





## *Remerciements*

---

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été réalisés au sein de l'axe « Chimie du Solide » de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, plus précisément au sein de l'équipe « Nanomatériaux à Visée Photonique » de l'UCCS Artois à Lens. Je remercie tout d'abord Monsieur Eric Monflier, Directeur Associé de l'UCCS-Artois, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs Wilfrid Prellier, Directeur de Recherche à l'ENSICAEN, et Alessandro Stroppa, Chercheur au CNR-Spin de l'Aquila pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Rachel Desfeux, Professeur à l'Université d'Artois et Directeur de cette thèse, pour la qualité de son encadrement ainsi que ses précieux conseils tout au long de mon parcours. Sa bonne humeur permanente et sa disponibilité, malgré un emploi du temps ô combien chargé, m'ont été d'un grand secours durant les mois de rédaction.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Adlane Sayede, Maître de Conférences à l'Université d'Artois et co-encadrant de cette thèse, pour m'avoir transmis le goût de la recherche et me faire bénéficier de son savoir en chimie théorique et en informatique. Merci pour tout.

Ce travail de thèse s'est effectué entre calculs théoriques et mesures expérimentales. J'adresse mes vifs remerciements à Messieurs Wilfrid Prellier, V. Mangalam et R. Ranjith du laboratoire CRISMAT de Caen pour la qualité des films qu'ils ont synthétisés, sur lesquels tant d'investigations ont pu être menées durant cette thèse. Je remercie également Messieurs Antonio Da Costa et Anthony Ferri pour leur aide précieuse lors de mes mesures en microscopie à champ proche.

J'adresse mes remerciements à l'équipe du Centre de Ressources Informatiques de Lille (CRIL), pour les milliers d'heures de calcul dont j'ai pu bénéficier et sans quoi je n'aurais pas pu avancer durant cette thèse.

Je souhaite également remercier tous les membres de l'équipe « Nanotechnologies à Visée Photonique », avec qui j'ai souvent partagé d'enrichissantes discussions. J'en profite pour saluer tout le personnel du laboratoire UCCS Artois de Lens, où j'ai passé quatre années bien sympathiques. Depuis mon arrivée en master 2, j'ai eu l'occasion d'y rencontrer un grand nombre de personnes et d'échanger sur des sujets aussi divers que variés. Merci à tous pour votre accueil et la convivialité que vous faites régner dans ce laboratoire.

J'adresse un merci tout particulier à cette joyeuse bande d'individus lambdas qui (sur)peuple le bureau des étudiants, j'ai nommé Alex, Gibou, Greg, Jérôme, Jonath, Nut et Rudy. Vous m'avez beaucoup chambrée, mais aussi beaucoup soutenue, un grand merci à vous pour tous ces bons moments. Le problème est que même en parcourant le monde, je ne suis pas sûre de retrouver une telle ambiance de travail et pour cela, je ne vous remercie pas. « Non merci » également aux amies que je n'ai plus l'occasion de côtoyer aussi souvent que souhaité, Adeline, Aline, Aurore et Natacha.

Ces trois dernières années auraient été certainement moins agréables si je n'avais pas été aussi bien entourée personnellement. Je remercie donc les membres de ma famille pour leur soutien et leurs encouragements. Je leur souhaite de trouver tout le bonheur qu'ils méritent. Un immense merci à Krisztián pour l'amour et la force qu'il me donne quelle que soit la distance. Köszönöm szépen édesem, nagyon bájos vagy. Et enfin, je tiens à remercier mes amis proches, Copains et amis musiciens, avec qui chaque moment passé fut une excellente occasion de décompresser, notamment durant ces derniers mois de rédaction.

*Un grand merci à tous !*



# Table des matières

---

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

## Chapitre I

### Etat de l'art des oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Lanthanides) et $\text{BiFeO}_3$

<b>I - Du ferroélectrique au multiferroïque – Généralités .....</b>	<b>3</b>
<b>II - Les composés ferroélectriques <math>\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7</math>.....</b>	<b>13</b>
II - 1. Structure cristallographique des oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .....	13
II - 1.1. La phase pyrochlore.....	14
II - 1.2. La phase pérovskite lamellaire.....	16
II - 2. Comportement ferroélectrique des oxydes $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ lamellaires.....	18
<b>III - Le composé multiferroïque <math>\text{BiFeO}_3</math>.....</b>	<b>19</b>
III - 1. Structure cristallographique.....	20
III - 1.1. A température ambiante : la phase rhomboédrique $R3c$ .....	21
III - 1.2. Phases à haute température.....	23
III - 1.3. Evolution de la symétrie du cristal lors du dépôt en couches minces.....	24
III - 2. Structure magnétique.....	27
III - 3. Données ferroélectriques.....	28
III - 3.1. Quelle valeur « référence » pour la polarisation spontanée de $\text{BiFeO}_3$ ? .....	29
III - 3.2. Les différences de polarisation observées à l'état massif et en couches minces sont-elles liées à l'existence de contraintes induites dans les films lors de la croissance du matériau ? .....	30
III - 4. Effet de la contrainte épitaxiale sur les propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques de $\text{BiFeO}_3$ .....	32
<b>IV - Les hétérostructures.....</b>	<b>33</b>

IV - 1. Définitions .....	34
IV - 2. Couplage électrostatique entre un diélectrique et un ferroélectrique : vers une hétérostructure ferroélectrique.....	35
IV - 3. Amélioration des propriétés électriques via le contrôle des distorsions au sein d'un matériau.....	37
IV - 3.1. Evolution de la structure interne des couches à l'interface.....	37
IV- 3.2. Naissance d'une ferroélectricité impropre au sein des hétérostructures PbTiO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub> .....	39
IV - 4. Couplage magnétoélectrique lors de l'association d'un ferromagnétique et d'un ferroélectrique .....	40
<b>V - Conclusion.....</b>	<b>42</b>
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>43</b>

## Chapitre II

### Méthodes de calcul

<b>I - Théorie de l'état fondamental.....</b>	<b>51</b>
I - 1. Introduction.....	51
I - 2. Résolution de l'équation de Schrödinger.....	53
I - 3. L'approximation de Born-Oppenheimer .....	54
I - 4. Théorie de la fonctionnelle de la densité .....	55
I - 4.1. Définition.....	55
I - 4.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn .....	56
I - 4.3. Résolution des équations de Kohn-Sham .....	57
I - 4.4. Cas des systèmes à spins polarisés .....	58
I - 5. Fonctionnelles utilisées .....	59
I - 5.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	59
I - 5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	60

I - 5.3. Emploi du terme d'Hubbard .....	60
I - 5.4. Les fonctionnelles hybrides .....	61
I - 6. Choix des bases et des potentiels .....	62
I - 6.1. Ondes planes (PW) et ondes planes augmentées (APW) .....	63
I - 6.2. Les méthodes tout électron (FP-LAPW).....	65
I - 6.3. La méthode des pseudopotentiels .....	66
I - 7. Le code de calcul VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package).....	67
I - 8. Le code de calcul WIEN2k .....	68
<b>II - Calcul des propriétés à l'état fondamental .....</b>	<b>72</b>
II - 1. Calcul de la structure électronique dans un solide .....	72
II - 1.1. Conditions aux limites périodiques.....	72
II - 1.2. La première zone de Brillouin .....	73
II - 1.3. Choix de l'énergie de coupure.....	74
II - 1.4. Cycle autocohérent électronique.....	74
II - 2. Calcul des propriétés d'un solide cristallin par des méthodes <i>ab initio</i> .....	75
II - 2.1. Optimisation géométrique .....	75
II - 2.2. Propriétés électroniques .....	77
II - 2.3. Evaluation de la ferroélectricité d'un matériau grâce au calcul de la polarisation spontanée.....	78
<b>III - Conclusion .....</b>	<b>83</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>84</b>

## Chapitre III

### Etude du comportement des oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Lanthanides) et $\text{BiFeO}_3$

<b>I - Les composés <math>\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7</math> .....</b>	<b>88</b>
I - 1. Optimisation structurale.....	88
I - 1.1. Détails de calcul.....	88
I - 1.2. Stabilité relative des différentes phases de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .....	89
I - 1.3. Optimisation des paramètres de maille et des positions atomiques dans les différentes phases de LaTO et de NdTO.....	91
I - 2. Propriétés électroniques.....	93
I - 2.1. Détails de calcul.....	93
I - 2.2. Répartition de la densité de charge électronique .....	93
I - 2.3. Densités d'états électroniques (DOS).....	95
I - 3 Mesure des propriétés ferroélectriques.....	99
I - 4. Extension de l'étude à d'autres oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Sm et Gd) .....	101
I - 4.1. Détails de calcul.....	102
I - 4.2. Optimisation des paramètres structuraux de GdTO et SmTO .....	102
I - 4.3. Etude des propriétés électroniques de SmTO et GdTO .....	103
I - 4.4. Calcul de la polarisation spontanée.....	105
I - 5. Conclusion.....	106
<b>II - Etude du composé multiferroïque <math>\text{BiFeO}_3</math> par des calculs DFT .....</b>	<b>107</b>
II - 1. Détails de calculs.....	107
II - 2. Calcul des propriétés du matériau sans contrainte.....	108
II - 2.1. Configuration magnétique du matériau .....	108
II - 2.2. Propriétés structurales du matériau sans contrainte.....	109
II - 2.3. Propriétés électroniques du matériau.....	112
II - 2.4. Calcul de la polarisation spontanée au sein de $\text{BiFeO}_3$ .....	114

II - 3. Evolution des propriétés du matériau sous effet de contrainte.....	116
II - 3.1. Méthode : comment modéliser la contrainte ? .....	116
II - 3.2. Propriétés structurales .....	118
II - 3.3. Stabilité relative des symétries envisageables .....	120
<b>III - Résultats expérimentaux .....</b>	<b>123</b>
III - 1. Synthèse de couches minces de BiFeO <sub>3</sub> .....	123
III - 2. Caractérisation structurale de l'échantillon BFO/LNO/STO .....	124
III - 3. La microscopie à champ proche .....	126
III - 3.1. La microscopie à force atomique (AFM) .....	127
III - 3.2. La microscopie à force piézoélectrique (PFM).....	128
III - 3.3. Imagerie PFM .....	129
III - 3.4. Cycles de piézoréponse.....	129
III - 3.5. Résultats de l'étude en champ proche de l'échantillon STO/LNO/BFO .....	130
<b>IV - Conclusion.....</b>	<b>133</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>135</b>

## Chapitre IV

### Etude d'hétérostructures (SrTiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(BiFeO<sub>3</sub>)<sub>m</sub> multiferroïques

