent en évidence pour chacun de ces échantillons, une fusion et une recristallisation. Remarquons que la fusion est plus efficace dans l'échantillon de samarium du fait de sa température de fusion plus basse.

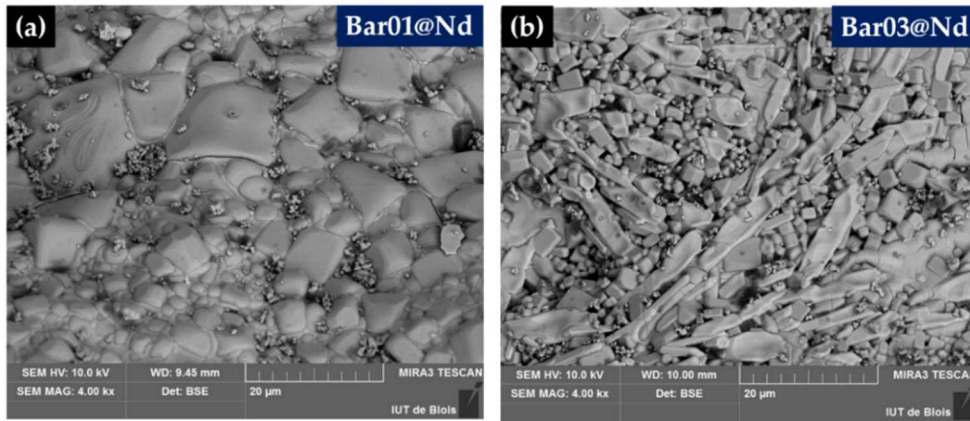


Figure 2.63 : exemples de morphologies des échantillons après la croissance de NdCrO_3 ; (a) *Bar01@Nd*, soit 10% de flux ; (b) *Bar03@Nd*, soit 30% de flux.

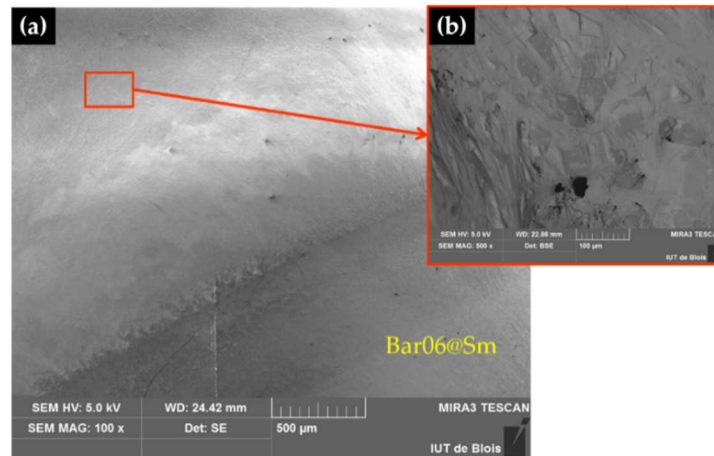


Figure 2.64 : aspect de la zone fondue de l'échantillon contenant du samarium *Bar06@Sm*.

Afin de caractériser les cristaux formés d'un point de vue composition chimique et morphologie, nous avons procédé à l'élimination du flux par un lavage à l'acide chlorhydrique. La **figure 2.65** présente l'étude MEB-EDS des cristaux après le lavage. Les photographies MEB ont été prises en électrons rétrodiffusés. Du fait du contraste homogène, on conclut que la composition chimique est également homogène. Cette conclusion est confirmée pour chaque échantillon, par les résultats d'analyse élémentaires, dont l'exemple de SmCrO_3 est présenté à la **figure 2.65d**.

Dans les échantillons à base de néodyme, les plus larges tailles de cristaux sont de l'ordre de $50\ \mu\text{m}$ tandis que dans ceux à base de samarium, on observe des tailles proches de la centaine de microns. Bien que la proportion de flux soit plus faible pour les échantillons de néodyme, la

taille des cristaux obtenus dans cette étude est au moins du même ordre de grandeur que celle des cristaux obtenus par la méthode classique de flux. On arrive à la même conclusion en ce qui concerne les échantillons de samarium pour lesquels la proportion de flux dans cette étude est identique à celle de la méthode classique de flux.

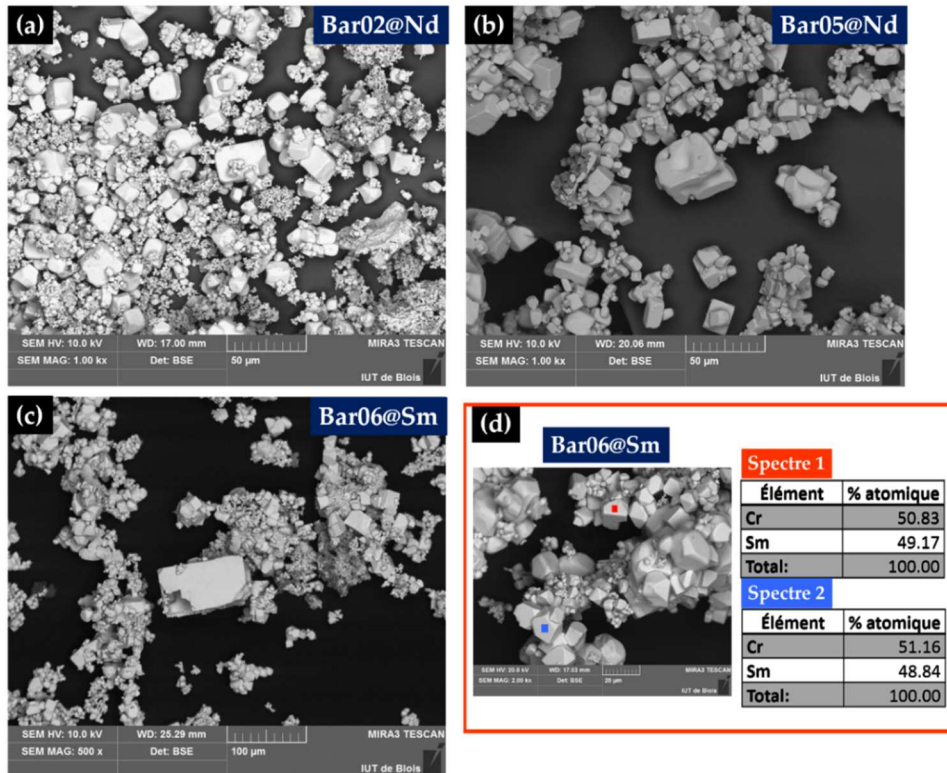


Figure 2.65 : exemples de morphologies des cristaux NdCrO_3 et SmCrO_3 après lavage à HCl ; (a) Bar02@Nd, soit 20% de flux à base de Nd ; (b) Bar05@Nd, soit 50% de flux à base de Nd ; (c) Bar06@Sm, soit 60% de flux à base de Sm ; (d) exemple de résultats d'analyse élémentaires de SmCrO_3 .

5. Conclusion

Dans ce chapitre sur la croissance cristalline, notre principal objectif a été de fabriquer des cristaux d'orthochromite RCrO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm) de bonne qualité et de taille suffisante pour les études par spectroscopie Raman. Ainsi, en prenant en compte le caractère réfractaire très prononcé de ces composés, nous avons eu recours à plusieurs techniques de croissance cristalline pour atteindre les objectifs fixés.

D'abord, préalablement à la croissance cristalline par la méthode de flux, une recherche de flux adapté a été entreprise. Cette recherche a permis de choisir la composition eutectique du

diagramme de phases binaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ comme flux pour croître les cristaux LaCrO_3 . Ensuite, ce flux a été adapté puis optimisé pour les trois autres orthochromites. Ces flux ont ainsi permis d'obtenir des cristaux purs pour chacune des compositions étudiées, à savoir LaCrO_3 , PrCrO_3 , NdCrO_3 et SmCrO_3 . Par ailleurs, une étude du processus de cristallisation a mis en évidence une évaporation du chrome à partir de 1400°C .

De plus, des croissances cristallines par voie hydrothermale ont été réalisées d'une part en vue d'augmenter la taille des cristaux obtenus par la méthode de flux, et d'autre part de synthétiser, à partir de solutions de précurseurs nitrates, des cristaux orthochromites à plus basse température. Les conditions hydrothermales utilisées n'ont pas permis d'augmenter la taille des cristaux obtenus par la méthode de flux. En revanche, la croissance hydrothermale à partir des solutions nitrates a permis de croître des cristaux de tailles plus uniformes mais plus petits en taille que les cristaux de la méthode de flux.

Enfin, la dernière approche est celle de la croissance cristalline par fusion de zone. A cause du caractère réfractaire des orthochromites nous avons transposé la méthode de flux à cette technique en mettant en forme des barreaux d'alimentation contenant le flux dans différentes proportions. Les premiers essais ont montré que, bien qu'il soit difficile d'avoir une fusion efficace, on parvient à synthétiser les cristaux d'orthochromite avec des tailles du même ordre de grandeur que celle de la méthode de flux. Une étude paramétrique plus approfondie permettrait peut-être de croître de plus gros cristaux par cette technique.

L'ensemble de ces croissances a permis de croître des cristaux purs d'orthochromites RCrO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm), de bonne qualité et de tailles allant de $5\ \mu\text{m}$ à $20\ \mu\text{m}$ pour LaCrO_3 , avec quelques cristaux de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$. Les caractérisations microstructurales et structurales confirment la bonne qualité et la pureté des cristaux de LaCrO_3 , PrCrO_3 , NdCrO_3 et SmCrO_3 . Toutes ces caractéristiques font de ces cristaux, de bons candidats pour mener une étude de spectroscopie Raman en lumière polarisée et une étude Raman en fonction de la température. Les résultats de ces deux études sont détaillés dans la partie suivante de cette thèse.

Etudes par spectroscopie Raman des
monocristaux d'orthochromites RCrO_3

Chapitre 3 : Diffusion Raman appliquée aux monocristaux d'orthochromites RCrO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$)

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie qui sonde les niveaux d'énergie vibrationnels grâce à un processus de diffusion inélastique de la lumière. Elle a été découverte en 1928 par C.V. Raman et son doctorant K.S. Krishnan ¹⁴⁰, et a valu le prix Nobel de Physique à C.V. Raman en 1930. L'expérience qu'ils ont réalisée a consisté à envoyer un rayonnement monochromatique sur un liquide, et à observer le comportement de ce rayonnement après qu'il ait sondé le liquide. Ils ont pu ainsi constater qu'une fraction du rayonnement diffusé par le liquide était d'une couleur différente, et ont montré par la suite que la nature de cette lumière diffusée dépendait du type d'échantillon (**Figure 3.1**).

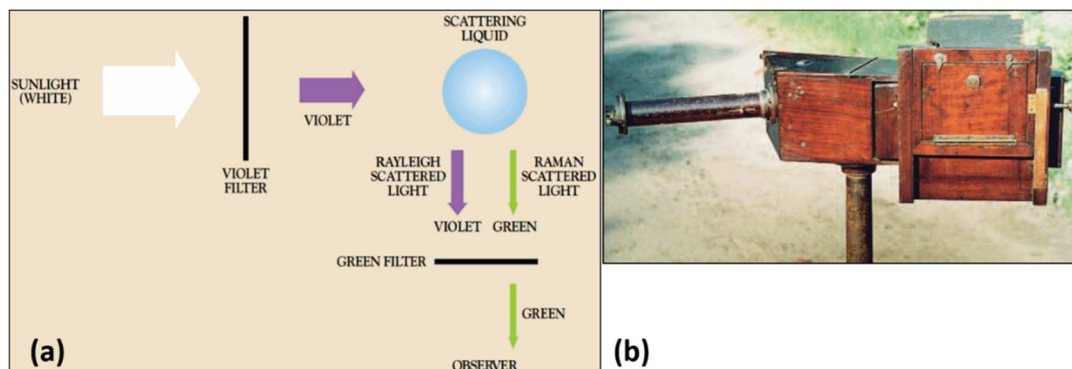


Figure 3.1 : (a) l'expérience de C.V. Raman ; (b) le spectrographe à prisme de quartz utilisé pour l'expérience.

Longtemps restée difficile d'accès, la technique Raman doit son apparition, dans les laboratoires d'analyses et dans l'industrie (contrôle de production), à l'arrivée des lasers dans les années soixante et aux progrès de l'instrumentation, progrès dus aux avancées fulgurantes dans des domaines tels que la microélectronique. Les spectromètres Raman constituent désormais une famille d'appareils qui complète par ses spécificités les autres méthodes d'analyses. Ses applications deviennent de plus en plus nombreuses et diverses.

Ce chapitre a pour objectif de présenter la diffusion Raman d'un point de vue théorique et surtout d'un point de vue pratique, avec une étude des monocristaux RCrO_3 décrits au chapitre précédent. J'y expose brièvement dans la première partie quelques concepts théoriques qu'il importe de connaître, concernant la diffusion Raman et la dynamique du réseau cristallin. Ces éléments, en effet, sont nécessaires à la compréhension et à l'évaluation des résultats de ce travail. Dans la seconde partie de ce chapitre, consacrée à l'étude Raman des cristaux d'orthochromites, je montrerai d'abord comment orienter un monocristal avec la technique Raman, et présenterai ensuite l'attribution des modes Raman observés et leurs évolutions en fonction des distorsions structurales.

1. Diffusion de la lumière

Le phénomène physique par lequel un rayonnement, comme la lumière, le son ou un faisceau de particules, est dévié dans diverses directions du fait d'une interaction avec d'autres objets est appelé diffusion. Ce phénomène varie en fonction de plusieurs facteurs, créant divers types de diffusion qu'il convient de qualifier. Dans ce paragraphe, nous nous focaliserons essentiellement sur la diffusion inélastique intervenant dans une expérience Raman.

1.1. Interaction lumière - matière

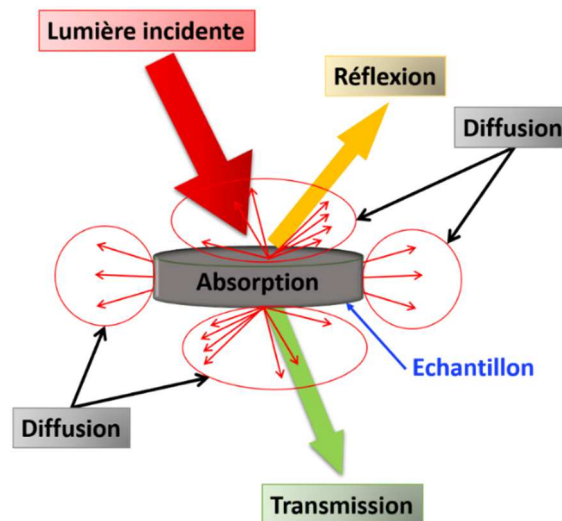


Figure 3.2 : schéma des différents types d'interaction lumière-matière.

Lorsqu'on irradie un échantillon avec un rayonnement électromagnétique, différents phénomènes d'interaction lumière-matière peuvent se produire tels que : la réflexion, la transmission, l'absorption et la diffusion (**Figure 3.2**).

Lors du processus de diffusion du rayonnement incident, environ un photon sur dix mille (en ordre de grandeur) sera diffusé élastiquement par les molécules sans variation d'énergie. Le rayonnement diffusé constitue alors la *raie de diffusion Rayleigh*, intense, dont la longueur d'onde est la même que celle de la source excitatrice. Une très faible proportion du rayonnement incident sera diffusée inélastiquement, soit environ 1 photon sur 10^8 (en ordre de grandeur). On parle alors de *diffusion Raman*.

Si la diffusion Rayleigh est essentiellement la conséquence d'inhomogénéités spatiales statiques telles que la rugosité de surface, les impuretés, etc., la diffusion Raman, quant à elle, correspond à des fluctuations temporelles - vibrations, excitations électroniques ou magnétiques... - du système sondé.

1.2. Diffusion inélastique Raman

La spectroscopie Raman repose sur le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Ce phénomène de diffusion consiste en la création, par la lumière incidente (qui est une onde électromagnétique), d'un dipôle induit qui rayonne. Ce dipôle induit dépend de la polarisabilité de la molécule qui est liée à la déformation de son nuage électronique. Ainsi, il y aura diffusion Raman seulement s'il y a variation de la polarisabilité de la molécule sondée lors des vibrations. Il s'agit donc d'un procédé permettant de sonder les propriétés intrinsèques de la matière. Son processus étant intrinsèquement faible en intensité, cela rend nécessaire des sources de lumière très intenses, telles que les lasers, pour sa mise en œuvre. Il faut également que le rayonnement émis soit monochromatique, avec une largeur spectrale limitée, condition que les lasers remplissent.

1.2.1. Description classique de l'effet Raman

L'approche classique du processus de diffusion Raman permet sa description rapide en termes de polarisabilité des molécules. Cette polarisabilité rend compte de la déformation du nuage électronique d'une molécule, par le champ électrique de l'onde électromagnétique qu'est la lumière incidente.

Lorsqu'une molécule - sans moment dipolaire permanent - est soumise à un champ électrique, les barycentres de ses charges négatives et positives cessent de coïncider : il y a donc déformation de son nuage électronique. De cette interaction résulte la création d'un dipôle induit (moment dipolaire induit). C'est ce qui se produit lors de nos expériences en spectroscopie Raman : le laser, onde électromagnétique oscillant avec un vecteur champ électrique \mathbf{E} , induit un dipôle de moment dipolaire \mathbf{P} , selon la relation :

$$\mathbf{P} = [\alpha]\mathbf{E} \quad (3.1)$$

où $[\alpha]$ est le tenseur de polarisabilité, une matrice carrée d'ordre 3.

Si l'on considère une onde monochromatique incidente de fréquence ν_0 , c'est-à-dire ayant une fréquence de vibration largement supérieure à celle de la molécule pour obtenir le phénomène de diffusion, onde monochromatique dont l'amplitude est \mathbf{E}_0 , son champ électrique est donné par la relation suivante :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (3.2)$$

Une molécule est constituée d'atomes qui vibrent à une fréquence caractéristique autour de leurs positions d'équilibre. Soit Q la coordonnée normale de la vibration, la polarisabilité modulée par la déformation Q est :

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} Q^2 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{\partial^n \alpha}{\partial Q^n} Q^n \quad (3.3)$$

α_0 est le tenseur de polarisabilité « permanent » ; les autres termes correspondent aux polarisabilités induites par chaque vibration. De toute évidence α_0 n'est jamais nul puisqu'il se produit toujours de la diffusion Rayleigh.

En supposant un mouvement harmonique, la variation en fonction du temps t , de la coordonnée normale du $j^{\text{ième}}$ mode de vibration peut s'exprimer sous la forme :

$$Q_j = Q_0 \cos(\omega_j t) \quad (3.4)$$

avec ω_j la pulsation de la $j^{\text{ième}}$ composante de vibration de la molécule.

Sachant que les termes d'ordre supérieur à 1 sont faibles, donc négligeables, le tenseur de polarisabilité est modulé dans le temps de manière sinusoïdale et s'exprime par l'expression suivante :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 Q_0 \cos(\omega_j t) \quad (3.5)$$

avec $\alpha_1 = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)$;

L'expression du moment dipolaire dans ce cas devient :

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \alpha_1 \mathbf{E}_0 Q_0 \cos(\omega_0 t) \cdot \cos(\omega_j t) \quad (3.6)$$

En utilisant l'identité trigonométrique : $\cos A \cos B = \frac{1}{2} \cdot \{\cos(A + B) + \cos(A - B)\}$

on exprime le moment dipolaire de la façon suivante :

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \cdot \alpha_1 \mathbf{E}_0 Q_0 \cos[(\omega_0 - \omega_j)t] + \frac{1}{2} \cdot \alpha_1 \mathbf{E}_0 Q_0 \cos[(\omega_0 + \omega_j)t] \quad (3.7)$$

Il existe donc trois dipôles induits, qui ont chacun une dépendance en temps différente. En conséquence trois ondes sont émises lors de l'interaction du rayonnement laser avec une molécule :

- Une onde émise à la fréquence ω_0 , correspondant à la raie **Rayleigh** ;
- Une onde émise à la fréquence $(\omega_0 - \omega_j)$, correspondant à la raie **Raman Stokes** ;
- Une onde émise à la fréquence $(\omega_0 + \omega_j)$, correspondant à la raie **Raman anti-Stokes**.

Les raies Raman Stokes et anti-Stokes se situent donc de part et d'autre de la raie Rayleigh. Les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes, pour les raisons que nous détaillerons au paragraphe suivant.

L'approche classique permet d'expliquer le processus de diffusion, l'existence de raies Stokes et anti-Stokes et l'activité des modes actifs Raman. Un mode est actif si $\alpha_1 \neq \mathbf{0}$, en d'autres termes lorsque la vibration qui lui est associée fait varier la polarisabilité de la molécule. Dans le cas d'une structure cristalline, l'ensemble des α_1 constitue les composantes du tenseur Raman traduisant les activités d'un mode de vibration donné.

1.2.2. Description quantique de la diffusion Raman

Le traitement quantique de l'effet Raman permet de décrire la diffusion Raman en termes de transition entre états vibrationnels (ou rotationnels). Ainsi, en accédant aux probabilités de transition, on accède aux intensités relatives des raies Raman Stokes et anti-Stokes ; ce que ne permet pas la description classique.

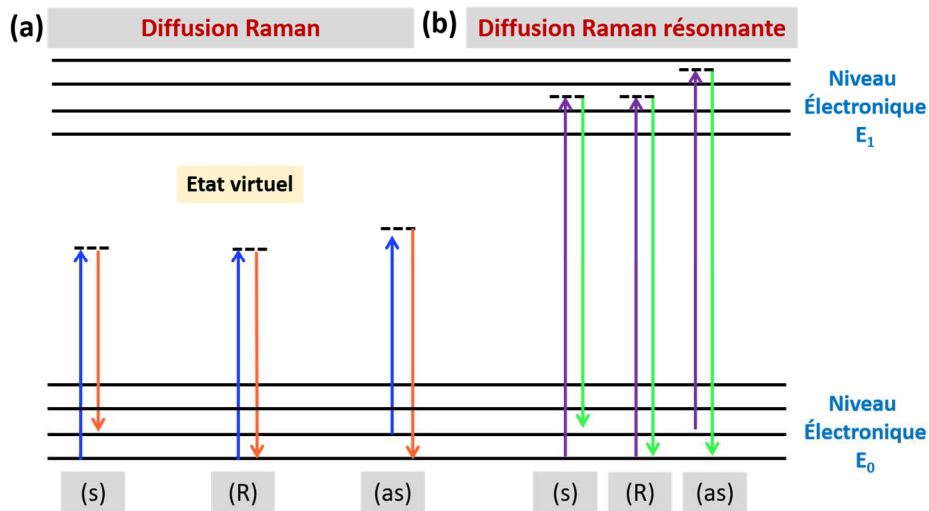


Figure 3.3 : représentation schématique des processus de diffusion Raman Stokes (s), de diffusion de Rayleigh (R) et de diffusion Raman anti-Stokes (as) soit : (a) la diffusion Raman classique et (b) la diffusion Raman résonnante.

Lors de l'interaction avec le rayonnement incident, la molécule de l'échantillon est excitée dans un état énergétique supérieur et de courte durée de vie appelé « état virtuel » ou « niveau virtuel ». La désexcitation⁸ d'un électron de la molécule lors du processus de diffusion inélastique de la lumière donne lieu à deux types distincts de diffusion Raman :

- Lorsque la désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation on parle de *diffusion Raman Stokes*. L'écart d'énergie entre photon incident et photon diffusé est $\hbar(\omega_0 - \omega_j)$ et correspond à la création d'un phonon (**Figure 3.3a – [s]**).
- On parlera de *diffusion Raman anti-Stokes*, lorsque cette désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation. Dans ce cas de figure, la différence

⁸ Un tel phénomène de diffusion intervient en moins de 10^{-14} s.

énergétique entre photons incident et diffusé, $\hbar(\omega_0 + \omega_j)$, correspond à l'énergie de destruction ou d'annihilation d'un phonon (**Figure 3.3a – [as]**).

- Lorsque l'énergie du photon incident ou l'énergie du photon diffusé coïncide avec des niveaux d'énergie réels, la diffusion Raman est amplifiée : on parle alors de *diffusion Raman résonnante* (**Figure 3.3b**).

L'énergie des modes de vibration est quantifiée en niveaux discrets ; la densité de population de ces états obéit à la statistique de Bose-Einstein :

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (3.8)$$

où les paramètres⁹ k_B , \hbar , ω et T correspondent respectivement à la constante de Boltzmann, à la constante réduite de Planck, à la fréquence de vibration et à la température absolue.

Dans l'hypothèse harmonique, seules les transitions de l'état n vers $n+1$ et du niveau n vers le niveau $n-1$ sont possibles.

Ainsi l'intensité Raman est directement liée à la population de l'état initial n de la molécule. La diffusion Raman correspond, en effet, à un changement de l'état quantique vibrationnel qui se traduit soit par un gain (+1) pour les raies Stokes, soit par une perte (-1) pour les raies anti-Stokes.

L'intensité d'une même raie pour les diffusions Stokes et anti Stokes sera donc proportionnelle à $n+1$ et n respectivement. En conséquence, le rapport des intensités des raies Stokes (s) et anti-Stokes (as) correspondantes peut s'écrire :

$$\frac{I_s}{I_{as}} \cong \frac{n(\omega) + 1}{n(\omega)} = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \quad (3.9)$$

Ce rapport d'intensité permet aussi de connaître la température locale du matériau étudié. Notons que contrairement à la description classique, l'approche selon la mécanique quantique permet d'expliquer les différences d'intensité entre les raies Raman Stokes et anti-Stokes

⁹ $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $\hbar = h/2\pi$ où $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ et T en K.

puisqu'elle rend compte de la population des niveaux d'énergie ¹⁴¹. En effet, les raies Raman anti-Stokes sont issues de la molécule dans un état vibrationnel excité ; or la population d'un niveau vibrationnel excité est toujours inférieure à celle de l'état fondamental – ceci reste vrai typiquement pour les expériences à température ambiante.

1.2.3. Description du spectre Raman

L'effet Raman est mesuré généralement par un spectromètre Raman. Son résultat se présente sous la forme de spectre, où figurent les intensités détectées d'un ensemble de modes vibrationnels – appelés pics ou raies Raman – en fonction de l'énergie (eV), du déplacement Raman (Raman shift en cm^{-1}), du nombre d'ondes (en cm^{-1}) ou de la longueur d'onde (en nm). En général, on préférera représenter l'intensité Raman, c'est-à-dire le nombre de photons détectés par unité de temps, en fonction du déplacement Raman (ou Raman Shift en cm^{-1}). Le spectre Raman est composé de la raie Rayleigh, des raies Stokes et des raies anti-Stokes (**Figure 3.4a**). Chaque raie Stokes correspond à une raie anti-Stokes, et est plus intense que cette dernière. L'écart d'intensité entre une raie Stokes et sa raie anti-Stokes correspondante, est d'autant plus important que la fréquence relative est grande et que la température est basse (équation 3.9). C'est pourquoi dans la pratique on n'étudie que la partie Stokes du spectre Raman.

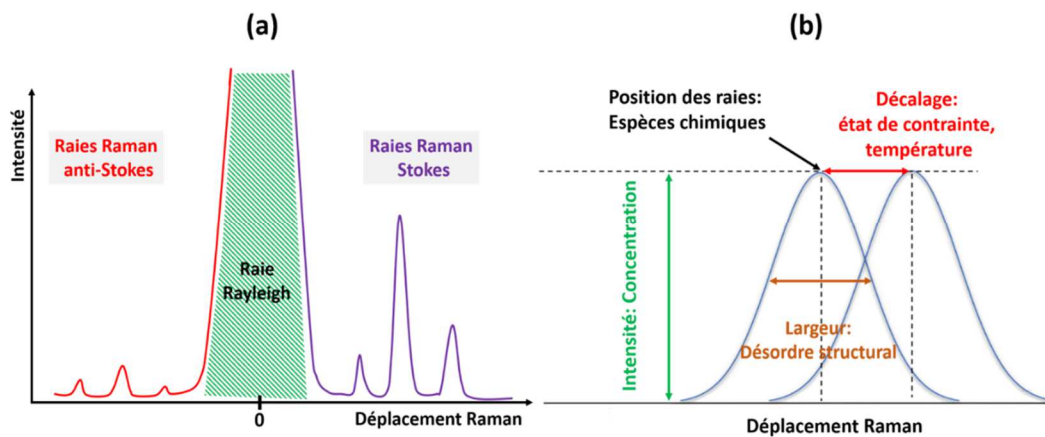


Figure 3.4 : le spectre Raman est une empreinte digitale du matériau étudié : (a) représentation schématique d'un spectre Raman ;(b) informations que peut fournir une Raie Raman.

La **figure 3.4b** met en évidence les différentes informations chimiques et physiques que peut fournir une raie Raman.

De fait la **figure 3.4** montre la richesse d'analyse qu'offre la spectroscopie Raman. Cette technique permet d'identifier des espèces chimiques grâce à la position des pics Raman, mais aussi d'évaluer leur concentration grâce à la mesure de l'intensité, ou encore le désordre structural dans le milieu à partir de la largeur du pic, enfin l'état de contrainte et la température en mesurant le décalage du pic Raman par rapport à sa position de référence, position du pic de la structure non contrainte ou à la température ambiante. C'est cette dernière donnée que nous développons dans le chapitre 4 de la thèse.

1.2.4. La photoluminescence au cours d'une expérience Raman

Nous avons vu que, lorsque les matériaux sont excités par une source de lumière, ils peuvent absorber de l'énergie pour la restituer sous forme de rayonnement. Certains de ces matériaux présentent la faculté plus ou moins prononcée d'émettre à nouveau quasi instantanément à une longueur d'onde plus grande que celle de la lumière incidente. On dit de ces matériaux qu'ils sont fluorescents ou phosphorescents.

La **figure 3.5** met en évidence la position des phénomènes de photoluminescence vis-à-vis des phénomènes de diffusion.

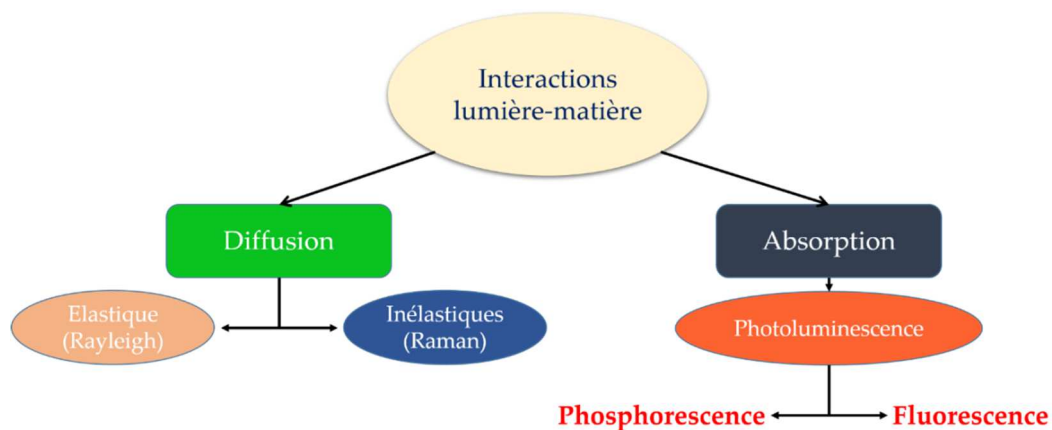


Figure 3.5 : interaction lumière-matière, diffusion Raman et photoluminescence.

Au cours d'une expérience Raman, la fluorescence (ou phosphorescence) de certains composés gêne l'observation des raies Stokes. On évitera ce type d'interférence en choisissant, parmi la grande variété de raies excitatrices disponibles, une source émettant dans le proche infrarouge (**Figure 3.6**). On prévient ainsi la photoluminescence (la fluorescence ou phosphorescence) du composé étudié ; de plus, les bandes de diffusion Raman se déplacent avec la longueur d'onde

de la source excitatrice, contrairement aux bandes d'absorption dues aux phénomènes de photoluminescence. Il faut toutefois noter que les raies Raman sont d'autant moins intenses que la longueur d'onde est plus grande.

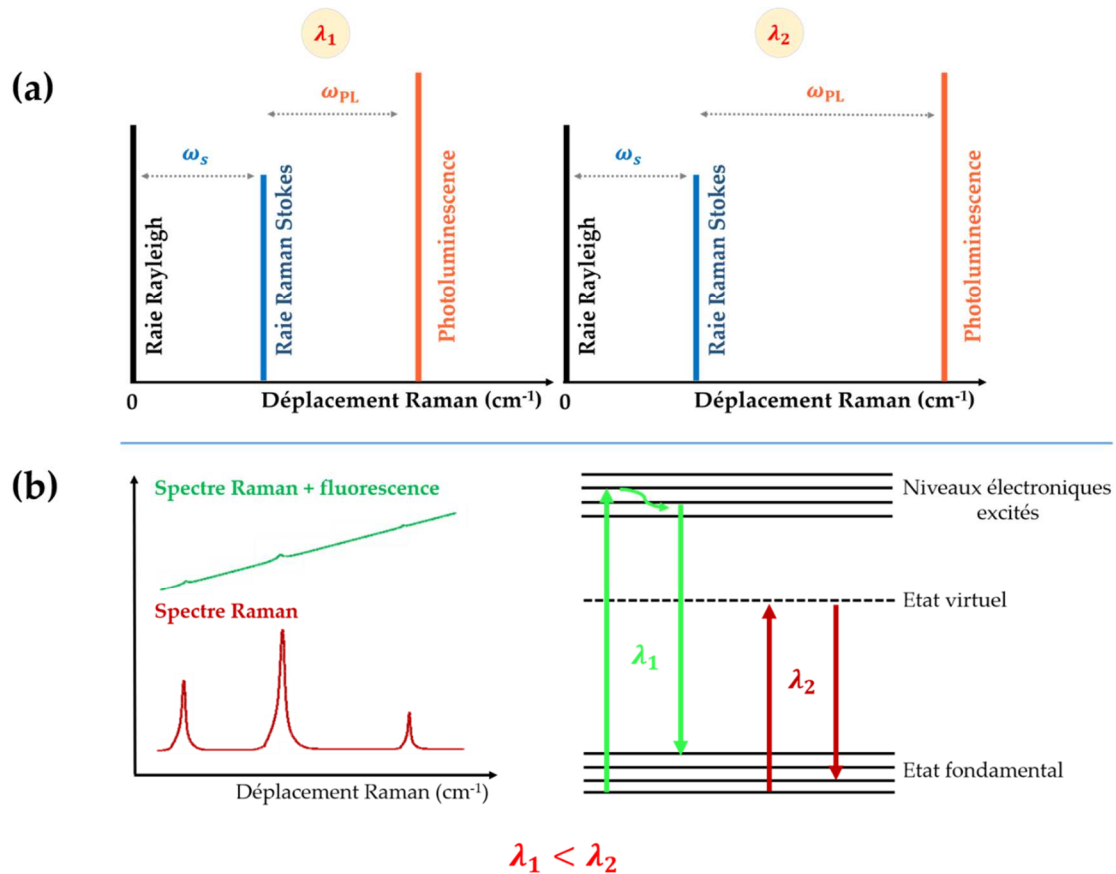


Figure 3.6 : problème de photoluminescence au cours d'une expérience Raman, (a) les raies Raman se déplacent avec la longueur d'onde excitatrice ; ce qui n'est pas le cas des raies de photoluminescence, (b) spectres Raman en fonction de la longueur d'onde excitatrice ; illustration des transitions énergétiques ayant lieu lors de la photoluminescence et lors de la diffusion Raman.

1.3. Raman et polarisation de la lumière

Compte tenu du caractère tensoriel de la polarisabilité, le spectre Raman dépend de l'état de polarisation des rayonnements incident et diffusé. Toutefois, tous les matériaux ne sont pas sensibles à l'orientation du rayonnement polarisé. Lorsque les propriétés d'un échantillon (par exemple son spectre Raman) ne sont pas sensibles à l'orientation de l'échantillon, on dit qu'il est *isotrope*. C'est par exemple le cas des matériaux tels que les verres, les liquides, les poudres ou les polymères non orientés. En revanche, les échantillons tels que les cristaux ou les films

généralement très sensibles à l'orientation de la polarisation sont dits *anisotropes*. Les échantillons orientés ou anisotropes ont un axe de symétrie (ou axe cristallin).

Dans les systèmes isotropes deux configurations de polarisation suffisent pour réaliser les mesures :

- Une configuration où l'analyseur est disposé parallèlement à l'axe de polarisation du laser ;
- Une configuration où les polarisations des rayonnements incident et diffusé sont perpendiculaires.

Bien que ces systèmes ne soient pas sensibles à l'orientation, ils peuvent interagir avec la lumière polarisée, et entraîner des changements de direction de la polarisation de la lumière diffusée par rapport à la polarisation du laser.

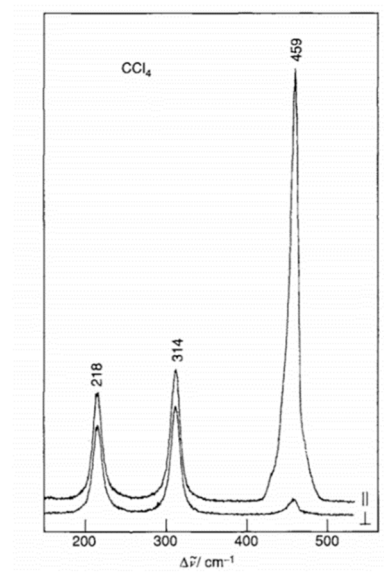


Figure 3.7: spectre Raman du tétrachlorure de carbone CCl_4 en polarisations parallèle et croisée ¹⁴².

L'exemple classique des mesures Raman polarisées est celui du tétrachlorure de carbone CCl_4 . Il présente des pics Raman à 459, 314 et 218 cm^{-1} (**Figure 3.7**). Si on considère une molécule symétrique de CCl_4 , que l'on place au centre du repère x, y, z (**Figure 3.8**), l'intensité Raman ne sera pas la même selon que l'on regarde en rétrodiffusion ou à angle droit.

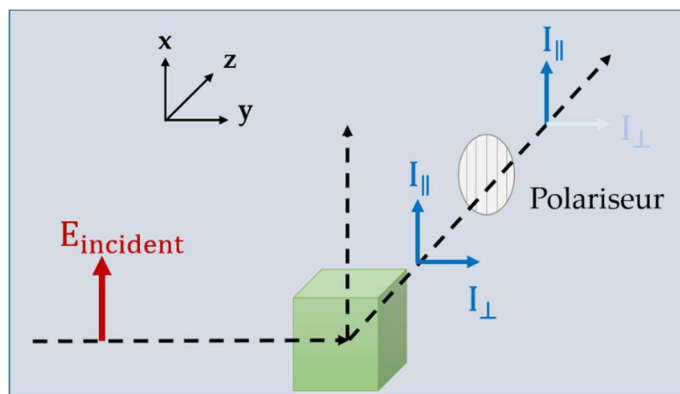


Figure 3.8 : expérience Raman en polarisation, mode de vibration totalement symétrique.

Le pic Raman à 459 cm^{-1} dû au mode de vibration totalement symétrique A_1 est totalement polarisé. Cela signifie qu'il émet une diffusion Raman dans la même direction de polarisation que la lumière incidente. Lorsque l'analyseur est aligné avec la polarisation laser, on observe une diffusion Raman maximale. Lorsque l'analyseur est croisé – c'est-à-dire perpendiculaire à la direction de polarisation incidente –, l'intensité de la diffusion Raman polarisée linéairement est nulle. Pour un mode de vibration non totalement symétrique tel que les modes à 314 et 218 cm^{-1} , on aura deux intensités diffusées (I_{\parallel} et I_{\perp}) non nulles (**Figure 3.8**).

Le rapport des intensités des composantes parallèle et perpendiculaire notées respectivement (I_{\parallel} et I_{\perp}) est appelé taux de dépolarisation :

$$\rho = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \quad (3.10)$$

L'équation permettant son calcul théorique s'exprime par :

$$\rho = \frac{3g^s + 5g^a}{10g^0 + 4g^s} \quad (3.11)$$

en fonction des composantes :

- Isotrope : $g^0 = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$
- Symétrique anisotrope : $g^s = \frac{1}{3}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] + \frac{1}{2}[(\alpha_{xy} + \alpha_{yx})^2 + (\alpha_{yz} + \alpha_{zy})^2 + (\alpha_{xz} + \alpha_{zx})^2]$
- Antisymétrique anisotrope : $g^a = \frac{1}{2}[(\alpha_{xy} - \alpha_{yx})^2 + (\alpha_{yz} - \alpha_{zy})^2 + (\alpha_{xz} - \alpha_{zx})^2]$

où $\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$ est le tenseur de polarisabilité.

En Raman classique, la composante anisotrope antisymétrique g^a est nulle puisque le tenseur de polarisabilité est symétrique.

Lorsque $g^0 > 0$ et $g^s \geq 0$, soit $0 \leq \rho < \frac{3}{4}$, les modes de vibration sont complètement symétriques : on parle de mode Raman polarisé.

Si $g^0 = 0$ et $g^s > 0$, soit $\rho = \frac{3}{4}$, les modes vibration sont non symétriques. Dans ce cas le mode Raman est dit dépolarisé.

Ainsi, pour sélectionner les modes de vibration les plus symétriques correspondants aux éléments diagonaux du tenseur de polarisabilité, il convient de réaliser l'expérience Raman dans la configuration de polarisation verticale-verticale (VV). Une expérience réalisée dans la configuration croisée, verticale-horizontale (VH) ou horizontale-verticale (HV), permettra d'obtenir les modes de vibration les moins symétriques associés aux éléments non diagonaux du tenseur de polarisabilité.

L'un des défis majeurs de l'analyse spectroscopique est d'identifier les caractéristiques du spectre de l'échantillon à étudier. L'expérience Raman en lumière polarisée peut être particulièrement utile pour ce type d'investigation. Le taux de dépolarisation d'une raie Raman, par exemple, peut révéler une morphologie spécifique de l'échantillon. C'est une information à laquelle un spectre dépolarisé seul pourrait ne pas donner accès.

Il est également possible d'étudier la polarisation des modes Raman. Cette approche permet de déterminer les propriétés de symétrie des modes de vibration Raman. L'un des principaux intérêts de cette étude, est qu'à partir des propriétés de symétrie des modes de vibration, on peut déterminer l'orientation des molécules, et par conséquent, connaître l'orientation de systèmes hautement ordonnés tels que les cristaux, les polymères orientés, les nanotubes, ou celle de molécules adsorbées sur une surface.

La **figure 3.9** présente les configurations polarisée (verticale) et dépolarisée (horizontale) d'une étude de la polarisation des modes Raman. Placée sur la trajectoire du laser, une lame demi-onde ($\lambda/2$) offre la possibilité de changer la direction de polarisation du laser initialement

verticale en polarisation horizontale. En général, lorsque l'échantillon est cristallin, il convient de connaître l'axe cristallin de la structure, et de positionner l'échantillon de sorte que cet axe soit parallèle ou perpendiculaire à la polarisation du laser. Le polariseur, gardé fixe, permet que seule la composante polarisée verticale du rayonnement diffusé soit analysée. Le fait que le polariseur reste fixe autorise la configuration la plus favorable du spectromètre. Pour étudier la composante horizontale, il suffira de commuter la polarisation du laser à l'aide de la lame demi-onde placée sur le trajet de l'excitatrice.

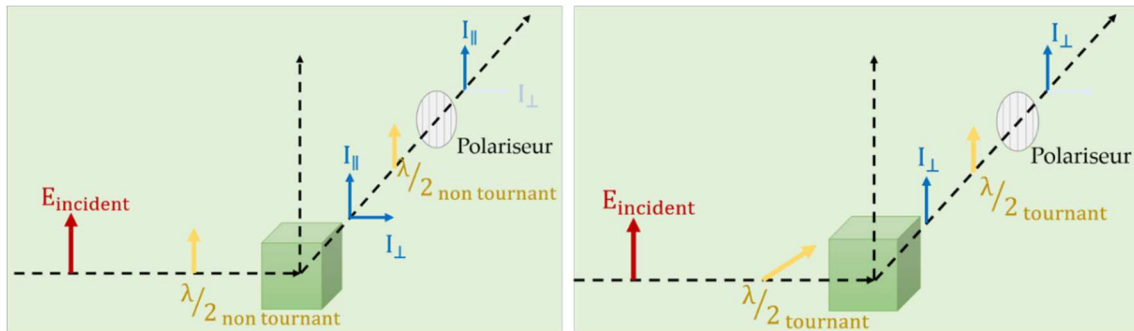


Figure 3.9 : Raman en lumière polarisée, configuration VV et HV ¹⁴³

On peut aussi réaliser cette commutation de la direction de polarisation en orientant la lumière diffusée : il suffit de positionner une lame demi-onde avant le polariseur. Ainsi les configurations HH (horizontal - horizontal) et VH (vertical - horizontal) deviennent possibles. En d'autres termes, on obtiendra la configuration HH en commutant les deux directions de polarisation (incidence et diffusion). En commutant seulement la direction de polarisation du rayonnement diffusé on obtiendra la configuration VH.

L'utilisation des lames demi-onde, positionnées sur les chemins optiques d'excitation et de collection, présente l'avantage de pouvoir conserver les mêmes conditions d'analyse et donc de comparer les intensités des spectres Raman en fonction des configurations de polarisation.

Notation de Porto

Lors de mesures Raman en polarisation, il est important d'avoir une bonne connaissance des conditions de polarisation pour que les résultats obtenus puissent être interprétés de manière cohérente. Porto *et al.* ont développé un système de notation qui permet de décrire la géométrie d'une expérience Raman polarisée ¹⁴⁴. Cette notation exprime l'orientation de l'échantillon en fonction des polarisations incidente et diffusée de la lumière. Elle se compose de quatre termes principaux :

$$\mathbf{k}_i(\mathbf{E}_i\mathbf{E}_s)\mathbf{k}_s$$

soit :

- \mathbf{k}_i = direction de propagation de la lumière incidente
- \mathbf{E}_i = direction de polarisation de la lumière incidente
- \mathbf{E}_s = direction de polarisation de la lumière diffusée
- \mathbf{k}_s = direction de propagation de la lumière diffusée

Les termes hors parenthèses définissent les directions de propagation des lumières incidente et diffusée. Les termes entre parenthèses décrivent les directions de polarisation des deux faisceaux de lumière.

Si on considère un échantillon isotrope tel que représenté à la **figure 3.10**, la configuration parallèle (VV ou HH) correspond à $Z(XX)\bar{Z}$ ou $Z(YY)\bar{Z}$; la configuration orthogonale ou perpendiculaire (VH ou HV) correspond à $Z(XY)\bar{Z}$ ou $Z(YX)\bar{Z}$.

Dans le cas d'un échantillon anisotrope (échantillon orienté), il est important de connaître son orientation afin d'aligner convenablement la polarisation du laser suivant ses principaux axes.

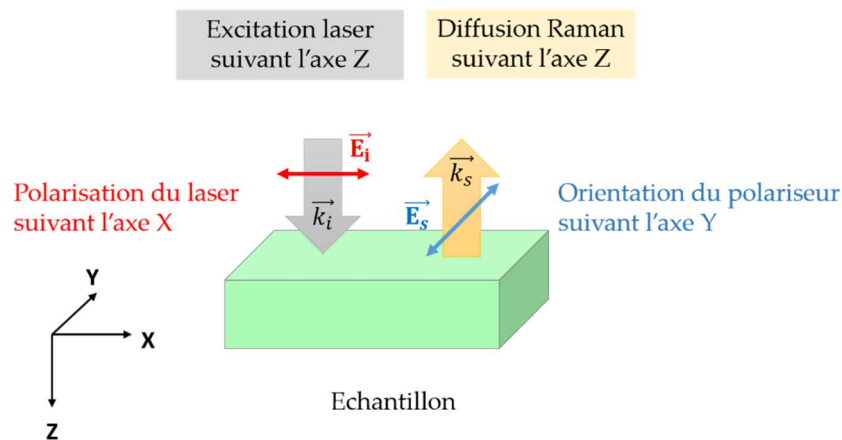


Figure 3.10 : exemple de configuration de polarisation correspondant à la notation de Porto $Z(XY)\bar{Z}$. Cas d'un échantillon isotrope.

On dénombre en tout quatre types de configuration des tenseurs de polarisation applicables dans une analyse Raman polarisée. Considérons les axes principaux x, y, z du cristal étudié avec des directions de polarisation de l'excitatrice et de la lumière diffusée suivant l'axe z , on obtient alors :

- a) $Z(XX)\bar{Z} \equiv VV$ ou HH : la polarisation du laser est parallèle à l'axe x ; l'analyseur est réglé pour laisser passer uniquement la lumière polarisée suivant l'axe des x .

- b) $\mathbf{Z}(\mathbf{YY})\bar{\mathbf{Z}} \equiv \text{VV}$ ou HH : la polarisation du laser est parallèle à l'axe y ; l'analyseur est réglé pour laisser passer uniquement la lumière polarisée suivant l'axe des y .
- c) $\mathbf{Z}(\mathbf{XY})\bar{\mathbf{Z}} \equiv \text{VH}$ ou HV : la polarisation du laser est parallèle à l'axe x ; l'analyseur est réglé pour laisser passer uniquement la lumière polarisée suivant l'axe des y .
- d) $\mathbf{Z}(\mathbf{YX})\bar{\mathbf{Z}} \equiv \text{VH}$ ou HV : la polarisation du laser est parallèle à l'axe y ; l'analyseur est réglé pour laisser passer uniquement la lumière polarisée suivant l'axe des x .

L'intérêt principal des études en lumière polarisée est qu'elles permettent de sonder, à l'aide des orientations de polarisation choisies, les différents éléments du tenseur de polarisabilité.

2. Dénombrement des modes de vibration

Une manière élégante et efficace de dénombrer les modes de vibration d'une molécule ou d'un cristal et de préciser les règles de sélection qui y sont associées, est d'utiliser les propriétés de symétrie du système dans son état d'équilibre, à l'aide des principes de base de la théorie des groupes. Une telle analyse, effectuée sans le moindre calcul, permet de déterminer le nombre et les propriétés de symétrie des modes normaux de vibration ainsi que leur activité Raman. L'objectif de ce paragraphe est de présenter comment dénombrer les modes normaux de vibration. A l'aide d'une analyse du groupe des sites nucléaires et des règles de sélection, nous déterminerons les modes actifs en spectroscopie Raman.

2.1. Approche générale pour déterminer les modes normaux de vibration

Plusieurs méthodes permettent de déterminer la structure de la maille élémentaire d'un cristal et par suite d'en déduire les règles de sélection concernant le spectre des phonons qui interviennent dans la diffusion Raman ^{145,146}. Citons parmi ces méthodes, l'analyse du groupe des facteurs, ou des sites nucléaires, ou encore des sites moléculaires. Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser la méthode d'analyse du groupe des sites nucléaires. Elle présente l'avantage de ne prendre en compte que peu d'informations sur la maille élémentaire, à savoir que la détermination des positions de Wyckoff et du groupe des sites des noyaux des atomes suffit à énumérer les modes de vibration du système étudié et à déterminer les règles de sélection.

2.2. Analyse du groupe des sites nucléaires de pérovskites avec rotations d'octaèdres

Au chapitre premier de cette thèse, nous avons décrit la pérovskite ABO_3 comme un réseau tridimensionnel (et flexible) d'octaèdres BO_6 liés par leurs sommets. Les modes normaux des pérovskites oxides ABO_3 sont caractérisés par des rotations et des contraintes stériques à l'origine des distorsions des octaèdres BO_6 . Pour illustrer la méthode d'analyse du groupe des sites nucléaires, considérons une pérovskite cubique à la température ambiante, de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ et de représentation $a^0a^0a^0$ dans le système de Glazer. Les informations sur cette structure sont reportées dans le tableau suivant :

Système de « tilt »	Groupe d'espace	Numéro du groupe ¹⁰	Groupe ponctuel
$a^0a^0a^0$	$Pm\bar{3}m (O_h^1)$	221	$m\bar{3}m (O_h)$

Tableau 3.1 : récapitulatif des informations sur la structure pérovskite cubique $Pm\bar{3}m$.

D'après ces données, il devient relativement simple de déterminer les positions de Wyckoff et le groupe des sites de chaque atome du cristal, les seules informations nécessaires.

Il est essentiel en effet de connaître les sites de Wyckoff pour analyser le groupe des sites nucléaires puisqu'ils sont directement liés aux symétries des sites de chaque atome. Après avoir déterminé ces sites, il convient d'identifier les modes normaux de vibration de chaque atome, en consultant les Tables Internationales de Cristallographie (TIC)^{145,147}. Ainsi, en consultant les tables des caractères des groupes de sites et d'espace, nous pourrions déterminer les représentations irréductibles. Le tableau de caractères va nous permettre de dénombrer les différents degrés de liberté et de leur associer les classes de symétrie correspondantes⁴⁵.

2.3. Analyse du groupe des sites nucléaires appliquée aux $RCrO_3$

Les pérovskites orthorhombiques telles que les orthochromites de terres rares $RCrO_3$ correspondent à la représentation $a^+b^-b^-$ dans le système de « tilt » de Glazer (système d'inclinaison d'octaèdre CrO_6 , voir chapitre 1, paragraphe 3.1.2.1). En effet, lorsque ce système

¹⁰ Le numéro du groupe dans les Tables Internationales de Cristallographie (TIC).

d'inclinaison d'octaèdres est appliqué à la pérovskite idéale, la structure cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ se transforme en structure orthorhombique $Pnma$. Les déplacements des oxygènes entraînent une augmentation des paramètres de maille a , b et c , d'environ $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ respectivement. Ainsi, la maille orthorhombique sera constituée de 4 unités formulaires RCrO_3 ($Z = 4$). Dans la notation de Schoenflies, notation généralement utilisée en spectroscopie, le groupe d'espace $Pnma$ est équivalent à D_{2h}^{16} . Le tableau suivant récapitule les informations sur la structure pérovskite orthorhombique des RCrO_3 .

Système de « tilt »	Groupe d'espace	Numéro du groupe	Groupe ponctuel
$a^+b^-b^-$	$Pnma (D_{2h}^{16})$	62	$mmm (D_{2h})$

Tableau 3.2 : récapitulatif des informations sur la structure pérovskite orthorhombique $Pnma$.

Ces informations détaillées de la structure orthorhombique permettent de déterminer les positions de Wyckoff des cations et anions de la maille à l'aide des Tables Internationales de Cristallographie via Bilbao Crystallographic server ⁴⁵, ou des logiciels de visualisation cristallographique tels que VESTA. Sur le serveur de Bilbao crystallographic, il suffit de rentrer le numéro du groupe ou le groupe d'espace pour afficher les positions de Wyckoff. Le tableau suivant donne les positions de Wyckoff pour RCrO_3 :

Atome	Multiplicité	Lettre de Wyckoff	Symétrie du site
R	4	c	C_s^{yz}
Cr	4	a	C_i
O (1)	4	c	C_s^{yz}
O (2)	8	d	C_1

Tableau 3.3: positions de Wyckoff des atomes de RCrO_3 .

La multiplicité indique le nombre d'atomes équivalents d'une position de Wyckoff donnée. On peut lire dans le tableau que huit atomes d'oxygène se trouvant dans le plan (ac) occupent les positions de Wyckoff $8d$ de symétrie de site C_1 , tandis que quatre atomes d'oxygène placés le long de l'axe b occupent les positions $4c$ de symétrie de site C_s^{yz} (Tableau 3.3). Contrairement

à la structure pérovskite cubique (ou idéale), où une seule position de Wyckoff suffit à décrire tous les atomes d'oxygène de la maille cristalline, il faut nécessairement deux positions de Wyckoff pour décrire tous les atomes d'oxygène de la structure orthorhombique. Ainsi, le dédoublement « *splitting* » des sites de Wyckoff est la signature de la transition structurale de la pérovskite cubique $Pm\bar{3}m$ vers la pérovskite orthorhombique $Pnma$. Cette transition structurale peut être détectée à l'aide de la spectroscopie Raman par le suivi du nombre de pics, de l'intensité des pics, etc.

$a^+b^-b^-$	R	Cr	O (1)	O (2)		Règles de sélection
	$C_s^{yz}(4)$	$C_i(4)$	$C_s^{yz}(4)$	$C_1(8)$		
A_g	2		2	3		$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_u	1	3	1	3		
B_{1g}	1		1	3	R_z	α_{xy}
B_{1u}	2	3	2	3	T_z	
B_{2g}	2		2	3	R_y	α_{xz}
B_{2u}	1	3	1	3	T_y	
B_{3g}	1		1	3	R_x	α_{yz}
B_{3u}	2	3	2	3	T_x	
Total	12	12	12	24		60

Tableau 3.4: table des caractères du groupe d'espace $Pnma$ (62) $Z=4$, avec comme système d'inclinaison d'octaèdre $a^+b^-b^-$ selon la notation de Glazer ; les pérovskites orthochromites $RCrO_3$ appartiennent à ce groupe d'espace.

Afin de déterminer le nombre de modes de vibration de $RCrO_3$, intéressons-nous maintenant à la table des caractères, qui regroupe toutes les informations capitales en spectroscopie (Raman

et infrarouge), en particulier les règles de sélection et de propriétés géométriques. On trouvera la table des caractères concernant les pérovskites orthorhombiques telles que les RCrO_3 dans les Tables Internationales de Cristallographie ¹⁴⁷ et dans la littérature ^{145,148} (**Tableau 3.4**).

La première colonne du **tableau 3.4** montre tous les modes normaux de vibration du système $Pnma$ en l'absence de toute autre distorsion atomique, comme le déplacement des cations R^{3+} par exemple. Les chiffres dans le corps du tableau (fond de tableau en gris) correspondent au nombre total de modes de symétrie auxquels participe chaque atome. Ainsi, les 4 atomes de terre rare R de symétrie de site C_s^{yz} contribuent aux modes de vibration suivants :

$$2A_g \oplus A_u \oplus B_{1g} \oplus 2B_{1u} \oplus 2B_{2g} \oplus B_{2u} \oplus B_{3g} \oplus 2B_{3u}$$

tandis que les 4 atomes de chrome de symétrie C_i contribuent aux modes :

$$3A_u \oplus 3B_{1u} \oplus 3B_{2u} \oplus 3B_{3u}$$

Les 4 atomes d'oxygène O (1) avec pour symétrie de site C_s^{yz} contribuent aux modes de vibration :

$$2A_g \oplus A_u \oplus B_{1g} \oplus 2B_{1u} \oplus 2B_{2g} \oplus B_{2u} \oplus B_{3g} \oplus 2B_{3u}$$

Les 8 atomes d'oxygène O (2) de site de symétrie C_1 contribuent aux vibrations suivantes :

$$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_{1g} \oplus 3B_{1u} \oplus 3B_{2g} \oplus 3B_{2u} \oplus 3B_{3g} \oplus 3B_{3u}$$

La dernière colonne du tableau (fond bleu) présente les règles de sélection valables dans les spectroscopies Raman et infrarouge. Les déplacements (ou translations) de la maille suivant les trois directions x, y et z du cristal correspondent aux modes acoustiques ; leur fréquence est nulle en centre de zone¹¹. Après soustraction des trois modes acoustiques du cristal, les autres modes correspondant aux autres translations sont actifs infrarouge. Les règles de sélection pour les modes Raman sont mises en évidence dans la dernière colonne du tableau qui montre les composants du tenseur de polarisabilité, soit les α_{ij} .

Au total soixante modes normaux de vibration sont dénombrés au centre de la zone de Brillouin pour les systèmes orthorhombiques. La représentation mécanique en fonction des représentations irréductibles est la suivante :

$$\Gamma_M = 7A_g \oplus 8A_u \oplus 5B_{1g} \oplus 10B_{1u} \oplus 7B_{2g} \oplus 8B_{2u} \oplus 5B_{3g} \oplus 10B_{3u}$$

Pour les $\text{RCrO}_3 Pnma$, on dénombre :

¹¹ Rappelons qu'en spectroscopie optique, la longueur d'onde de l'excitatrice étant grande par rapport aux dimensions des mailles élémentaires, seuls les phonons en centre de zone de Brillouin pourront être observés.

- 3 modes de translation d'ensemble ou modes acoustiques $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$;
- 25 modes liés aux autres translations, **actifs en infrarouge** : $9B_{1u} + 7B_{2u} + 9B_{3u}$;
- **24 modes actifs Raman** : $7A_g + 7B_{2g} + 5B_{1g} + 5B_{3g}$;
- 8 modes silencieux puisque n'étant ni actifs Raman ni actifs en infrarouge : $8A_u$.

3. Aspects expérimentaux

Nous avons vu au paragraphe précédent comment dénombrer les modes normaux de vibration de systèmes tels que les pérovskites orthorhombiques de groupe d'espace $Pnma$. Le présent paragraphe a pour objectif de présenter d'une part l'instrument qui permet d'observer ces modes de vibrations, et d'autre part les configurations et paramètres que nous avons utilisés pour mener à bien nos expériences Raman en lumière polarisée.

3.1. Description du spectromètre Raman

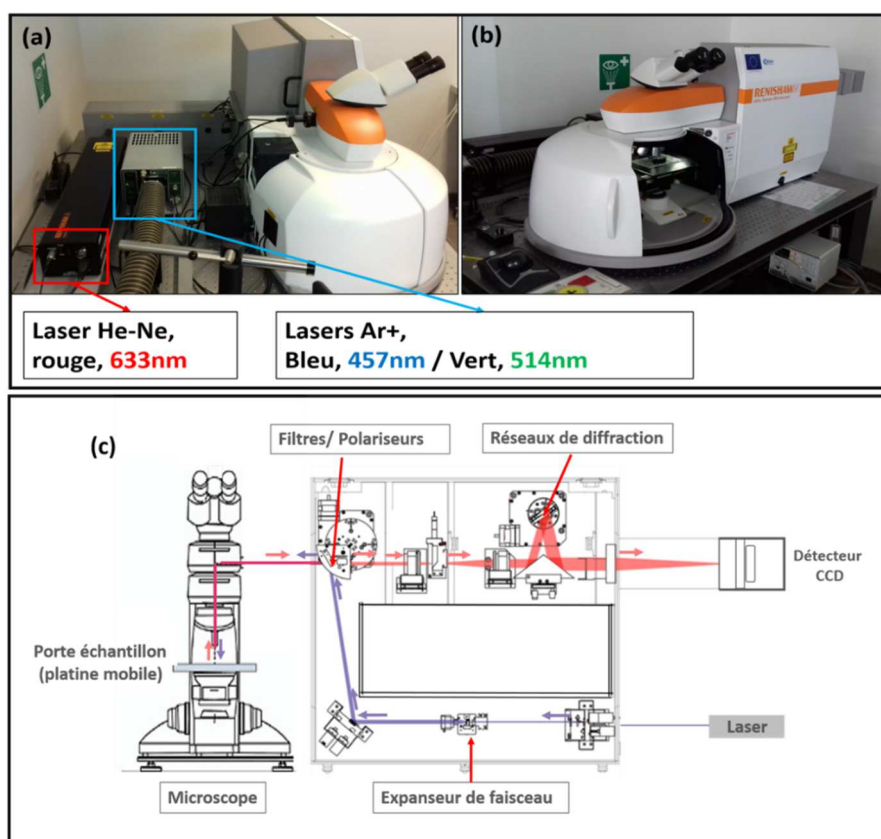


Figure 3.11: spectromètre Renishaw Invia Reflex : (a) et (b) vue extérieure ; (c) chemin optique à l'intérieur du spectromètre.

La **figure 3.11** représente le spectromètre Renishaw InVia Reflex (**figures 3.11a et 3.11b**) ayant servi à la collecte des spectres Raman présentés dans ce travail. Grâce à la coupe du montage interne, on peut y voir également le chemin optique à l'intérieur du spectromètre (**figure 3.11c**). Cet équipement a été conçu pour recevoir une gamme variée de source excitatrice laser du domaine UV-visible pouvant s'étendre jusqu'au proche infrarouge (NIR). Contrairement au spectromètre infrarouge, le spectromètre Raman est équipé de systèmes optiques plus classiques et permet de travailler dans les conditions ambiantes (nul besoin de vide ou d'absence d'humidité). Notons que les techniques Raman et Infrarouge sont complémentaires, en ce sens que la première se base sur l'émission de l'onde produite par le dipôle oscillant, induit par le champ excitateur et modulé par les vibrations moléculaires, alors que la seconde s'appuie sur le phénomène de résonance entre le champ excitateur et les vibrations moléculaires. De ces mécanismes d'interaction résultent des règles de sélection spécifiques liées aux propriétés de symétrie du matériau étudié.

Le spectromètre Raman utilisé présente les caractéristiques suivantes :

- **Sources Laser** : la source d'excitation est un rayonnement monochromatique de fréquence stable et continue. Les sources lasers utilisées dans ce travail ont des longueurs d'onde du domaine visible : 457 nm (Ar+, bleu), 514 nm (Ar+, vert), 633 nm (He Ne, rouge) de puissance maximale 20 mW.
- **Filtre interférentiel** : placé devant le laser, le *filtre interférentiel* élimine les raies parasites plasma (au voisinage de la raie excitatrice) indésirables pour les mesures et intéressantes pour le calibrage du dispositif.
- **Dispositif micro Raman et focalisation** : un microscope *Leica* permet d'observer l'échantillon et de focaliser le spot laser incident sur la zone d'expérimentation, grâce à un objectif approprié (de x10, x20, x50 et x100), puis de diriger les photons diffusés vers le spectromètre. Ce sont les objectifs x50 et x100 qui ont été principalement utilisés pour choisir une zone d'expérimentation. Un analyseur (polariseur + lame à retard de phase demi-onde) permet de fixer la polarisation de rayonnement diffusé.
- **Filtres de rejection** : le processus Raman étant peu intense, les filtres de rejection – de type coupe-bande/ passe-bas - sont utilisés pour séparer le signal d'intérêt du signal

Rayleigh beaucoup plus intense. Le spectromètre utilisé est équipé de deux types de filtres :

- Des filtres de type *Notch* (coupe-bande) dont la fréquence de coupure est d'environ 10 cm^{-1} : ils permettent de mesurer simultanément les raies Stokes et anti-Stokes.
- Des filtres *Edge* (passe-bas) de fréquence de coupure plus haute (avoisinant 60 cm^{-1}) : ils permettent de mesurer uniquement les spectres Stokes.
- **Monochromateur** : les photons diffusés pénètrent dans le monochromateur par une fente, qui permet de réaliser un filtrage spatial de type confocal. Un miroir dirige ensuite les photons sur des plans gravés (réseaux de diffraction) à *1800, 2400, 3000 traits/mm*, en les dispersant selon leurs longueurs d'onde. Le choix du nombre de traits est fait en fonction de la longueur d'onde incidente et de la dispersion souhaitée. Chaque radiation est ensuite focalisée grâce à une lentille vers un système de détection.
- **Détecteur** : un détecteur multicanal CCD (Charge Coupled Device), refroidi par effet Pelletier, permet la collecte simultanée des informations spatiales et spectrales en provenance de l'échantillon analysé.

3.2. Paramétrage du spectromètre et protocole de mesure

L'attribution précise des modes Raman nécessite de connaître l'orientation cristallographique de la face mesurée. Cette orientation est le plus souvent déterminée à l'aide de la diffraction de Laue, technique de diffraction de rayons X polychromatiques, dont le principe est détaillé à la référence ¹⁴⁹. Dans le cas de notre étude, la taille des monocristaux synthétisés ne permet pas d'utiliser cette technique de caractérisation pour déterminer l'orientation des facettes mesurées (Voir chapitre 2). Toutefois, en prenant en compte certaines considérations il est possible de déterminer cette orientation. En effet :

- Le spectre Raman est dépendant de l'état de polarisation de la lumière incidente et diffusée à cause du caractère tensoriel de la polarisabilité.
- L'intensité Raman est fonction de l'orientation cristallographique de la face mesurée.

Compte tenu de cela, les spectres Raman de cette étude ont été enregistrés en lumière polarisée et en fonction de la rotation de l'échantillon à étudier.

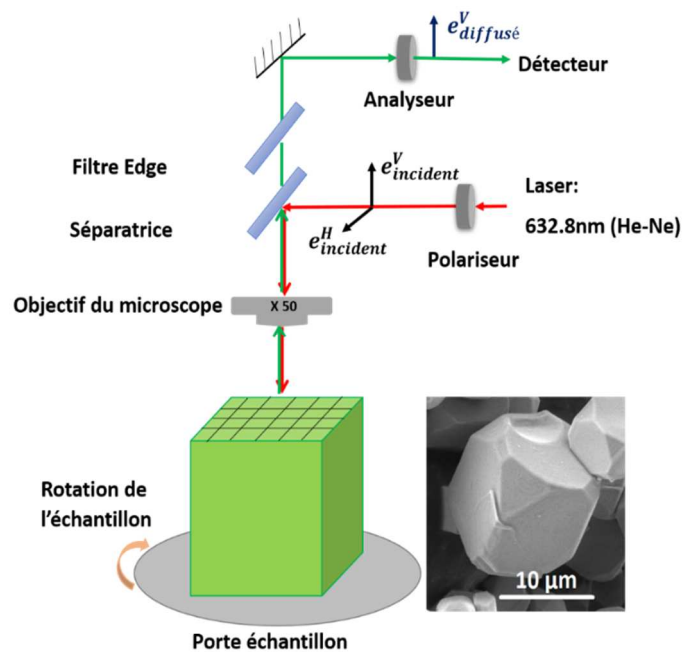


Figure 3.12 : dispositif expérimental ayant servi à la collection des spectres Raman en lumière polarisée en fonction de la rotation de l'échantillon.

Le schéma du dispositif expérimental ayant servi à la collecte des spectres Raman est représenté à la **figure 3.12**. Un porte-échantillon rotatif, monté sur la platine du micro Raman, permet de tourner le monocristal à étudier sans modifier les coordonnées x , y et z de son barycentre. Nous avons fait varier l'angle de rotation du monocristal entre 0° et 360° par pas de 10° , puis par pas de 5° . Les polarisations des lumières incidente et diffusée ont été choisies de sorte que les configurations de polarisation soient parallèles, c'est-à-dire vertical-vertical (VV), ou orthogonales, c'est-à-dire horizontal-vertical (HV) (Voir paragraphe 1.3). Deux longueurs d'onde excitatrices, 633 nm et 514 nm, sont utilisées afin d'éliminer les pics parasites dus aux phénomènes tels que la fluorescence de l'échantillon étudié, et d'observer ses pics caractéristiques. Les paramètres d'acquisition des spectres en rétrodiffusion¹² sont donc les suivants :

¹² Cette configuration est la plus simple à mettre en œuvre, car elle ne nécessite pas d'alignement optique entre le laser incident et le faisceau diffusé Raman. Elle permet l'utilisation d'un microscope confocal pour limiter le volume d'analyse pour, par exemple, réaliser une analyse à la surface de l'échantillon.

- Temps d'acquisition (ou d'exposition au laser) : **10s**
- Nombre d'acquisitions : **20**
- Puissance du laser : **1mW**.

4. Attribution des phonons et orientation des monocristaux

4.1. Généralité

Attribuer les phonons observés sur un spectre Raman consiste à déterminer pour chacun d'eux la symétrie, la fréquence de vibration, les atomes à l'origine de la vibration ainsi que leur déplacement. Dans les systèmes hautement ordonnés tels que les cristaux, le spectre Raman dépend fortement de l'orientation cristallographique ; c'est pourquoi il est primordial de rechercher le maximum d'informations sur la structure cristallographique de l'échantillon. Globalement la démarche d'attribution des raies Raman d'un spectre se fait suivant quatre étapes :

D'abord, des informations sont collectées sur le cristal étudié et le dénombrement de ses modes normaux de vibration grâce à la théorie des groupes, qui nous fournit des informations sur sa structure cristallographique. Cela nous permet de déterminer les représentations irréductibles, qui nous renseignent sur le nombre total des modes normaux de vibration (ou degré de liberté) du système, et sur les symétries de ces modes.