<b>I - Choix des matériaux.....</b>	<b>141</b>
<b>II - Les échantillons étudiés.....</b>	<b>143</b>
II - 1. Etude des propriétés structurales et ferroélectriques d'un superréseau (STO) <sub>8</sub> (BFO) <sub>4</sub> .....	144
II - 1.1. Caractérisation structurale.....	144
II - 1.2. Etude des propriétés ferroélectriques de l'hétérostructure STO/LNO/(STO) <sub>8</sub> (BFO) <sub>4</sub> .....	148
II - 1.3. Etude de la morphologie de surface et imagerie des domaines	

ferroélectriques du film STO/LNO/(STO) <sub>8</sub> (BFO) <sub>4</sub> .....	150
II - 2. Etude des propriétés structurales et ferroélectriques d'un superréseau STO/LNO/(STO) <sub>4</sub> (BFO) <sub>2</sub> .....	152
II - 2.1. Etude des propriétés ferroélectriques de l'hétérostructure (STO) <sub>4</sub> (BFO) <sub>2</sub> .....	153
II - 2.2. Propriétés de basculement des domaines ferroélectriques à la surface de l'échantillon STO/LNO/(STO) <sub>4</sub> (BFO) <sub>2</sub> .....	154
<b>III - Apport des calculs DFT à la compréhension des résultats expérimentaux .....</b>	<b>157</b>
III - 1. Structures utilisées pour l'élaboration des hétérostructures.....	157
III - 1.1. Optimisation structurale du SrTiO <sub>3</sub> .....	157
III - 1.2. Construction des hétérostructures.....	158
III - 2. Optimisation structurale sans contrainte.....	159
III - 3. Optimisation structurale de superréseaux (STO) <sub>n</sub> (BFO) <sub>m</sub> sous effet de contrainte.....	162
III - 3.1. Lorsque le substrat utilisé est SrTiO <sub>3</sub> .....	162
III - 3.2. Etude de l'influence de la contrainte sur les paramètres structuraux des superréseaux.....	164
(1) Description de notre méthode.....	164
(2) Stabilité relative d'hétérostructures (STO) <sub>2</sub> (BFO) <sub>2</sub> selon leur structure interne.....	165
III - 4. Estimation de la ferroélectricité au sein du superréseau (STO) <sub>2</sub> (BFO) <sub>2</sub> .....	168
III - 4.1. Méthodes de calcul.....	168
III - 4.2. Evolution de la polarisation spontanée selon la contrainte appliquée au superréseau (STO) <sub>2</sub> (BFO) <sub>2</sub> .....	169
<b>IV - Discussion.....</b>	<b>171</b>
<b>V - Conclusion.....</b>	<b>175</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>176</b>
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>178</b>
<b>Annexe 1 : Etude structurale du SrTiO<sub>3</sub>.....</b>	<b>181</b>
<b>Annexe 2 : Publications.....</b>	<b>186</b>



# Introduction générale

---

Les matériaux ferroélectriques utilisés dans l'industrie de l'électronique en tant que composants de mémoires ferroélectriques (FeRAM<sup>1</sup> et DRAM<sup>2</sup>) sont pour la plupart constitués de plomb. Cependant, la directive européenne [2002/95/CE], transposée en France en 2005 via le décret n°2005-829 du 20 juillet 2005 (NOR ; DEVX0400269D) prohibe l'utilisation de substances contenant du plomb dans les dispositifs électroniques et informatiques. Face à l'essor de la micro- et nanoélectronique, et des nanotechnologies en général, il s'avère donc indispensable d'élaborer et de développer de nouvelles phases ferroélectriques sans plomb. Parmi les matériaux actuellement à l'étude, les oxydes appartenant à la famille  $A_nB_nO_{3n+2}$  (*A étant un élément de la famille des terres rares, B un alcalino-terreux*) font figure de bons candidats en raison de leurs propriétés ferroélectriques et piézoélectriques reconnues [1, 2]. En particulier, certains oxydes  $Ln_2Ti_2O_7$  ( $Ln = La$  ou  $Nd$ ) sont connus pour leur température de Curie élevée, ce qui laisse entrevoir des applications potentielles à haute température [3].

Dans un autre registre, le ferrite de bismuth  $BiFeO_3$  est un multiferroïque présentant simultanément, et à température ambiante, un ordre ferroélectrique et un ordre ferromagnétique particulier. Le couplage entre ces deux ordres permet d'envisager de nombreuses applications, notamment dans le domaine du stockage d'informations. Ce composé a déjà été longuement décrit et caractérisé, mais les recherches aujourd'hui menées se concentrent sur le contrôle de certaines de ses propriétés dans le cadre d'applications de haute technologie.

Les matériaux ici étudiés présentent de riches propriétés à l'échelle macroscopique qui ont pour origine des structures géométriques et électroniques particulières. Toutefois, une compréhension claire des propriétés physico-chimiques d'un matériau passe d'abord par une connaissance précise de sa structure à l'échelle atomique. Dans ce contexte, les méthodes de simulation numérique constituent des outils complémentaires aux études

---

<sup>1</sup> FeRAM : mémoire ferroélectrique à accès aléatoire (**F**erroelectric **R**andom **A**ccess **M**emory)

<sup>2</sup> DRAM : mémoire dynamique à accès aléatoire (**D**ynamic **R**andom **A**ccess **M**emory)



expérimentales pour la description de ces matériaux. Dans certains cas, les calculs théoriques permettent même d'anticiper sur la conception de nouveaux matériaux et leurs conditions de synthèse qui conduiront à des propriétés potentiellement meilleures. L'exemple le plus évocateur est celui des hétérostructures : la conception puis l'étude de ces nanomatériaux de manière théorique fournit de précieuses indications sur leur comportement et donc, permet de sélectionner les structures les plus prometteuses avant leur synthèse expérimentale.

Ce manuscrit comprend quatre chapitres. Le premier est consacré à l'état de l'art des matériaux étudiés au cours de ce travail, les oxydes ferroélectriques  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Ln = lanthanide) et le multiferroïque  $\text{BiFeO}_3$ . Nous montrerons ensuite, à travers quelques exemples, l'intérêt de la synthèse d'hétérostructures.

Le deuxième chapitre vise à expliquer l'origine et le principe des techniques de calcul que nous avons utilisées au cours de ce travail, les méthodes *ab-initio*. L'emploi et l'amélioration de ces techniques, pourtant coûteuses en temps de calcul, sont rendus possibles par le développement des puissances de calcul et de l'informatique en général, qui permet une description précise de structures de plus en plus complexes.

Le troisième chapitre débute par l'étude théorique d'oxydes ferroélectriques  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous forme massive. Nous y présenterons ensuite les résultats de mesures expérimentales effectuées sur des couches minces de  $\text{BiFeO}_3$  ; les calculs entrepris en parallèle à ces mesures doivent permettre une meilleure connaissance du matériau lorsqu'il est déposé en couches minces.

Enfin, nous nous intéresserons, dans le quatrième chapitre, au comportement d'hétérostructures de type  $(\text{SrTiO}_3)_n(\text{BiFeO}_3)_m$ . Un des objectifs est d'expliquer et de prévoir par le calcul certains résultats expérimentaux.

# Chapitre I

Etat de l'Art des oxydes  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$   
(Ln = Lanthanide) et  $\text{BiFeO}_3$



# CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART DES OXYDES $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Lanthanide) ET $\text{BiFeO}_3$

---

Au cours de ces dernières décennies, l'intérêt d'une partie de la communauté scientifique en sciences des matériaux a progressivement évolué, de la synthèse et la caractérisation d'un matériau sous forme massive à sa synthèse et caractérisation à l'échelle nanométrique. Aujourd'hui, une grande partie des travaux de recherche menée dans cette communauté est consacrée à l'étude et l'élaboration de nanostructures ; dans ce contexte, le développement des méthodes de calcul, couplé à l'apport de données expérimentales de plus en plus précises, facilite la compréhension des propriétés d'un matériau déposé en couche mince. A ce titre, nous pouvons désormais établir comment les contraintes élastiques ou électriques générées lors de la synthèse d'un film ou de son utilisation vont affecter les propriétés ferroélectriques du matériau déposé [1].

Dans ce premier chapitre, nous rappellerons tout d'abord quelques définitions des propriétés que nous allons ensuite étudier au sein des matériaux  $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{BiFeO}_3$ . Ces oxydes seront décrits plus amplement dans une deuxième partie, puis nous évoquerons le cas des hétérostructures dans une dernière partie.

## I - Du ferroélectrique au multiferroïque – Généralités

L'existence de la ferroélectricité dans des matériaux est le fruit de mécanismes complexes au niveau structural, qu'il n'est parfois pas possible d'élucider par les seules données expérimentales. En effet, certains phénomènes relatifs à la croissance du matériau (défauts de surface, température de croissance, contraintes,...) peuvent altérer cette propriété. En ce sens, les méthodes de calculs sont un excellent appui aux données expérimentales et permettent la compréhension de phénomènes jusque là inobservés ou inexpliqués. Cet apport est d'autant plus profitable lorsque le matériau présente plusieurs ordres particuliers – on le qualifie alors de multiferroïque – et que ces propriétés interagissent entre elles.

## I - 1. La ferroélectricité

Une substance ferroélectrique est une substance possédant une polarisation spontanée en l'absence de champ électrique extérieur appliqué. En outre, la polarisation d'une telle substance peut être inversée par l'application d'un champ électrique de sens opposé.

Du point de vue macroscopique, un matériau ferroélectrique se divise en différents « domaines » à l'intérieur desquels les dipôles électriques sont orientés de façon uniforme et homogène dans le même sens. A l'intérieur d'un grain ou d'un cristal, ces domaines sont séparés entre eux par des régions électriquement perturbées, appelées *murs* ou *parois* de domaines. Le vecteur de polarisation qui caractérise chaque domaine est orienté aléatoirement de façon à conférer au matériau une propriété non polaire à l'échelle macroscopique, lorsque tous les domaines sont pris en compte dans l'échantillon [2]. En appliquant un champ électrique externe, le déplacement des parois conduit à l'agrandissement des domaines qui sont polarisés dans le sens du champ électrique appliqué.

La variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué n'est pas linéaire, mais se présente sous la forme d'un cycle d'hystérésis [3]. La [figure I-1](#) représente l'évolution de l'architecture des domaines à différentes valeurs remarquables au cours du cycle. Initialement, à champ nul, la résultante des vecteurs de polarisation issus des domaines du matériau ferroélectrique est égale à zéro. L'application d'un champ électrique dans une direction et un sens donnés conduit à la croissance des domaines jusqu'à saturation, ce qui résulte en une *polarisation à saturation*  $\mathbf{P}_{\text{sat}}$ . En diminuant le champ électrique appliqué jusqu'à champ nul, le matériau ferroélectrique reste polarisé : on appelle *polarisation rémanente*  $\mathbf{P}_r$ , la valeur de polarisation du matériau à champ nul. Il existe une valeur de champ électrique pour laquelle la polarisation du matériau redevient nulle, elle correspond au *champ coercitif*  $\mathbf{E}_c$ . Au cours du cycle on peut ainsi inverser la polarisation en inversant le champ électrique appliqué. Le plus souvent, la polarisation du matériau et le champ électrique appliqué sont exprimés respectivement en  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  et en  $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Dans le cadre d'applications mémoire, un « bon » ferroélectrique requiert une polarisation rémanente élevée et un faible champ coercitif afin de minimiser l'énergie à appliquer pour basculer les domaines ferroélectriques [4].

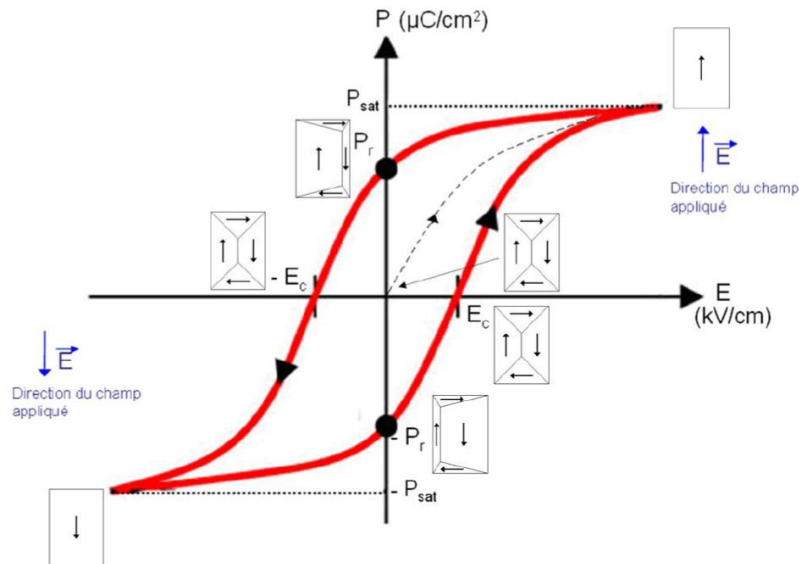


Figure I-1 : Représentation simplifiée de l'évolution de la polarisation spontanée d'un matériau au cours d'un cycle d'hystérésis

Les matériaux ferroélectriques sont un sous-groupe de la classe des matériaux pyroélectriques dans la mesure où leur polarisation électrique évolue en fonction de la température. Ils conservent leur ferroélectricité jusqu'à une température limite appelée *température de Curie*  $T_c$ . Au-delà, l'agitation thermique est trop élevée pour permettre le développement d'une polarisation électrique, le matériau est alors *paraélectrique*.

A l'échelle microscopique, la ferroélectricité est liée à deux facteurs propres au cristal : sa structure géométrique et sa structure électronique. D'une part, l'existence d'une polarisation spontanée est liée à la structure non-centrosymétrique de ces matériaux : du fait de leur anisotropie, le barycentre de leurs charges positives et négatives n'est pas confondu, d'où l'apparition d'un moment dipolaire au sein de la maille. D'autre part, il faut que toutes les bandes électroniques au sein du cristal soient occupées pour que la ferroélectricité puisse se développer. En d'autres termes, le matériau doit être isolant. Dans le cas contraire, les charges en excès pourraient se diffuser au sein de bandes vides, et la polarisation disparaîtrait.

## I - 2. Le ferromagnétisme

Le ferromagnétisme désigne la présence d'un alignement particulier des moments magnétiques au sein du solide, résultant en une aimantation mesurable à l'échelle du matériau. Le ferromagnétisme nécessite la présence d'orbitales d partiellement occupées. En fonction du mode d'alignement des spins, on distingue trois ordres ferromagnétiques :

- l'ordre ferromagnétique (FM), lorsque tous les moments magnétiques sont alignés suivant la même direction.
- l'ordre antiferromagnétique (AFM), lorsque les spins de certains atomes voisins s'organisent de façon anti-parallèle suivant une ou plusieurs directions de l'espace, ce qui conduit à une aimantation globale nulle. Plusieurs arrangements sont donc possibles selon le nombre de voisins parallèles (F) et antiparallèles (AF) de chaque spin (figure I-2). On distinguera ainsi :
  - *l'ordre antiferromagnétique de type A (AF-A)* dû à l'association d'un couplage parallèle des spins au sein d'un même plan avec un couplage anti-parallèle entre deux plans. Chaque spin sera entouré de 4 voisins F et 2 voisins AF.
  - inversement, *l'ordre antiferromagnétique de type C (AF-C)* présente un couplage F entre deux plans tandis que les atomes d'un même plan sont couplés de manière antiparallèle. Chaque spin possède 2 voisins F et 4 voisins AF.
  - enfin, *l'ordre antiferromagnétique de type G (AF-G)* est caractérisé par un couplage antiparallèle à la fois inter- et intraplanaire. De ce fait, chaque spin est entouré de six voisins antiparallèles.

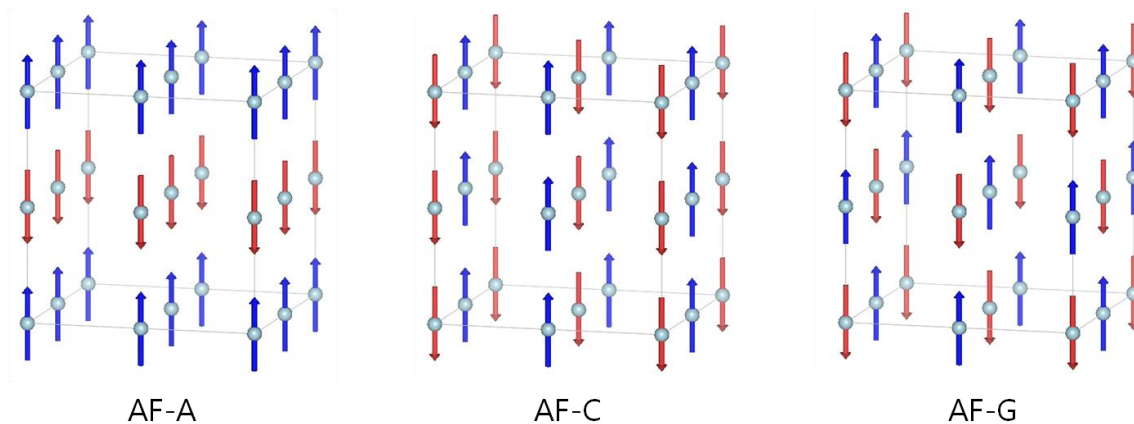


Figure I-2 : Représentation des différents types d'ordre antiferromagnétique

→ l'ordre ferrimagnétique désigne également un alignement anti-parallèle des spins au sein du matériau. Néanmoins, ces moments magnétiques étant de différente amplitude, cela conduit à une aimantation globale non nulle.

Le magnétisme se développe pour toute température inférieure à la *température de Néel*, notée  $T_N$ . Au-delà, le matériau est dit *paramagnétique*.

### I - 3. Les matériaux multiferroïques

La première définition d'un matériau multiferroïque a été donnée par Aizu en 1970 [5]. Selon lui, « un cristal est dit multiferroïque lorsqu'il possède deux ou plusieurs états orientés en l'absence de champ extérieur, et que l'on peut passer entre ces états par l'application d'un champ magnétique, d'un champ électrique, de contraintes mécaniques ou toutes combinaisons de ceux-ci. »

Initialement, le multiferroïsme ne concerne donc que les trois ordres ferroïques suivants : le ferromagnétisme, la ferroélectricité et la ferroélasticité. Le point commun de ces trois ordres ferroïques est que leur présence au sein du matériau entraîne une rupture d'une des opérations de symétrie principales, soit l'inversion spatiale, soit le renversement du temps. L'inversion spatiale modifie simultanément les trois coordonnées spatiales d'un objet tandis que le renversement du temps résulte en le changement du signe de tous les moments magnétiques. Leur effet sur le moment magnétique et le moment dipolaire d'un objet est représenté dans la [figure I-3](#).

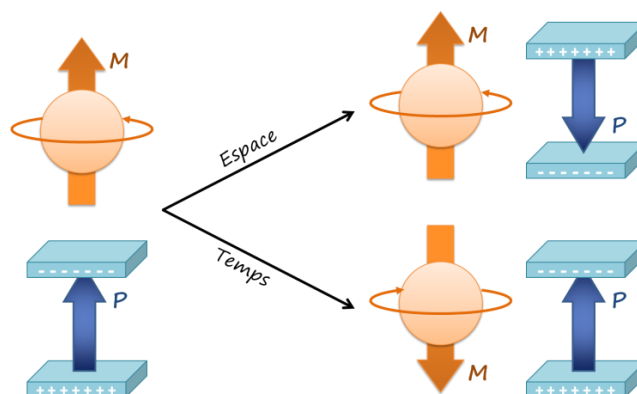


Figure I-3 : Conséquences de l'inversion spatiale et de l'inversion temporelle sur les moment dipolaire et magnétique d'un objet

Des travaux récents [6] ont proposé d'ajouter un quatrième ordre ferroïque, la ferrotoroïdité, dans la mesure où cet ordre rompt simultanément les deux opérations de symétrie (figure I-4a). Nous nous focaliserons toutefois sur les trois ordres ferroïques primaires, dont les principaux couplages sont représentés dans la figure I-4b.

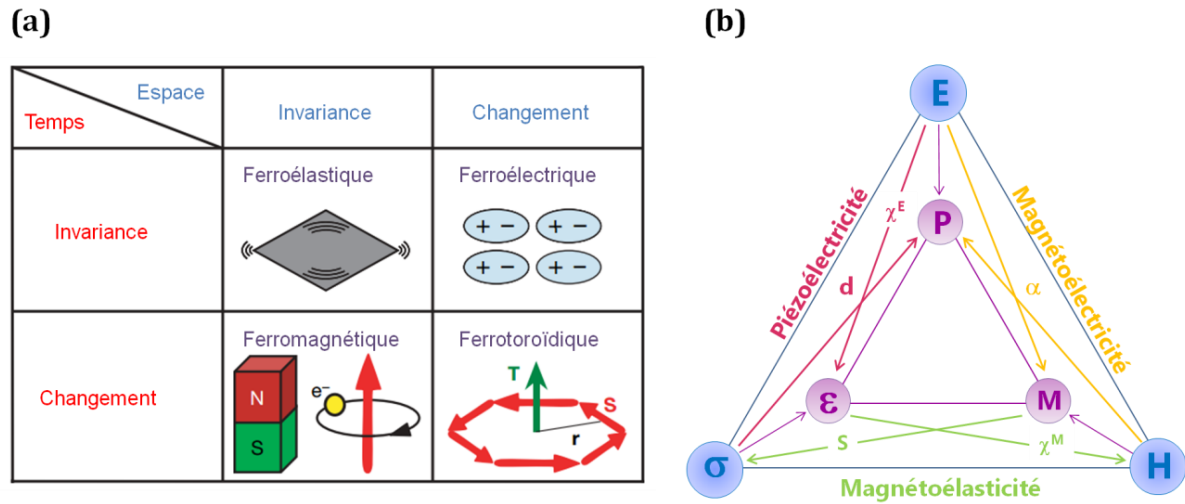


Figure I-4 : (a) Classification des quatre ordres ferroïques selon Schmid [6]  
(b) Principaux ordres ferroïques et couplages possibles au sein d'un matériau [7]

Un matériau ferroélastique a la capacité de se déformer puis de revenir à son état initial. On parle de *piézoélectricité* lorsqu'il existe un couplage entre ferroélasticité et ferroélectricité : le matériau peut alors se déformer sous l'effet d'un champ électrique. Inversement, l'application d'une contrainte mécanique sur ce matériau peut entraîner l'apparition d'une polarisation électrique aux bornes de ce dernier. De même, la *magnétoélasticité* se caractérise par le développement d'une aimantation lorsqu'on déforme le solide.

Enfin, les matériaux présentant simultanément un ordre ferroélectrique et un ordre ferromagnétique suscitent un intérêt grandissant depuis ces deux dernières décennies car la *magnétoélectricité* offre une large gamme d'applications notamment dans le domaine du stockage d'informations. En effet, la possibilité d'écrire l'information à la fois sur des bits magnétiques et des bits électriques double la densité de stockage au sein de systèmes mémoire et donc favorise leur miniaturisation (figure I-5). Une autre idée est de continuer à n'utiliser que le système binaire magnétique, mais de profiter d'un couplage magnétoélectrique pour faciliter l'écriture de l'information. Par exemple, contrôler le



magnétisme via l'application d'un champ électrique est plus aisé, d'un point de vue technologique, que d'utiliser le champ magnétique –souvent trop lourd à traiter [7]. Un exemple d'application courante de ce phénomène est les mémoires à accès aléatoires magnétiques (MRAM).