Ensuite, les règles de sélection nous aident à d'identifier et à sélectionner précisément, parmi les modes normaux de vibration, ceux qui sont actifs en spectroscopie Raman, selon la démarche que nous avons exposée précédemment au paragraphe 2 de ce chapitre.

Si l'orientation cristallographique du cristal étudié est connue, les mesures Raman en lumière polarisée permettent de sélectionner des éléments particuliers du tenseur de polarisabilité. En effet, les mesures en polarisation nous donnent de déterminer aisément la symétrie d'un phonon suivant son apparition ou sa disparition dans le spectre, selon la configuration de polarisation utilisée. Cela revient à analyser l'intensité Raman de chaque mode en fonction, d'une part, de la configuration de polarisation utilisée, d'autre part, de l'orientation de la face mesurée. Par exemple, une configuration de polarisation particulière permettra d'observer uniquement des phonons d'une symétrie donnée. En utilisant plusieurs configurations de polarisation, nous pouvons enregistrer des spectres en fonction de la symétrie des phonons.

Enfin, l'attribution d'une raie Raman de symétrie connue à des vibrations atomiques définies nécessite toutefois de prendre en compte la masse atomique, les liaisons et/ou le calcul de la dynamique du réseau. Des calculs de dynamique du réseau, tels que la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), finalisent l'attribution des phonons Raman.

4.2. Choix et positionnement initial du cristal échantillon RCrO_3

La **figure 3.13** représente le schéma de la disposition du monocristal en fonction du référentiel (X, Y, Z) du laboratoire. Le porte-échantillon rotatif permet de tourner le cristal autour de l'axe Z du repère de travail et d'enregistrer ainsi les spectres Raman en fonction de l'angle de rotation ψ .

La taille des monocristaux d'orthochromites étant de l'ordre de quelques dizaines de microns (cf. chapitre 2), déterminer l'orientation des cristaux par les techniques conventionnelles telles que la diffraction de Laue s'avère inenvisageable au sein du laboratoire. Or, nous avons vu que, pour les systèmes hautement ordonnés tels que les monocristaux, les spectres Raman sont très dépendants de l'orientation cristallographique. C'est pourquoi, en choisissant de collecter les spectres en fonction de la rotation ψ , on s'assure de déterminer l'orientation du cristal par une analyse rigoureuse des intensités Raman polarisées en fonction de l'angle de rotation ψ .

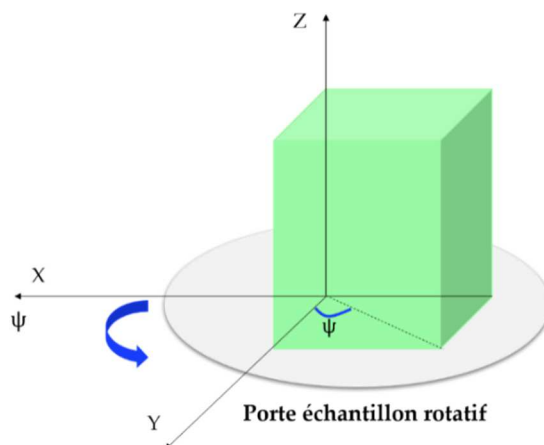


Figure 3.13: exemple de disposition du monocristal étudié en fonction du repère cartésien (X, Y, Z) du laboratoire.

Les photographies présentées à la **figure 3.14** montrent comment nous avons choisi et disposé chaque monocristal étudié. Une petite quantité de poudre de monocristaux, déposée sur le porte-échantillon gradué et rotatif, est placée sous le microscope optique, dont les objectifs permettent la sélection du monocristal à étudier, en s'assurant que la face à mesurer est

perpendiculaire à l'axe Z du repère du laboratoire (**Figure 3.14a**). Le cristal est disposé de sorte que l'une de ses arêtes au moins soit alignée suivant l'un des axes du viseur de cible du microscope optique (**Figure 3.14b**). Après ces deux étapes (**figures 3.14a et 3.14b**), une zone de mesure peut être choisie à l'aide du viseur de cible du microscope (**Figure 3.14c**).

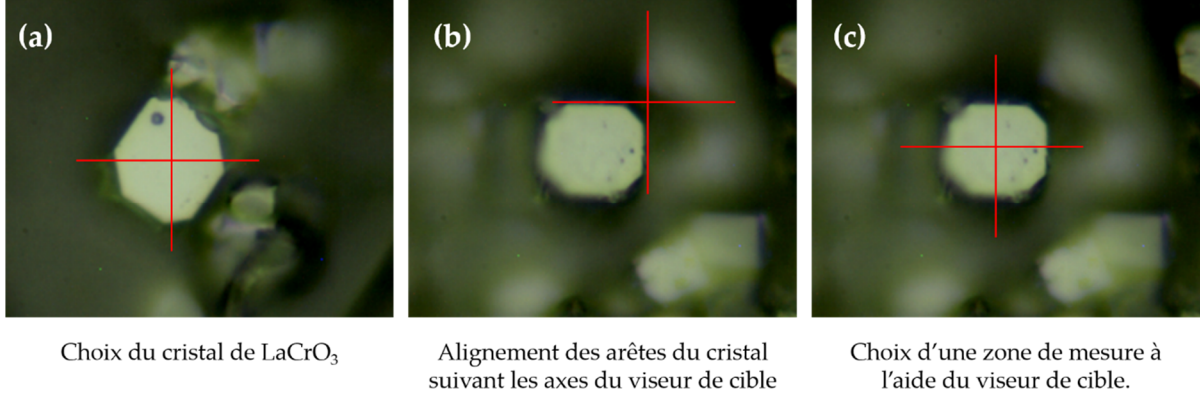


Figure 3.14 : disposition du cristal et choix de la zone de mesure : exemple de LaCrO_3 .

4.3. Tenseurs Raman et intensités Raman polarisées

4.3.1. Tenseurs Raman

Les orthochromites de terre rare ont une structure pérovskite orthorhombique du groupe d'espace $Pnma$ (ou $Pbnm$) à température ambiante. D'après la théorie des groupes, 24 des 60 modes de vibration du centre de la zone de Brillouin sont actifs Raman :

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 7 A_g + 5 B_{1g} + 7 B_{2g} + 5 B_{3g}$$

Les tenseurs de diffusion Raman (R_j) exprimés dans le système de coordonnées de la maille cristallographique sont :

$$A_g = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}; \quad B_{1g} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad B_{2g} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad B_{3g} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}$$

où a, b, c, d, e et f sont les éléments des tenseurs de diffusion pour chaque type de symétrie de mode Raman actif. Ces tenseurs de diffusion étant donnés dans le système de coordonnées de la maille cristallographique, il est nécessaire de les exprimer dans le référentiel de travail ou référentiel du laboratoire. Il nous faut pour cela calculer une matrice qui permet de transformer

les coordonnées de la maille cristallographique en coordonnées cartésiennes (coordonnées du laboratoire).

4.3.2. Angles d'Euler et matrice de transformation

4.3.2.1. Angles d'Euler

Un ensemble de trois angles, appelé les angles d'Euler (ϕ , θ et ψ), permet de décrire l'orientation d'un solide ou celle d'un référentiel - par exemple le référentiel de la maille cristallographique - par rapport à un trièdre cartésien de référence, ici notre référentiel du laboratoire. Ces angles correspondent aux rotations autour des axes principaux du référentiel de travail.

Afin de montrer l'importance des angles d'Euler dans les expériences Raman polarisé, considérons un cristal de maille orthorhombique et voyons comment s'opère le choix de la face à mesurer (**Figure 3.15**). La direction d'incidence du laser est l'axe Z du repère de laboratoire. Si, dans le but d'observer une symétrie particulière de phonon, l'on souhaite mesurer le plan (a,c) - soit le plan parallèle à (010) - du cristal, il faut d'abord faire une première rotation de 90° autour de Z ; une deuxième rotation de 90° autour de l'axe Y permettra d'aligner le plan recherché (a,c) perpendiculairement à la direction d'incidence du laser. Ainsi, les angles d'Euler ϕ et θ correspondent respectivement à la première rotation autour de l'axe Z et à la deuxième rotation autour de l'axe Y. L'angle ψ est l'angle de la troisième rotation autour de l'axe Z.

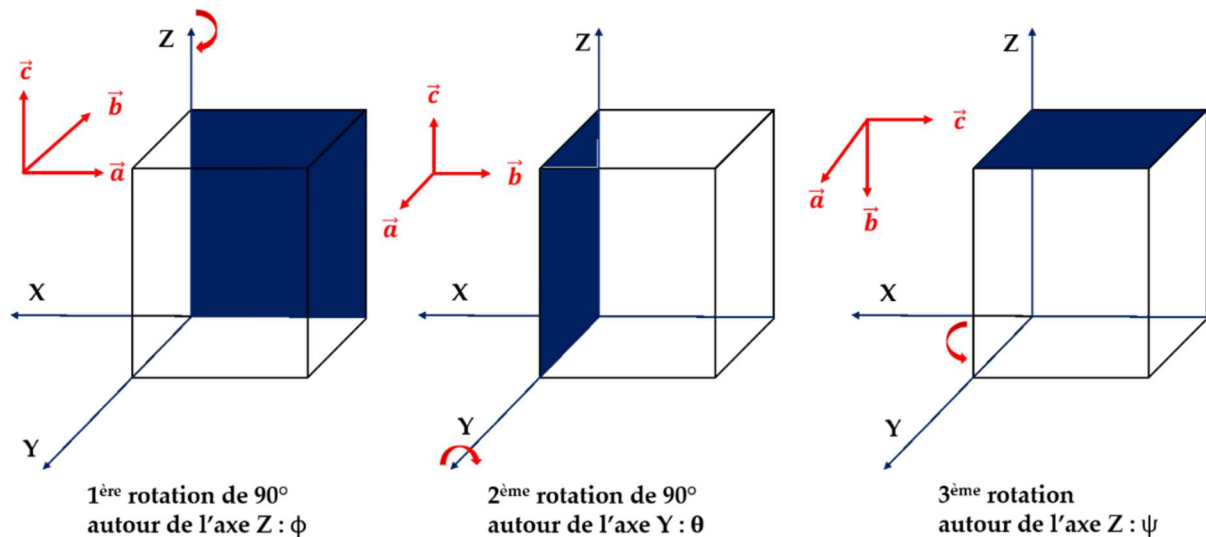


Figure 3.15 : angles d'Euler, choix d'une face spécifique du cristal.

Toutefois, les deux premiers angles d'Euler ϕ et θ ne sont pas connus dans notre cas. Le troisième angle ψ est lié à l'angle expérimental de rotation de l'échantillon par :

$$\psi = \psi_0 \pm \psi'$$

avec ψ' la valeur expérimentale de l'angle de rotation et ψ_0 l'écart entre la valeur expérimentale et la valeur réelle de l'angle de rotation. En effet, l'orientation cristallographique de l'échantillon n'étant pas connue, il est impossible de positionner le cristal à $\psi = 0^\circ$. C'est pourquoi on introduit un écart entre la valeur expérimentale et la valeur réelle. Cet écart ψ_0 sera nul si, connaissant l'orientation de la face mesurée, on la dispose de manière que $\psi_0 = 0^\circ$ (**Figure 3.15**). L'origine des angles de rotation ψ' est choisie conformément à la disposition présentée à la **figure 3.16**, c'est-à-dire que les côtés du cristal échantillon sont alignés respectivement sur les deux axes du viseur de cible du microscope optique.

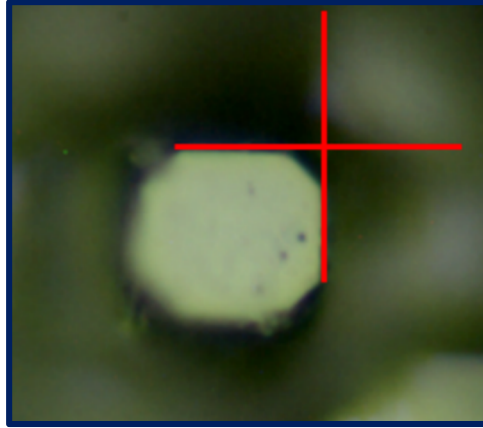


Figure 3.16 : image prise au microscope optique : origine de l'angle de rotation du monocrystal échantillon $LaCrO_3$.

4.3.2.2. Matrice de transformation des coordonnées de la maille cristallographique en coordonnées cartésiennes.

Les tenseurs Raman des modes de vibration étant donnés dans le repère mobile de la maille cristallographique, il est nécessaire, pour les exprimer dans le repère du laboratoire, de calculer une matrice de transformation permettant la conversion des coordonnées cristallographiques aux coordonnées cartésiennes. L'équation qui permet la transformation du tenseur de diffusion R_j en coordonnées cartésiennes R_{XYZ} s'écrit :

$$R_{XYZ} = \mathbf{\Pi} \cdot R_j \cdot \mathbf{\Pi}^{-1} \quad (3.12)$$

où $\mathbf{\Pi}$ est la matrice de transformation des coordonnées du cristal en coordonnées cartésiennes. $\mathbf{\Pi}^{-1}$ est la matrice inverse de transformation.

Cette matrice de passage dépend du choix du repère de travail (X, Y, Z) et des trois angles d'Euler énoncés au paragraphe précédent :

$$\mathbf{\Pi} = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi \cos \psi - \sin \phi \sin \psi & \cos \theta \cos \psi \sin \phi + \cos \phi \sin \psi & -\cos \psi \sin \theta \\ -\cos \theta \cos \phi \sin \psi - \cos \psi \sin \phi & \cos \phi \cos \psi - \cos \theta \sin \phi \sin \psi & \sin \theta \sin \psi \\ \cos \phi \sin \theta & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{pmatrix}$$

4.4. Analyses des intensités Raman

4.4.1. Expression de l'intensité Raman suivant la configuration de polarisation

En spectroscopie Raman, l'expression de l'intensité totale du rayonnement diffusé (I_j) contient le tenseur de diffusion Raman dans le système de coordonnées cartésiennes du laboratoire (R_{XYZ}) (Equation 3.12).

$$I_j \propto |e_i \times R_{XYZ} \times e_s|^2 \quad (3.13)$$

avec e_i et e_s les vecteurs unitaires de polarisation des rayonnements incident et diffusé.

Ces vecteurs unitaires donnés dans le système de coordonnées du laboratoire sont :

$$e_i^{VV} = (1 \ 0 \ 0), e_i^{HV} = (0 \ 1 \ 0)$$

et

$$e_s = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

e_i^{VV} et e_i^{HV} sont les vecteurs unitaires de polarisation incidente pour les configurations VV et HV.

Grâce à l'équation (Equation 3.13) les intensités Raman des modes actifs sont calculées en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon et dans les deux configurations de polarisation. Les expressions de ces intensités théoriques sont classées dans le tableau ci-dessous.

Mode Raman	Polarisation parallèle (VV)	Polarisation orthogonale (HV)
A_g	$I_{A_g}^{VV} \propto \left \frac{A}{2} \cos 2\psi + B \sin 2\psi + \frac{A'}{2} \right ^2$	$I_{A_g}^{HV} \propto \left B \cos 2\psi - \frac{A}{2} \sin 2\psi \right ^2$
B_{1g}	$I_{B_{1g}}^{VV} \propto C \cos 2\psi - D \sin 2\psi + C' ^2$	$I_{B_{1g}}^{HV} \propto \left D \cos 2\psi - \frac{C}{4} \sin 2\psi \right ^2$
B_{2g}	$I_{B_{2g}}^{VV} \propto \left \frac{E}{2} \cos 2\psi + F \sin 2\psi + \frac{E'}{2} \right ^2$	$I_{B_{2g}}^{HV} \propto F \cos 2\psi + F' \sin 2\psi ^2$
B_{3g}	$I_{B_{3g}}^{VV} \propto \left \frac{G}{2} \cos 2\psi + H \sin 2\psi + \frac{G'}{2} \right ^2$	$I_{B_{3g}}^{HV} \propto \left -H \cos 2\psi + \frac{G}{2} \sin 2\psi \right ^2$

Tableau 3.5 : intensités théoriques de diffusion des modes actifs Raman pour une structure orthorhombique $Pnma$.

Les lettres $A, A', B, C, C', D, E, F, F', G$ et H correspondent aux expressions suivantes :

$$A = a.(\cos^2\theta\cos^2\phi - \sin^2\phi) + b.(\cos^2\theta\sin^2\phi - \cos^2\phi) + c.\sin^2\theta;$$

$$A' = a.(\cos^2\theta\cos^2\phi + \sin^2\phi) + b.(\cos^2\theta\sin^2\phi + \cos^2\phi) - c.\sin^2\theta;$$

$$B = 2(b - a).\cos\theta.\sin2\phi; \quad C = 2d.\sin2\phi.(\cos^2\theta + 1); \quad C' = -2d.\sin2\phi.\sin^2\theta;$$

$$D = d.\cos\theta.\cos2\phi; \quad E = \frac{e}{2}\sin2\theta.\cos2\phi; \quad F = e.\sin\theta.\sin\phi;$$

$$F' = e.\cos\theta.\cos\phi; \quad G = f.\sin2\theta.\sin\phi; \quad H = f.\sin\theta.\cos\phi.$$

4.4.2. Application à une face d'orientation connue : plan (a, c) // (010) d'une maille orthorhombique

En reprenant l'exemple du plan (a, c) présenté dans le paragraphe 4.3.2, sachant que : $\phi = \theta = 90^\circ$, on notera :

$$A = -a + c; \quad A' = a - c; \quad F = e \text{ et } B = C = C' = D = E = F' = G = H = 0.$$

En conséquence les expressions des intensités Raman pour les modes de vibration suivant les deux configurations de polarisation sont présentées dans le **tableau 3.6**.

En conclusion et comme le montre la **figure 3.17**, sur une face de ce type (parallèle au plan (010)) seuls les modes Raman de symétrie A_g et B_{2g} pourront être observés puisqu'ayant des intensités Raman non nulles. Les modes A_g atteindront leurs maxima d'intensité tous les 180° et leurs minima d'intensité tous les 180° en configuration VV. En configuration HV, l'intensité des modes A_g est maximale tous les 90° . Quant aux modes de symétrie B_{2g} , le maximum d'intensité sera atteint tous les 90° en configuration VV et HV, avec un décalage de 45° entre les intensités des deux configurations de polarisation.

Mode Raman	Polarisation horizontale (VV)	Polarisation verticale (HV)
A_g	$I_{A_g}^{VV} \propto \left(\frac{a-c}{2}\right)^2 (1 - \cos 2\psi) ^2$	$I_{A_g}^{HV} \propto \left(\frac{a-c}{2}\right)^2 \sin 2\psi ^2$
B_{1g}	$I_{B_{1g}}^{VV} \propto 0$	$I_{B_{1g}}^{HV} \propto 0$
B_{2g}	$I_{B_{2g}}^{VV} \propto e^2 \sin 2\psi ^2$	$I_{B_{2g}}^{HV} \propto e^2 \cos 2\psi ^2$
B_{3g}	$I_{B_{3g}}^{VV} \propto 0$	$I_{B_{3g}}^{HV} \propto 0$

Tableau 3.6 : intensités théoriques de diffusion Raman pour le plan (a, c) du pérovskite orthorhombique $Pnma$.

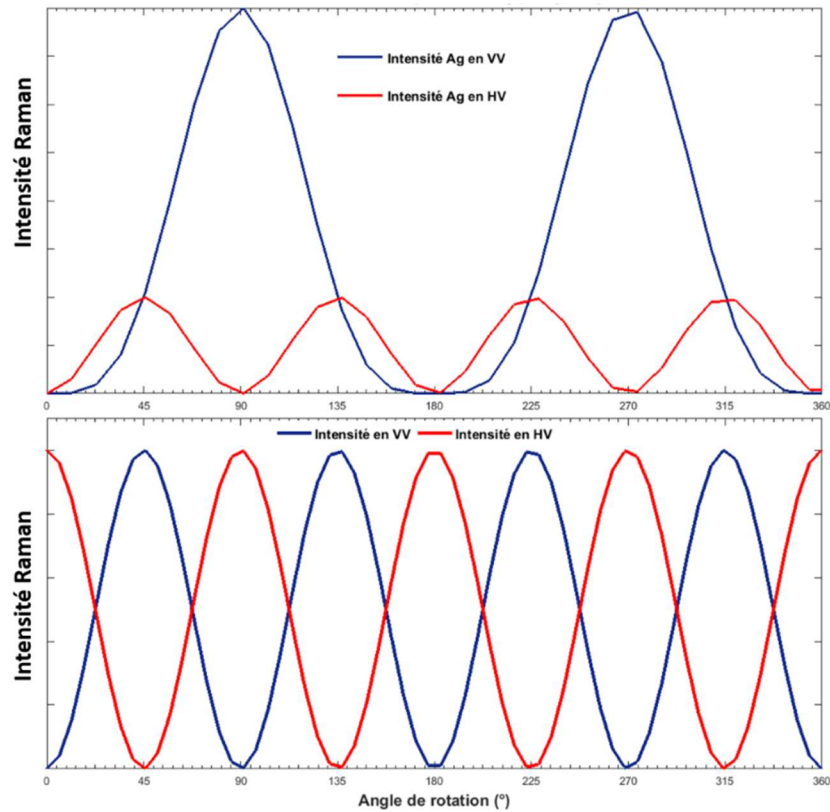


Figure 3.17: variation des intensités Raman des modes de symétries A_g et B_{2g} sur le plan (a, c) // (010) d'une pérovskite orthorhombique du groupe d'espace $Pnma$.

Lorsque l'orientation de la face mesurée est connue, le calcul des intensités Raman des modes observés est relativement simple. Cependant, lorsque l'orientation de la face n'est pas connue, il devient plus difficile de calculer les intensités Raman comme en témoignent les expressions des intensités théoriques du **tableau 3. 5**.

4.5. Attribution des modes Raman : Exemple de LaCrO_3

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les spectres Raman ont été collectés sur plusieurs facettes de monocristaux. En effet, pour chaque composition d'orthochromite RCrO_3 , de nombreuses mesures ont été réalisées sur chacun des échantillons – à savoir plus d'une dizaine d'échantillons par composition étudiée –, ce qui a donné lieu à de nombreux traitements de données spectrales. Aussi, nous avons enregistré les spectres pour différentes valeurs de ψ' allant de 0° à 360° par pas de 5° ou de 10° . L'analyse de l'ensemble de ces spectres a montré que les spectres pour les valeurs de ψ' comprises entre 0° et 180° sont identiques aux spectres pour ψ' compris entre 180° et 360° . Par conséquent, nous ne considérerons que les spectres

enregistrés pour ψ' allant de 0° et 180° ; sachant que nos observations seront aussi valables pour les spectres obtenus pour ψ' compris entre 180° et 360° .

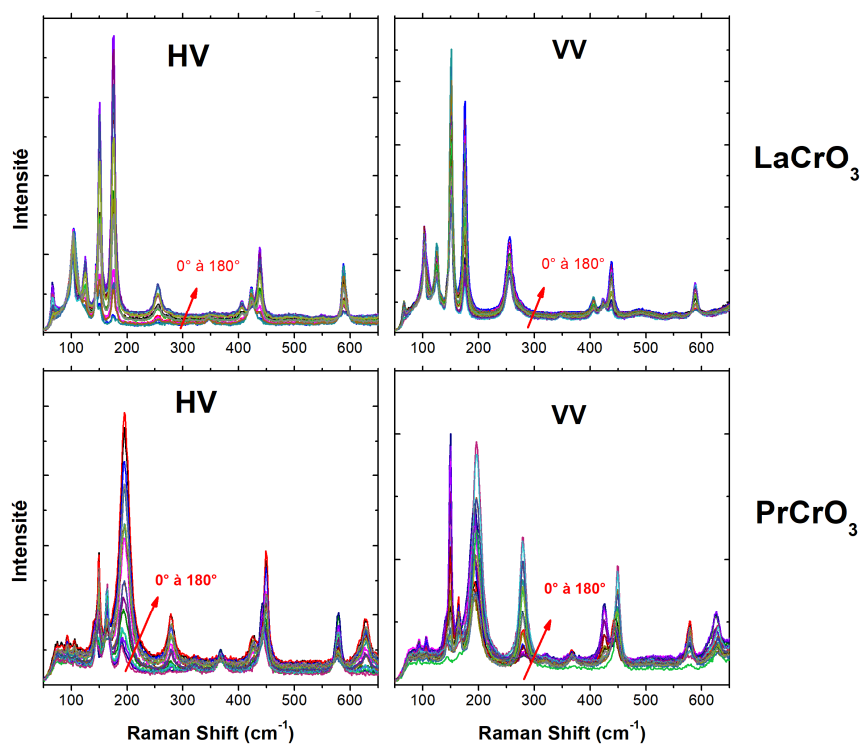


Figure 3.18 : spectres Raman en fonction de l'angle de rotation : exemples de LaCrO_3 et PrCrO_3 .

Les **figures 3.18 et 3.19** présentent un exemple de spectres Raman des quatre composés orthochromites LaCrO_3 , PrCrO_3 , NdCrO_3 et SmCrO_3 , enregistrés en configuration de polarisation VV et HV et avec ψ' compris entre 0° et 180° .

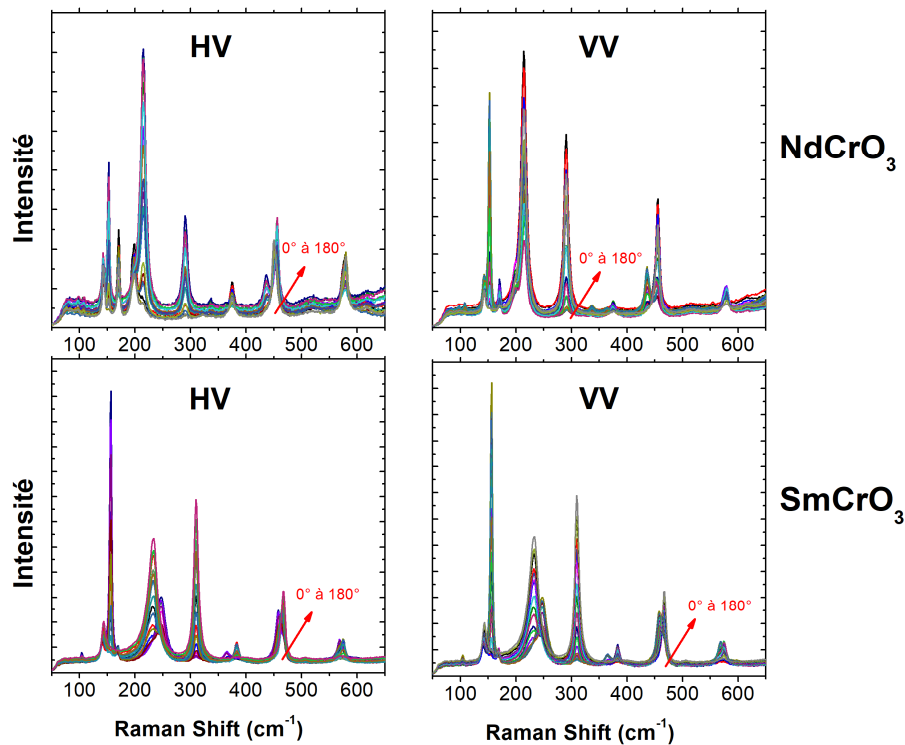


Figure 3.19 : spectre Raman en fonction de l'angle de rotation : exemples de NdCrO_3 et SmCrO_3 .

Contrairement aux spectres Raman des céramiques orthochromites, les spectres de notre étude sur monocristaux sont bien mieux définis et comportent des raies Raman plus fines et intenses^{63,150,151}.

Pour chaque échantillon étudié, on constate que les intensités des raies Raman varient suivant la valeur de ψ' . Une première analyse de ces intensités de pics révèle que leurs variations sont périodiques et dépendent du type de facette mesurée. La **figure 3.20** illustre l'évolution de l'intensité Raman de la raie à 174 cm^{-1} de LaCrO_3 et de la raie à 278 cm^{-1} de PrCrO_3 . En configuration VV, l'intensité du phonon à 174 cm^{-1} de LaCrO_3 est maximale tous les 90° . En configuration HV, son intensité évolue de façon similaire avec un décalage d'environ 45° . L'intensité du phonon à 278 cm^{-1} de PrCrO_3 atteint son maximum tous les 180° en configuration VV tandis qu'en configuration HV elle est maximale tous les 90° .

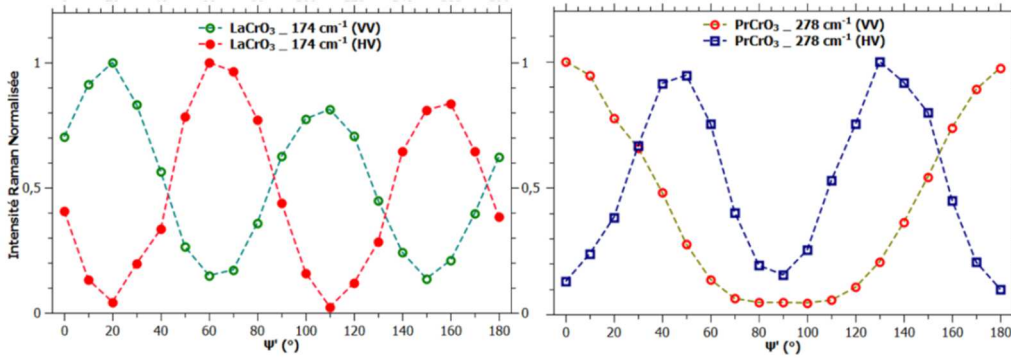


Figure 3.20 : variation d'intensité Raman en fonction de l'angle de rotation : exemple du mode à 174 cm^{-1} de LaCrO_3 et du mode à 278 cm^{-1} de PrCrO_3 .

Notons que pour l'ensemble des spectres étudiés la variation des intensités Raman expérimentales est proche de celle des intensités théoriques calculées pour une maille orthorhombique (paragraphe 4.4.2).

Toutes ces analyses d'intensités Raman mettent en évidence deux types de facettes de monocristaux. Ces résultats confortent nos précédentes observations lors des analyses microstructurales des monocristaux (chapitre 2).

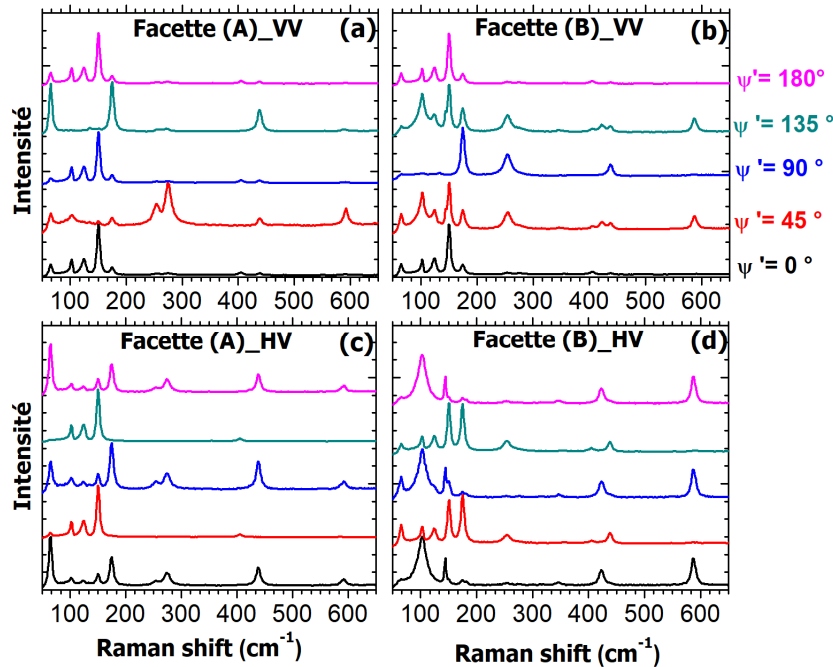


Figure 3.21 : évolution en fonction de l'angle de rotation des spectres Raman et suivant le type de face du monocristal LaCrO_3 .

L'observation globale des spectres Raman révèle une périodicité dans l'apparition des spectres, c'est-à-dire que certains phonons apparaissent et disparaissent aux mêmes angles de rotation, avec des périodes identiques à celles observées dans l'analyse des intensités théoriques en fonction de l'angle de rotation. La **figure 3.21** représente pour les monocristaux LaCrO_3 , les spectres Raman enregistrés sur les deux types de facettes, que nous nommerons A et B. La **figure 3.22** montre que ces facettes sont soit rectangulaires soit carrées avec des sommets tronqués. Y est également indiquée l'origine choisie pour la rotation des facettes.

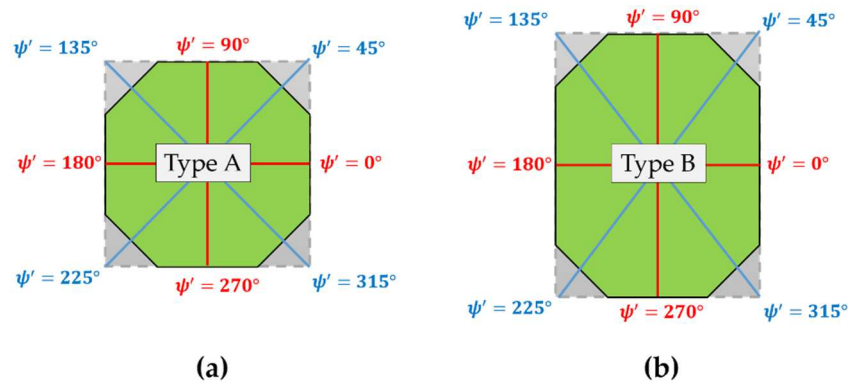


Figure 3.22 : directions selon l'angle de rotation des facettes de type A et B.

4.5.1. Attribution des modes Raman A_g et B_{2g}

Considérons les spectres Raman collectés sur le premier type de facette A (**Figures 3.21a, 3.21c et 3.22a**). Cette facette correspond à celle d'un cube dont les sommets sont tronqués (face de cuboïdes). En configuration VV, les spectres aux angles de rotation 0° , 90° et 180° sont identiques (**Figure 3.21a**) et les spectres aux angles de 45° et 135° présentent les mêmes modes Raman (pics), avec toutefois des intensités différentes. En configuration orthogonale HV, les spectres à 0° , à 90° et à 180° d'une part, et les spectres à 45° et à 135° d'autre part sont identiques (**Figure 3.21c**). Par ailleurs, le maximum d'intensité est atteint tous les 45° en accord avec l'équation de la variation de l'intensité Raman en configuration HV (**Tableau 3.5**). Sur la base de ces observations, on déduit que les directions cristallographiques relatives aux angles de rotation 0° , 90° et 180° sont équivalentes tandis que les directions à 45° et à 135° ne le sont pas. De ce fait, les directions cristallographiques principales dans ce plan sont les directions correspondant aux angles de 45° et 135° par rapport aux arêtes de la facette étudiée (dont une choisie comme origine des rotations). En outre, les spectres en configuration VV suivant ces deux directions montrent les mêmes modes Raman, aux mêmes fréquences avec toutefois des intensités différentes. Cela suggère que ces directions correspondent soit aux axes a et b , soit

aux axes a et c , ou encore aux axes b et c , de la maille orthorhombique. Par conséquent, la facette A étudiée correspond soit au plan (a, b) , soit au plan (a, c) ou encore au plan (b, c) . Dans ce cas, d'après les règles de sélection Raman, seuls les modes de symétrie A_g sont attendus en configuration VV à 45° et à 135° . En conclusion, les phonons observés à 64 cm^{-1} , 135 cm^{-1} , 174 cm^{-1} , 254 cm^{-1} , 438 cm^{-1} et 592 cm^{-1} correspondent aux sept phonons Raman attendus d'après la théorie des groupes.