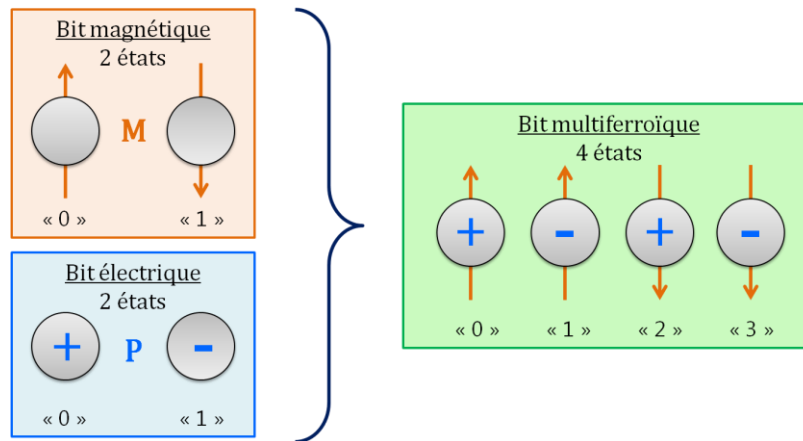


Figure I-5 : Couplage entre bit magnétique et bit électrique

Cependant, la coexistence des ordres ferroélectrique et ferromagnétique au sein d'un matériau est limitée par deux facteurs : la structure électronique du cristal et sa symétrie.

- *Structure électronique* : par définition, un ferroélectrique doit être isolant pour que la polarisation électrique puisse s'établir grâce au déplacement des charges électroniques à l'intérieur du cristal. D'un autre côté, les matériaux magnétiques sont plutôt métalliques puisque le ferromagnétisme requiert la présence d'orbitales  $d$  partiellement occupées. En particulier dans les oxydes à structure pérovskite de type  $\text{ABO}_3$ , le magnétisme provient traditionnellement des électrons  $d$  du métal de transition placé sur le site B.
- *Symétrie du cristal* : les transformations générées par une opération de symétrie ne doivent pas affecter l'énergie libre ( $F$ ) d'un système. De ce fait, certains ordres sont interdits par la présence d'une opération de symétrie donnée. Ainsi, la polarisation spontanée électrique est interdite au sein de cristaux dont la symétrie présente une opération d'inversion spatiale. De même le champ magnétique  $H$  étant sensible à l'opération d'inversion temporelle, les systèmes présentant cette

opération ne peuvent pas développer d'aimantation particulière. Par conséquent, la coexistence d'un ordre magnétique et électrique n'est autorisée que si la symétrie du matériau exclut les opérations d'inversion spatiale et temporelle. En pratique, seuls 13 groupes ponctuels ont cette particularité –  $1, 2, 2', m, m', 3, 3m', 4, 4m'm', m'm'2', 6$  et  $6m'm'$  – ce qui restreint considérablement le nombre de structures potentiellement multiferroïques.

Pourtant, l'existence simultanée de la ferroélectricité et du ferromagnétisme a déjà été observée au sein de plusieurs matériaux, en dépit de ce conflit apparent entre symétrie et structure électronique. Les travaux théoriques entrepris notamment par N.A. Spaldin ont grandement contribué à expliquer ces phénomènes. D'après ses études, la solution est d'obtenir un ferroélectrique conventionnel dont la ferroélectricité est induite par un cation B magnétique. Cela nécessite la présence d'états  $d$  (issus du métal de transition) proches du sommet d'une bande électronique et des états O  $2p$ , de sorte qu'une hybridation entre ces deux états puisse se produire [8-10]. C'est le cas de la plupart des oxydes de métaux de transition. Parallèlement à cela, il est nécessaire d'augmenter le volume du solide, afin de réduire l'influence du terme de répulsion au sein du système. L'application d'une contrainte mécanique peut permettre l'augmentation des paramètres de maille [11], de même qu'un blocage des rotations des octaèdres  $\text{BO}_6$  au sein des cages pérovskite [12].

On distingue actuellement deux types de multiferroïques : (i) *Les multiferroïques de type I ou multiferroïques propres* sont les matériaux au sein desquels les transitions de phase des différents ordres ferroïques se font de manière indépendante. En général, cela concerne les composés pour lesquels le couplage entre ordres ferroïques est relativement faible, et les transitions de phase liées à chaque ordre se font à des températures très éloignées, comme dans le cas de  $\text{BiFeO}_3$  ou  $\text{YMnO}_3$ . (ii) *Les multiferroïques de type II ou multiferroïques impropres* sont des matériaux dont les transitions de phase des différents ordres sont très étroitement liées. Cela conduit à des températures de transitions de phase très proches, voire identiques, due au fort couplage entre les différents ordres. Nous pouvons citer par exemple les manganites orthorhombiques  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{La, Pr, Nd, \dots, Ho}$ ) [13, 14].

## I - 4. Le couplage magnétoélectrique

On parle de *couplage magnétoélectrique* (ME) lorsqu'il est possible de modifier la polarisation électrique via l'application d'un champ magnétique, et vice versa. Ce phénomène a d'abord été prédit par Dzyaloshinskii [15] sur le trioxyde de Chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  avant d'être observé expérimentalement par Astrov [16, 17].

Il est important de bien distinguer les matériaux multiferroïques des matériaux possédant un couplage ME important, car les ME ne sont pas nécessairement multiferroïques et inversement (figure I-6). Toutefois, les multiferroïques sont des matériaux potentiellement intéressants pour une étude du couplage ME.

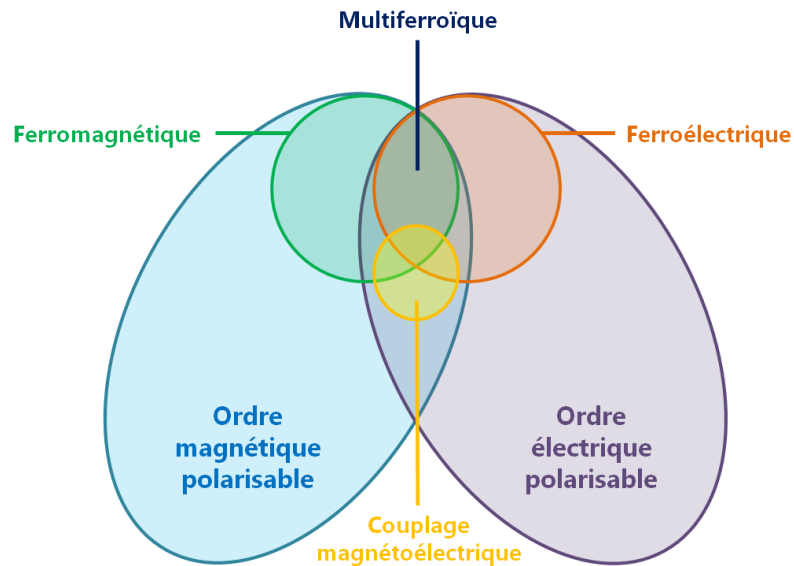


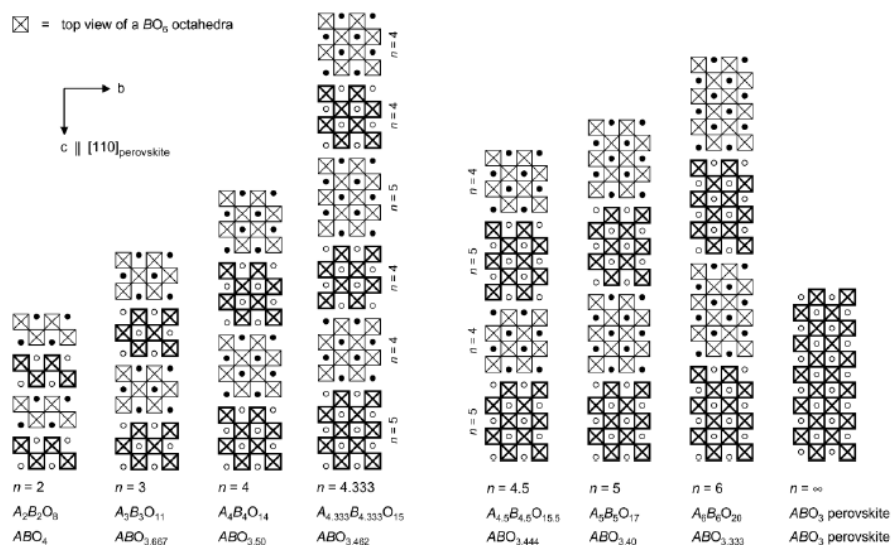
Figure I-6 : Distinction entre matériaux multiferroïques et matériaux à couplage magnétoélectrique (d'après [18])

## II - Les composés ferroélectriques $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Parmi les matériaux ferroélectriques actuels, les oxydes de terres rares à structure pérovskite suscitent un intérêt grandissant ces dernières années. En particulier, les oxydes de lanthanoïdes  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sont connus pour leur très haute température de Curie ( $>1500^\circ\text{C}$ ) et présentent une constante diélectrique relativement élevée ( $\epsilon_r = 45-62$  et  $\epsilon_r = 31-47$ , respectivement [19-23]) La stabilité thermique de ces matériaux en fait de bons candidats pour des applications en haute température, notamment dans le domaine militaire, aéronautique ou aérospatial [24]. De plus, une bonne activité photocatalytique a été observée au sein du  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , dans le cadre de l'électrolyse de l'eau [25-27] ainsi que lors de la décomposition par oxydation du  $\text{CH}_3\text{Cl}$  [27].

### II - 1. Structure cristallographique des oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Les oxydes  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  appartiennent à la famille des composés de formule générale  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  qui cristallisent selon une structure pérovskite en feuillets, en général avec une symétrie monoclinique ou orthorhombique selon la taille des cations A et B [28]. Cette famille s'étend des oxydes  $\text{ABO}_4$  ( $n=2$ ) à la pérovskite « idéale »  $\text{ABO}_3$ , pour laquelle  $n = \infty$ . La structure de ces composés se caractérise par un empilement le long de l'axe  $\vec{c}$  de  $n$  couches d'octaèdres  $\text{BO}_6$  déformés, séparées par un plan de clivage (figure I-7). Ces octaèdres de type pérovskite sont liés entre eux par les sommets et forment ainsi des chaînes infinies le long des axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ . Le passage d'une série «  $n$  » à «  $n+1$  » se traduit par l'ajout d'une couche infinie d'unités pérovskites et à partir de  $n = 3$ , les cations A se placent dans deux différents sites : soit entre deux feuillets, soit entre les octaèdres  $\text{BO}_6$ , au sein des « cages pérovskites ».


 Figure I-7 : Quelques exemples de structures  $A_n B_n O_{3n+2}$  [28, 29]

Lorsque le cation  $A^{3+}$  appartient à la famille des terres rares, les composés  $A^{3+}_2 B^{4+}_2 O_7$  cristallisent sous deux polymorphes différents, selon la valeur du rapport entre les rayons ioniques des cations  $A^{3+}$  et  $B^{4+}$  [30, 31]. Dans le cas des oxydes de type  $A_2^{3+} B^{4+} O_7$ , la structure pyrochlore peut se former dans des conditions ambiantes pour un rapport  $A^{3+}/B^{4+}$  compris entre 1,46 et 1,78~1,80 [32, 33]. Dans le cas contraire, pour  $\frac{r(A^{3+})}{r(B^{4+})} \geq 1,78 - 1,80$ , le matériau adoptera une structure lamellaire, dérivée de la pérovskite  $ABO_3$ . Par exemple, les oxydes  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  cristallisent sous cette structure en feuillets, tandis que les oxydes  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  se stabilisent sous la structure pyrochlore.

## II - 1.1. La phase pyrochlore

Les matériaux de formule générale  $A_2 B_2 O_7$  (A et B étant des métaux) cristallisant dans une structure pyrochlore font l'objet de nombreuses études en raison de leurs nombreuses propriétés et de la diversité des applications qu'ils offrent [32]. Par exemple, ils peuvent aussi bien être utilisés comme diélectriques à haute permittivité [34] que comme agents d'immobilisation des déchets nucléaires [35].

La structure pyrochlore idéale cristallise dans une maille cubique de groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  contenant 8 unités formulaires  $A_2 B_2 O_6 O'$  (figure I-8a., [30, 31]). Les cations métalliques

A et B occupent respectivement les positions  $16d (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  et  $16c (0 \ 0 \ 0)$  et forment ainsi un réseau cubique à faces centrées (figure I-8b). On distingue deux types d'oxygène au sein d'une structure pyrochlore : 6 ions oxygène occupent le site  $48f (x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$  et un autre occupe le site  $8b (\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8})$ . Par rapport à la structure fluorine  $\text{ABO}_4$ , on dénote une lacune en ions oxygène sur le site  $8a$  (indiquée par une zone grisée dans la figure I-8c). Les  $\text{O}_{48f}$  forment un octaèdre déformé autour de chaque cation du site B (figure I-8e), tandis que le cation A – plus volumineux que le cation B – est placé à l'intérieur d'un polyèdre cubique distordu (figure I-8d) composé de deux atomes de type  $\text{O}_{8b}$  et de six  $\text{O}_{48f}$ . Dans le sous-réseau anionique, chaque oxygène  $\text{O}_{48f}$  est coordonné à deux sites A et deux sites B et les oxygène  $\text{O}_{8b}$  sont à l'intérieur d'un tétraèdre formé par les cations A.

Dans la famille des dititanates de lanthanoides, les oxydes  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (GdTO) et  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (SmTO) cristallisent naturellement à l'état massif dans cette structure pyrochlore.

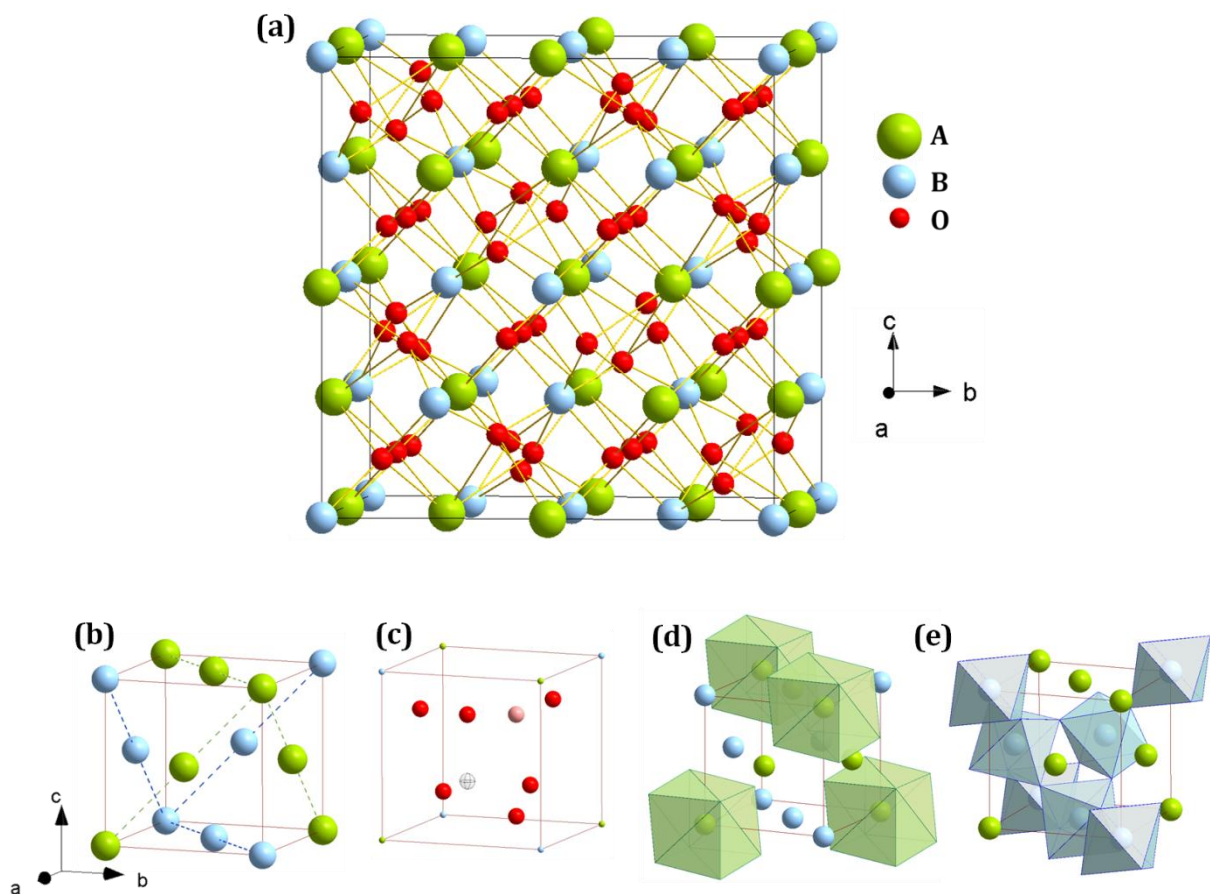


Figure I-8 : (a) Vue d'ensemble de la structure pyrochlore et représentations schématiques, à l'échelle d'un huitième d'une maille unitaire, des sous-réseaux cationique (b) et anionique (c) formant cette structure. L'ion  $\text{O}_{8b}$  est représenté en rose, la zone grisée correspond au site lacunaire  $8a$ . (d) et (e) Polyèdres de coordination entourant les cations A (d) et les cations B (e).

## II - 1.2. La phase pérovskite lamellaire

Lorsqu'ils ne cristallisent pas dans une structure pyrochlore, les composés  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  appartiennent à une série homologue de structures lamellaires de formule générale  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  dont les structures se caractérisent par l'empilement, le long de l'axe  $\vec{c}$ , de feuillets dérivés d'une pérovskite idéale de type  $\text{ABO}_3$ . Chaque feuillet contient  $n$  couches d'octaèdres  $\text{BO}_6$  déformés et reliés entre eux par les sommets, les octaèdres de différents feuillets étant séparés par deux couches de cations  $\text{A}^{3+}$ . Dans le cas des composés  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $n = 4$ .

Les oxydes  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (LTO) et de  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (NTO), pour lesquels les rapports  $\frac{r(\text{La}^{3+})}{r(\text{Ti}^{4+})}$  et  $\frac{r(\text{Nd}^{3+})}{r(\text{Ti}^{4+})}$  valent respectivement 1,92 et 1,86 [4], cristallisent dans la structure pérovskite en couches. Ils sont ferroélectriques à température ambiante et adoptent une structure monoclinique de symétrie  $P2_1$  [21, 36]. On distingue deux sites d'occupation pour les cations  $\text{Ln}^{3+}$  : Ln1 et Ln2 sont au centre des cages formées par les octaèdres  $\text{TiO}_6$  tandis que Ln3 et Ln4 sont situés entre les feuillets (figure I-9). Dans le cas de LTO, la maille élémentaire de cette phase contient 4 unités formulaires et a pour paramètres de maille  $a = 7,800(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,546(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,011(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98,60(2)^\circ$  [21].

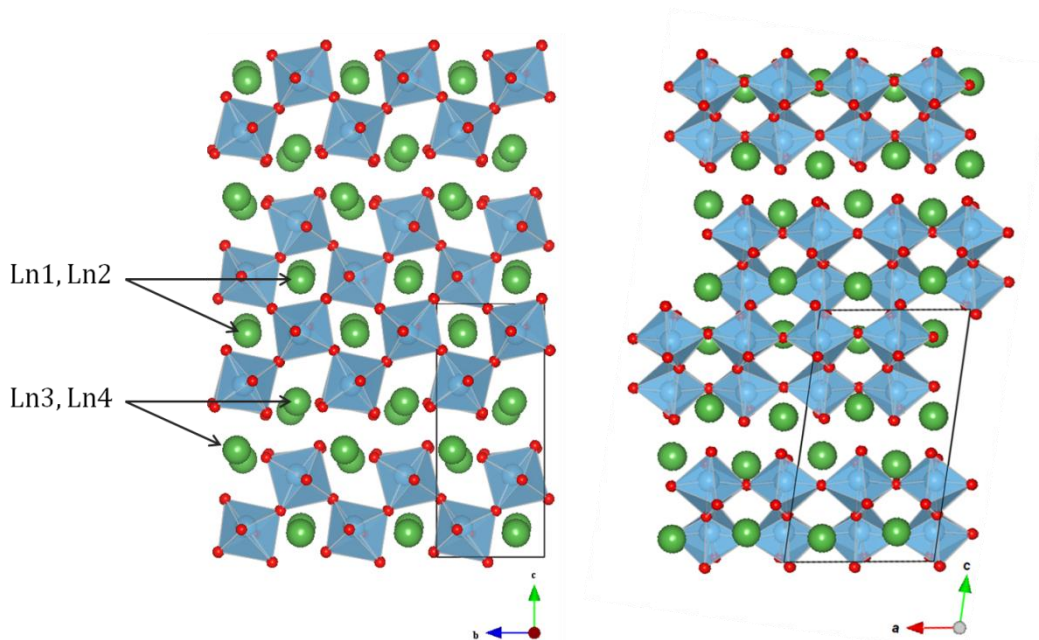


Figure I-9 : Représentation de la structure LnTO monoclinique suivant les plans (100) et (010). Les ions titane se trouvent à l'intérieur des octaèdres  $\text{TiO}_6$ .



Avec l'élévation de la température, les ions  $\text{Ln}^{3+}$  se déplacent légèrement dans les plans parallèles à l'axe  $\vec{a}$  tandis que les oxygènes au sein des octaèdres  $\text{TiO}_6$  tournent progressivement, dans les plans parallèles à l'axe  $\vec{c}$ , autour des ions titane –dont les positions restent inchangées [37]. Ces modifications mènent à une première transition de phase, autour de 1053 K dans le cas du LTO [37]. La maille élémentaire est alors orthorhombique de symétrie  $Cmc2_1$ , et a pour paramètres de maille  $a = 3,954(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,607(2)$  et  $c = 25,952(8)$  [37]. Cette phase présente la même structure lamellaire que la phase monoclinique, à la différence près qu'au sein de la maille élémentaire, le paramètre  $c$  est doublé et le paramètre  $a$  est réduit de moitié (figure I-10a). La rotation des octaèdres se poursuit avec l'augmentation de température, jusqu'à conduire à une seconde transition de phase à 1773 K. La symétrie de la maille orthorhombique est réduite de  $Cmc2_1$  à  $Cmcm$ , le matériau est alors paraélectrique (figure I-10b).

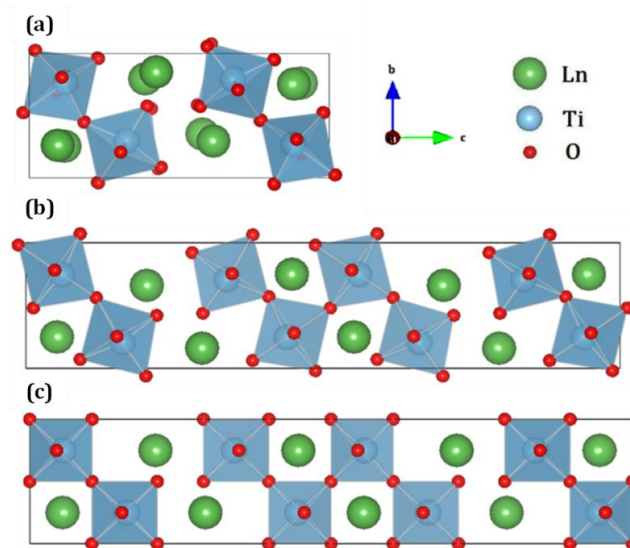


Figure I-10 : Représentation suivant le plan (100) de la maille élémentaire des différentes phases observées sur les oxydes  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  : (a) monoclinique  $P2_1$ , (b) orthorhombique  $Cmc2_1$  et (c) orthorhombique  $Cmcm$

Les dititanates de lanthane et de néodyme ont été synthétisés sous forme massive (poudres, monocristaux) par différentes méthodes : la réaction à l'état solide [38], les techniques sol-gel [39] ou bien encore la méthode complexe polymérisée [40]. L'oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a été déposé en couches minces pour la première fois en 1965, par Whitmore et Vossen grâce à la méthode de la pulvérisation cathodique [41] et a depuis été synthétisé en couches minces par d'autres méthodes telles que le spin-coating [4, 42, 43], l'ablation laser pulsée (PLD) [44-47] ou encore l'épitaxie à jet moléculaire (MBE) [48].