D'après ces mêmes règles de sélection, il devrait être observé, en configuration HV, les modes Raman de symétrie B_{1g} , B_{2g} ou B_{3g} selon que la face mesurée est respectivement le plan (a, b) , (a, c) ou (b, c) . Suivant la théorie des groupes, 5 modes B_{1g} , 5 modes B_{3g} et 7 modes B_{2g} sont attendus. Etant donné qu'on observe - en configuration HV et suivant les directions à 45° et à 135° - six phonons à 103 cm^{-1} , 124 cm^{-1} , 150 cm^{-1} , 356 cm^{-1} , 405 cm^{-1} et 590 cm^{-1} , on déduit aisément qu'il s'agit des phonons B_{2g} , et que la facette de type A correspond à la face (a, c) du cristal : soit le plan (010) .

Regardons maintenant les spectres obtenus sur les facettes de type B, représentés aux **figures 3.21b, 3.21d et 3.22b**. En configuration VV (**Figure 3.21b**), les spectres à 0° et à 180° sont identiques, ainsi que ceux à 45° et à 135° . Celui à 90° est cependant différent des autres spectres. En ce qui concerne les spectres de la configuration HV, on observe à 0° , à 90° et à 180° des spectres Raman identiques. La même observation est faite pour les spectres à 45° et à 135° dans cette configuration HV. Notons que, comme dans le cas de la facette A, le maximum d'intensité pour tous les spectres est atteint tous les 45° conformément aux équations d'intensités théoriques en configuration de polarisation HV du **tableau 3.5**. Par conséquent, les directions principales de cette facette sont à 0° et à 90° , c'est-à-dire suivant les côtés de cette facette. En configuration VV, à $\psi' = 90^\circ$, comme attendu, apparaissent uniquement des phonons de symétrie A_g . Les intensités des pics étant toutefois différentes de celles des pics de la face (010) , on conclut donc que l'axe b de la maille orthorhombique est suivant la direction à $\psi' = 90^\circ$. Dans la même configuration, à $\psi' = 0^\circ$, on observe les phonons de symétrie A_g et B_{2g} , ce qui suggère une direction de type $[u, 0, w]$. Par conséquent, cette facette appartient à la famille de plan $\{101\}$.

4.5.2. Orientation du cristal LaCrO_3

À ce stade de notre étude, nous avons pu déterminer l'orientation cristallographique des facettes mesurées à l'aide de la diffusion inélastique Raman polarisée ; puis, identifier et attribuer les

phonons de symétrie A_g et B_{2g} . La **figure 3.22** représente précisément l'identification de chacune des facettes des cuboïdes. Par ailleurs, la forme cubique des cristaux met en évidence la transformation bien connue de la pérovskite cubique en pérovskite orthorhombique, plus visible dans l'orthochromite LaCrO_3 , qui présente les plus faibles distorsions d'octaèdres CrO_6 par rapport à la pérovskite cubique idéale. Aussi, pouvons-nous constater que la maille orthorhombique est égale à 4 fois la maille cubique tournée de 45° (**Figure 3.22**).

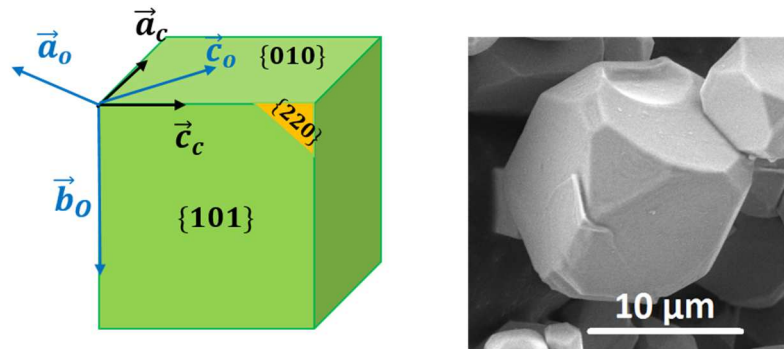


Figure 3.23 : orientation du monocristal LaCrO_3 , avec \vec{a}_c et \vec{c}_c les vecteurs de la maille cubique et \vec{a}_o , \vec{b}_o et \vec{c}_o les vecteurs de la maille orthorhombique.

4.5.3. Attribution des phonons B_{1g} et B_{3g}

Ici, considérerons le deuxième type de facette, c'est-à-dire les facettes de type B. En configuration VV à 45° et à 135° on observe, en plus des phonons de symétries A_g et B_{2g} précédemment identifiés, six phonons supplémentaires, qui correspondent à des phonons de symétries B_{1g} et B_{3g} : soit $5 B_{1g} + 5 B_{3g}$ attendus selon la théorie des groupes (**Figure 3.21b**). Ces phonons apparaissent également, conformément aux règles de sélection, à 0° et à 135° lorsque la configuration de polarisation est HV (**Figure 3.21d**). Toutefois il demeure difficile, pour ce type de plan ($\{101\}$), de différencier les phonons de symétrie B_{1g} des phonons B_{3g} (et vice-versa) selon la théorie des groupes. Aussi, l'évolution de leurs intensités Raman en fonction de l'angle de rotation est la même, en accord avec l'équation de variation de l'intensité Raman en configuration VV (**Tableau 3.5**).

L'analyse des faces $\{010\}$ et $\{101\}$ ne permettant pas de différencier les modes de symétrie B_{1g} des B_{3g} , nous nous sommes intéressés aux facettes triangulaires des cuboïdes, qui correspondent à la famille de plan $\{111\}$ d'une maille cubique. En effet, d'après nos calculs théoriques d'intensité, les intensités des modes Raman de symétries B_{1g} et B_{3g} sont non nulles sur ces

facettes. Notons que ces facettes sont difficiles à mesurer ; d’abord parce qu’elles sont de tailles plus petites que les facettes A et B, ensuite, parce que trouver une facette de ce type parallèle à la surface du porte-échantillon est un exercice complexe et relativement long.

Si on considère une maille orthorhombique, ces facettes triangulaires appartiennent aux familles de plans $\{220\}$ ou $\{022\}$. Les spectres Raman de ces facettes, enregistrés en fonction de la rotation ψ' et en configuration VV, sont différents des spectres jusque-là observés, car tous les phonons y apparaissent. En configuration HV, les spectres observés sont identiques à ceux enregistrés en configuration VV, avec cependant moins de signal. Les modes Raman de symétrie B_{1g} et B_{3g} apparaissent aux fréquences suivantes : 102 cm^{-1} , 144 cm^{-1} , 182 cm^{-1} , 315 cm^{-1} , 346 cm^{-1} , 422 cm^{-1} et 587 cm^{-1} .

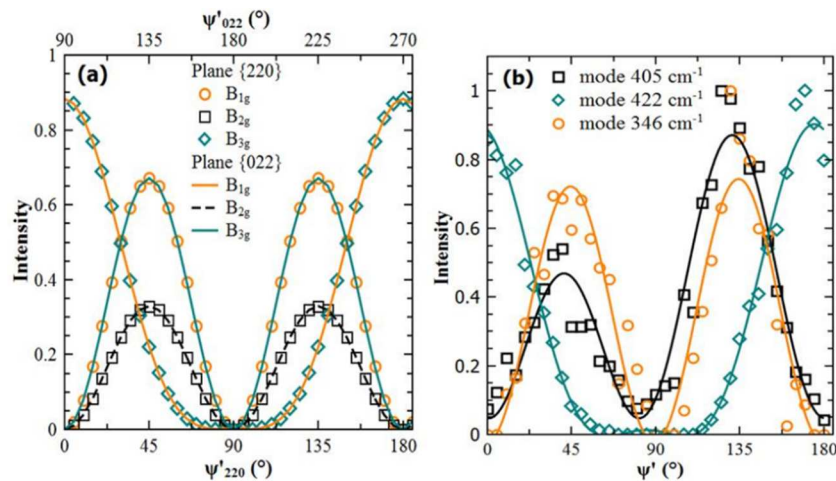


Figure 3.24: évolution des intensités Raman en fonction de l'angle de rotation du cristal LaCrO_3 : (a) évolution théorique sur les plans $\{220\}$ et $\{022\}$; (b) évolution expérimentale sur une facette triangulaire.

Afin de différencier les phonons B_{1g} des B_{3g} , nous avons calculé les intensités théoriques des modes B_{1g} et B_{3g} , que nous avons ensuite représentées en fonction de l’angle de rotation du cristal pour les plans $\{220\}$ et $\{022\}$. La **figure 3.24** illustre pour les modes à 346 cm^{-1} (B_{1g} ou B_{3g}), 405 cm^{-1} (B_{2g}) et 422 cm^{-1} (B_{1g} ou B_{3g}), l’évolution des intensités théoriques (**Figure 3.24a**) et expérimentales (**Figure 3.24b**) en fonction de l’angle de rotation ψ' du cristal. D’après les calculs théoriques, la variation de l’intensité des modes de symétrie B_{1g} en fonction de l’angle de rotation ψ' suit celle des modes B_{2g} lorsqu’on est sur des plans $\{220\}$ (**Figure 3.24a**). Sur

les plans $\{022\}$, c'est plutôt l'évolution de l'intensité des modes de symétrie B_{3g} qui suit celle des modes de symétrie B_{2g} lorsqu'on fait varier l'angle de rotation (**Figure 3.24a**).

D'un point de vue expérimental, deux comportements majeurs se dessinent lorsqu'on analyse les variations des intensités en fonction de ψ' : les modes à 102 cm^{-1} , à 182 cm^{-1} et à 346 cm^{-1} d'une part et les modes à 144 cm^{-1} , à 315 cm^{-1} , à 422 cm^{-1} et à 587 cm^{-1} d'autre part, ont les mêmes comportements en intensité lorsque ψ' varie. Par ailleurs, les intensités des modes à 102 cm^{-1} , à 182 cm^{-1} et à 346 cm^{-1} ont une évolution similaire à celles des modes de symétrie B_{2g} lorsque ψ' varie (**Figure 3.24b**). En revanche, les phonons à 144 cm^{-1} , à 315 cm^{-1} , à 422 cm^{-1} et à 587 cm^{-1} montrent une variation d'intensité Raman différente de celle des intensités des modes de symétrie B_{2g} . Toutes ces observations sont aussi valables lorsqu'on se penche sur les résultats théoriques car ceux-ci corroborent les résultats expérimentaux (**Figure 3.24**). Le faible écart observé entre les évolutions - celle théorique et celle expérimentale - est dû à la difficulté d'aligner parfaitement les facettes de façon parallèle à la surface du porte-échantillon, qui correspond au plan (XY) de notre référentiel du laboratoire. Pour disposer ces facettes parallèlement à la surface du porte-échantillon il nous a fallu de nombreux essais. Cette tâche est d'autant plus difficile que les tailles de ces facettes sont plus petites, donc plus minutieuses, que celles des facettes de type A et B.

Une fois la distinction faite entre les phonons B_{1g} et B_{3g} , nous avons eu recours aux calculs *ab initio*, c'est-à-dire à la théorie de la fonctionnelle de la densité, pour finir l'attribution des modes Raman. Ainsi les phonons situés à 102 cm^{-1} , 182 cm^{-1} et 346 cm^{-1} sont identifiés comme étant des modes de symétrie B_{1g} tandis que les phonons situés à 144 cm^{-1} , 315 cm^{-1} , 422 cm^{-1} et 587 cm^{-1} sont des modes de symétrie B_{3g} .

4.5.4. Rappels sur la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La description des systèmes à plusieurs particules constitue un sujet central de la physique en général, et de la physique de la matière condensée en particulier. Des solutions analytiques de l'équation de Schrödinger sont possibles pour quelques systèmes très simples, et numériquement des solutions exactes peuvent être trouvées pour un nombre restreint d'atomes et de molécules. Cependant, pour la plupart des systèmes solides l'utilisation du modèle Hamiltonien ou des arrangements de calculs informatiques simplifiés sont nécessaires. Parmi ces arrangements susceptibles de fournir des informations utiles sur des systèmes continus, la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou DFT) occupe une place

de choix. Dans certains cas, le calcul de la structure électronique des atomes et des molécules, en utilisant ce formalisme, peut permettre de prévoir ou de décrire les propriétés physiques et chimiques d'un système à plusieurs particules. La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique joue un rôle prépondérant. Elle a été proposée par Hohenberg et Kohn^{152,153} et fait partie des méthodes de calcul dites *ab initio*.

De nombreuses propriétés physiques dépendent de la réponse du système à certaines formes de perturbations. On peut citer entre autres, la polarisabilité, les phonons, les intensités Raman ou encore les sections efficaces d'absorption infrarouge. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, pour calculer de telles propriétés et mieux comprendre les mécanismes quantiques et microscopiques à l'œuvre dans ces processus, on utilise la DFPT (Density Functional Perturbation Theory) qui prend en compte ces perturbations.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons eu recours à la théorie de la fonctionnelle de la densité pour évaluer les propriétés électroniques et vibrationnelles des cristaux LaCrO_3 , et faire une attribution précise des phonons B_{1g} et B_{3g} . Ce faisant, nous avons utilisé la DFT et la DFPT telles que mises en œuvre dans la distribution de Quantum ESPRESSO usant des pseudo-potentiels « ultrasoft », pour déterminer ces propriétés électroniques et vibrationnelles¹⁵⁴. Le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisé dans notre approche DFT se base sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Ainsi a-t-on utilisé une énergie cinétique de coupure 60 Ry, une densité de charge de coupure 600 Ry et une zone de Brillouin, correspondant à la grille k (8×8×8) de Monkhorst-Pack. On a pu vérifier la convergence de l'énergie totale avec l'énergie cinétique de coupure. Enfin les coordonnées atomiques internes et les paramètres de maille ont été optimisés

4.5.5. Attribution des modes Raman pour les autres orthochromites (PrCrO_3 , NdCrO_3 et SmCrO_3).

Nous avons réalisé les mêmes études et analyses sur les trois autres orthochromites de terre rare PrCrO_3 , NdCrO_3 et SmCrO_3 . Les **figures 3.25, 3.26 et 3.27** représentent les différentes évolutions des spectres Raman en fonction de l'angle de rotation du cristal RCrO_3 (R = Pr, Nd et Sm).

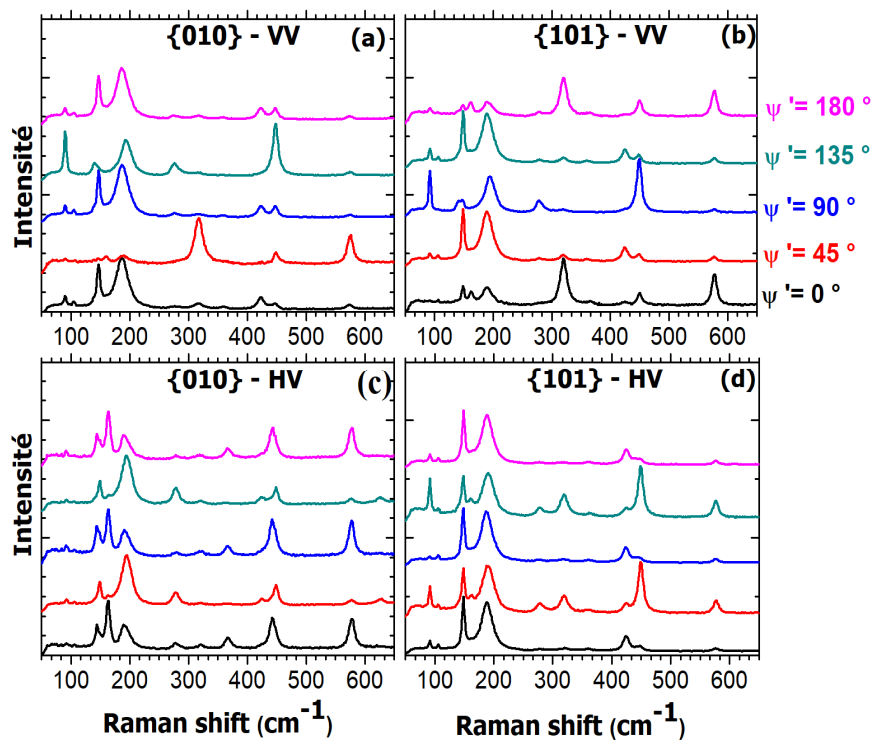


Figure 3.25: évolution en fonction de l'angle de rotation des spectres Raman et suivant le type de face du monocristal PrCrO_3 .

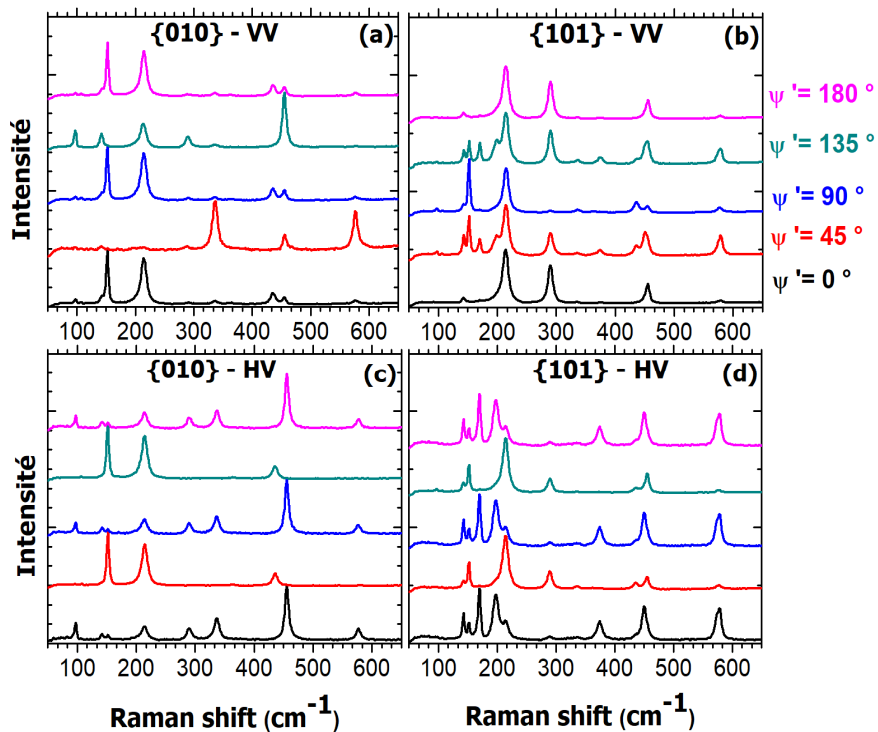


Figure 3.26 : évolution en fonction de l'angle de rotation des spectres Raman et suivant le type de face du monocristal NdCrO_3 .

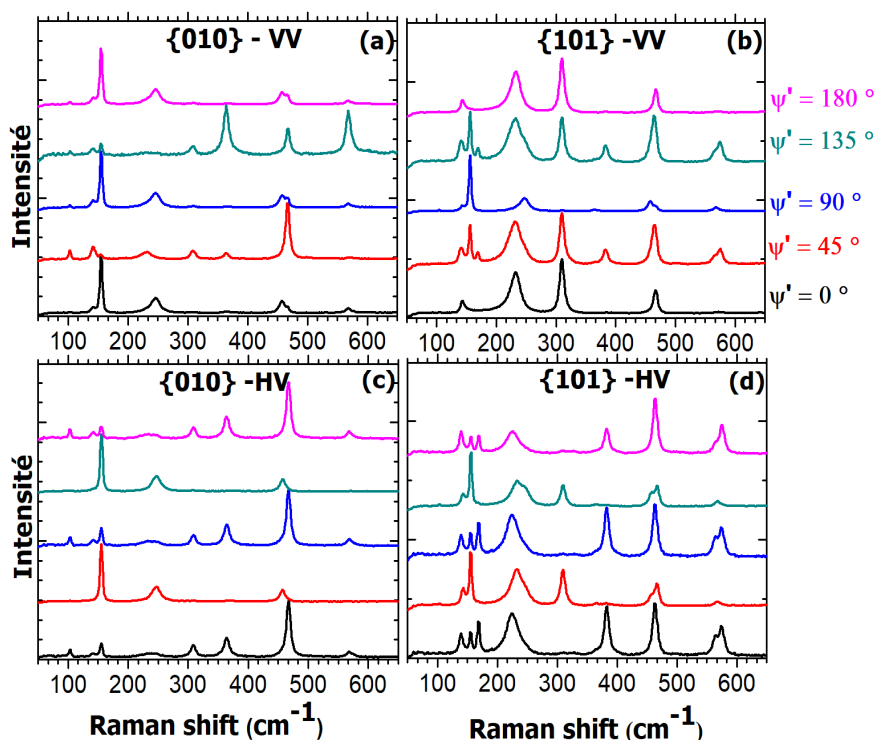


Figure 3.27 : évolution en fonction de l'angle de rotation des spectres Raman et suivant le type de face du monocristal SmCrO_3 .

Comme pour LaCrO_3 , trois comportements majeurs de l'évolution des spectres Raman en fonction de l'angle de rotation sont à relever pour chacune des compositions. Ces évolutions de spectres étant similaires à celles observées pour les cristaux LaCrO_3 on peut donc déduire que ces comportements correspondent aux trois familles de plan $\{010\}$, $\{101\}$ et $\{220\}$ [ou $\{022\}$] (**figures 3.25, 3.26 et 3.27**) observées dans LaCrO_3 . En revanche, contrairement aux échantillons LaCrO_3 , les trois orthochromites RCrO_3 ($R = \text{Pr, Nd et Sm}$) présentent moins de faces triangulaires, ce que nous avons déjà relevé au chapitre II.

Le fait que les trois autres orthochromites présentent des évolutions de spectres similaires à celles de LaCrO_3 lorsque l'angle de rotation varie, nous permet d'attribuer leurs modes Raman en fonction de ceux de LaCrO_3 . En procédant ainsi, les phonons de chacune des compositions RCrO_3 ($R = \text{Pr, Nd et Sm}$) sont attribués sans avoir recours aux calculs *ab initio* de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les attributions de l'ensemble des modes Raman observés sont reportées au **tableau 3.7**.

Mode		SmCrO ₃	NdCrO ₃	PrCrO ₃	LaCrO ₃	LaCrO ₃	Attribution
		Exp. (cm ⁻¹)	Exp. (cm ⁻¹)	Exp. (cm ⁻¹)	Exp. (cm ⁻¹)	Calc. (cm ⁻¹)	
A_g	A _g (1)	103	96	90	64	62	R(x) O2(x, z)
	A _g (2)	142	141	140	135	127	R(y) O1(z) O2(x, y, z)
	A _g (3)	233	213	195	174	160	R(x,z) O1(z) O2(x,z)
	A _g (4)	310	289	278	254	232	In-phase y-rotation
	A _g (5)	364	336	319	275	256	Out-of-phase x-rotation
	A _g (6)	468	455	449	438	366	Out-of-phase bending
	A _g (7)	568	576	575	592	554	In-phase stretching
B_{2g}	B _{2g} (1)	106	108	105	103	86	R(x, z) O1(x, z) O2(y)
	B _{2g} (2)	154	151	147	124	123	R(x) O1(x)
	B _{2g} (3)	247	214	185	150	141	Out-of-phase z-rotation
	B _{2g} (4)	367	363	359	356	309	O1(x)
	B _{2g} (5)	457	435	422	405	365	Out-of-phase bending
	B _{2g} (6)	-	-	-	-	448	In-phase bending
	B _{2g} (7)	570	576	574	590	591	In-phase stretching
B_{1g}	B _{1g} (1)	167	169	163	102	106	Out-of-phase y-rotation
	B _{1g} (2)	225	197	190	182	153	R(y) O2(y)
	B _{1g} (3)	382	374	366	346	296	In-phase x-rotation
	B _{1g} (4)	-	-	-	-	534	Out-of-phase stretching
	B _{1g} (5)	-	-	-	-	565	Out-of-phase stretching
B_{3g}	B _{3g} (1)	139	141	144	144	129	R(y)
	B _{3g} (2)	325	320	-	315	289	In-phase z-rotation
	B _{3g} (3)	462	449	442	422	384	Out-of-phase bending
	B _{3g} (4)	-	-	-	-	531	Out-of-phase stretching
	B _{3g} (5)	572	577	577	587	605	Out-of-phase stretching

Tableau 3.7 : récapitulatif de l'attribution des modes Raman pour les quatre orthochromites RCrO₃ étudiées.

Les attributions suivantes : R(x) O2(x, z) ; R(y) O1(z) O2(x, y, z) ; R(x, z) O1(z) O2(x, z) ; R(x, z) O1(x, z) O2(y) ; R(x) O1(x) ; O1(x) ; R(y) O2(y) ; R(y) impliquent les déplacements de la terre rare et des oxygènes O1 et O2. Les autres modes Raman du **tableau 3.7** correspondent aux vibrations de phonons impliquant des étirements, des flexions et des rotations des octaèdre CrO₆ de la pérovskite orthorhombique RCrO₃. À titre d'exemple, nous avons représenté à la **figure 3.28** ces vibrations ¹⁵⁵⁻¹⁵⁷.

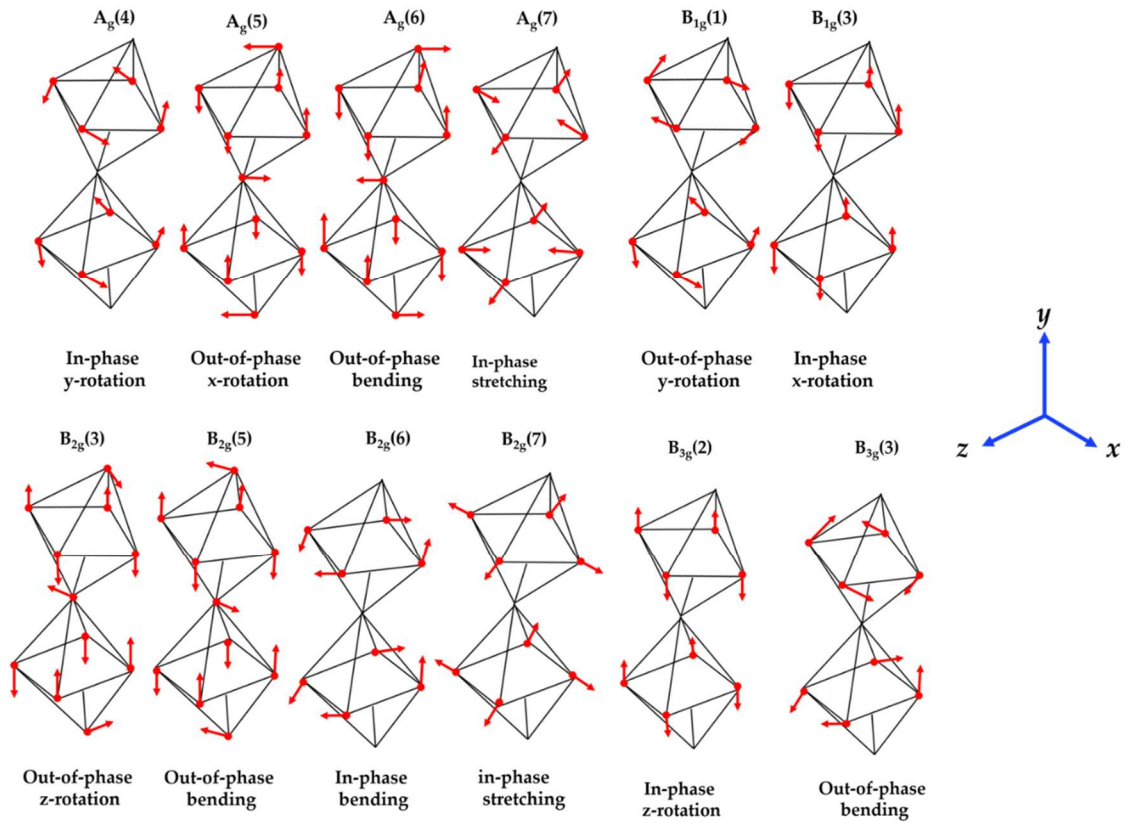


Figure 3.28: Vibrations des phonons Raman impliquant des étirements, des flexions et des rotations des octaèdres dans les RCrO_3 ¹⁵⁵⁻¹⁵⁷.

Notre étude de la diffusion inélastique Raman polarisée sur monocristaux nous a permis d'observer pour la première fois :

- 7 modes Raman pour LaCrO_3 soit $3 \mathbf{A}_g$ (64 cm^{-1} , 135 cm^{-1} et 592 cm^{-1}) + \mathbf{B}_{1g} (182 cm^{-1}) + \mathbf{B}_{2g} (356 cm^{-1}) + $2 \mathbf{B}_{3g}$ (315 cm^{-1} et 587 cm^{-1}).
- 7 modes Raman pour PrCrO_3 soit $4 \mathbf{A}_g$ (90 cm^{-1} , 140 cm^{-1} , 195 cm^{-1} et 575 cm^{-1}) + $2 \mathbf{B}_{1g}$ (163 cm^{-1} et 190 cm^{-1}) + \mathbf{B}_{2g} (422 cm^{-1}).
- 9 modes Raman pour NdCrO_3 soit $4 \mathbf{A}_g$ (96 cm^{-1} , 141 cm^{-1} , 213 cm^{-1} et 576 cm^{-1}) + \mathbf{B}_{1g} (169 cm^{-1}) + $2 \mathbf{B}_{2g}$ (108 cm^{-1} et 363 cm^{-1}) + $2 \mathbf{B}_{3g}$ (320 cm^{-1} et 577 cm^{-1}).
- 7 modes Raman pour SmCrO_3 soit $2 \mathbf{A}_g$ (103 cm^{-1} et 568 cm^{-1}) + $2 \mathbf{B}_{1g}$ (167 cm^{-1} et 225 cm^{-1}) + $2 \mathbf{B}_{2g}$ (106 cm^{-1} et 570 cm^{-1}) + \mathbf{B}_{3g} (325 cm^{-1}).

Les autres modes Raman ont déjà été observés et reportés dans la littérature ¹⁵⁰.

Comparativement aux études Raman antérieures sur les orthochromites RCrO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm), notre attribution de modes est la plus complète. En effet, nous avons observé pour chaque composé étudié, au moins 20 modes sur les 24 attendus d'après la théorie des groupes. Notons qu'une seule étude, rapportée par N. Iliev *et al.*, est consacrée à des mesures Raman polarisées sur la série des orthochromites étudiées ici. Cette étude concerne le composé LaCrO_3 et a été utilisée par d'autres études comme référence pour réaliser leur attribution de modes observés expérimentalement. Ainsi, nous pouvons, à notre tour, comparer notre attribution de modes Raman à celle rapportée pour LaCrO_3 . Pour ce composé, nous avons observé et attribué 20 modes au lieu de 13 modes identifiés par N. Iliev *et al.*¹⁵⁰. Dans cette étude, N. Iliev *et al.* ont correctement attribué les modes de symétrie A_g et de symétrie B_{2g} avec toutefois une non observation du mode situé à basse fréquence (64 cm^{-1}). De plus, leur attribution des modes de symétrie B_{1g} et B_{3g} n'est pas complète d'un point de vue expérimental car leur mesure ne leur a pas permis de distinguer les deux symétries ; leur attribution est faite sur la base d'un calcul théorique qui, par ailleurs, conduit à des fréquences largement supérieures à celles que nous avons obtenues. Enfin, tous ces résultats montrent que notre étude Raman en lumière polarisée sur monocristaux apporte de nouveaux éléments pour une meilleure compréhension des orthochromites.

5. Analyses de fréquences de phonons en fonction des distorsions structurales

En spectroscopie Raman, les fréquences (ou nombre d'ondes) et les intensités des modes de vibration du réseau sont liées aux distorsions de la structure cristalline. Les orthochromites comme toute autre pérovskite orthorhombique (RMO_3) de groupe d'espace $Pnma$, résultent de la distorsion de la pérovskite cubique idéale. Cette distorsion est issue de l'inclinaison des octaèdres MO_6 , du déplacement des ions terre rare R^{3+} de leurs positions initiales, et de la déformation des octaèdres.

Compte-tenu des relations entre les phonons précédemment attribués et les distorsions structurales dans les pérovskites orthochromites, nous pouvons analyser maintenant les fréquences des modes de vibration en fonction du rayon ionique de la terre rare et mettre ainsi en lumière le comportement des phonons en fonction des distorsions structurales.

5.1. Evolution des spectres en fonction de la terre rare

Pour mieux situer cette étude comparative, il est opportun dans un premier temps de rappeler quels sont les paramètres de mailles, les rayons ioniques et les volumes de maille des quatre orthochromites objets de notre étude. Le tableau suivant présente ces informations ⁶³ :

		LaCrO ₃	PrCrO ₃	NdCrO ₃	SmCrO ₃
Rayon ionique R³⁺ ($r_{R^{3+}}$) (Å)		1,160	1,126	1,109	1,079
Paramètres de maille (Å)	<i>a</i>	5,4814	5,4737	5,4867	5,4982
	<i>b</i>	7,7611	7,7135	7,7028	7,6448
	<i>c</i>	5,5154	5,4505	5,4298	5,3669
Volume de maille (Å³)		234,636	230,127	229,479	225,586

Tableau 3. 8: rayons ioniques, paramètres et volume de maille des orthochromites étudiés ⁶³.

La **figure 3.29** représente l'évolution des spectres Raman des phonons observés en fonction de la terre rare. La plupart des raies Raman se décalent vers les hautes fréquences lorsque le rayon ionique de R³⁺ diminue ; c'est-à-dire que les modes Raman montrent une augmentation de fréquence de LaCrO₃ à SmCrO₃, explicable par une diminution du volume de maille quand le rayon ionique de la terre rare diminue (de $r_{La^{3+}}$ à $r_{Sm^{3+}}$) (**Tableau 3.8**).

En effet, la plupart des longueurs de liaisons diminuent et les distorsions par rapport à la structure cubique idéale augmentent, ce qui entraîne des modifications d'intensité des modes, illustrées par l'évolution de l'intensité des modes aux fréquences supérieures à 300 cm⁻¹. À ces fréquences, l'intensité Raman des phonons diminue quand le rayon ionique augmente. Les modes de basse fréquence ne montrent pas une tendance globale dans l'évolution de leurs intensités en fonction du rayon ionique mais adoptent des comportements divers comme nous le verrons plus loin.

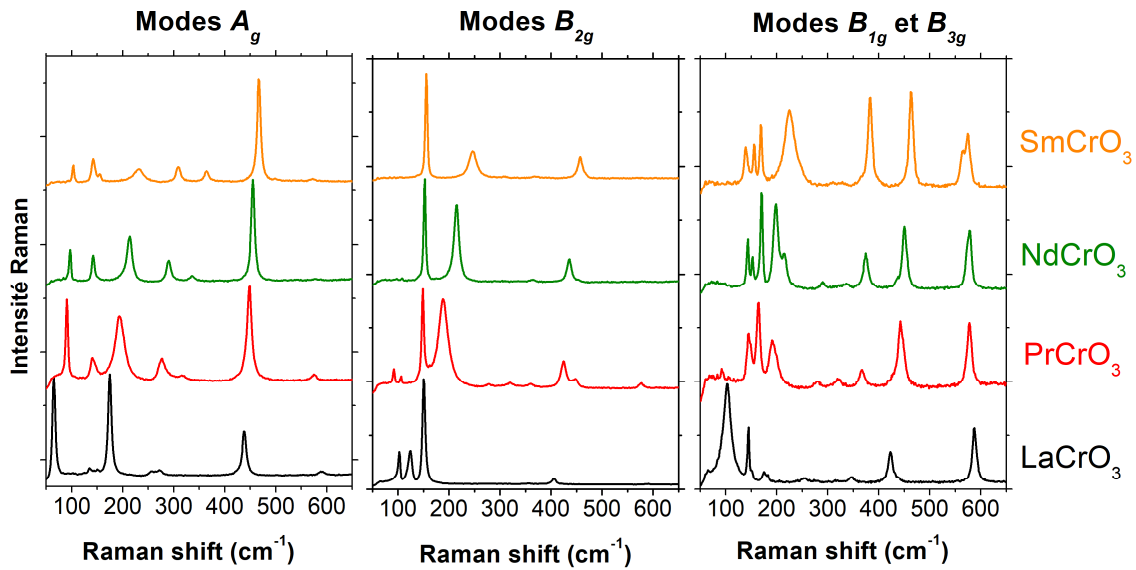


Figure 3.29: spectres Raman polarisés illustrant l'évolution des phonons de symétrie A_g , B_{2g} , B_{1g} et B_{3g} en fonction du rayon ionique de la terre rare.