## II - 2. Comportement ferroélectrique des oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ lamellaires

A l'état massif et en l'absence de contrainte, la structure particulière des oxydes  $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  cristallisant dans une phase pérovskite lamellaire autorise le développement d'une ferroélectricité, ce qui n'est pas le cas des oxydes à structure pyrochlore qui, par définition, sont centrosymétriques.

Des mesures de polarisation en fonction du champ électrique appliqué ont été effectuées sur des monocristaux de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  par l'équipe de Nanamatsu et Kimura [19, 21]. Bien qu'effectuées suivant les trois axes du monocristal, ces mesures n'ont permis l'obtention d'un cycle d'hystérésis que suivant l'axe  $\vec{b}$ , ce qui indique que la ferroélectricité au sein de LTO ne se développe que le long de cet axe. Des mesures ont été effectuées sur d'autres oxydes de la famille  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , les résultats sont présentés dans le [tableau I-1](#).

**Tableau I-1 : Polarisation rémanente et champ coercitif mesurés au sein d'oxydes  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$**

	$P_r$ ( $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$E_c$ ( $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (massif) [21]	5	45
$\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (couches minces) [49]	4.19	126.8
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (couches minces) [50]	4.4	131
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (massif) [20]	9	200

Les températures de Curie mesurées au sein de LTO et NTO – respectivement de 1773 K [37] et 1755 K [51] – sont les plus élevées parmi les oxydes de la famille  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ . Par exemple,  $\text{LiNbO}_3$  présente une  $T_C$  de 1510 K [52] tandis que pour  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $T_C = 1615$  K [53]. Cette singularité est d'autant plus évidente lorsqu'on compare le LTO à d'autres oxydes présentant une structure également basée sur l'enchaînement d'octaèdres  $\text{TiO}_6$  reliés par les sommets. A titre indicatif, le  $\text{BaTiO}_3$  devient paraélectrique autour de 400 K [54] et le  $\text{SrTiO}_3$  à 105 K [55].

De plus, il est intéressant de noter que les distorsions se produisant au sein de la structure  $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sont typiques de celles d'oxydes à structure pérovskite plus « classiques » et surtout, paraélectriques, comme le  $\text{SrTiO}_3$ . Une étude théorique a récemment montré que la topologie particulière du  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  – c'est-à-dire cette disposition en feuillets le long de l'axe  $\vec{b}$

– conduit au développement d'une ferroélectricité le long de cet axe [56]. En effet, l'interruption du réseau formé par les octaèdres  $\text{TiO}_6$  entre deux feuillets donne un caractère polaire aux mouvements de rotation des ions oxygène, ce qui conduit à une polarisation macroscopique au sein de ce matériau.

Cette particularité rend le composé LTO particulièrement intéressant, et ouvre la voie vers de nouveaux matériaux isomorphes, d'autant plus qu'il serait possible d'induire une ferroélectricité plus « conventionnelle » grâce à l'application de contraintes sur le matériau ou par le biais de substitutions chimiques au niveau des cations A et B. Une des voies possibles est de continuer la synthèse d'oxydes  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en utilisant de plus gros éléments de la famille des lanthanoïdes. Des conditions de synthèse particulières peuvent permettre d'obtenir la même structure pérovskite lamellaire au sein d'oxydes qui auraient plutôt tendance à se stabiliser selon la structure pyrochlore. Par exemple, les oxydes  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ont récemment été synthétisés sous cette forme métastable grâce à une synthèse topotactique à basse température [57], par contrainte épitaxiale [45], et également par voie sol-gel couplée au spin-coating [4, 58, 59].

### III - Le composé multiferroïque $\text{BiFeO}_3$

Le ferrite de bismuth  $\text{BiFeO}_3$  est un des rares multiferroïques magnétoélectriques dont la ferroélectricité et le ferromagnétisme se développent simultanément dans les conditions ambiantes de température et de pression. En effet, ses températures de Curie et de Néel, respectivement de 1103 K [60] et 643 K [61] laissent entrevoir un large champ d'applications à différentes températures [7], d'autant plus qu'un couplage magnétoélectrique est possible à température ambiante. Malgré cela ce composé fut longtemps délaissé au profit d'autres oxydes à structure pérovskite en raison d'une trop faible polarisation spontanée, mesurée en 1970 à  $6,1 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  suivant l'axe polaire [111] au sein de monocristaux [60].

Durant cette dernière décennie,  $\text{BiFeO}_3$  connut toutefois un net regain d'intérêt depuis la mise en évidence en 2003 d'une bien meilleure polarisation spontanée, supérieure à  $150 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  lorsque le matériau est déposé en couches minces [62]. Cette découverte suscita un

fort engouement au sein de la communauté scientifique désireuse d'expliquer l'origine d'un tel phénomène et surtout, d'explorer à nouveau ce matériau.

A ce jour, le défi majeur autour de  $\text{BiFeO}_3$  consiste en l'exaltation de ses propriétés si prometteuses, afin d'en profiter pleinement dans le cadre d'applications de haute technologie. Cela nécessite d'abord une description fondamentale de ce matériau complexe, et les méthodes théoriques constituent un allié de poids au cours de ces investigations.

### III - 1. Structure cristallographique

$\text{BiFeO}_3$  est synthétisé à partir de quantités stoechiométriques d'oxydes de fer et de bismuth,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et peut, dans certaines conditions (température, pression,...) se décomposer à nouveau selon la réaction suivante [63] :



Le diagramme de phases établi d'après les données de la référence [63] (figure I-11) met en évidence la succession de trois phases – notées respectivement  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  – au fur et à mesure que la température augmente. De la température ambiante jusque  $825^\circ\text{C}$ , la phase  $\alpha$  est rhomboédrique. La phase  $\beta$  se développe pour des températures comprises entre  $825^\circ\text{C}$  et  $925^\circ\text{C}$ , toutefois sa symétrie interne n'est pas encore formellement définie. Au-delà de  $925^\circ\text{C}$ , la phase  $\gamma$  présente une structure cubique, qui correspondrait à la phase de plus haute symétrie du composé  $\text{BiFeO}_3$ ,  $Pm\bar{3}m$ , et ce jusqu'à  $933^\circ\text{C}$ . Au-delà de cette température le matériau est très instable et se décompose en phases parasites [64]. Nous détaillerons plus amplement les structures des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  dans la partie suivante. Notons que le composé suit la même évolution de structure  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$  lorsqu'on fait varier la pression à température constante.

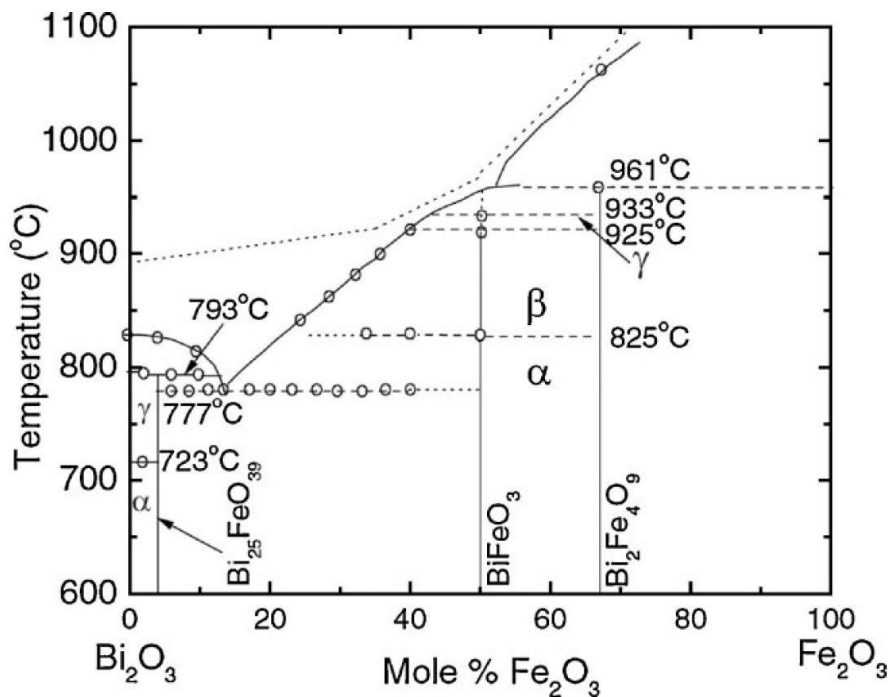


Figure I-11 : Diagramme de phases en fonction de la température du composé  $\text{BiFeO}_3$  [63]

### III - 1.1. À température ambiante : la phase rhomboédrique $R3c$

A température ambiante,  $\text{BiFeO}_3$  cristallise sous forme massive selon une maille rhomboédrique de groupe d'espace  $R3c$ . Cette phase, notée *phase  $\alpha$* , a été décrite pour la première fois en 1971 par Moreau et al. [65] et a pour paramètres de maille  $a_{\text{rh}} = 5,5638 \text{ \AA}$  et  $\alpha_{\text{rh}} = 59,42^\circ$  (figure I-12.a). Cela dit, il est souvent plus commode de décrire la structure comme une pérovskite déformée, en l'occurrence une maille pseudocubique de paramètres  $a_{\text{ps}} = 3,9684 \text{ \AA}$  et d'angles  $\alpha_{\text{ps}} = 89,495^\circ$  et  $\beta_{\text{ps}} = \gamma_{\text{ps}} = 90,505^\circ$  (figure I-12.c).

La polarisation ferroélectrique se développe le long de la direction  $[111]_{\text{ps}}$  en raison du déplacement et de la rotation, en sens contraire, des octaèdres  $\text{FeO}_6$  autour de cet axe [66]. Enfin, la structure de  $\text{BiFeO}_3$  peut également être représentée dans une maille hexagonale (figure I-12.b), où la direction  $[001]_{\text{hexa}}$  est parallèle à l'axe  $[111]_{\text{ps}}$  (diagonales du cube de l'unité pérovskite). Dans ce réseau, les paramètres de maille sont  $a_{\text{hex}} = 5,5879 \text{ \AA}$  et  $c_{\text{hex}} = 13,8670 \text{ \AA}$  [65, 67, 68]. Les correspondances entre les deux systèmes unitaires sont reportées dans le tableau I-2 et représentées dans la figure I-12d.

Tableau I-2 : Paramètres de maille et positions atomiques au sein de  $\text{BiFeO}_3$  R3c, selon les représentations rhomboédrique et hexagonale [65]

	Rhomboédrique	Hexagonale
Paramètres de maille	$a_{rh} = b_{rh} = c_{rh} = 5.5638 \text{ \AA}$ $\alpha_{rh} = \beta_{rh} = \gamma_{rh} = 59.42^\circ$	$a_{hex} = 5.5879 \text{ \AA}$ ; $c_{hex} = 13.8670 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Nombre d'unités formulaires (Z)	2	6
Correspondance axes	$[111]_{rh}$	$[001]_{hex}$
Positions atomiques	$\text{Bi}^{3+}$ 2a (0.0000 0.0000 0.0000) $\text{Fe}^{3+}$ 2a (0.2212 0.2212 0.2212) $\text{O}^{2-}$ 6b (0.5233 0.9423 0.3973)	$\text{Bi}^{3+}$ 6a (0.0000 0.0000 0.0000) $\text{Fe}^{3+}$ 6a (0.0000 0.0000 0.2212) $\text{O}^{2-}$ 18b (0.4430 0.0120 0.9543)

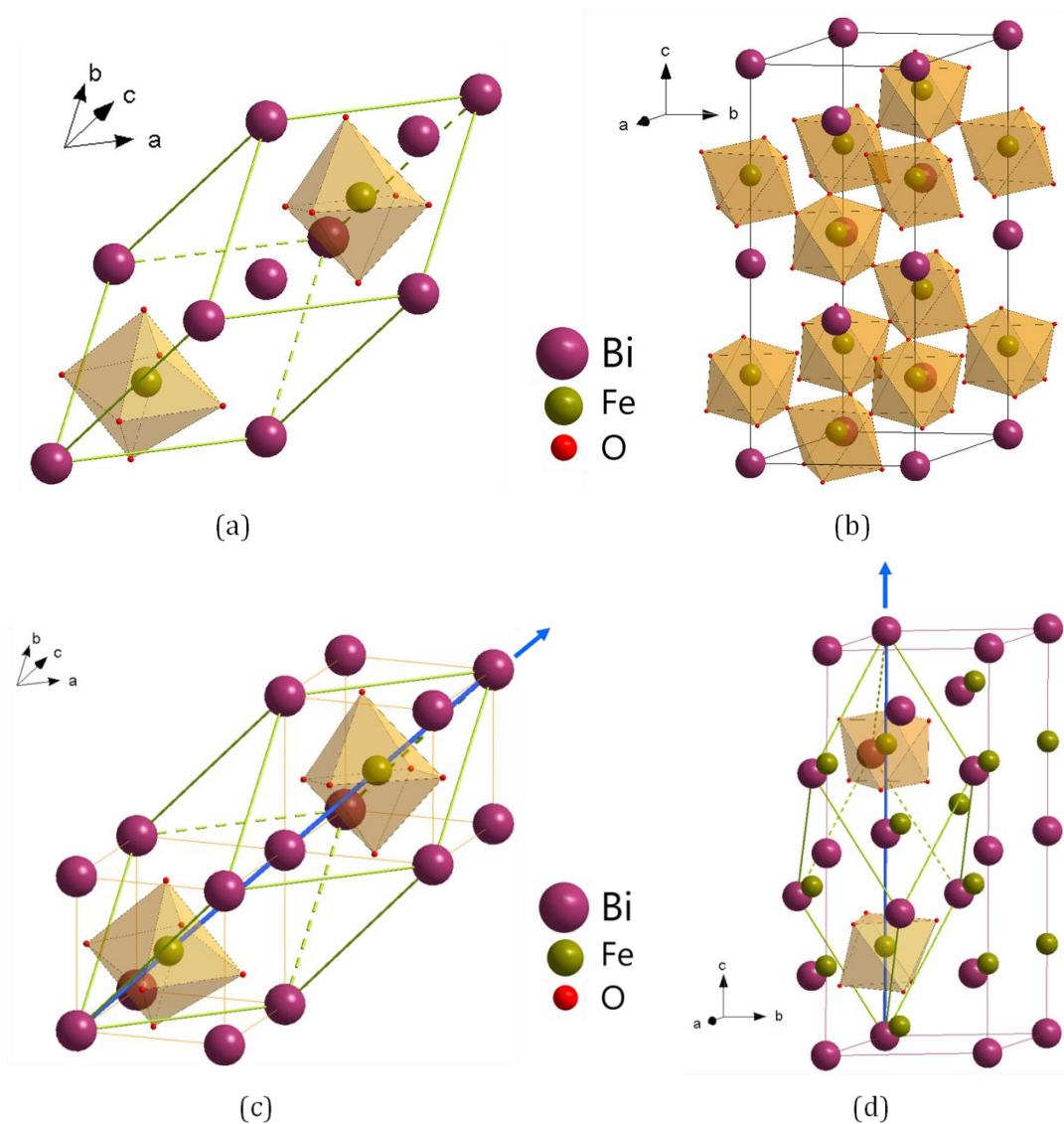


Figure I-12 : Représentations de la structure cristallographique de  $\text{BiFeO}_3$ , selon une maille rhomboédrique R3c (a) et selon une maille hexagonale R3c (b). Figures (c) et (d) : Correspondances entre les mailles rhomboédrique, pseudocubique et hexagonale (par souci de clarté, les atomes d'oxygène ne sont pas représentés). L'axe bleu indique la direction de la polarisation spontanée au sein du cristal.

### III - 1.2. Phases à haute température

Les études expérimentales ont établi que l'augmentation de la température au sein d'un cristal BFO entraîne deux transitions de phase consécutives, menant à deux phases paraélectriques, respectivement notées *phase  $\beta$*  et *phase  $\gamma$* . Cependant, la symétrie de ces dernières est encore controversée parmi les équipes de recherche travaillant sur le composé BFO.

Entre 820°C et 830°C, on observe un premier changement de structure qui s'accompagne d'une contraction soudaine du volume et mène à une phase paraélectrique, notée phase  $\beta$  [63, 69]. Bien que tous s'accordent sur le fait que la transition  $\alpha \rightarrow \beta$  est du premier ordre, la nature même de la phase  $\beta$  n'est pas encore clairement établie [64]. Certaines équipes émettent l'hypothèse d'une structure orthorhombique de symétrie  $Pbnm$  [70-72] tandis que pour d'autres, cette structure est plutôt monoclinique  $C2/m$  [73, 74] ou  $P2_1/m$  [75]. Pourtant, Kornev et al. [76] ont établi que la structure la plus stable énergétiquement –et donc, la plus probable– correspondrait à une symétrie quadratique de groupe d'espace  $I4/mcm$ . Ces derniers avaient précédemment montré [73] que la phase observée autour de 830°C n'est ni ferroélectrique ni cubique, et présente des rotations antiferrodistorsives.

L'interrogation autour de la symétrie de la phase  $\beta$  s'explique principalement par le fait que les paramètres de maille et angles de cette phase sont très proches de valeurs particulières, ce qui rend difficile l'interprétation des données expérimentales. Par exemple, deux des trois paramètres de maille sont très similaires (de l'ordre de 5,65 Å), empêchant parfois la distinction entre un réseau quadratique et un réseau orthorhombique. De même, la valeur de l'angle  $\gamma$ , proche de 90°, peut laisser supposer une maille orthorhombique au lieu d'une maille monoclinique. En outre, des mesures à haute température suggèrent qu'une coexistence de plusieurs phases est possible à haute température [70]; cela pourrait également expliquer l'incertitude régnant autour de la symétrie de la phase  $\beta$  (certaines équipes ont probablement observé une phase intermédiaire entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  [63] à l'approche de la température de transition [64]).

G. Catalan et J. F. Scott [64] s'appuient sur le fait que la transition suivante  $\beta \rightarrow \gamma$  – qui est cubique – est du second ordre. Or, une transition monoclinique-cubique ne peut pas

remplir cette condition, contrairement à une transition orthorhombique-cubique. Cette seconde transition se produit à  $930^\circ\text{C}$  ;  $\text{BiFeO}_3$  cristallise alors selon une structure cubique de symétrie  $Pm-3m$ . Malheureusement, le matériau est très instable à de si hautes températures et se décompose rapidement en phases « parasites » telles  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ou encore  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Cela vient compliquer les mesures expérimentales autour de la transition de phase  $\beta \rightarrow \gamma$  [64], qui nécessitent donc des échantillons de très haute qualité.

### III - 1.3. Evolution de la symétrie du cristal lors du dépôt en couches minces

Lors de la croissance d'un composé en couche mince, le matériau peut subir une contrainte, compressive ou extensive, due à la différence entre les paramètres de maille du matériau à l'état massif et ceux du substrat monocristallin sur lequel il est déposé, la faible épaisseur déposée pouvant empêcher toute relaxation de la structure. Ceci peut engendrer des modifications de la structure interne du cristal par rapport à sa forme massive. Par exemple au sein d'oxydes à structure pérovskite tels que  $\text{BaTiO}_3$  [77] ou  $\text{SrTiO}_3$  [78] il a été observé que, sous l'effet d'une contrainte intraplanaire compressive imposée par le substrat sur lequel le film est déposé<sup>1</sup>, la maille unitaire s'étire hors du plan et le cation  $\text{B}^{3+}$  peut s'éloigner de sa position centrale initiale, ce qui conduit à une nouvelle structure quadratique de symétrie  $P4mm$  [77, 78].

Tandis que les propriétés structurales de BFO massif sont assez bien connues, la structure interne du matériau en couches minces est sujette à de nombreuses interrogations. Ainsi, la symétrie de BFO en couches minces fut longtemps considérée comme quadratique  $P4mm$  [62], les octaèdres  $\text{FeO}_6$  se réorientant suivant l'axe [001]. Cette hypothèse permettait, en outre, de justifier la polarisation spontanée géante récemment observée.

Cependant, d'autres travaux expérimentaux [79-81] ont ensuite montré que même déposé en couches minces, BFO conserve sa symétrie rhomboédrique – on dénote juste une légère distorsion monoclinique, dans le cas de films déposés sur un substrat orienté (001), typiquement  $\text{SrTiO}_3$ . Ces observations ont été confirmées en 2010 par une étude théorique [82] prouvant qu'une symétrie monoclinique  $Cc$  était plus basse en énergie que  $P4mm$ ,

---

<sup>1</sup> Dans ces exemples, la compression épitaxiale a été obtenue en déposant le  $\text{BaTiO}_3$  sur des substrats  $\text{GdScO}_3(110)$  et  $\text{DyScO}_3(110)$  [77] et le  $\text{SrTiO}_3$  sur des substrats  $\text{DyScO}_3(110)$  et LSAT ( $\text{LaAlO}_3 \times (\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.71}$ ) [78]



quelque soit le degré de contrainte ; de plus, sa stabilité pouvait être améliorée grâce à une légère déformation de l'angle monoclinique (l'angle  $\beta$  diffère de  $90^\circ$  par  $1^\circ$  à  $2^\circ$ ).

L'apport conjoint de mesures expérimentales et de calculs théoriques [83-85] a ensuite permis d'approfondir la connaissance du comportement du BFO en couches minces. En fait, deux symétries monocliniques, toutes deux plus stables que  $P4mm$ , sont possibles :  $Cc$  et  $Cm$ . La phase de symétrie  $Cc$  est dite pseudorhomboédrique « R-like » (figure I-13b) et se développe lorsque le substrat utilisé impose un faible degré de compression (jusqu'à -4%), comme le  $\text{SrTiO}_3$  (-1,4 %). Le dépôt de BFO sur des films induisant de plus forts degrés de contrainte tels que  $\text{LaAlO}_3$  (-4,8%) mène au développement d'une phase pseudoquadratique « T-like » (figure I-13a) de symétrie  $Cm$  [82, 83] et de paramètre de maille  $a \sim 3,665 \text{ \AA}$  et  $c \sim 4,655 \text{ \AA}$  [86]. Dans ce cas, l'élongation de la maille hors du plan est telle que le Fe n'est plus entouré que de 5 atomes d'oxygène, formant des pyramides orientées suivant l'axe [001].