5.2. Evolution des fréquences des modes Raman en fonction du rayon ionique de la terre rare R^{3+}

Selon les symétries des sites cristallographiques, seuls les atomes R, O1 et O2 participent à l'activité Raman des modes. Les ions Cr^{3+} situés aux centres des octaèdres CrO_6 , ne contribuent pas à cette activité. Les mouvements principaux de R et O1 se font dans le plan (x, z) pour les modes de symétrie A_g et B_{2g} , et le long de l'axe y pour les modes B_{1g} et B_{3g} , selon les calculs théoriques DFPT. Les ions O2 peuvent se déplacer dans n'importe quelle direction.

Rappelons que les modes actifs Raman des orthochromites sont liés à l'inclinaison et à la déformation des octaèdres CrO_6 ou encore au déplacement de l'ion R^{3+} dans la structure. Ces distorsions correspondent aux vibrations du réseau suivantes : d'une part à des modes d'étirement (« *stretching* » modes), de flexion (« *bending* » modes) et de rotation autour d'un axe du cristal (« *librational* » modes), des octaèdres CrO_6 ; et d'autre part à des modes de déplacement de la terre rare R^{3+} dans la maille (« *R-shift* » modes).

L'attribution des phonons telle que reportée au paragraphe 4 nous a permis de déterminer les fréquences de vibration de ces modes. Afin de mieux comprendre leurs comportements, nous avons suivi leurs fréquences de vibration en fonction du rayon de R^{3+} . La **figure 3.30** illustre cette variation pour les modes à basse et haute fréquence, celle-ci supérieure à 250 cm^{-1} .

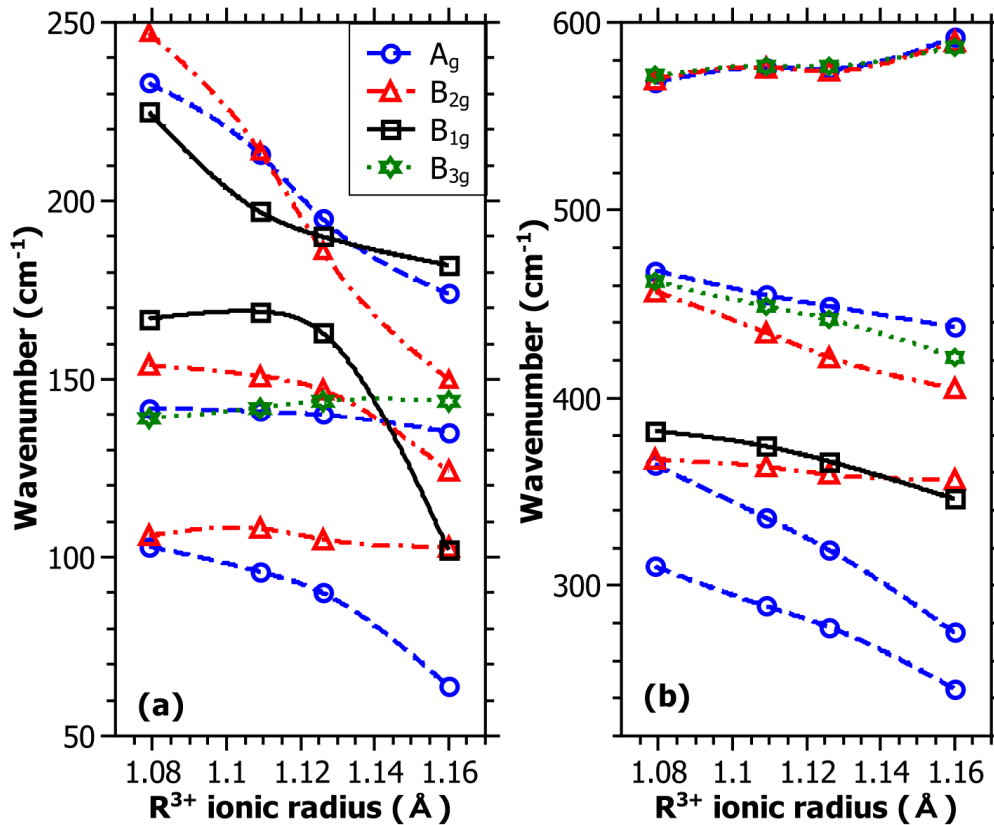


Figure 3.30: évolution des longueurs d'ondes de vibration en fonction du rayon ionique de R^{3+} , (a) basses fréquences et (b) hautes fréquences.

5.2.1. Modes d'étirement et de flexion : modes Raman de haute fréquence

○ Modes d'étirement ou « *stretching modes* »

Les six modes Raman d'étirement calculés se situent à dans la région des fréquences élevées c'est-à-dire des fréquences supérieures à 500 cm^{-1} (Figure 3.30b). Trois d'entre eux, correspondant à A_g (7), B_{2g} (7) et B_{3g} (5), sont observés respectivement à 568 cm^{-1} , 570 cm^{-1} et 572 cm^{-1} dans SmCrO_3 . Ces modes impliquent principalement des ions O2 dans le plan (x , z); ils sont donc liés aux longueurs de liaison Cr-O2. Comme ces longueurs diminuent légèrement lorsque le rayon ionique augmente, les modes associés présentent une faible augmentation de leurs fréquences, de l'orthochromite de samarium à celle de lanthane. Certains modes stretching ne sont pas observés probablement en raison de leur faible intensité.

- **Modes de flexion ou « *bending modes* »**

Au nombre de trois, ces modes sont observés dans la région 400-500 cm^{-1} (**Figure 3.30b**) ; ils impliquent principalement le mouvement des ions O1 et O2. Ces modes correspondent aux phonons de symétries **A_g (6)**, **B_{3g} (3)** et **B_{2g} (5)** situés respectivement à **468 cm^{-1}** , **462 cm^{-1}** et **457 cm^{-1}** dans SmCrO₃. Contrairement aux modes stretching vus ci-dessus, leur fréquence diminue à mesure que le rayon ionique augmente, principalement en raison de l'expansion du volume de la maille.

5.2.2. Modes de rotation et modes de déplacement de la terre rare

- **Modes de rotation ou « *librational modes* »**

Les modes de rotation correspondant à la rotation de l'octaèdre CrO₆ autour de l'axe *x*, *y* ou *z*, présentent la plus forte variation de fréquence en fonction du rayon ionique de R³⁺ (**figures 3.30**). Ce comportement est connu et décrit dans la littérature comme un comportement de mode *mou*, c'est-à-dire que la fréquence ou nombre d'ondes du mode tend vers zéro lorsque l'angle d'inclinaison de l'octaèdre tend vers zéro^{150,151}. L'angle d'inclinaison, dans la structure pérovskite, est défini par référence à la pérovskite cubique idéale. Dans RCrO₃, cet angle augmente avec la diminution du rayon ionique de l'ion R³⁺. Par conséquent, on s'attend à ce que la fréquence du mode « librational » augmente lorsque le rayon ionique de la terre rare diminue. Dans **SmCrO₃** les modes « librational » sont observés à **310 cm^{-1}** et **364 cm^{-1}** pour **A_g (4)** et **A_g (5)**, à **247 cm^{-1}** pour **B_{2g} (3)**, à **167 cm^{-1}** et **382 cm^{-1}** pour **B_{1g} (1)** et **B_{1g} (3)**, et à **325 cm^{-1}** pour **B_{3g} (2)**. Notons que, à l'exception de deux modes, la plupart de ces modes sont situés au-dessus de 250 cm^{-1} .

- **Modes de basse fréquence : mode de déplacement de la terre rare ou « *R-shift modes* ».**

Les modes basse fréquence, soit des fréquences inférieures à 250 cm^{-1} , sont au nombre de 9 avec 2 modes dus aux rotations d'octaèdres CrO₆ et 7 modes impliquant le déplacement d'ions R³⁺ dans la maille cristalline. La terre rare étant l'élément le plus lourd de la pérovskite RCrO₃ (où R = terre rare), tous les modes de vibration impliquant ses déplacements se situent aux basses fréquences du fait de sa masse atomique (**figures 3.29 et 3.30a**). Dans SmCrO₃, les modes Raman dus aux déplacements de R³⁺ se situent à **103**, **142** et **233 cm^{-1}** correspondant aux modes de symétrie **A_g (1)**, **A_g (2)** et **A_g (3)** ; à **106** et **154 cm^{-1}** pour les modes de symétrie

B_{2g} (1) et B_{2g} (2) ; et à **225 cm⁻¹ et 139 cm⁻¹** correspondant respectivement aux modes **B_{1g} (2) et B_{3g} (2)**. À cause de la masse atomique, les phonons basse fréquence devraient présenter une légère augmentation de leurs fréquences lorsque le rayon des ions R³⁺ augmente. Cependant, seuls trois modes se comportent comme attendus. Ce sont les modes de symétrie **A_g (2), B_{2g} (1) et B_{3g} (2)**. Les autres modes Raman présentent des comportements plus complexes, ainsi que nous allons le voir maintenant.

5.3. Interactions entre phonons de basses fréquences

5.3.1. Mode « crossing » et mode « mixing »

Des 9 modes Raman basse fréquence observés, les courbes de variation de la fréquence, en fonction du rayon ionique de l'ion terre rare de certains modes, se coupent entre elles. Ce type de comportement est qualifié de mode « crossing ». Il est en général observé pour les modes de vibration présentant des symétries différentes. La **figure 3.31a** montre l'exemple de modes de symétries B_{2g} et B_{1g}, qui, dans leurs variations en fonction du rayon ionique de R³⁺, se coupent à $r_{R^{3+}} = r_{Pr^{3+}}$ pour les modes B_{1g}(2) et B_{2g}(3) et à $r_{R^{3+}} = r_{La^{3+}}$ pour les modes B_{1g}(1) et B_{2g}(2).

En ce qui concerne les modes présentant les mêmes symétries, on s'attend à ce qu'ils interagissent. Leurs interactions mettent en évidence un comportement appelé mode « mixing »^{150,151,155,156,158}. Le mode « mixing » est caractérisé par des changements dans la largeur de pic Raman et par un transfert d'intensité traduisant un transfert de caractère vibrationnel entre les modes mis en jeu (**Figure 3.31b**).

La **figure 3.31b** représente l'évolution des spectres en fonction de la terre rare sur la région basses fréquences 100-250 cm⁻¹. Elle montre que deux modes B_{1g} et deux modes B_{2g} présentent clairement un transfert d'intensité. Le mode de rotation B_{1g}(1), large et intense dans LaCrO₃, devient faible et fin dans SmCrO₃, tandis que le mode R-shift B_{1g}(2) est très faible dans LaCrO₃ et intense dans SmCrO₃. Cette observation est plus marquée pour le mode de rotation B_{2g}(3) et le mode dû au déplacement de la terre rare B_{2g}(2). La raie Raman de B_{2g}(2) est fine et intense dans SmCrO₃, alors que celle de B_{2g}(3) est faible et large. Leurs intensités sont presque égales dans PrCrO₃ ; elles deviennent différentes dans LaCrO₃, où la raie Raman de B_{2g}(3) devient fine et intense.

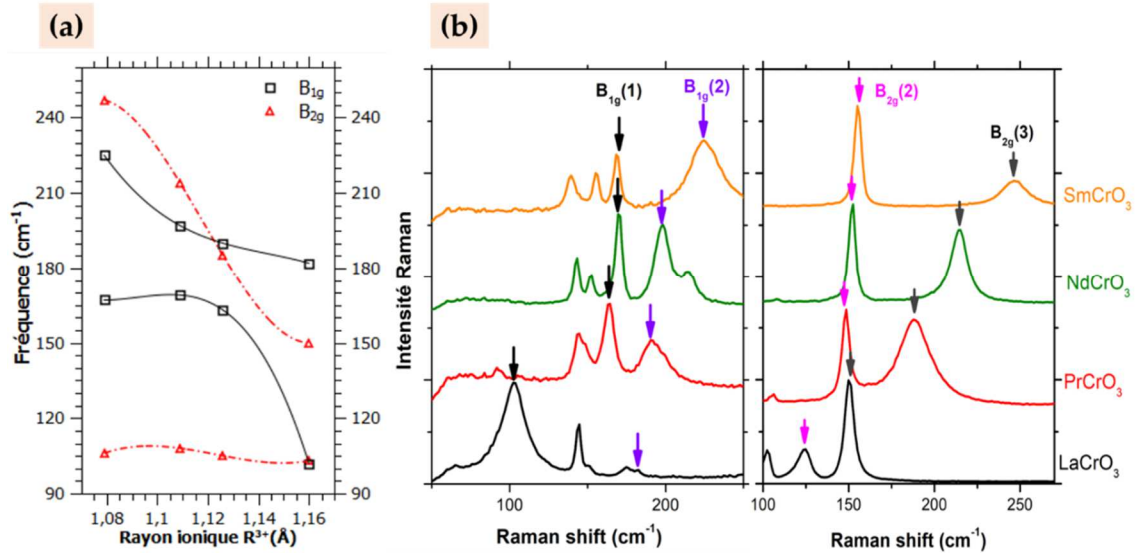


Figure 3.31: interactions entre modes Raman de basses fréquences, (a) variation de la fréquence en fonction du rayon ionique de la terre rare illustrant les comportements du type mode « crossing » et mode « mixing », (b) exemple d'évolution de spectre pour un comportement mode « mixing ».

L. M. Daniels *et al.*¹⁵⁸ ont relevé des comportements similaires pour deux modes de symétrie A_g et deux modes de symétrie B_{2g} dans leur étude de solutions solides polycristallines $\text{La}_x\text{Sm}_{1-x}\text{CrO}_3$ ¹⁵⁸. Afin de visualiser le mode « mixing », ils déterminent la contribution des atomes à chaque vibration à l'aide du calcul *ab-initio*. Rappelons toutefois que leur attribution de modes se base sur celle de N. Iliev *et al.*¹⁵⁰ pour LaCrO_3 . Ils observent seulement quatre modes Raman au-dessous de 250 cm^{-1} , tandis que dans notre étude sur monocristaux, nous observons un total de 9 modes Raman dans cette même région de fréquence. Les phonons attribués à la symétrie A_g par L. M. Daniels *et al.*¹⁵⁸, à savoir $A_g(3)$ et $A_g(2)$, correspondent plutôt à un mode de symétrie B_{1g} dans LaCrO_3 et à un mode de symétrie A_g dans SmCrO_3 , dans le cas de notre étude. Par ailleurs, notre attribution de deux modes de symétrie B_{2g} , $B_{2g}(3)$ et $B_{2g}(2)$, est identique à celle de Weber *et al.* pour lesquels ces modes sont respectivement $B_{2g}(1)$ et $B_{2g}(2)$ ¹⁵¹. En revanche, les contributions atomiques obtenues dans leur étude sont en contradiction avec nos calculs par la théorie de la fonctionnelle de la densité prenant en compte les perturbations (DFPT). En effet, la terre rare lanthane ne contribue pas à l'apparition du mode de vibration correspondant à la rotation déphasée autour de l'axe z , puisque la fréquence de ce mode se situe dans la région des hautes fréquences.

5.3.2. Couplage entre phonons de basses fréquences

Deux modes de vibration, ou excitations élémentaires, de mêmes symétries et de fréquences suffisamment proches, peuvent être considérés comme des oscillateurs quantiques couplés ou comme un système à deux niveaux d'énergie. Lorsque ce couplage est suffisamment faible pour être considéré comme une perturbation, l'hamiltonien de ce système s'écrit ^{150,159-161} :

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \omega_1 & A \\ A & \omega_2 \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

où ω_1 et ω_2 correspondent aux fréquences des deux modes non-couplés c'est-à-dire que les fréquences sont données sans prise en compte du couplage. A correspond à la constante de couplage. Les valeurs propres de l'hamiltonien sont les fréquences :

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\omega_1 + \omega_2 \pm \sqrt{(\omega_1 - \omega_2)^2 + A^2} \right) \quad (3.15)$$

On s'attend à ce que les modes non-couplés B_{2g} (3) et B_{1g} (1) présentent des variations similaires à celles des modes de rotation à haute fréquence tandis que les modes non-couplés B_{2g} (2) et B_{1g} (2) montrent une légère augmentation de fréquence similaire à celle du mode B_{3g} (1), qui implique uniquement des ions R^{3+} .

En prenant en compte ces approximations, et le fait que la variation des fréquences des modes non couplés en fonction du rayon ionique R^{3+} est linéaire, nous avons réalisé un ajustement des données expérimentales en utilisant l'équation (3.15), que nous avons représenté aux **figures 3.32a et 3.32b**.

Les valeurs des fréquences théoriques sont très proches des valeurs expérimentales comme l'illustrent les **figures 3.32a et 3.32b**. Les constantes de couplage obtenues sont respectivement de 8 et 10 cm^{-1} pour les modes B_{1g} et B_{2g} . Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les pérovskites manganites RMnO_3 , soit $A = 10 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁵⁶. De plus, les points théoriques de croisement des courbes d'évolution des modes non couplés correspondent bien à l'évolution des intensités de modes.

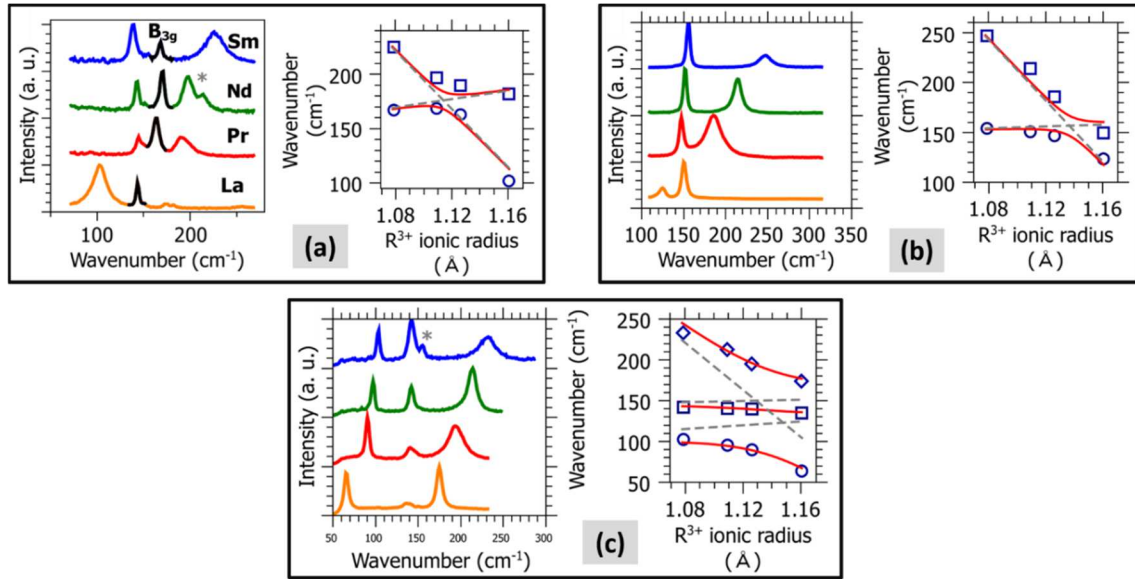


Figure 3.32 : étude du couplage des modes basses fréquences. dans le tableau, à gauche : les spectres ; à droite : la variation des fréquences en fonction du rayon ionique. Les lignes en pointillé : les modes sans prise en compte du couplage (modes non couplés) ; les lignes en trait plein rouge : le meilleur ajustement (fit) des calculs aux données expérimentales. (a) modes B_{1g} (1) et B_{1g} (2), (b) modes B_{2g} (2) et B_{2g} (3), (c) modes A_g (1), A_g (2) et A_g (3).

La situation pour les modes basse fréquence de symétrie A_g {les modes A_g (1), A_g (2) et A_g (3)} est plus complexe. En effet, ces modes impliquent principalement des déplacements des ions R³⁺ ; ils devraient donc présenter de légères modifications de fréquence. Cependant, seul le mode A_g (2) confirme cette hypothèse. En revanche, les modes A_g (1) et A_g (3) montrent une grande variation de fréquence comme celle des modes de rotation. Ce comportement ne peut s'expliquer autrement que par l'introduction de couplage entre ces trois modes. La **figure 3.32c** met en évidence un changement d'intensité des raies Raman correspondant à ces trois modes. Ainsi, on constate que le mode de symétrie A_g (2) est le plus intense dans SmCrO₃ et le moins intense dans LaCrO₃. Le traitement théorique d'un tel couplage entre trois modes est décrit par l'hamiltonien suivant :

$$H = \begin{pmatrix} \omega_1 & A & C \\ A & \omega_2 & B \\ C & B & \omega_3 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

où ω_1 , ω_2 et ω_3 sont les fréquences de modes non couplés et A, B et C les constantes de couplage entre, respectivement, les modes 1 et 2, 2 et 3 et 1 et 3, en supposant de nouveau, et en absence de couplage, que la dépendance de la fréquence en fonction du rayon ionique de la terre rare est linéaire. Le résultat des calculs de valeurs propres de l'hamiltonien, avec un

ajustement proche au mieux des données expérimentales, donnera les constantes de couplage suivantes : $A = 10 \text{ cm}^{-1}$, $B = 20 \text{ cm}^{-1}$ et $C = 45 \text{ cm}^{-1}$ (**Figure 3.32c**). Les constantes de couplage A et B sont du même ordre de grandeur que celles obtenues précédemment pour les modes de symétrie B_{1g} et B_{2g} tandis que la constante C est plus grande. Ceci suggère une forte interaction entre les modes $A_g(1)$ et $A_g(3)$, ou bien est la simple conséquence d'un couplage complexe entre les trois modes A_g . Afin de mieux comprendre ce couplage, il faudrait réaliser des mesures Raman en fonction de la pression hydrostatique.

6. Conclusion

En résumé, notre étude Raman en lumière polarisée des monocristaux d'orthochromites RCrO_3 ($R = \text{La, Pr, Nd et Sm}$) nous a permis de réaliser une attribution plus complète des modes de vibrations dans chacun de ces composés. En nous livrant à une analyse rigoureuse de chaque spectre Raman enregistré, nous avons orienté chacune des faces des cristaux étudiés. Grâce à la qualité de ces cristaux et à l'approche choisie pour notre étude, nous avons pu attribuer vingt modes Raman sur les vingt-quatre attendus d'après la théorie des groupes. Outre les modes déjà reportés dans la littérature portant sur les orthochromites, nous avons pu détecter et attribuer, pour la première fois, environ dix phonons Raman pour chaque composition étudiée. Une étude des spectres en fonction du rayon ionique de la terre rare a permis de mettre en évidence, en sus du comportement mode « crossing » déjà discuté dans ladite littérature, un comportement de type « mode mixing » pour certains modes basses fréquences. De plus, nous avons montré que le mode « mixing » est lié à un transfert d'intensité et à des changements dans la variation de la fréquence en fonction du rayon ionique de terre rare. Pour comprendre ce comportement, nous avons étudié théoriquement le couplage le présentant. En conséquence, il est apparu qu'une analyse de spectres Raman en fonction de la pression hydrostatique pourrait nous amener à en avoir une meilleure connaissance.

Notre étude par spectroscopie Raman en lumière polarisée met en évidence pour un phonon donné, une nette dépendance entre sa fréquence, son intensité Raman, sa largeur de raie Raman et les distorsions structurales. Ces résultats constituent une solide base d'une part pour la compréhension des relations entre propriétés magnétiques et propriétés structurales, et d'autre part pour l'étude des spectres Raman en fonction de la température. Cette dernière sera traitée au chapitre suivant.

Chapitre 4 : Etude Raman en fonction de la température des orthochromites de terres rares

Dans le chapitre précédent nous avons étudié des monocristaux d'orthochromites de terres rares par spectroscopie Raman en lumière polarisée et à température ambiante, afin d'identifier et d'attribuer de façon quasi exhaustive les modes Raman actifs dans ces composés multiferroïques. L'analyse de la fréquence des phonons identifiés et attribués, en fonction des distorsions structurales, a permis de mettre en évidence pour la première fois un comportement de type mode « mixing » de certains phonons basse fréquence.

Le présent chapitre traite de la spectroscopie Raman en fonction de la température des orthochromites de terres rares RCrO_3 . L'objectif est d'étudier le comportement des phonons lors de la variation de la température, afin d'identifier des signatures ou des interactions qui pourraient apporter des éléments nouveaux à la compréhension du caractère multiferroïque des composés RCrO_3 .

1. Mesures Raman en fonction de la température

1.1. Dispositif et protocole expérimentaux

La collecte des spectres Raman en fonction de la température a été faite à l'aide du spectromètre Raman, sur lequel nous avons monté un dispositif de contrôle du chauffage, un module Linkam THMS600. Ce dispositif contient une cellule – elle-même constituée d'une platine chauffante et d'un circuit pour laisser passer les fluides (eau et azote liquide) –, un Thermos ou réservoir de l'azote liquide, une pompe qui assure la circulation de l'azote liquide et une unité de contrôle de la température. Un tel dispositif permet de couvrir une large gamme de températures, allant de la température de l'azote liquide, soit 78 K (-195°C), à 873 K (600°C). La descente à 78 K est assurée par un flux d'azote liquide qui circule dans la cellule Linkam. La montée en température se fait grâce à la platine chauffante. Lors des mesures à hautes températures, on fait circuler de l'eau à 20°C grâce à un refroidisseur dans la cellule afin d'éviter la surchauffe des bords de la platine chauffante.

La cellule et le dispositif de régulation sont présentés sur la **figure 4.1**.

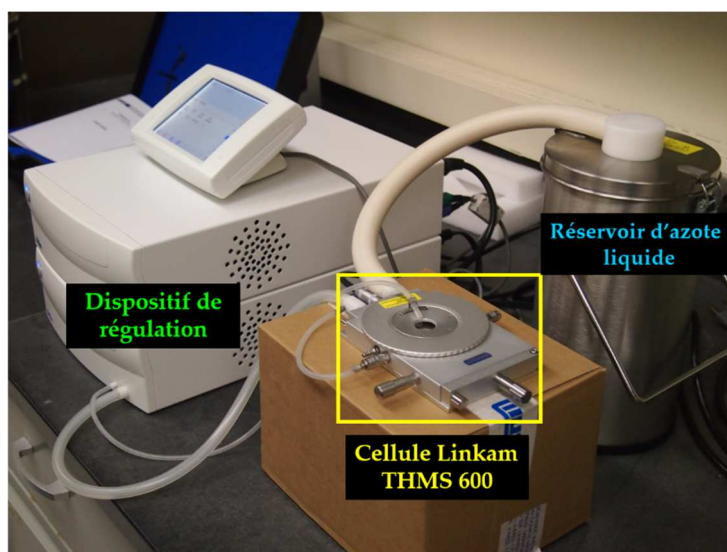


Figure 4.1 : dispositif de chauffage module Linkam THMS600.

Pour chacun des composés RCrO_3 ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm) étudiés, nous avons réalisé des mesures en lumière polarisée (VV et HV) tous les 5 ou 20 K entre 78 K et 298 K avec une longueur d'onde excitatrice de 633 nm et une puissance de 1 mW. La lumière incidente est focalisée sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un objectif x50 longue distance (NA 0.5). La taille du spot d'environ 2 à 3 μm est inférieure à la taille des cristaux étudiés. Ces derniers éparpillés dans une nacelle quartz offrent plusieurs faces avec différentes orientations. Cependant, la rotation des cristaux n'est pas possible dans cette configuration expérimentale ; cela limite le choix de la face et de l'orientation cristallographique.

1.2.Spectres Raman en fonction de la température des orthochromites de terre rare

La **figure 4.2** montre un exemple d'évolution des spectres enregistrés en fonction de la température pour LaCrO_3 , PrCrO_3 , NdCrO_3 et SmCrO_3 . Ceux enregistrés à température ambiante (298 K) sont identiques aux spectres enregistrés à température ambiante dans notre précédente étude Raman en lumière polarisée (Chapitre 3)¹⁶².

Globalement, les raies Raman sont plus fines et mieux définies pour les basses températures et la quasi-totalité des pics présente un élargissement lorsque la température augmente ; cet effet, dû à la température, est ce que l'on appelle le comportement standard des modes Raman.

Cependant, aucun changement radical n'est à noter, puisque pour l'ensemble des spectres le nombre de modes actifs Raman ne change pas lors de l'augmentation de la température de 78 K à 298 K. Ceci indique donc l'absence de transition structurale dans la plage de température étudiée en ce qui concerne les orthochromites LaCrO_3 , PrCrO_3 , NdCrO_3 et SmCrO_3 . Pourtant certaines études par diffraction des rayons X rapportent une transition structurale dans NdCrO_3 et SmCrO_3 à 125 K et 218-245 K, respectivement ^{74,79,163}.

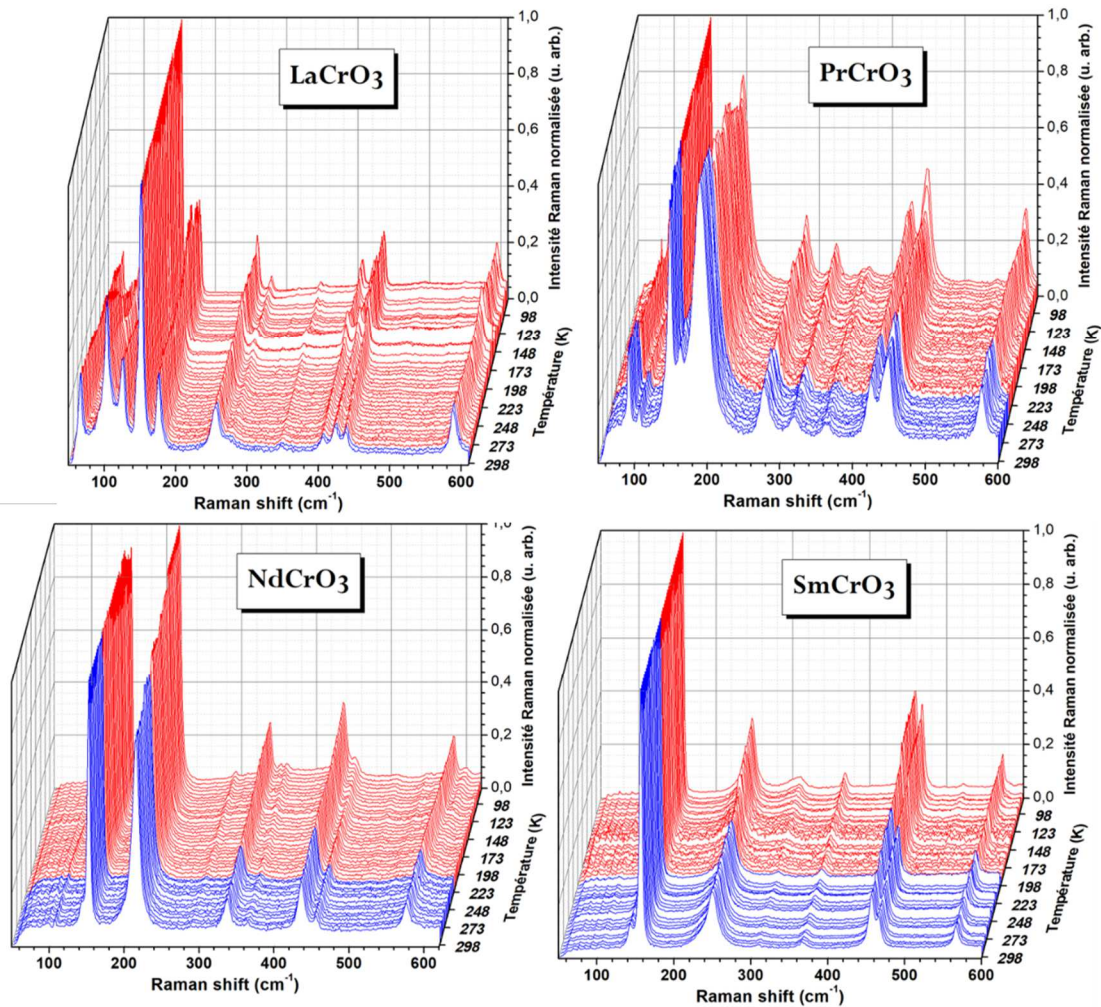


Figure 4.2 : évolution des spectres Raman en fonction de la température ; les spectres en couleur bleue appartiennent à la phase paramagnétique tandis que les spectres rouges à la phase antiferromagnétique.

Bien qu'aucune apparition ou disparition de modes Raman n'ait été observée, plusieurs modes montrent des comportements différents du comportement standard dans leurs évolutions en fonction de la température. Par exemple, la **figure 4.3a** reproduit trois modes Raman de PrCrO_3 ($T_N=240$ K) représentatifs du comportement général en fonction de la température. Il s'agit des

modes de symétries $B_{2g}(5)$, $A_g(6)$ et $B_{3g}(2)$. La position du pic $B_{3g}(2)$ diminue de façon monotone lorsque la température augmente, tandis que celle du pic $B_{2g}(5)$ reste quasi constante jusqu'à environ 150 K puis diminue jusqu'à 298 K. La position du mode $A_g(6)$ augmente entre 78 K et environ 150 K avant de décroître entre 150 K et 298 K. De plus, aucune anomalie dans le comportement de ces modes n'a été observé à la transition magnétique située à 240 K.

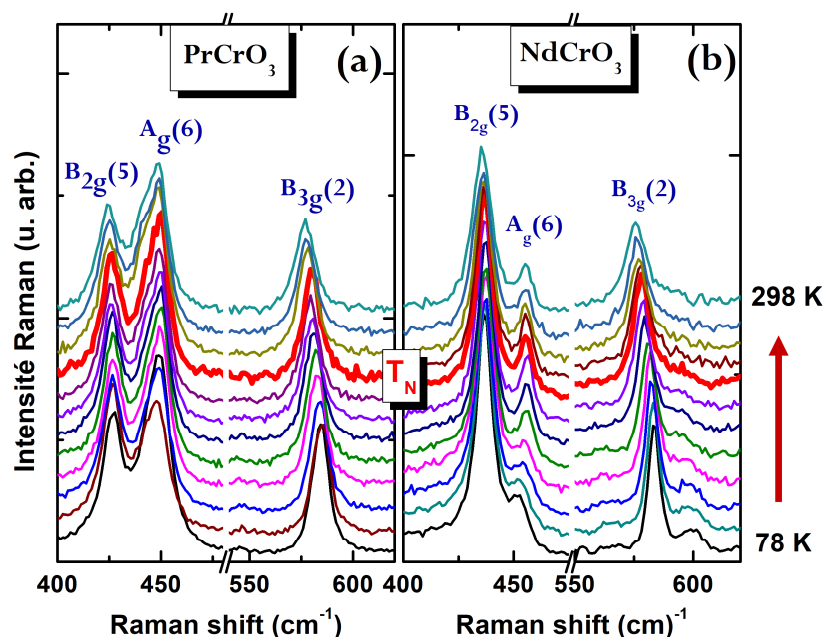


Figure 4.3: spectres Raman en fonction de la température de $PrCrO_3$ et de $NdCrO_3$; extrait des modes $A_g(6)$, $B_{2g}(5)$ et $B_{3g}(2)$.

Les mêmes modes dans $NdCrO_3$ ($T_N=220$ K) présentent un comportement quelque peu différent de ceux de $PrCrO_3$ (**figure 4.3b**). En effet, les positions des deux modes $B_{3g}(2)$ et $A_g(6)$ vers 440 cm^{-1} augmentent entre 78 K et 200 K avant de diminuer entre 200 K et 298 K. En ce qui concerne la position du mode de symétrie $B_{2g}(5)$, elle diminue entre 78 K et 298 K. En outre, les deux premiers modes, $B_{3g}(2)$ et $A_g(6)$, sont affectés par la transition magnétique dont la température est de 220 K.

Dans $SmCrO_3$, les mêmes modes sont représentés à la **figure 4.4**. Les positions des trois pics diminuent avec la température entre 78 K et 298 K et aucune anomalie n'est observée à la transition magnétique située à 197 K, contrairement au pic à environ 250 cm^{-1} , qui montre clairement une anomalie à cette température (**Figure 4.4b**).

L'ensemble de ces observations montre que le comportement des modes en fonction de la température dépend de la terre rare, ce qui pourrait être lié aux différentes interactions ou couplages physiques mis en jeu dans ces matériaux. Afin, d'approfondir cette étude, il est

nécessaire d'étudier l'évolution de la position et de la largeur du pic en fonction de la température.

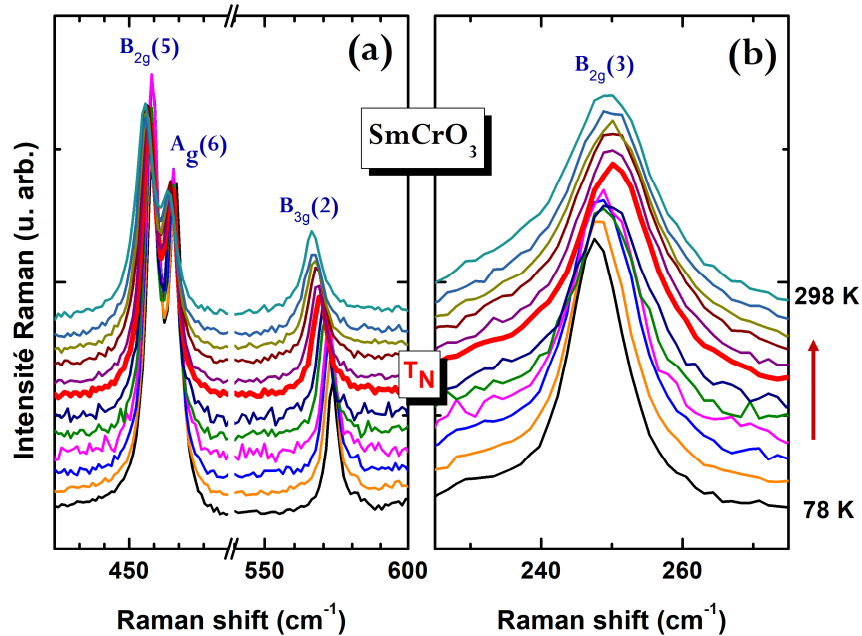


Figure 4.4: spectres Raman en fonction de la température pour SmCrO_3 ; exemple des phonons (a) $A_g(6)$, $B_{2g}(5)$ et $B_{3g}(2)$; (b) $B_{2g}(3)$.

2. Etude de l'évolution des phonons lors de l'échauffement de l'orthochromite RCrO_3

2.1. Effet anharmonique dans la diffusion de la lumière : cas des phonons optiques

Les informations extraites d'un spectre Raman sont multiples et diverses^{164,165}. Par exemple, la position des pics informe sur les changements des espèces chimiques ou sur la symétrie cristallographique. Leur décalage rend compte de l'état de contrainte et de la variation de la température au sein du matériau analysé. La largeur à mi-hauteur des raies quant à elle renseigne sur les désordres chimiques et structuraux du matériau à très petite échelle mais également sur les interactions telles que les couplages spin-phonon ou électron-phonon.

Dans les matériaux magnétiques, la dépendance de la fréquence de vibration d'un phonon Raman en fonction de la température T , $\omega(T)$, est ainsi exprimé¹⁶⁶ :

$$\omega(T) = \omega(0) + \Delta\omega_{latt}(T) + \Delta\omega_{anh}(T) + \Delta\omega_{s-p}(T) + \Delta\omega_{e-p}(T) \quad (4.1)$$

$\omega(0)$ correspond à la fréquence à 0 K. Le premier terme $\Delta\omega_{latt}$ représente les variations dans la fréquence des phonons du fait de l'effet quasi-harmonique et correspond aux variations (expansion ou contraction) du volume de maille. Le second terme $\Delta\omega_{anh}$ est la contribution anharmonique intrinsèque, c'est-à-dire le décalage de fréquence anharmonique à volume constant. Le troisième terme $\Delta\omega_{s-p}$ représente les changements de fréquences de phonons dus au couplage spin-phonon. Le quatrième terme $\Delta\omega_{e-p}$ se réfère à la contribution du couplage électron-phonon. Lorsque le matériau est isolant, cas des orthochromites, la concentration des porteurs de charges est faible et le dernier terme est négligeable.

La variation de la fréquence du phonon en fonction de la température dans le cas d'un processus anharmonique à trois phonons ¹⁶⁷ peut être exprimée comme suit:

$$\Delta\omega_{anh}(T) = -C \left[1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right) - 1} \right] \quad (4.2)$$

où C est un paramètre ajustable.

De même, on peut exprimer l'évolution de la largeur à mi-hauteur Γ en fonction de la température ¹⁶⁷ :

$$\Gamma_{anh}(T) = \Gamma_0 + D \left[1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right) - 1} \right] \quad (4.3)$$

où Γ_0 , largeur à 0 K, et D sont des paramètres ajustables.

Dans cette étude, pour les différentes températures, les raies Raman ont été modélisées par une fonction pseudo-Voigt, c'est-à-dire un produit de convolution d'une fonction Lorentzienne et d'une fonction Gaussienne, afin d'extraire la position et la largeur à mi-hauteur des pics.

Nous allons maintenant analyser et discuter de l'évolution, en fonction de la température, de la terre rare et de deux paramètres susmentionnés.

2.2. Suivi de l'évolution des phonons en fonction de la température

L'analyse des données expérimentales récoltées a permis, par le suivi de l'évolution des fréquences et des largeurs à mi-hauteur des modes Raman observés, de mettre en évidence

plusieurs comportements des phonons lorsque la température des échantillons varie entre 78 K et 298 K.

Globalement, la fréquence des phonons diminue lorsque la température augmente et certains présentent un décrochage à la température de Néel T_N . En ce qui concerne les variations des largeurs à mi-hauteur, un certain nombre de phonons présente aussi un décrochage à la température T_N mais également au-dessous de cette température pour les orthochromites PrCrO_3 , NdCrO_3 et SmCrO_3 . En somme, trois comportements principaux se dégagent de cette étude : (i) comportement standard, (ii) couplage magnéto-élastique ou magnétostriction et (iii) couplage spin-phonon.

2.2.1.1. Comportement standard

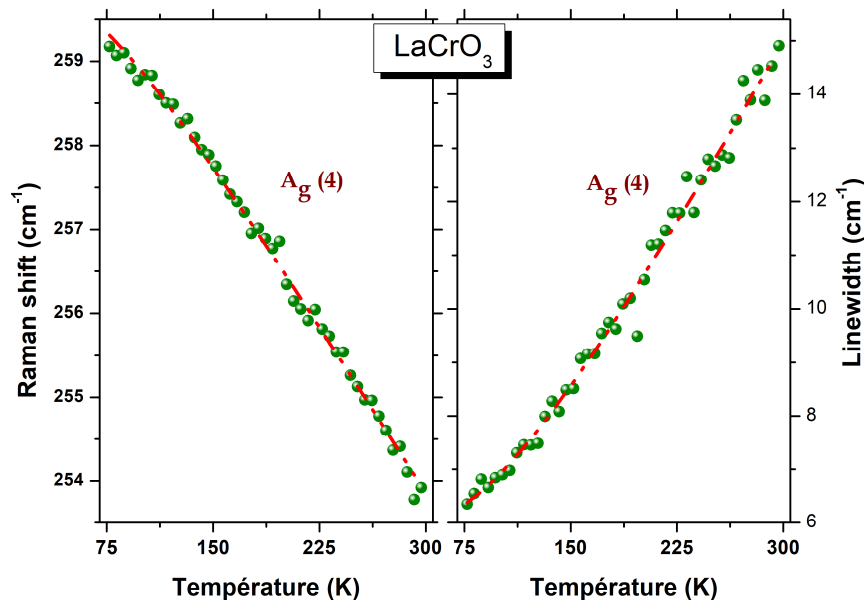


Figure 4.5 : évolution du mode Raman de symétrie $A_g(4)$ dans LaCrO_3 ; illustration du comportement standard des phonons en fonction de la température.

Lors de l'échauffement de l'échantillon analysé, les variations de la position de pic et de la largeur à mi-hauteur d'un phonon peuvent suivre une évolution en fonction de la température, décrite par les équations (4.3) et (4.4) respectivement. Lorsque la température augmente, ces évolutions correspondent d'une part à une diminution monotone de la position de pic et d'autre part à une croissance monotone de la largeur à mi-hauteur. Des quatre orthochromites étudiées, LaCrO_3 est celle dont la plupart des phonons montre ce comportement standard au-dessous de la température T_N , située à environ 290 K. La **figure 4.5** présente un exemple de comportement

standard des phonons en fonction de la température pour le mode de symétrie A_g (4) dans l'orthochromite $LaCrO_3$.

Remarquons toutefois que l'intervalle de température choisi dans cette étude ne permet pas d'avoir plusieurs points de mesure dans la phase paramagnétique de $LaCrO_3$. C'est pourquoi, dans la suite, nous nous intéresserons uniquement à l'évolution des phonons pour les trois autres orthochromites, que sont $SmCrO_3$ ($T_N = 197$ K), $NdCrO_3$ ($T_N = 220$ K) et $PrCrO_3$ ($T_N = 240$ K).

2.2.1.2. Couplage magnéto-élastique ou magnétostriction

Parmi les modes Raman observés, certains présentent un ramollissement dans la variation de leurs fréquences en fonction de la température tandis qu'aucune anomalie n'est observée dans celle de leurs largeurs à mi-hauteur, c'est-à-dire que leurs largeurs à mi-hauteur croissent de façon monotone au fur et à mesure que la température augmente. Ce comportement met en évidence l'effet magnétostrictif dans les composés analysés. Il est généralement observé lors d'une transition de phase magnétique, et se traduit soit par un ramollissement d'un phonon, qui correspond à la diminution de sa fréquence au-dessous de la température de la transition magnétique, soit par un durcissement du phonon, qui correspond à l'effet inverse, c'est-à-dire une augmentation de la fréquence au-dessous de la température de la transition ¹⁶⁸.

Composé	Modes Raman observés	Propriété
$SmCrO_3$	$A_g(5)$; $A_g(7)$; $B_{2g}(3)$; $B_{2g}(5)$ et $B_{3g}(5)$	Magnétostriction
$NdCrO_3$	$A_g(5)$; $A_g(7)$; $B_{2g}(2)$; $B_{2g}(3)$ et $B_{3g}(5)$	
$PrCrO_3$	$A_g(4)$; $A_g(5)$; $A_g(7)$ et $B_{3g}(5)$	

Tableau 4.1: modes Raman observés dans l'ensemble des échantillons mettant en évidence la magnétostriction.

Le **tableau 4.1** présente l'ensemble des modes Raman qui manifestent la magnétostriction dans $PrCrO_3$, $NdCrO_3$ et $SmCrO_3$. Les modes Raman montrant la magnétostriction dans ces composés sont des modes de flexions Cr-O2 (O2 désignant les oxygènes du plan équatorial de l'octaèdre CrO_6) et de rotation d'octaèdre CrO_6 .

La **figure 4.6** présente l'évolution du phonon A_g (5) pour les trois composés orthochromites étudiés. Ce phonon se ramollit au-dessous de la température T_N , autrement dit dans la phase

antiferromagnétique. Notons que suivant la terre rare mise en jeu, l'amplitude du ramollissement du phonon dans la phase antiferromagnétique est différente. À 78 K, la différence entre la fréquence expérimentale et la fréquence calculée pour un comportement standard est d'environ $-1,9 \text{ cm}^{-1}$ pour PrCrO_3 , $-2,4 \text{ cm}^{-1}$ pour NdCrO_3 , et $-2,3 \text{ cm}^{-1}$ pour SmCrO_3 .

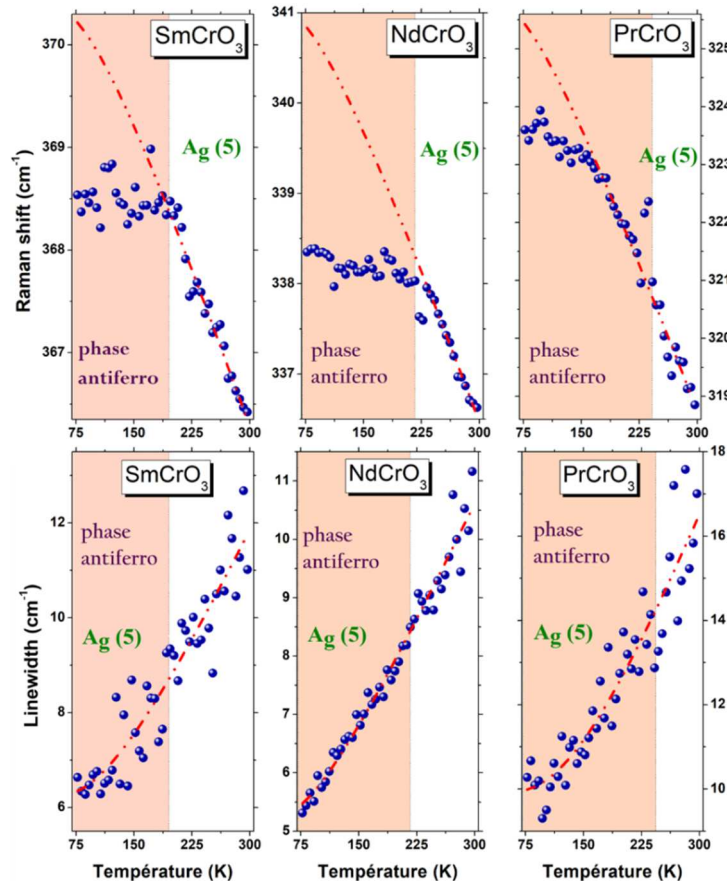


Figure 4.6: évolution de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur, en fonction de la température, du phonon de symétrie $A_g(5)$ dans SmCrO_3 , NdCrO_3 et PrCrO_3 ; mise en évidence de l'effet de magnétostriction ; cas d'un ramollissement de mode ; la ligne rouge correspond à l'évolution normale.

Nous constatons également que le décrochage dans l'évolution des fréquences se fait à la température T_N pour SmCrO_3 et NdCrO_3 tandis que pour PrCrO_3 celui-ci se produit au-dessous de la température de transition paramagnétique-antiferromagnétique vers 150 K.

La **figure 4.7** montre un autre exemple de magnétostriction pour le mode $A_g(7)$, qui présente un durcissement au-dessous de T_N . Comme dans l'évolution du mode $A_g(5)$, le décrochage dans l'évolution de la fréquence du mode $A_g(7)$ se fait à la température T_N dans SmCrO_3 et

NdCrO₃ tandis que dans PrCrO₃ celui-ci se produit au-dessous de T_N vers 150 K. A 78 K, la différence entre la fréquence expérimentale et la fréquence calculée pour un comportement standard est d'environ +4,6 cm⁻¹ pour PrCrO₃, +2,6 cm⁻¹ pour NdCrO₃, et +3 cm⁻¹ pour SmCrO₃. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs calculées pour le mode A_g (5), notamment pour PrCrO₃. Ceci suggère que le mode A_g (7) est plus sensible au couplage magnétoélastique.

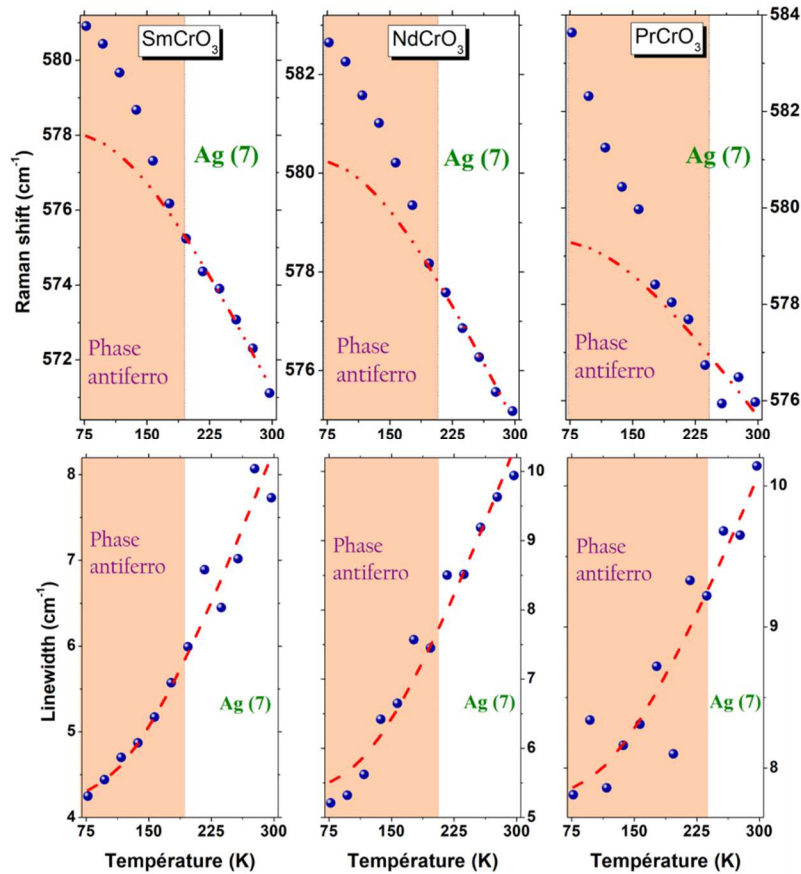


Figure 4.7 : évolution de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur, en fonction de la température, du phonon de symétrie A_g (7) dans SmCrO₃, NdCrO₃ et PrCrO₃ ; mise en évidence de l'effet magnétostriction ; cas d'un durcissement de mode ; la ligne rouge correspond à l'évolution normale.

Au paragraphe 5 du chapitre précédent, nous avons montré d'une part que le mode A_g (7) est issu des vibrations de flexions de la liaison Cr-O2 (O2 correspond aux oxygènes équatoriaux), et d'autre part que le mode A_g (5) est lié à la rotation des octaèdres CrO₆ suivant *x* (out-of-phase *x*-rotation). Ces résultats mettent en évidence que les liaisons Cr-O2 sont fortement affectées par les interactions magnétiques. On peut raisonner de même en ce qui concerne le mode issu de la rotation des octaèdres CrO₆ tel que A_g (5) (**Figure 4.6**). En effet, dans les pérovskites

orthochromites, lorsque le rayon ionique de la terre rare diminue, l'angle de rotation ou de tilt augmente. Par conséquent, les distorsions seront plus importantes dans SmCrO_3 et NdCrO_3 . Ainsi, la mise en ordre magnétique du chrome aura une signature plus prononcée quant à la dynamique du réseau de ces deux composés.

Le comportement de ces modes peut être expliqué par une variation d'amplitude de déplacements atomiques. En effet lors d'une vibration, les déplacements atomiques modifient les interactions magnétiques. Par conséquent, la contribution de l'énergie magnétique à l'énergie libre se trouve modifiée. Cette contribution est d'autant plus importante que le système se trouve dans une phase magnétique ordonnée. La minimisation de l'énergie libre du système est alors liée à l'amplitude des déplacements atomiques. Cela conduit soit à un ramollissement de la fréquence de vibration lorsque l'amplitude des déplacements est forte [cas du mode A_g (5)], soit à un durcissement lorsque l'amplitude est faible [cas du mode A_g (7)].

2.2.1.3. Couplage spin-phonon

Le suivi de l'évolution de la largeur à mi-hauteur des phonons en fonction de la température a mis en évidence deux types de comportements outre ceux présentés ci-dessus. Certains modes présentent une seule anomalie et d'autres en présentent deux.

2.2.1.3.1. Modes présentant une transition

La **figure 4.8** montre l'évolution, en fonction de la température, de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur du phonon de symétrie A_g (6) pour les trois composés étudiés. Ce phonon durcit dans SmCrO_3 , tandis que dans NdCrO_3 et PrCrO_3 , il se ramollit. De plus, l'écart à la dépendance normale en fréquence décrite par l'équation (4.3) s'accompagne d'une anomalie dans la variation de la largeur à mi-hauteur, décrite par l'équation (4.4), en fonction de la température. En effet, en l'occurrence du fait de l'effet anharmonique, cette largeur dans le cas d'une dépendance normale croît avec la température¹⁶⁷. Remarquons que les anomalies dans la largeur à mi-hauteur sont observées aux mêmes températures dans les trois orthochromites (vers 150 K). Toutefois, l'anomalie dans l'évolution de la fréquence se produit à la température de Néel pour SmCrO_3 , tandis que pour NdCrO_3 et PrCrO_3 , elle intervient au-dessous de T_N .

La largeur à mi-hauteur d'une raie Raman est liée à la durée de vie des phonons¹³, qui est essentiellement affectée par les couplages spin-phonon et électron-phonon^{169,170}. Aussi, la concentration des porteurs de charge dans les orthochromites étant négligeable (matériaux isolants donc contributions du couplage électron-phonon négligeables), les anomalies observées dans l'évolution de la largeur à mi-hauteur suggèrent un couplage spin-phonon. Ce couplage est en général observé dans les orthochromites dont la terre rare est magnétique^{63,80}.

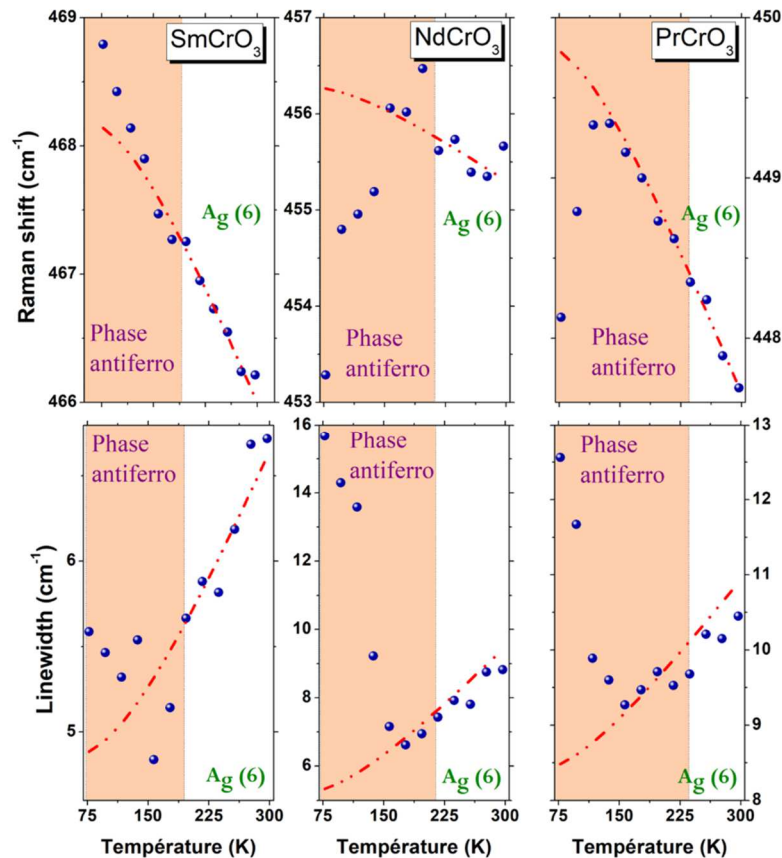


Figure 4.8: évolution de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur, en fonction de la température, du phonon de symétrie $A_g(6)$ dans $SmCrO_3$, $NdCrO_3$ et $PrCrO_3$; la ligne rouge correspond à l'évolution normale.

De même que le phonon $A_g(6)$, les phonons présentés dans le tableau ci-dessous suivent la même évolution en fonction de la température et mettent en évidence un couplage spin-phonon.

¹³ La durée de vie d'un phonon correspond au temps de relaxation que la molécule excitée lors d'une expérience Raman met pour retourner à l'état fondamental. Elle est de l'ordre de la picoseconde (10^{-12} secondes) pour une vibration.

Composé	Modes Raman observés	Propriété
SmCrO ₃	A _g (3) ; A _g (6); B _{1g} (1); B _{1g} (2); B _{2g} (2) et B _{2g} (7)	Couplage spin-phonon
NdCrO ₃	A _g (4) ; A _g (6) ; B _{1g} (2); B _{2g} (5); B _{2g} (7) et B _{3g} (3)	
PrCrO ₃	A _g (1) ; A _g (3) ; B _{2g} (2) ; B _{2g} (5) et B _{2g} (7)	

Tableau 4. 2: modes Raman mettant en évidence un couplage spin-phonon.

Là aussi, certains modes présentent un ramollissement dans leurs fréquences et d'autres un durcissement à basse température. Contrairement à ce que nous avons montré pour l'effet magnétostrictif, où un mode présente le même comportement quelle que soit la terre rare, les modes mettant en évidence le couplage spin-phonon ont un comportement dépendant de la terre rare. Comme le montre la **figure 4.8**, le mode A_g (6) présente un durcissement dans SmCrO₃ et un ramollissement dans NdCrO₃ et PrCrO₃. Nous pouvons également noter que la largeur de ce mode est quasi constante dans SmCrO₃ au-dessous de T_N alors qu'elle augmente dans les deux autres composés quand la température diminue.

Il a été largement démontré que la variation de la fréquence d'un mode optique (Raman ou infrarouge) liée à un couplage spin-phonon dépend de la constante de couplage spin-phonon, λ , et de la fonction de corrélation spin-spin des premiers voisins $\langle \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \rangle$:

$$\Delta\omega_{s-p} = \lambda \langle \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \rangle \quad (4.4)$$

où la fonction de corrélation spin-spin peut être considérée comme étant proportionnelle au carré de l'aimantation, M(T), et la constante de couplage peut être différente d'un phonon à l'autre. Dans le cas d'un ramollissement, les résultats montrent que la constante de couplage est négative et elle est positive dans le cas d'un durcissement. Ainsi, cette constante est positive dans le cas de SmCrO₃ et négative dans le cas de PrCrO₃ et NdCrO₃. Cela implique des interactions magnétiques différentes suivant la terre rare. Nous en avons confirmation par des mesures de fluorescence de l'ion Nd³⁺ pour ces trois composés (**Figure 4.9**).

Les poudres commerciales des précurseurs d'un oxyde de terre rare contiennent en général d'autres terres rares en faible quantité. Les précurseurs Sm₂O₃ et Pr₆O₁₁ utilisés lors de nos synthèses contiennent des traces de Nd dont la concentration est de l'ordre de 1 ppm. Ainsi, nous avons utilisé cette impureté pour effectuer des mesures de fluorescence, en vue de sonder les interactions magnétiques entre les ions de la terre rare et les ions Cr³⁺.

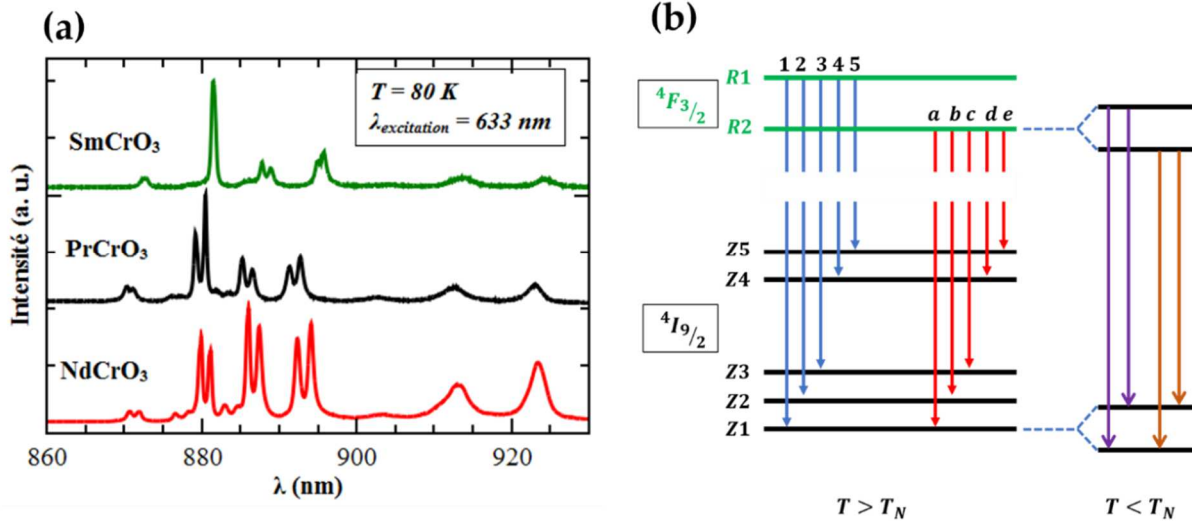


Figure 4.9 : (a) spectres de fluorescence de l'ion Nd^{3+} dans les composés RCrO_3 à 80 K. (b) Diagramme d'énergie représentant l'état fondamental ${}^4I_{9/2}$ et l'état excité ${}^4F_{3/2}$ de l'ion Nd^{3+} .

La transition étudiée correspond à la transition entre l'état excité ${}^4F_{3/2}$ et l'état fondamental ${}^4I_{9/2}$ de l'ion Nd^{3+} (**Figure 4.9b**). La levée de dégénérescence des deux niveaux sous l'effet du champ cristallin (site de symétrie Cs) conduit à cinq niveaux de Kramers deux fois dégénérés pour l'état fondamental et à deux niveaux de Kramers deux fois dégénérés pour l'état excité. Sous champ magnétique, chaque niveau de Kramers est dédoublé par renversement du temps. À température ambiante et dans la phase paramagnétique, les spectres des trois composés sont très similaires et présentent les dix transitions attendues. À 80 K et dans la phase antiferromagnétique, les pics observés à température ambiante se dédoublent (effet Zeeman) du fait de la mise en ordre des spins des ions Cr^{3+} . Ceci traduit une interaction entre les ions Cr^{3+} et les ions terres rares. Comme le montre la **figure 4.9a**, les spectres obtenus à 80 K sont similaires pour PrCrO_3 et NdCrO_3 , tandis que celui de SmCrO_3 est différent. Cette différence est davantage marquée pour le pic situé à environ 880 nm. Ceci met en évidence une différence dans les interactions magnétiques entre d'une part NdCrO_3 et PrCrO_3 et d'autre part SmCrO_3 .

2.2.1.3.2. Modes présentant deux transitions

De tous les modes présentant deux transitions, le phonon B_{2g} (5) est celui qui en donne la meilleure illustration. Ce phonon est un mode de flexion issu du déplacement des oxygènes O1 et O2. Les évolutions de sa fréquence et de sa largeur en fonction de la température sont présentées à la **figure 4.10** pour SmCrO_3 , NdCrO_3 et PrCrO_3 . Nous remarquons que SmCrO_3 montre un comportement différent de celui de NdCrO_3 et PrCrO_3 en ce qui concerne ces

évolutions. Pour ces deux derniers, les anomalies sont plus prononcées et se produisent au-dessous de leurs T_N . Pour SmCrO_3 , le mode durcit au-dessous de 148 K et sa largeur diminue entre 298 K et 148 K avec un décrochage à 200 K. Pour NdCrO_3 , le mode se ramollit au-dessous de 176 K et présente un changement de pente vers 120 K. De plus, sa largeur diminue entre 298 K et 176 K, augmente entre cette température et 120 K, puis diminue. Pour PrCrO_3 , il se ramollit au-dessous de 150 K et durcit à partir de 105 K. Sa largeur diminue entre 298 K et 150 K, augmente entre 150 K et 105 K, puis diminue. Ces observations suggèrent un changement dans les interactions magnétiques et dans la constante de couplage spin-phonon. En outre, elles mettent en évidence une relation entre les températures d'apparition des anomalies et la température d'apparition de la ferroélectricité notamment pour SmCrO_3 et NdCrO_3 . Ces derniers présentent un ordre ferroélectrique au-dessous de 225 K pour SmCrO_3 et au-dessous de 125 K pour NdCrO_3 ^{74,79,163}. En ce qui concerne PrCrO_3 , aucune mesure de la polarisation en fonction de la température n'a été réalisée. Toutefois, K. Yoshii *et al.* suggèrent l'absence de l'ordre ferroélectrique dans PrCrO_3 à l'issue de l'affinement des diagrammes de diffraction des neutrons en fonction de la température ¹⁷¹.

Cependant, les températures auxquelles se produisent les anomalies observées pour le mode B_{2g} (5) semblent être corrélées à la taille de la terre rare et à la fréquence du mode à température ambiante. Ce mode, correspondant au mode de flexion antiphase des octaèdres CrO_6 , pourrait être lié à la transition paraélectrique-ferroélectrique dans ces composés. Dans ce cas, on pourrait prévoir l'apparition de la ferroélectricité dans PrCrO_3 au-dessous de 70 K.

En outre, plusieurs études réalisées sur les orthochromites de terre rare magnétique suggèrent que l'ordre polaire observé résulte d'une brisure de symétrie ^{54,74,79,163,172-174}. Cette brisure de symétrie se traduit par une transition structurale du groupe d'espace centrosymétrique $Pnma$ (haute température) vers le groupe d'espace non centrosymétrique $Pna2_1$ (basse température). Cependant il est difficile de distinguer les deux structures par diffraction des rayons X ou des neutrons du fait que $Pna2_1$ est un sous-groupe de $Pnma$. Pour faire la distinction entre ces deux groupes, les différentes études se sont basées sur la comparaison des facteurs de fiabilité. Après avoir réalisé une étude de diffraction des rayons X en température sur des échantillons céramiques de SmCrO_3 , Ghosh *et al.* montrent au travers d'affinements structuraux de Rietveld, que le meilleur affinement des diffractogrammes basses températures (200 K) est obtenu pour le groupe d'espace non centrosymétrique $Pna2_1$ ⁷⁴.

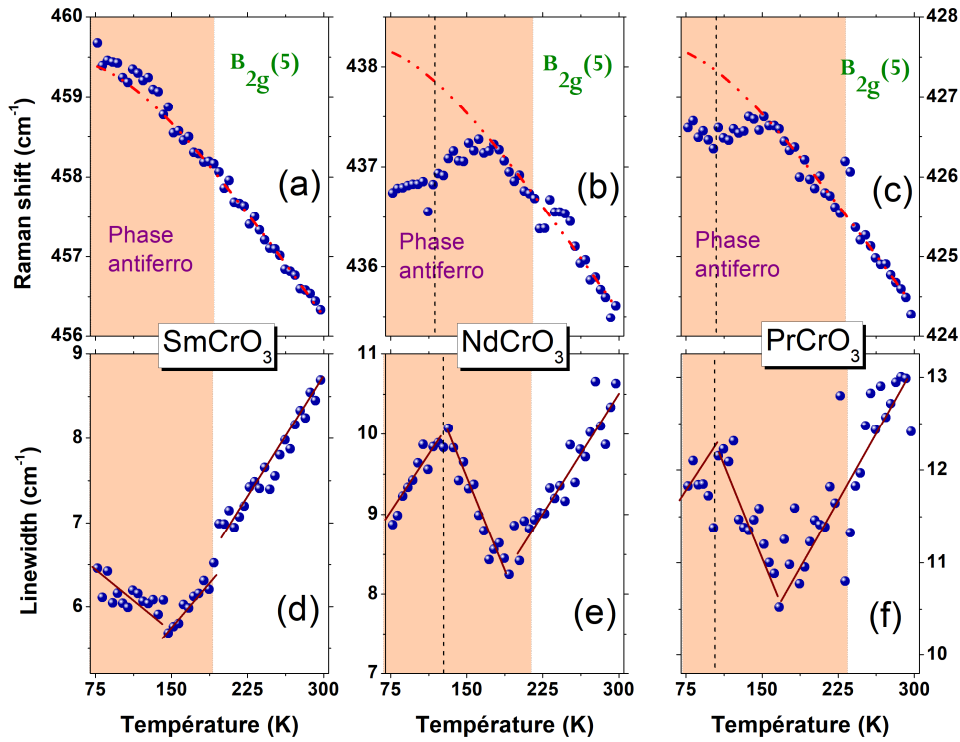


Figure 4.10 : évolution du phonon $B_{2g}(5)$ en fonction de la température dans $SmCrO_3$, $NdCrO_3$ et $PrCrO_3$.

De plus, ils attribuent l'origine de la polarisation au déplacement de Sm et à la rotation d'octaèdres CrO_6 . De même, Indra *et al.* montrent que le meilleur affinement des diffractogrammes de rayons X sur des poudres de $NdCrO_3$, au-dessous de 125 K, est obtenu pour le groupe d'espace $Pna2_1$; tandis qu'au-dessus de 125 K, le groupe d'espace centrosymétrique $Pnma$ décrit mieux la structure^{79,163}. De plus, par des mesures de courant pyroélectrique, ils montrent que la ferroélectricité apparaît vers 225 K pour $SmCrO_3$ et vers 125 K pour $NdCrO_3$.

Concernant le composé $PrCrO_3$, les facteurs de fiabilité n'ont pas permis de montrer que la structure adoptée à basse température est non-centrosymétrique¹⁷¹. Rappelons qu'à notre connaissance aucune mesure de polarisation n'a jamais été réalisée sur ce composé.

Aussi, d'après la théorie des groupes et les règles de sélection Raman, lors d'une transition structurale du groupe d'espace $Pnma$ vers le groupe d'espace $Pna2_1$, les 25 modes actifs infrarouge ainsi que les 8 modes silencieux de la phase centrosymétrique ($Pnma$) deviennent actifs Raman dans la phase non centrosymétrique ($Pna2_1$). Par conséquent, le nombre de modes

actifs Raman à l'issue de cette transition, donc de l'apparition de la ferroélectricité, est en augmentation, soit 57 modes actifs Raman au lieu de 24 modes (**Figure 4.11**).

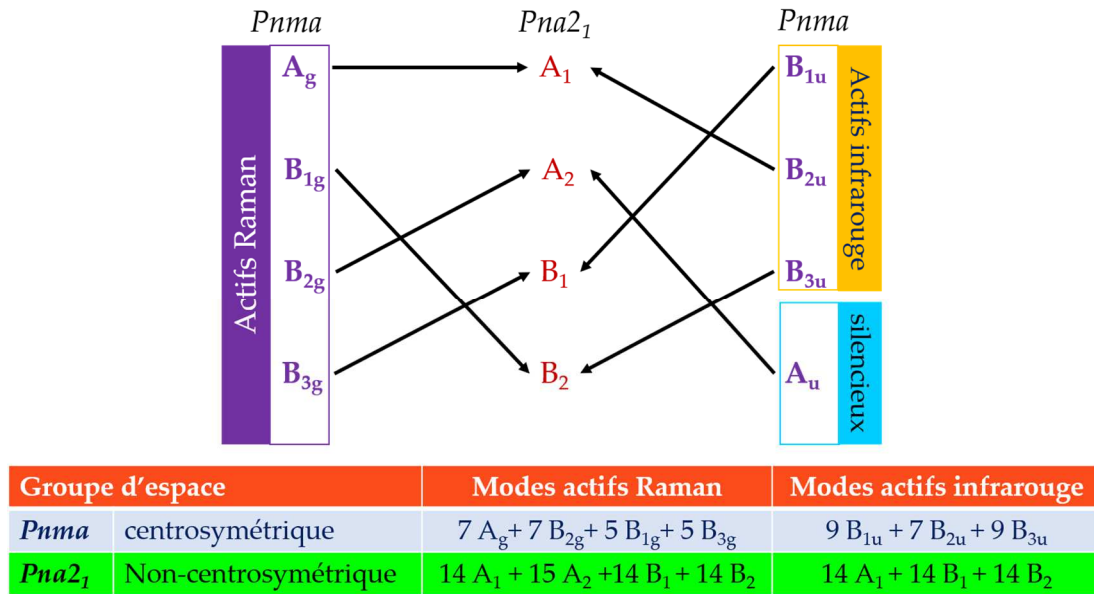


Figure 4.11: Diagramme de filiation entre les modes au centre de zone de Brillouin des phases *Pnma* et *Pna2₁*.

Or, nos spectres de diffusion Raman en fonction de la température, suivant différentes orientations et en lumière polarisée, montrent qu'aucun mode supplémentaire n'est observé lorsque la température varie de 298 K à 78 K. Ces résultats s'accordent avec ceux de El Amrani *et al.*, qui ont étudié l'orthochromite SmCrO_3 par spectroscopies Raman et infrarouge en température sur céramique¹⁷². Toutefois, les fortes modifications observées dans l'évolution des phonons au-dessous de la température T_N montrent incontestablement que les interactions magnétiques affectent la dynamique du réseau dans la phase antiferromagnétique. Ainsi, l'absence de pics supplémentaires dans les spectres Raman de cette phase peut s'expliquer par le fait que les distorsions structurales à l'origine de l'apparition de la phase polaire sont très faibles. En d'autres termes :

- soit les fréquences de vibration des nouveaux phonons sont très proches de celles des modes déjà actifs Raman dans la phase paramagnétique,
- soit l'intensité Raman de ces nouveaux modes est faible par rapport à celles des modes déjà actifs dans la phase paramagnétique,

- ou bien les deux raisons susmentionnées se produisent en même temps.

C'est sur l'évolution des fréquences des vibrations ainsi que sur les largeurs à mi-hauteur que nous avons centré nos investigations au sujet de la transition structurale. Cela n'a pas permis de mettre en évidence une transition structurale qui serait à l'origine de l'apparition de l'ordre ferroélectrique. Néanmoins, elles éclairent plusieurs comportements des phonons en fonction de la température.

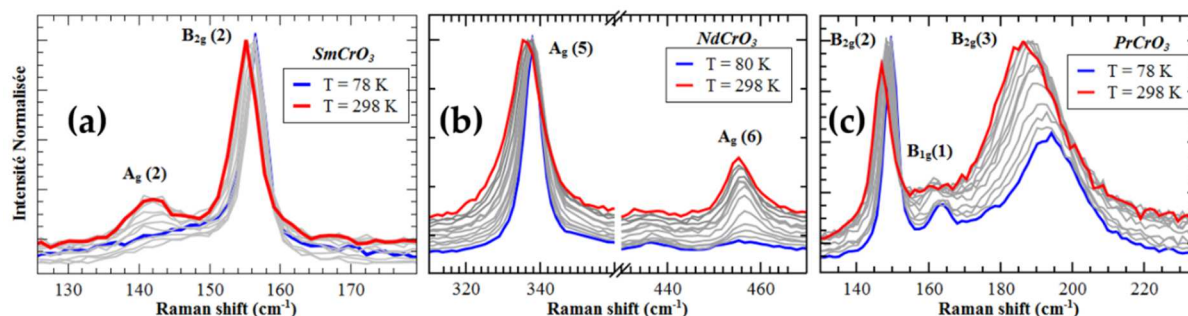


Figure 4.12: évolution de l'intensité Raman de quelques modes dans les orthochromites (a) $SmCrO_3$, (b) $NdCrO_3$ et (c) $PrCrO_3$.

Par ailleurs, l'intensité Raman (intensité intégrée) peut être un autre moyen d'investigation de la transition structurale. En effet, ce paramètre est lié au tenseur Raman, dont les éléments peuvent être dépendants de la structure cristallographique. Du point de vue expérimental, ceci nécessite de sonder le même volume d'échantillon pour toutes les températures. Entre d'autres termes, il faudrait travailler avec la même focalisation du spot laser en négligeant le changement d'indice de réfraction du milieu et la dilatation ou contraction de l'échantillon, du fait de l'augmentation ou de la diminution de la température. Cette approche n'a pas été réalisée lors de cette étude. Cependant, l'analyse de l'intensité Raman de certains modes montre des particularités dans l'évolution de leurs intensités. De façon générale, les intensités des modes diminuent avec la température, mais certains modes présentent une évolution inverse. La **figure 4.12** représente l'intensité normalisée par rapport au pic le plus intense et après correction par le facteur de Bose-Einstein, pour les modes $A_g(2)$ dans $SmCrO_3$, $A_g(6)$ dans $NdCrO_3$ et $B_{2g}(3)$ dans $PrCrO_3$. Une étude approfondie de ce paramètre permettrait d'apporter de nouveaux éléments à la compréhension de l'apparition de la ferroélectricité dans ces composés.

3. Conclusion

L'étude des phonons par spectroscopie Raman en fonction de la température des orthochromites RCrO_3 a permis de mettre en évidence plusieurs interactions dans la phase antiferromagnétique. L'analyse des spectres n'a pas permis d'établir de façon claire l'existence d'une transition structurale dans ces composés multiferroïques. Toutefois, le suivi des évolutions de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur des raies Raman a mis en évidence la présence de couplage spin-phonon et de magnétostriction au-dessous de la température de Néel, puis a montrer que d'autres phénomènes interviennent dans la phase antiferromagnétique. De plus, grâce au suivi de certains modes tel que le mode de symétrie B_{2g} (5), des anomalies à des températures proches de celles des transitions paraélectrique-ferroélectrique ont été observées.

Enfin, nous avons relevé quelques particularités dans l'évolution de l'intensité Raman de certains phonons, qui mériteraient d'être très largement approfondies.

Conclusion générale

Cette thèse avait un double objectif : croître des monocristaux de bonne qualité d'orthochromites de terres rares, et les étudier par spectroscopie de diffusion inélastique Raman en fonction de la température ; le but principal recherché étant d'apporter de nouveaux éléments dans l'identification et la compréhension des mécanismes qui gouvernent l'apparition de l'ordre ferroélectrique dans ces composés magnétiques.

D'abord, nous avons recherché une composition de flux d'oxydes adéquate, pour la synthèse des cristaux LaCrO_3 par la méthode conventionnelle de flux à des températures inférieures à 2000°C . Ensuite, cette composition de flux a été adaptée puis optimisée, pour la croissance cristalline des trois autres orthochromites RCrO_3 ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm). Les caractérisations structurales et microstructurales montrent que les cristaux obtenus sont de bonne qualité et présentent des tailles de l'ordre de quelques dizaines de microns. Par ailleurs, l'étude du processus de cristallisation dans ces composés a révélé une évaporation du chrome à partir de 1400°C .

De plus, en vue de croître des cristaux plus larges, nous avons réalisé des croissances par voie hydrothermale et par fusion de zone. En tenant compte du caractère réfractaire des composés orthochromites, les barreaux d'alimentations de la fusion de zone ont été mis en forme avec différentes proportions du flux. Ces deux approches de croissances cristallines ont permis d'obtenir, pour la fusion de zone, des cristaux de morphologies proches de ceux de la méthode de flux ; et des cristaux de tailles plus uniformes mais petits en tailles par rapport aux deux autres techniques, en ce qui concerne la croissance par voie hydrothermale. Toutefois, bien qu'il ait été difficile d'atteindre une fusion plus efficace dans la croissance par fusion de zone « modifiée », nous sommes parvenus à synthétiser des cristaux orthochromites de bonne qualité. Aussi, une étude plus approfondie des paramètres de croissance et de la composition orthochromite-flux permettrait de déterminer les conditions favorables à la croissance de cristaux plus larges par cette technique.

En outre, l'ensemble des croissances cristallines ayant permis d'obtenir des cristaux de bonne qualité et de taille correcte, nous avons pu entreprendre de les étudier par spectroscopie Raman en lumière polarisée, en fonction de la rotation des échantillons et à température ambiante. L'objectif de cette première étude Raman était d'une part d'identifier et d'attribuer les différents modes actifs Raman de ces composés RCrO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm) ; d'autre part, d'étudier le comportement de ces modes Raman suivant le rayon ionique de la terre rare. Ainsi, en nous livrant à une analyse rigoureuse des différents spectres Raman, nous avons déterminé

l'orientation cristallographique des différentes faces cristallines mesurées. Grâce à la qualité des cristaux et à notre approche, nous avons non seulement identifié et attribué vingt modes Raman sur les vingt-quatre attendus d'après la théorie des groupes, mais encore, outre les modes déjà reportés dans la littérature sur les orthochromites, dix nouveaux modes Raman pour chacune des compositions étudiées. De plus, en étudiant les spectres Raman en fonction des distorsions structurales ou du rayon ionique de la terre rare, nous avons mis en évidence, en sus du comportement mode « crossing » déjà discuté dans la littérature, un comportement de type mode « mixing » pour certains phonons basses fréquences. Nous avons montré que le comportement de type mode « mixing » est lié à un transfert d'intensité Raman ainsi qu'à des changements de variations de fréquence de vibration en fonction des distorsions structurales. Aussi, à l'issue d'une étude théorique, réalisée pour comprendre le couplage associé à ce comportement, il est apparu que des analyses de spectres Raman en fonction de la pression hydrostatique pourraient améliorer la compréhension de ce comportement.

La seconde étude par spectroscopie de diffusion inélastique Raman a eu pour objectif d'étudier l'évolution des phonons en fonction de la température entre 78 K et 298 K, en vue de comprendre leurs comportements avant, pendant et après les transitions paramagnétiques-antiferromagnétiques et paraélectriques-ferroélectriques. Nous avons montré, au cours de cette étude, que des changements importants se produisent au voisinage de la transition magnétique et que plusieurs interactions interviennent dans la phase antiferromagnétique (au-dessous de la transition magnétique). L'étude des spectres de diffusion Raman, n'a pas permis d'établir de façon claire l'existence d'une transition structurale dans les multiferroïques orthochromites. Cependant, le suivi de l'évolution des phonons Raman montre que certains phonons présentent un ramollissement ou un durcissement dans la phase antiferromagnétique. Nous attribuons ce comportement au couplage spin-phonon, lorsque le ramollissement ou le durcissement s'accompagne d'un écart à la dépendance normale de la largeur à mi-hauteur du phonon considéré. Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque le ramollissement ou le durcissement s'accompagne d'une évolution normale de la largeur à mi-hauteur, nous attribuons ce comportement à l'effet de magnétostriction. De plus, les changements ou anomalies observés sont proches des températures des transitions paraélectriques-ferroélectriques. Aussi, nous avons mis en évidence des particularités dans l'évolution des intensités Raman de certains phonons. En somme, l'ensemble des évolutions des phonons en fonction de la température, montre que dans ces composés le magnétisme ainsi que la terre rare mis en jeu jouent un rôle important dans l'apparition de l'ordre ferroélectrique.

Ce travail de thèse a donc permis de répondre à un certain nombre de questions, en ce qui concerne les propriétés structurales et magnétoélectriques des composés multiferroïques orthochromites RCrO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm). En particulier, l'attribution assez complète des modes Raman dans ces composés, constitue une base solide pour des études plus approfondies des distorsions structurales par diffusion Raman en fonction de la pression hydrostatique. Le couplage spin-phonon et la magnétostriction montrent que le magnétisme de ces systèmes ainsi que la terre rare mise en jeu jouent un rôle important dans l'établissement de la ferroélectricité.

En perspective de ce travail, une investigation approfondie des particularités relevées dans l'évolution de l'intensité Raman de certains modes, associée à une étude de spectroscopie infrarouge en lumière polarisée sur monocristaux permettrait d'une part de déceler d'éventuels changements dans les tenseurs Raman, et d'autre part d'avoir des éléments complémentaires utiles à une compréhension plus approfondie des mécanismes qui gouvernent l'apparition de la ferroélectricité dans ces composés.

Bibliographie

- (1) Huang, Z. J.; Cao, Y.; Sun, Y. Y.; Xue, Y. Y.; Chu, C. W. Coupling between the Ferroelectric and Antiferromagnetic Orders in YMnO₃. *Phys. Rev. B* **1997**, *56* (5), 2623–2626.
- (2) Pandu, R. CrFe₂O₄ - BiFeO₃ Perovskite Multiferroic Nanocomposites – A Review. *Mater. Sci. Res. India* **2014**, *11* (2), 128–145.
- (3) Wu, G. H.; Yu, C. H.; Meng, L. Q.; Chen, J. L.; Yang, F. M.; Qi, S. R.; Zhan, W. S.; Wang, Z.; Zheng, Y. F.; Zhao, L. C. Giant Magnetic-Field-Induced Strains in Heusler Alloy NiMnGa with Modified Composition. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75* (19), 2990–2992.
- (4) Van Aken, B. B.; Rivera, J.-P.; Schmid, H.; Fiebig, M. Observation of Ferrotoroidic Domains. *Nature* **2007**, *449*, 702.
- (5) Schmid, H. Multi-Ferroic Magnetolectrics. *Ferroelectrics* **1994**, *162* (1), 317–338.
- (6) Astrov, D. N. Magnetolectric Effect in Chromium Oxide. *Sov. phys. JETP* **1961**, *13* (4), 729–733.
- (7) Folen, V. J.; Rado, G. T.; Stalder, E. W. Anisotropy of the Magnetolectric Effect in Cr₂O₃. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *6* (11), 607–608.
- (8) Kimura, T.; Goto, T.; Shintani, H.; Ishizaka, K.; Arima, T.; Tokura, Y. Magnetic Control of Ferroelectric Polarization. *Nature* **2003**, *426*, 55.
- (9) Hur, N.; Park, S.; Sharma, P. A.; Ahn, J. S.; Guha, S.; Cheong, S.-W. Electric Polarization Reversal and Memory in a Multiferroic Material Induced by Magnetic Fields. *Nature* **2004**, *429*, 392.
- (10) Zhao, T.; Scholl, A.; Zavaliche, F.; Lee, K.; Barry, M.; Doran, A.; Cruz, M. P.; Chu, Y. H.; Ederer, C.; Spaldin, N. A.; et al. Electrical Control of Antiferromagnetic Domains in Multiferroic BiFeO₃ Films at Room Temperature. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 823.
- (11) Gajek, M.; Bibes, M.; Fusil, S.; Bouzouane, K.; Fontcuberta, J.; Barthélémy, A.; Fert, A. Tunnel Junctions with Multiferroic Barriers. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 296.

- (12) Scott, J. F. Multiferroic Memories. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 256.
- (13) Khomskii, D. Classifying Multiferroics: Mechanisms and Effects. *Physics (College Park, Md)*. **2009**, *2*, 20.
- (14) Hill, N. A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (29), 6694–6709.
- (15) Picozzi, S.; Ederer, C. First Principles Studies of Multiferroic Materials. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21* (21), 303201–303218.
- (16) Wang, J.; Neaton, J. B.; Zheng, H.; Nagarajan, V.; Ogale, S. B.; Liu, B.; Viehland, D.; Vaithyanathan, V.; Schlom, D. G.; Waghmare, U. V; et al. Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science* **2003**, *299* (5613), 1719–1722.
- (17) Seshadri, R.; Hill, N. A. Visualizing the Role of Bi 6s “Lone Pairs” in the Off-Center Distortion in Ferromagnetic BiMnO₃. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2892–2899.
- (18) Fiebig, M.; Lottermoser, T.; Meier, D.; Trassin, M. The Evolution of Multiferroics. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1* (8), 1–14.
- (19) Ikeda, N.; Kohn, K.; Myouga, N.; Takahashi, E.; Kitôh, H.; Takekawa, S. Charge Frustration and Dielectric Dispersion in LuFe₂O₄. *J. Phys. Soc. Japan* **2000**, *69* (5), 1526–1532.
- (20) Ikeda, N.; Ohsumi, H.; Ohwada, K.; Ishii, K.; Inami, T.; Kakurai, K.; Murakami, Y.; Yoshii, K.; Mori, S.; Horibe, Y.; et al. Ferroelectricity from Iron Valence Ordering in the Charge-Frustrated System LuFe₂O₄. *Nature* **2005**, *436* (7054), 1136–1138.
- (21) Van Den Brink, J.; Khomskii, D. I. Multiferroicity Due to Charge Ordering. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 434217–12.
- (22) de Groot, J.; Mueller, T.; Rosenberg, R. A.; Keavney, D. J.; Islam, Z.; Kim, J.-W.; Angst, M. Charge Order in LuFe₂O₄: An Unlikely Route to Ferroelectricity. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108* (18), 187601.
- (23) Van Aken, B. B.; Palstra, T. T. M.; Filippetti, A.; Spaldin, N. A. The Origin of Ferroelectricity in Magnetoelectric YMnO₃. *Nat. Mater.* **2004**, *3* (3), 164–170.

- (24) Fennie, C. J.; Rabe, K. M. Ferroelectric Transition in Y MnO₃ from First Principles. *Phys. Rev. B* **2005**, *72* (10), 100103.
- (25) Lilienblum, M.; Lottermoser, T.; Manz, S.; Selbach, S. M.; Cano, A.; Fiebig, M. Ferroelectricity in the Multiferroic Hexagonal Manganites. *Nat. Phys.* **2015**, *11* (12), 1070–1073.
- (26) Lawes, G.; Kenzelmann, M.; Rogado, N.; Kim, K. H.; Jorge, G. A.; Cava, R. J.; Aharony, A.; Entin-Wohlman, O.; Harris, A. B.; Yildirim, T.; et al. Competing Magnetic Phases on a Kagomé Staircase. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93* (24), 247201.
- (27) Taniguchi, K.; Abe, N.; Takenobu, T.; Iwasa, Y.; Arima, T. Ferroelectric Polarization Flop in a Frustrated Magnet MnWO₄ Induced by a Magnetic Field. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (9), 097203.
- (28) Sergienko, I. A.; Dagotto, E. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya Interaction in Multiferroic Perovskites. *Phys. Rev. B* **2006**, *73* (9), 094434.
- (29) Kobayashi, S.; Osawa, T.; Kimura, H.; Noda, Y.; Kagomiya, I.; Kohn, K. Reinvestigation of Simultaneous Magnetic and Ferroelectric Phase Transitions in YMn₂O₅. *J. Phys. Soc. Japan* **2004**, *73* (6), 1593–1596.
- (30) Katsura, H.; Nagaosa, N.; Balatsky, A. V. Spin Current and Magneto1. Katsura, H., Nagaosa, N. & Balatsky, A. V. Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets. *Phys. Rev. Lett.* *95*, 57205 (2005). Electric Effect in Noncollinear Magnets. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95* (5), 057205.
- (31) Mostovoy, M. Ferroelectricity in Spiral Magnets. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (6), 067601.
- (32) Kenzelmann, M.; Harris, A. B. Comment on “Ferroelectricity in Spiral Magnets.” *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (8), 089701.
- (33) Katsura, H.; Balatsky, A. V.; Nagaosa, N. Dynamical Magnetoelectric Coupling in Helical Magnets. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98* (2), 027203.
- (34) Hu, C. D. Relationship between Ferroelectricity and Dzyaloshinskii-Moriya Interaction in Multiferroics and the Effect of Bond-Bending. *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (17), 174418.

- (35) Sergienko, I. A.; Şen, C.; Dagotto, E. Ferroelectricity in the Magnetic E -Phase of Orthorhombic Perovskites. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (22), 227204.
- (36) Mostovoy, M. Ferroelectricity in Spiral Magnets. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (6), 067601.
- (37) Kenzelmann, M.; Harris, A. B.; Jonas, S.; Broholm, C.; Schefer, J.; Kim, S. B.; Zhang, C. L.; Cheong, S.-W.; Vajk, O. P.; Lynn, J. W. Magnetic Inversion Symmetry Breaking and Ferroelectricity in TbMnO₃. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95* (8), 87206.
- (38) Lawes, G.; Harris, A. B.; Kimura, T.; Rogado, N.; Cava, R. J.; Aharony, A.; Entin-Wohlman, O.; Yildirim, T.; Kenzelmann, M.; Broholm, C.; et al. Magnetically Driven Ferroelectric Order in Ni₃V₂O₈. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95* (8), 87205.
- (39) Chapon, L. C.; Radaelli, P. G.; Blake, G. R.; Park, S.; Cheong, S.-W. Ferroelectricity Induced by Acentric Spin-Density Waves in YMn₂O₅. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (9), 97601.
- (40) Choi, Y. J.; Yi, H. T.; Lee, S.; Huang, Q.; Kiryukhin, V.; Cheong, S.-W. Ferroelectricity in an Ising Chain Magnet. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (4), 047601.
- (41) Wu, H.; Burnus, T.; Hu, Z.; Martin, C.; Maignan, A.; Cezar, J. C.; Tanaka, A.; Brookes, N. B.; Khomskii, D. I.; Tjeng, L. H. Ising Magnetism and Ferroelectricity in Ca₃CoMnO₆. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (2), 026404.
- (42) Beskow, G. V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze Der Elemente. *Geol. Föreningen i Stock. Förhandlingar* **1924**, *46* (6–7), 738–743.
- (43) Shannon, R. D.; IUCr. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32* (5), 751–767.
- (44) Glazer, A. M. The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28* (11), 3384–3392.
- (45) Kroumova, E.; Aroyo, M. I.; Perez-Mato, J. M.; Kirov, A.; Capillas, C.; Ivantchev, S.; Wondratschek, H. Bilbao Crystallographic Server: Useful Databases and Tools for Phase-Transition Studies. *Phase Transitions* **2003**, *76* (1–2), 155–170.

- (46) Goodenough, J. B.; Zhou, J. Electronic and Ionic Transport Properties and Other Physical Aspects of Perovskites. *Rep. Prog. Phys* **2004**, *67*, 1915–1993.
- (47) Yamaguchi, T. Theory of Spin Reorientation in Rare-Earth Orthochromites and Orthoferrites. *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, *35* (4), 479–500.
- (48) Bertaut, E. F.; Mareschal, J. Structure Magnétique de DyCrO₃. *J. Phys.* **1968**, *29* (1), 67–73.
- (49) Gordon, J. D.; Hornreich, R. M.; Shtrikman, S.; Wanklyn, B. M. Magnetization Studies in the Rare-Earth Orthochromites. V. TbCrO₃ and PrCrO₃. *Phys. Rev. B* **1976**, *13* (7), 3012–3017.
- (50) Gorodetsky, G.; Hornreich, R. M.; Shaft, S.; Sharon, B.; Shaulov, A.; Wanklyn, B. M. Second-Order Nature of the Spin-Reorientation Phase Transition in SmCrO₃. *Phys. Rev. B* **1977**, *16* (1), 515–521.
- (51) Lal, H. B.; Gaur, K.; Dwivedi, R. D. Magnetic Susceptibility of Heavy Rare-Earth Orthochromites at Higher Temperature. *J. Mater. Sci. Lett.* **1995**, *14*, 9–11.
- (52) Yin, L. H.; Yang, J.; Tong, P.; Luo, X.; Park, C. B.; Shin, K. W.; Song, W. H.; Dai, J. M.; Kim, K. H.; Zhu, X. B.; et al. Role of Rare Earth Ions in the Magnetic, Magnetocaloric and Magnetoelectric Properties of RCrO₃ (R = Dy, Nd, Tb, Er) Crystals. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (47), 11198–11204.
- (53) Du, Y.; Cheng, Z. X.; Wang, X.-L.; Dou, S. X. Structure, Magnetic, and Thermal Properties of Nd_{1-x}LaxCrO₃ (0 ≤ x ≤ 1.0). *J. Appl. Phys.* **2010**, *108* (9), 093914.
- (54) Rajeswaran, B.; Khomskii, D. I.; Zvezdin, A. K. Field-Induced Polar Order at the Neel Temperature of Chromium in Rare-Earth Orthochromites: Interplay of Rare-Earth and Cr Magnetism. *Phys. Rev. B* **2012**, *86* (21), 214409.
- (55) Jaiswal, A.; Das, R.; Vivekanand, K.; Maity, T.; Abraham, M.; Adyanthaya, S.; Poddar, P. Magnetic and Dielectric Properties and Raman Spectroscopy of GdCrO₃ Nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107* (1), 013912-1-013912-7.
- (56) SU, Y.; ZHANG, J.; FENG, Z.; LI, Z.; SHEN, Y.; CAO, S. Magnetic Properties of Rare Earth HoCrO₃ Chromites. *J. Rare Earths* **2011**, *29* (11), 1060–1065.

- (57) Su, Y.; Zhang, J.; Feng, Z.; Li, L.; Li, B.; Zhou, Y.; Chen, Z.; Cao, S. Magnetization Reversal and Yb³⁺/Cr³⁺ Spin Ordering at Low Temperature for Perovskite YbCrO₃ Chromites. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108* (1), 013905.
- (58) Serrao, C. R.; Kundu, A. K.; Krupanidhi, S. B.; Waghmare, U. V.; Rao, C. N. R. Biferroic YCrO₃. *Phys. Rev. B* **2005**, *72* (22), 220101.
- (59) Lei, S.; Liu, L.; Wang, C.; Wang, C.; Guo, D.; Zeng, S.; Cheng, B.; Xiao, Y.; Zhou, L. General Synthesis of Rare-Earth Orthochromites with Quasi-Hollow Nanostructures and Their Magnetic Properties. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (38), 11982–11991.
- (60) Berini, B.; Fouchet, A.; Popova, E.; Scola, J.; Dumont, Y.; Franco, N.; da Silva, R. M. C.; Keller, N. High Temperature Phase Transitions and Critical Exponents of Samarium Orthoferrite Determined by in Situ Optical Ellipsometry. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111* (5), 53923.
- (61) Tsymbal, L. T.; Bazaliy, Y. B.; Derkachenko, V. N.; Kamenev, V. I.; Kakazei, G. N.; Palomares, F. J.; Wigen, P. E. Magnetic and Structural Properties of Spin-Reorientation Transitions in Orthoferrites. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101* (12), 123919.
- (62) Hornreich, R. M. Magnetic Interactions and Weak Ferromagnetism in the Rare-Earth Orthochromites. *J. Magn. Magn. Mater.* **1978**, *7* (1), 280–285.
- (63) El Amrani, M. *Synthèse et Caractérisation Spectroscopique d'oxydes Multiferroïques Y_{1-x}In_xMn_{1-y}Fe_yO₃ et RCrO₃ (R=terre Rare)*, thèse, université de Tours, 20 février 2014, 164p.
- (64) Zhou, Z.; Guo, L.; Yang, H.; Liu, Q.; Ye, F. Hydrothermal Synthesis and Magnetic Properties of Multiferroic Rare-Earth Orthoferrites. *J. Alloys Compd.* **2014**, *583*, 21–31.
- (65) Koehler, W. C.; Wollan, E. O.; Wilkinson, M. K. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of Rare-Earth-Iron Perovskites. *Phys. Rev. B* **1960**, *118* (1), 58–70.
- (66) Lal, H. B.; Dwivedi, R. D.; Gaur, K. Pyroelectric and Dielectric Properties of Some Light Rare-Earth Orthochromites. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **1990**, *1* (4), 204–208.
- (67) Bertaut, E. F.; Forrat, F.; Fang, P. Les Manganites de Terres Rares et d'Yttrium: Une Nouvelle de Classe de Ferroélectriques. In *Comptes Rendus hebdomadaires des séances* 210

de l'Académie des Sciences de Paris; 1963; Vol. 256, p 1958.

- (68) Smolenskii, G. A.; Bokov, V. A. Coexistence of Magnetic and Electric Ordering in Crystals. *J. Appl. Phys.* **1964**, 35 (3), 915–918.
- (69) Waintal, A.; Capponi, J. J.; Bertaut, E. F.; Contré, M.; François, D. Transformation Sous Haute Pression de La Forme Ferroelectrique de MnHoO₃ En Une Forme Perovskite Paraelectrique. *Solid State Commun.* **1966**, 4 (3), 125–127.
- (70) Rao, G. V. S.; Chandrashekhar, G. V.; Rao, C. N. R. Are Rare Earth Orthochromites Ferroelectric? *Solid State Commun.* **1968**, 6 (3), 177–179.
- (71) Lal, H. B.; Gaur, K.; Dwivedy, R. D.; Srivastava, N. Pyroelectric and Dielectric Properties of Europium Orthochromite. *J. Mater. Sci. Lett.* **1989**, 8 (12), 1434–1435.
- (72) Lal, H. B.; Dwivedi, R. D.; Gaur, K. Pyroelectric and Dielectric Properties of Some Heavy Rare-Earth Orthochromites. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **1996**, 7 (1), 35–38.
- (73) Ghosh, A.; Pal, A.; Dey, K.; Majumdar, S.; Giri, S. Atypical Multiferroicity of HoCrO₃ in Bulk and Film Geometry. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3 (16), 4162–4167.
- (74) Ghosh, A.; Dey, K.; Chakraborty, M.; Majumdar, S.; Giri, S. Polar Octahedral Rotations, Cation Displacement and Ferroelectricity in Multiferroic SmCrO₃. *EPL (Europhysics Lett.)* **2014**, 107 (4), 47012.
- (75) Ray, N.; Waghmare, U. V. Coupling between Magnetic Ordering and Structural Instabilities in Perovskite Biferroics: A First-Principles Study. *Phys. Rev. B* **2008**, 77 (13), 134112.
- (76) Ramesha, K.; Llobet, A.; Proffen, T.; Serrao, C. R.; Rao, C. N. R. Observation of Local Non-Centrosymmetry in Weakly Biferroic YCrO₃. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, 19 (10), 102202.
- (77) Saha, R.; Sundaresan, A.; Rao, C. N. R. Novel Features of Multiferroic and Magnetoelectric Ferrites and Chromites Exhibiting Magnetically Driven Ferroelectricity. *Mater. Horiz.* **2014**, 1 (1), 20–31.
- (78) Apostolov, A. T.; Apostolova, I. N.; Wesselinowa, J. M. Microscopic Approach to the

- Magnetoelectric Coupling in RCrO₃. *Mod. Phys. Lett. B* **2015**, 29 (Supplement 1), 1550251.
- (79) Indra, A.; Dey, K.; Midya, A.; Mandal, P.; Gutowski, O.; Rütt, U.; Majumdar, S.; Giri, S. Magnetoelectric Coupling and Exchange Bias Effects in Multiferroic NdCrO₃. *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, 28 (16), 166005.
- (80) Srinu Bhadram, V.; Rajeswaran, B.; Sundaresan, A.; Narayana, C. Spin-Phonon Coupling in Multiferroic RCrO₃ (R-Y, Lu, Gd, Eu, Sm): A Raman Study. *EPL (Europhysics Lett.)* **2013**, 101 (1), 17008.
- (81) Preethi Meher, K. R. S.; Wahl, A.; Maignan, A.; Martin, C.; Lebedev, O. I. Observation of Electric Polarization Reversal and Magnetodielectric Effect in Orthochromites: A Comparison between LuCrO₃ and ErCrO₃. *Phys. Rev. B* **2014**, 89 (14), 144401.
- (82) Sahu, J. R.; Serrao, C. R.; Ray, N.; Waghmare, U. V.; Rao, C. N. R. Rare Earth Chromites: A New Family of Multiferroics. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17 (1), 42–44.
- (83) GAUTIER, Y. CRISTAUX- Synthèse Des Cristaux. *Encyclopædia Universalis(en ligne)*; janvier 2019.
- (84) Falckenberg, R. *The Verneuil Process BT - Crystal Growth: Theory and Techniques Volume 2*; Goodman, C. H. L., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1978; pp 109–184.
- (85) Czochralski, J. “Ein Neues Verfahren Zur Messung Der Kristallisationsgeschwindigkeit Der Metalle” [A New Method for the Measurement of the Crystallization Rate of Metals]. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1918**, 92, 219–221.
- (86) Brice, J. *The Growth of Crystals From the Melt, By J.C. Brice.*; Amsterdam : North-Holland, 1965, Ed.; Amsterdam North-Holland Pub. Co., 1965.
- (87) Becker, R.; Döring, W. Kinetische Behandlung Der Keimbildung in Übersättigten Dämpfen. *Ann. Phys.* **1935**, 416 (8), 719–752.
- (88) M., V.; A., W. Formation de Gouttelettes Dans Les Vapeurs (Tröpfchenbildung in Dämpfen). *Z. Phys. Chem.* **1926**, Bd. 119 (S. 227).
- (89) Gibbs, J. W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances’. *Trans. Connect. Acad.*

Arts Sci. 3, 108-248 and 343-524.

- (90) Kohno, H.; Tanahashi, T. Finite Element Simulation of Single Crystal Growth Process Using GSMAC Method. *J. Comput. Appl. Math.* **2002**, 149 (1), 359–371.
- (91) Karpov, S. Y.; Makarov, Y. N.; Ramm, M. S. Simulation of Sublimation Growth of SiC Single Crystals. *Phys. status solidi* **1997**, 202 (1), 201–220.
- (92) KAKIMOTO, K.; NAKANO, S. Recent Developments of Numerical Calculation in Crystal Growth of SiC. *J. Vac. Soc. Japan* **2017**, 60 (8), 313–320.
- (93) Kullaiiah, B.; Tadashi, O. *Crystal Growth Technology*, 1st Editio.; William, A., Ed.; Elsevier, 2002.
- (94) P. Santhana, R.; P., R. Recent Trends in Crystal Growth Technology. *Pinsa* **2002**, 68 A (3), 235–249.
- (95) Akselrod, M. S.; Bruni, F. J. Modern Trends in Crystal Growth and New Applications of Sapphire. *J. Cryst. Growth* **2012**, 360 (1), 134–145.
- (96) William C., O.; Robert B., H.; Lee P., H. *Handbook of Semiconductor Silicon Technology*, 1st ed.; William, A., Ed.; Elsevier, 1990.
- (97) Fisher, G.; Seacrist, M. R.; Standley, R. W. Silicon Crystal Growth and Wafer Technologies. *Proc. IEEE* **2012**, 100 (SPL CONTENT), 1454–1474.
- (98) Yoreo, J. J. De; Burnham, A. K.; Whitman, P. K. Developing KH₂PO₄ and KD₂PO₄ Crystals for the World's Most Power Laser. *Int. Mater. Rev.* **2002**, 47 (3), 113–152.
- (99) Shimomura, O. Seed Crystal in Growth of KDP Single Crystal for Optical Harmonic Generation. *Electron. Commun. Japan (Part II Electron.* 69 (4), 76–83.
- (100) Markov, I. V. of physical chemistry B. A. of sciences). *Crystal Growth for Beginners*, 2nd editio.; world scientific, Ed.; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2003.
- (101) Markov, I. V. *Nucleation at Surfaces*. In *Springer Handbook of Crystal Growth*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; pp 17–52.
- (102) Abbona, F.; Aquilano, D. *Morphology of Crystals Grown from Solutions*. In *Springer*

- Handbook of Crystal Growth*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; pp 53–92.
- (103) Neuville, D. R.; Cormier, L.; Caurant, D. *Du Verre Au Cristal Nucléation, Croissance et Démixtion, de La Recherche Aux Applications*, EDP Scienc.; 2013.
- (104) Garandet, J.-P. Croissance Cristalline En Phase Liquide : Éléments Théoriques. *Collect. la Société Française d'Optique* **2003**, 8, 23–55.
- (105) Martin, G.; J. D., G. Theory for the Nucleation of a Crystalline Droplet from the Melt. *Phys. Rev. B* **1985**, 32 (11), 7299–7307.
- (106) Rasmussen, D. H. Thermodynamics and Nucleation Phenomena - A Set of Experimental Observations. *J. Cryst. Growth* **1982**, 56 (1), 56–66.
- (107) Turnbull, D.; Fisher, J. C. Rate of Nucleation in Condensed Systems. *J. Chem. Phys.* **1949**, 17 (1), 71–73.
- (108) Kossel, W. Sur l'énergétique Des Processus de Surface, En Allemand. *Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften Göttingen, Math. Klasse* **1927**, 135.
- (109) Stranski, I. La Théorie de La Croissance Cristalline, En Allemand. *Z. Phys. Chem.* **1928**, 136, 259–277.
- (110) Schneider, S. J.; Roth, R. S.; Waring, J. L. Solid State Reactions Involving Oxides of Trivalent Cations. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1961**, 65A (4), 345–374.
- (111) Stanislawski, M.; Wessel, E.; Hilpert, K.; Markus, T.; Singheiser, L. Chromium Vaporization from High-Temperature Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154 (4), A295–A306.
- (112) Yokokawa, H. Chemical Thermodynamic Considerations in Sintering of LaCrO₃-Based Perovskites. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138 (4), 1018.
- (113) SCOELS. *Rapport SCOEL/SUM/86 Rev Final, Décembre 2004*; 2004.
- (114) Elwell, D.; Scheel, H. J. *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*; Academic Press: New York, 1975.

- (115) Bugaris, D. E.; Zur Loye, H. C. Materials Discovery by Flux Crystal Growth: Quaternary and Higher Order Oxides. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2012.
- (116) Remeika, J. P. Growth of Single Crystal Rare Earth Orthoferrites and Related Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78 (17), 4259–4260.
- (117) Wanklyn, B. M. Flux Growth of Some Complex Oxide Materials. *J. Mater. Sci.* **1972**, 7 (7), 813–821.
- (118) Wanklyn, B. M. The Flux Growth of Single Crystals of Rare Earth Perovskites (Orthoferrites, Orthochromites and Aluminates). *J. Cryst. Growth* **1969**, 5, 323–328.
- (119) Kolitsch, U.; Tillmanns, E. $\text{Li}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$: Substitutional Disorder on Three (Li,Sc) Sites. *Acta Crystallogr. Sect. E* **2003**, 59 (4), i55–i58.
- (120) Akimoto, J.; Gotoh, Y.; Takahashi, Y. Crystal Growth of Spinel-Type $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (M = Cr, Co, Ni) in High-Temperature Molten Chlorides. *Cryst. Growth Des.* **2003**, 3 (5), 627–629.
- (121) Prokofiev, A. .; Wichert, D.; Assmus, W. Crystal Growth of the Quasi-One Dimensional Spin-Magnet LiCuVO_4 . *J. Cryst. Growth* **2000**, 220 (4), 345–350.
- (122) Dion, C.; Obbade, S.; Raekelboom, E.; Abraham, F.; Saadi, M. Synthesis, Crystal Structure, and Comparison of Two New Uranyl Vanadate Layered Compounds: $\text{M}_6(\text{UO}_2)_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_5$ with M=Na, K. *J. Solid State Chem.* **2000**, 155 (2), 342–353.
- (123) Gatehouse, B. M.; Nesbit, M. C. Preparation and Structure Refinement of KTi_3TaO_9 and $\text{K}_3\text{TiTa}_7\text{O}_{21}$. *J. Solid State Chem.* **1981**, 39 (1), 1–6.
- (124) Imaz, I.; Péchev, S.; Koseva, I.; Bourée, F.; Gravereau, P.; Peshev, P.; Chaminade, J.-P.; IUCr. Structural Filiactions in the New Complex Titanates $\text{SrLiMTi}_4\text{O}_{11}$ (M = Cr, Fe). *Acta Crystallographica Sect. B* **2007**, 63 (1), 26–36.
- (125) Grey, I. E.; Collomb, A.; Obradors, X. The Crystal Structure of a New Quaternary Ferrite: $\text{Ba}_{12}\text{Fe}_{28}\text{Ti}_{15}\text{O}_{84}$. *J. Solid State Chem.* **1991**, 91 (1), 131–139.
- (126) Cavalli, E.; Calestani, G.; Belletti, A.; Bovero, E. Flux Growth, Structural Studies and Spectroscopy of $\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$ and $\text{Nd}:\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ Crystals. *J. Alloys Compd.* **2008**,

451 (1–2), 143–145.

- (127) Gasik, M. I. *Technology of Chromium and Its Ferroalloys*, Twelfth Ed.; Elsevier, 2013.
- (128) Levin, E. M.; Robbins, C. R.; Waring, J. L. Immiscibility and the System Lanthanum Oxide–Boric Oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **1961**, *44*, 87–91.
- (129) Long, Y. W.; Zhang, W. W.; Yang, L. X.; Yu, Y.; Yu, R. C.; Ding, S.; Liu, Y. L.; Jin, C. Q. Pressure-Induced Structural Phase Transition in CaCrO₄: Evidence from Raman Scattering Studies. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87* (18), 1–3.
- (130) Demazeau, G. Solvothermal Reactions: An Original Route for the Synthesis of Novel Materials. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43* (7), 2104–2114.
- (131) Demazeau, G. Solvothermal Processes : Definition, Key Factors Governing the Involved Chemical Reactions and New Trends. *Zeitschrift fur Naturforsch. B* **2010**, *65* (8), 999–1006.
- (132) Yao, C.; Zhang, Y.; Fan, Y.; Zhou, M.; Wu, H. Elliptic NdCrO₃ Microplate by a Simple One-Step Hydrothermal Synthesis Route and Its Characterization and Magnetic Properties. *Cryst. Res. Technol.* **2015**, *50* (7), 566–573.
- (133) Wang, Q.; Pan, D.; Jiang, S.; Ji, X.; An, L.; Jiang, B. A Solvothermal Route to Size- and Shape-Controlled CdSe and CdTe Nanocrystals. *J. Cryst. Growth* **2006**, *286* (1), 83–90.
- (134) Byrappa, K.; Yoshimura, M. 1 - Hydrothermal Technology—Principles and Applications . In *Handbook of Hydrothermal Technology* ; Byrappa, K., Yoshimura, M., Eds.; William Andrew Publishing: Norwich, NY, 2001; pp 1–52.
- (135) Wang, S.; Huang, K.; Hou, C.; Yuan, L.; Wu, X.; Lu, D. Low Temperature Hydrothermal Synthesis, Structure and Magnetic Properties of RECrO₃ (RE = La, Pr, Nd, Sm). *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (39), 17201–17208.
- (136) McMillen, C. D.; Kolis, J. W. Bulk Single Crystal Growth from Hydrothermal Solutions. *Philos. Mag.* **2012**, *92* (19–21), 2686–2711.
- (137) Ratke, L.; Voohees, peter W. *Growth and Coarsening Ostwald Ripening in Material Processing*, 1st ed.; Springer Berlin Heidelberg: New York, 2002.

- (138) Wang, S.; Hou, C.; Yuan, L.; Qu, M.; Zou, B.; Lu, D. Hydrothermal Preparation of Perovskite Structures DyCrO₃ and HoCrO₃. *Dalt. Trans.* **2016**, 45 (44), 17593–17597.
- (139) Kennedy, G. C. Pressure-Volume-Temperature Relations in Water at Elevated Temperatures and Pressures. *Am. J. Sci.* **1950**, 248 (8), 540–564.
- (140) RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A New Type of Secondary Radiation. *Nature* **1928**, 121 (3048), 501–502.
- (141) Wokaun, A. B. *Schrader: Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications*. VCH, Weinheim, 1995, DM 298,-, ISBN 3-527-26446-9; WILEY-VCH Verlag; Vol. 100.
- (142) John, F.; Kazuo, N.; Chris W., B. *Introductory Raman Spectroscopy*, second.; Elsevier, 2002.
- (143) CANIZARES, A. *Développements Instrumentaux En Spectroscopie Raman Appliqués Aux Mesures En Conditions Extrêmes*, université d'Orléans, thèse, 19 décembre 2011, 269 p.
- (144) Damen, T. C.; Porto, S. P. S.; Tell, B. Raman Effect in Zinc Oxide. *Phys. Rev.* **1966**, 142 (2), 570–574.
- (145) Rousseau, D. L.; Bauman, R. P.; Porto, S. P. S. Normal Mode Determination in Crystals. *J. Raman Spectrosc.* 10 (1), 253–290.
- (146) Halford, R. S. Motions of Molecules in Condensed Systems: I. Selection Rules, Relative Intensities, and Orientation Effects for Raman and Infra-Red Spectra. *J. Chem. Phys.* **1946**, 14 (1), 8–15.
- (147) Hahn, T. *International Tables for Crystallography Volume A: Space Group Symmetry*, 5th ed.; Hahn, T., Ed.; Springer: Dordrecht, 2005.
- (148) Islam, M. A.; Rondinelli, J. M.; Spanier, J. E. Normal Mode Determination of Perovskite Crystal Structures with Octahedral Rotations: Theory and Applications. *J. Phys. Condens. Matter* **2013**, 25 (17), 175902.
- (149) Ewald, P. . *Fifty Years of X-Ray Diffraction*; Ewald, P. ., Ed.; International Union of Crystallography, 1962.

- (150) Iliev, M. N.; Litvinchuk, A. P.; Hadjiev, V. G.; Wang, Y. Q.; Cmaidalka, J.; Meng, R. L.; Sun, Y. Y.; Kolev, N.; Abrashev, M. V. Raman Spectroscopy of Low-Temperature (Pnma) and High-Temperature (R3c) Phases of LaCrO₃. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *74* (21), 1–7.
- (151) Weber, M. C.; Kreisel, J.; Thomas, P. A.; Newton, M.; Sardar, K.; Walton, R. I. Phonon Raman Scattering of RCrO₃ Perovskites (R=Y, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb, Lu). *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *85* (5), 1–9.
- (152) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133--A1138.
- (153) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864--B871.
- (154) Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; et al. QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21* (39), 395502.
- (155) Iliev, M. N.; Lee, H.-G.; Popov, V. N.; Sun, Y. Y.; Thomsen, C.; Meng, R. L.; Chu, C. W. Raman Spectroscopy of Orthorhombic Perovskitelike YMnO₃ and LaMnO₃. *Phys. Rev. B* **1998**, *57* (5), 2872–2877.
- (156) Iliev, M. N.; Abrashev, M. V.; Laverdière, J.; Jandl, S.; Gospodinov, M. M.; Wang, Y. Q.; Sun, Y. Y. Distortion-Dependent Raman Spectra and Mode Mixing in RMnO₃ Perovskites (R=La,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Y). *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *73* (6), 3–8.
- (157) Abrashev, M.; Bäckström, J.; Börjesson, L.; Popov, V.; Chakalov, R.; Kolev, N.; Meng, R.-L.; Iliev, M. Raman Spectroscopy of CaMnO₃: Mode Assignment and Relationship between Raman Line Intensities and Structural Distortions. *Phys. Rev. B* **2002**, *65* (18), 184301.
- (158) Daniels, L. M.; Weber, M. C.; Lees, M. R. Structures and Magnetism of the Rare-Earth Orthochromite Perovskite Solid Solution La_xSm_{1-x}CrO₃. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (20), 12161–12169.

- (159) Scott, J. F. Soft-Mode Spectroscopy: Experimental Studies of Structural Phase Transitions. *Rev. Mod. Phys.* **1974**, *46* (1), 83–128.
- (160) Heyen, E. T.; Wegerer, R.; Schönherr, E.; Cardona, M. Raman Study of the Coupling of Crystal-Field Excitations to Phonons in NdBa₂Cu₃O_{7-x}. *Phys. Rev. B* **1991**, *44* (18), 10195–10205.
- (161) Wegerer, R.; Thomsen, C.; Cardona, M.; Bornemann, H. J.; Morris, D. E. Raman Investigation of YBa₂-xLaxCu₃O₇ Ceramics. *Phys. Rev. B* **1996**, *53* (6), 3561–3565.
- (162) Camara, N. R.; Ta Phuoc, V.; Monot-Laffez, I.; Zaghrioui, M. Polarized Raman Scattering on Single Crystals of Rare Earth Orthochromite RCrO₃ (R = La, Pr, Nd, and Sm). *J. Raman Spectrosc.* **2017**, *48* (12), 1839–1851.
- (163) Indra, A.; Dey, K.; Midya, A.; Mandal, P.; Gutowski, O.; Rütt, U.; Majumdar, S.; Giri, S. Erratum: Magnetoelectric Coupling and Exchange Bias Effects in Multiferroic NdCrO₃ (2016 J. Phys.: Condens. Matter 28 166005). *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, *28* (27), 279601.
- (164) Gouadec, G.; Colomban, P. Raman Spectroscopy of Nanomaterials: How Spectra Relate to Disorder, Particle Size and Mechanical Properties. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2007**, *53* (1), 1–56.
- (165) Colomban, P.; Slodczyk, A. Raman Intensity: An Important Tool in the Study of Nanomaterials and Nanostructures. *Acta Phys. Pol. A* **2009**, *116* (1), 7–12.
- (166) Granada, E.; Garcia, A.; Sanjurjo, J.; Rettori, C.; Torriani, I.; Prado, E.; Sanchez, R.; Canerio, A.; Oseroff, S. Magnetic Ordering Effects in the Raman Spectra of La_{1-x}Mn_{1-x}O₃. *Phys. Rev. B* **1999**, *60* (17), 11879.
- (167) Balkanski, M.; Wallis, R. F.; Haro, E. Anharmonic Effects in Light Scattering Due to Optical Phonons in Silicon. *Phys. Rev. B* **1983**, *28* (4), 1928–1934.
- (168) Venkataraman, G. Soft Modes and Structural Phase Transitions. *Bull. Mater. Sci.* **1979**, *1* (3), 129–170.
- (169) Gupta, R.; Pai, G. V.; Sood, A. K.; Ramakrishnan, T. V.; Rao, C. N. R. Raman Scattering in Charge-Ordered Pr_{0.63}Ca_{0.37}MnO₃: Anomalous Temperature Dependence of

- Linewidth. *Europhys. Lett.* **2002**, *58* (5), 778–784.
- (170) Lockwood, D. J.; Cottam, M. G. The Spin-Phonon Interaction in FeF₂ and MnF₂ Studied by Raman Spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **1988**, *64* (10), 5876–5878.
- (171) Yoshii, K.; Ikeda, N.; Shimojo, Y.; Ishii, Y. Absence of a Polar Phase in Perovskite Chromite RCrO₃ (R=La and Pr). *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *190*, 96–101.
- (172) El Amrani, M.; Zaghrioui, M.; Ta Phuoc, V.; Gervais, F.; Massa, N. E. Local Symmetry Breaking and Spin-Phonon Coupling in SmCrO₃ Orthochromite. *J. Magn. Magn. Mater.* **2014**, *361*, 1–6.
- (173) Mahana, S.; Rakshit, B.; Basu, R.; Dhara, S.; Joseph, B.; Manju, U.; Mahanti, S. D.; Topwal, D. Local Inversion Symmetry Breaking and Spin-Phonon Coupling in the Perovskite GdCrO₃. *Phys. Rev. B* **2017**, *104106* (96), 1–9.
- (174) Ding, J.; Wen, L.; Li, H.; Hao, H.; Zhang, Y. Ferroelectric and Magnetoelectric Origins of Multiferroic SmCrO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* **2019**, *102* (1), 267–274.

Articles de périodiques électroniques

CAMARA, N.R., TA PHUOC, V., MONOT-LAFFEZ, I., ZAGHRIQUI, M.. Polarized Raman scattering on single crystals of rare earth orthochromite RCrO_3 (R = La, Pr, Nd, and Sm). *J. Raman Spectroscopy*, [en ligne], 2017, 48. <https://doi.org/10.1002/jrs.5259>

ZAGHRIQUI, M., DELORME, F., CHEN, C., CAMARA, N.R., GIOVANNELLI, F.. Raman study of high temperature insulator-insulator transition in $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$. *Solid State Sciences*, [en ligne], 2018, 79. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.03.003>

Annexe

Présentation de quelques techniques de caractérisations

Dans cette annexe, je décrirai les différentes techniques de caractérisation des matériaux, auxquelles j'ai eu recours durant mes travaux de thèse.

Tout d'abord, je présenterai les techniques d'analyses thermiques, qui ont permis de d'étudier le système RCrO_3 pour différentes températures. Ensuite, je décrirai la diffraction des rayons X, un outil puissant de caractérisation structurale. Enfin, je finirai par la description d'une technique de microscopie électronique, qui a permis de caractériser la microstructure des monocristaux d'orthochromites.

1. Analyses thermiques : analyses thermiques différentielles (ATD) et thermogravimétriques (ATG)

Les techniques d'analyses qui permettent la mesure, en fonction de la température, de grandeurs caractéristiques d'une propriété physique quelconque d'un matériau sont appelées techniques d'analyses thermiques. En général ces techniques sont appliquées de façon dynamique, c'est-à-dire que les mesures s'effectuent pendant la chauffe ou le refroidissement progressif du matériau échantillon, qui est en général déposé dans une enceinte, ou à l'intérieur d'un four dont le programme de températures est contrôlé. Elles peuvent aussi être appliquées de façon statique, en régime isotherme ou isobare, en vue de réaliser les conditions les plus favorables à l'établissement de l'équilibre thermodynamique. L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) ou l'analyse thermogravimétrique différentielle, permettent de suivre l'évolution de la masse et des échanges de chaleur entre le matériau échantillon et l'extérieur, en fonction de la température sous une atmosphère contrôlée. Elles aident à déterminer les changements de phase et autres transitions. Couplée à un analyseur de gaz, ces analyses rendent possible de déterminer la nature des composés s'échappant lors du traitement thermique.

L'ATD renseigne sur les effets thermiques des réactions de l'échantillon. En l'absence de transformation, l'écart entre la température de l'échantillon et la référence (ligne de base) reste faible, tandis que la température de l'échantillon s'écarte de la référence s'il y a transformation.

Une variation positive de la température correspond à une réaction exothermique et une variation négative à une réaction endothermique (**figure A.1 (a)**).

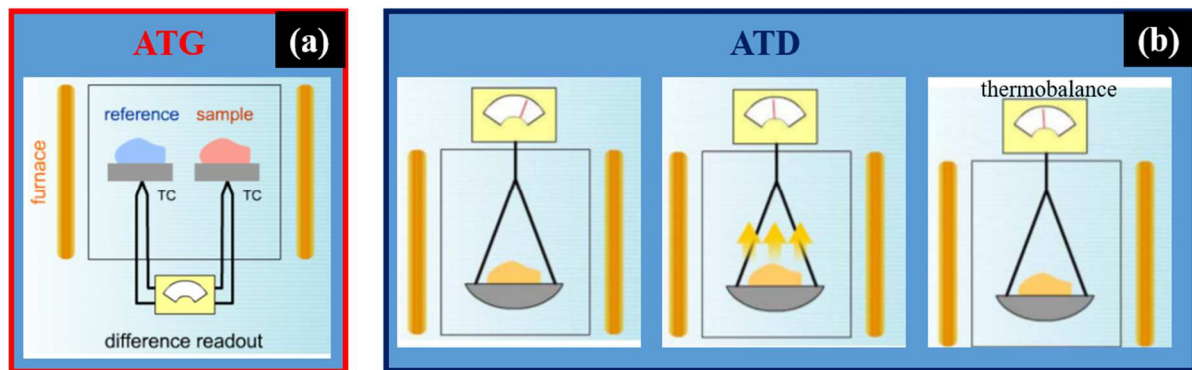


Figure A. 1 : principe de fonctionnement de (a) l'ATG et (b) ATD.

L'ATG est une technique de mesure de la variation de la masse d'un échantillon subissant un régime de température sous atmosphère contrôlée. Elle repose donc sur une mesure de la perte – correspondant à l'émission de vapeurs ou de gaz – et/ou du gain de masse – correspondant à une fixation de gaz, à une oxydation, etc. – en fonction du temps et/ou de la température, par une thermobalance (**figure A.1 (b)**).

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles ont été réalisées à l'aide d'un thermogravimètre Perkin Elmer-Diamond TG/DTA. Les échantillons ont été chauffés de 40°C à 1500°C à une vitesse de 10°C/min sous air synthétique.

2. Analyses structurales : diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale qui permet d'identifier les phases cristallisées d'une poudre ou d'un solide. Un réseau cristallin peut être défini comme une distribution périodique d'atomes dans les trois directions de l'espace. Cette répartition tridimensionnelle d'atomes fait apparaître une infinité de plans atomiques appelés plans réticulaires et définis par leurs indices de Miller (hkl). Pour un cristal donné, il existe plusieurs familles de plans d'orientations différentes, caractérisées chacune par une distance interréticulaire spécifique, notée « d » (**Figure A.3**). On peut mesurer directement ces distances par diffraction des rayons X, grâce à la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

où θ est l'angle entre le faisceau incident et le plan réticulaire, n l'ordre du plan et λ la longueur d'onde.

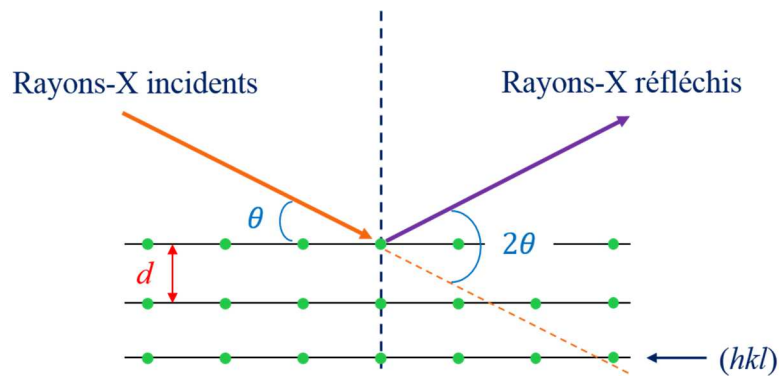


Figure A. 2 : principe de la diffraction des rayons X

Un diagramme de diffraction des rayons X, également appelé diffractogramme, d'un matériau polycristallin quelconque est obtenu en faisant varier l'angle 2θ . Pour identifier la phase du matériau, son diffractogramme est comparé à ceux présents dans des bases de données cristallographiques. Ce diffractogramme constitue la fiche d'identité du matériau cristallin synthétisé prenant en compte la position, l'intensité (et la largeur à mi-hauteur) de chacun des pics et l'indexation du plan réticulaire (hkl) correspondant.

Au cours des expériences réalisées dans cette thèse, la pureté de phase de toutes les poudres après synthèse a été vérifiée par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre de marque 'BRUKER' D8 ADVANCE, utilisant une raie $K\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm) de cuivre équipé d'un filtre monochromateur de nickel. La source de rayons X fonctionne avec une tension de 40 kV et un courant de 40 mA, soit une puissance de 1,6 kW. Ce diffractomètre de dernière génération possède un détecteur de dispersion d'énergie à 1-D de haute résolution appelé 'LYNXEYE'. Ce détecteur permet de faire des mesures de diffraction des rayons X ultra rapides à température ambiante. Sa vitesse d'acquisition est 450 fois plus rapide qu'un détecteur de type point conventionnel (0-D). Il est constitué de 192 bandes dites « compound silicon strip » sur une fenêtre active de $14,4 \times 16$ mm². Le taux de comptage global maximum dépasse les 100.106 coups.

L'ensemble des diffractogrammes ont été obtenus à température ambiante, sur un porte-échantillon rotatif de vitesse de rotation de 15°/min, en faisant varier l'angle 2θ de 20° à 80° par pas de 0,02° et une durée de 1 secondes par pas.

3. Analyses microstructurales : microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB FEG)

Le microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB FEG) couplé à la spectrométrie à dispersion d'énergie X permet d'obtenir des images d'une surface ainsi que la composition chimique d'un matériau. Son fonctionnement repose sur le principe de l'interaction électron – matière. Une sonde, un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 200 eV et 30 keV, dont le courant d'émission peut atteindre jusqu'à 300 μ A, balaye la surface de l'échantillon ; un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal. Différents détecteurs peuvent être utilisés pour récupérer le signal induit. Les images formées sont différentes suivant le type d'électrons induits ; en d'autres termes, l'image de l'échantillon diffère suivant le détecteur utilisé.

Les électrons secondaires (secondary electrons ou SE en anglais) : l'image en électrons secondaires résulte d'une interaction inélastique du faisceau d'électrons avec l'échantillon. Ils permettent d'avoir une information topographique de l'échantillon. Le détecteur SE est un modèle type Everhart-Thornley. La grille sur la partie avant du détecteur a un potentiel positif ; elle permet d'attirer et d'accélérer les électrons secondaires de faible énergie provenant de la surface de l'échantillon, puis de les focaliser sur le scintillateur. Le signal est ensuite traité pour former l'image en SE.

Les électrons rétrodiffusés (backscattered electrons ou BSE en anglais) : ces électrons sont issus d'une interaction élastique c'est-à-dire que les énergies cinétiques des électrons incidents et diffusés sont égales. Pour détecter les électrons rétrodiffusés, on utilise un détecteur de type "annulaire" (un scintillateur annulaire monocristallin (YAG)) avec une surface conductrice placée perpendiculairement au faisceau incident. Le principe de la détection est le suivant : des électrons rétrodiffusés de haute énergie viennent frapper le scintillateur sans accélération supplémentaire et excitent les atomes de celui-ci, qui émettent des photons de rayonnement visible. Ces photons sont transportés jusqu'à la cathode du photomultiplicateur et sont traités

de la façon que les électrons secondaires forment l'image de l'échantillon. Contrairement aux électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés sont très sensibles à la composition chimique, ce qui permet d'observer des contrastes chimiques. Ainsi, un élément chimique lourd donnera un signal intense, donc une zone claire, tandis qu'un élément léger donnera un signal faible, donc une zone sombre ; ce détecteur permet, en quelque sorte, de faire une cartographie de numéro atomique. Son mode de fonctionnement nécessite une surface plane pour minimiser le contraste dû au relief. Il est alors riche de possibilités, en particulier comme base pour une analyse d'image d'un échantillon de composition hétérogène. En revanche, l'identification des éléments chimiques présents nécessite l'utilisation d'une autre méthode, à savoir la microanalyse des photons X produits par ionisation.

Pour la détection des photons X du rayonnement, la microscopie électronique à balayage utilise deux types de spectromètres : un spectromètre à dispersion angulaire de longueur d'onde (WDS en anglais) ou un spectromètre à dispersion d'énergie (EDXS en anglais). Le premier exploite l'aspect ondulatoire du rayonnement, tandis que le second exploite son aspect corpusculaire.

Dans cette thèse, nous avons utilisé un MEB-FEG de marque Mira3 de TESCAN couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie de marque Oxford Inca X-act. Le principe de la spectrométrie EDXS repose sur un détecteur de type semi-conducteur qui permet de convertir l'énergie des photons incidents en paires électron-trou. Ces paires électron-trou sont traitées pour donner des impulsions de courant électrique. Ainsi, le détecteur a besoin d'avoir un « temps mort », qui correspond à un intervalle de temps pendant lequel il traite une impulsion et ne peut capter un nouveau photon. Un ordinateur relié au détecteur permet de visualiser un spectre, où le nombre de photons reçus est représenté en fonction des énergies des photons X reçus. Ces photons reçus sont caractéristiques de l'échantillon à analyser. Le spectre est comparé à d'autres spectres de référence présents dans la bibliothèque de données contenant l'élément à analyser. L'ensemble des informations recueillies permet d'en déduire des informations qualitatives et avec un calibrage, des informations quantitatives, c'est-à-dire la composition chimique cationique de l'échantillon analysé. Notons que la planéité de la surface observée ainsi que la distance de travail (échantillon-détecteur) sont des paramètres clés de cette analyse.

Croissance cristalline et étude par spectroscopie Raman des orthochromites de terres rares RCrO_3

Résumé

Les multiferroïques sont entre autres des matériaux possédant à la fois un ordre magnétique et un ordre ferroélectrique, le plus souvent couplés entre eux (couplage magnétoélectrique). Ce caractère multifonctionnel scientifiquement et technologiquement prometteur, rend ces matériaux plus attrayants, d'autant plus que l'aimantation peut être contrôlée par l'application de champ électrique, ou que la polarisation électrique peut être contrôlée par un champ magnétique. D'un point de vue technologique, ces matériaux ouvrent la voie à des applications dans les domaines de l'électronique de spins, des capteurs magnétoélectriques, des mémoires de stockage, ... D'un point de vue scientifique, ce sont les questions fondamentales relative à la compréhension des mécanismes gouvernant la présence de l'ordre ferroélectrique dans un matériau magnétique, qui expliquent leur attractivité.

Les orthochromites de terre rare RCrO_3 (R=La, Pr, Nd et Sm), sont des multiferroïques antiferromagnétique et ferroélectrique au-dessous de la température de Néel (T_N). L'ordre ferroélectrique apparaît dans une phase centrosymétrique et les différentes investigations menées n'ont pas mis en évidence de transition structurale pouvant expliquer ce comportement. Les études concernant les céramiques orthochromites ont mis en évidence une brisure de symétrie locale avec un rôle non négligeable des interactions magnétiques entre les ions chrome et les ions terre rare. En vue d'approfondir ces résultats et apporter de nouveaux éléments à la compréhension du comportement de ces composés, des monocristaux d'orthochromites de bonne qualité ont d'abord été synthétisés par les techniques de flux, de fusion de zone et par voie hydrothermale. Puis, des études de spectroscopie de diffusion inélastique Raman en lumière polarisée en fonction de la température ont été réalisées sur ces monocristaux. L'étude Raman sur monocristaux à température ambiante a eu pour objectif de faire l'attribution des modes actifs Raman et d'étudier leur évolution en fonction du rayon ionique de la terre rare mis en jeu dans l'orthochromite. Cette étude a permis d'une part d'orienter les monocristaux, d'identifier et attribuer dix nouveaux modes actifs Raman pour chacune des compositions étudiées, et d'autre part de mettre en évidence pour la première fois, un comportement de type « modes mixing », pour certains modes basses fréquences. L'étude Raman en fonction de la température, a eu pour objectif d'étudier l'évolution des phonons en fonction de la température, en vue de comprendre leur comportement avant pendant et après les transitions multiferroïques. Elle a ainsi permis de mettre en évidence des changements importants au voisinage de la température de Néel, et de montrer que plusieurs interactions interviennent dans la phase antiferromagnétique ; à savoir, le couplage spin-phonon, la magnétostriction et d'autres interactions, qui apparaissent à des températures proches des températures d'apparition de la ferroélectricité reportées dans la littérature sur les orthochromites de terre rare.

Mots clés : multiferroïques, orthochromites, croissance cristalline, spectroscopie Raman, dynamique de réseaux.

Abstract

Multiferroics are materials exhibiting in the same phase, at least two ferroic orders such as magnetism and ferroelectricity, which is furthermore extended when these orders are coupled (magnetoelectric coupling). This multifunctionality is scientifically and technologically promising, and makes multiferroics more attractive, especially since the magnetization can be controlled by the application of an electric field, or the polarization can be controlled by a magnetic field. From a technological point of view, these materials open pathways for many applications in spintronics, magnetoelectric sensors, data storage memories, ... From a scientific point of view, their attractiveness is explained by the fact that many fundamental questions related to the mechanisms of the occurrence of ferroelectricity in a magnetic material, are still unanswered.

Rare earth orthochromites RCrO_3 (R=La, Pr, Nd and Sm) are antiferromagnetic and ferroelectric below the Néel temperature. The ferroelectric order appears in a centrosymmetric phase and various investigations carried out did not reveal any structural transition that could explain this behaviour. The studies performed on ceramic samples, highlighted a local symmetry breaking where magnetic interactions between chromium and rare earth ions play an important role. In order to deepen these results and bring out new elements to understand the behaviour of these compounds, we first synthesized high-quality single crystals of rare earth orthochromites RCrO_3 by flux method, traveling solvent floating zone technique and hydrothermal growth technique. Then, we performed both room temperature polarized Raman scattering and temperature-dependent polarized Raman scattering on the synthesized single crystals. The analysis of room temperature spectra as a function of polarizer and analyser angles with respect to crystallographic axes allowed to observe and unambiguously assign 10 phonon modes that were not detected yet. The evolution of modes wavenumbers as a function of orthorhombic distortions were investigated and highlighted a mode mixing behaviour for several low wavenumber modes. Temperature-dependent Raman studies aimed to understand the behaviour of phonon modes before, during and after multiferroic transitions. Thus, the analysis of temperature-dependent spectra showed important changes in the vicinity of the Néel temperature. So, we demonstrated that some changes or interactions, occurring in the antiferromagnetic phase, are related to spin-phonon coupling and magnetostriction. Finally, we showed that other interactions occur at temperatures close to the ferroelectricity onset temperatures that reported in the literature.

Keywords: multiferroics, orthochromites, crystal growth, Raman spectroscopy, lattice dynamics.