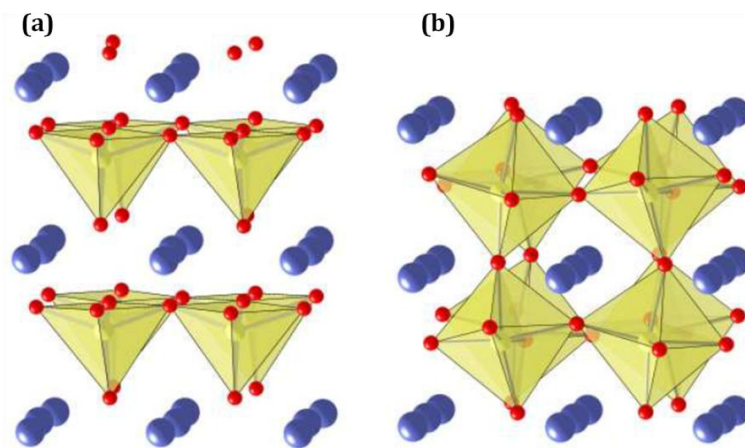


Figure I-13 : Phases isométriques adoptées par le  $\text{BiFeO}_3$  sous effet de contrainte épitaxiale. (a) Phase de symétrie  $Cm$ , type quadratique « T-like » (b) Phase de symétrie  $Cc$ , type rhomboédrique « R-like » [82]

Par ailleurs, une coexistence des phases R et T est possible, selon le degré de contrainte et l'épaisseur du film [82, 84-86]. Ainsi des films déposés sur un substrat  $\text{LaAlO}_3$  (001) ( $\sigma = -4,8\%$ ) et d'épaisseur inférieure à 50 nm auront une structure majoritairement « T-like » tandis que pour des films plus épais ( $> 50 \text{ nm}$ ) les deux phases coexisteront [84-86]. Par contre, au sein de films déposés sur un substrat  $\text{YAlO}_3$  (001) ( $a = 3,69 \text{ \AA}$ , soit  $\sigma = -7,3\%$ ), la coexistence des phases R n'a été observée que pour des épaisseurs supérieures à 220 nm [86]. Il semblerait donc que la proportion de domaines en phase T soit favorisée par une diminution de l'épaisseur du film et une augmentation de la compression.



En fait, la barrière énergétique séparant les phases R et T est relativement faible [82] et c'est précisément ce qui permet au  $\text{BiFeO}_3$  de moduler si facilement sa structure selon les conditions de synthèse. En effet, si le BFO cristallisait uniquement dans une phase R, il tendrait, avec l'élévation de la compression, à étirer légèrement son paramètre de maille dans le plan afin de réduire l'énergie du système, ce qui conduirait nécessairement à des dislocations au sein du film. Afin d'éviter de tels défauts, il est préférable d'autoriser la croissance de certains domaines en phase T : son paramètre de maille est nettement inférieur à celui de la phase R, et la transition de phase est peu coûteuse en énergie [82]. Le développement quantitatif de domaines en phase T est donc un moyen efficace de réduire le degré de compression perçu par l'ensemble du film de  $\text{BiFeO}_3$ . Par exemple, Infante et al. [84] ont établi que des films de 70 nm d'épaisseur déposés sur du  $\text{LaAlO}_3$  (001) étaient constitués aux deux tiers de domaines « T-like » pour un tiers de domaines « R-like », ce qui conduit à un degré de compression moyen de -3,6 % (contre -4,8% s'il était exclusivement composé de domaines R).

Les récents résultats indiquent également qu'à degré de compression constant, la proportion de domaines en phase T sera d'autant plus élevée que le film sera fin. Nous pouvons expliquer cela de la manière suivante : à faible épaisseur, la proportion de couches subissant de plein fouet la contrainte imposée par le substrat est plus importante que celle de couches plus libres de relaxer. Dans ce cas le gain de stabilité apporté par le développement de domaines en phase T l'emporterait donc sur le coût énergétique d'une telle transition. A partir d'une certaine épaisseur, l'impact de la contrainte sur les nombreuses couches atomiques s'amointrit et le gain énergétique induit par les transitions de phase R → T n'est plus aussi profitable ; cela réduit donc la proportion de domaines R à « modifier » pour améliorer la stabilité du film.

### III - 2. Structure magnétique

La structure magnétique du BFO est assez complexe. Dans un premier temps, le matériau fut considéré comme un antiferromagnétique de type G, les moments magnétiques étant orientés perpendiculairement à la direction  $[111]_{\text{ps}}$ . Bien que l'alignement des moments magnétiques fut admis comme parfaitement antiparallèle ([61], figure I-14.a), la symétrie du matériau autorise également une légère inclinaison des moments magnétiques [87, 88], ce qui résulterait en une aimantation macroscopique, appelée ferromagnétisme faible (figure I-14.b).

Cependant, de nouvelles observations [89] ont révélé que la direction selon laquelle se manifeste l'antiferromagnétisme tourne lorsqu'on se déplace à travers le cristal. Cet ordre magnétique hélicoïdal se propage au sein du solide avec une période de 620 Å à 640 Å [89, 90] et se superpose à l'ordre AF-G de chaque maille (figure I-14.c). En fait, ce phénomène représente un inconvénient majeur pour la multiferroïcité de BFO puisqu'il empêche l'émergence d'un effet magnétoélectrique linéaire et d'une aimantation spontanée macroscopique. Un des moyens de s'en affranchir pourrait consister en l'application d'un champ magnétique fort [91, 92], mais les valeurs nécessaires seraient si élevées (de l'ordre de 20 T) qu'elles rendraient difficile l'exploitation de la magnétoélectricité de  $\text{BiFeO}_3$ . Une autre voie possible est de doper le matériau, par exemple en substituant des ions  $\text{Bi}^{3+}$  par d'autres ions d'éléments appartenant à la classe des terres rares, tels que le lanthane [93].

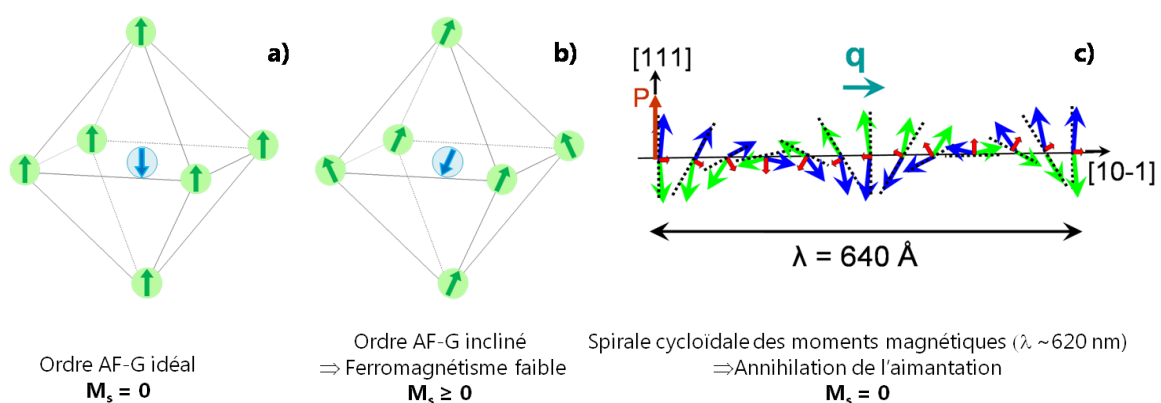


Figure I-14 : Établissement de l'ordre magnétique au sein du  $\text{BiFeO}_3$  (figure (c) issue de la référence [90])

Bien que tous s'accordent sur le fait que la spirale cycloïdale magnétique est supprimée au sein de films minces de BFO, au profit d'une structure à spins inclinés générant

à la fois une aimantation et un ordre AF-G, l'origine microscopique d'une telle structure, de même que la valeur de l'aimantation résultante est encore controversée. Récemment, de nouvelles améliorations des méthodes du premier principe ont apporté un nouveau regard à ce problème pour lequel effet magnétoélectrique faible et ferromagnétisme faible sont intimement liés [94, 95].

En élaborant un Hamiltonien qui tient compte de l'anisotropie des moments magnétiques, Lisenkov et al. [95] ont pu contrôler et optimiser l'effet magnétoélectrique selon la direction du champ magnétique appliqué. Ils ont ainsi montré que la meilleure réponse est obtenue lorsqu'on applique un champ magnétique proche (mais pas le long) de la direction suivant laquelle l'ordre AF-G se développe. Albrecht et al. [94] ont poursuivi ces travaux et leurs calculs ont révélé que la seule suppression de l'ordre magnétique cycloïdal ne suffit pas à générer un couplage magnétoélectrique linéaire, contrairement aux précédentes hypothèses. Pour que ce phénomène se produise, il faut également qu'un ferromagnétisme faible issu de l'inclinaison des moments magnétiques – elle-même due au tilt des octaèdres  $\text{FeO}_6$  – se développe même en l'absence de champ magnétique externe.

### III - 3. Données ferroélectriques

Longtemps considérée comme trop faible pour être exploitable ( $P_s = 6,1 \mu\text{C.cm}^{-2}$  d'après les premières mesures de Teague *et al.* [60]), la ferroélectricité du  $\text{BiFeO}_3$  a été à nouveau étudiée suite aux résultats de Wang *et al.* sur des couches minces de BFO ( $P_s \approx 150 \mu\text{C.cm}^{-2}$ , [62]). Cependant, les nombreuses études expérimentales réalisées durant cette période donnèrent des résultats assez confus, la polarisation spontanée variant de  $2,2 \mu\text{C.cm}^{-2}$  [96] à  $158 \mu\text{C.cm}^{-2}$  [97].

L'étude de la ferroélectricité du  $\text{BiFeO}_3$  est un exemple concret de l'intérêt de conjuguer données expérimentales et calculs théoriques. Dans ce cas précis, les méthodes de calcul ont permis d'expliquer une telle différence entre les premières valeurs mesurées au sein du matériau massif et celles obtenues sur ce même matériau déposé en couches minces, et de statuer sur la valeur effective de la polarisation spontanée du  $\text{BiFeO}_3$ .

### III - 3.1. Quelle valeur « référence » pour la polarisation spontanée de $\text{BiFeO}_3$ ?

En parallèle à leurs mesures expérimentales, Wang et al. [62] ont estimé la polarisation spontanée du  $\text{BiFeO}_3$  à partir de deux symétries envisageables : une symétrie  $R\bar{3}c$  rhomboédrique –correspondant à la structure massive de  $\text{BiFeO}_3$  – et une hypothétique symétrie  $P4mm$  quadratique que le matériau pourrait adopter sous effet de contrainte, comme lors de la croissance en couches minces. Les polarisations obtenues –  $P_s = +6,61 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $+109 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  le long de l'axe  $[111]_{ps}$  (ou  $[001]_{\text{hexa}}$ ), respectivement pour les symétries  $R\bar{3}c$  et  $P4mm$  – sont en accord avec leurs résultats expérimentaux et semblent confirmer l'hypothèse relative à l'effet de contrainte. Cependant, les calculs, réalisés par LSDA<sup>1</sup>, n'ont pas permis d'établir une référence centrosymétrique isolante pour chaque symétrie. Par conséquent les résultats présentés correspondent à une polarisation spontanée *absolue*, et non la polarisation *réelle*<sup>2</sup>. En outre, le choix d'une symétrie  $P4mm$  pour représenter le matériau sous contrainte n'est peut-être pas tout à fait adapté, puisque d'autres travaux expérimentaux [79-81] ont montré que même déposé en couches minces, BFO conserve sa symétrie rhomboédrique – on dénote juste une légère distorsion monoclinique dans le cas de films déposés sur un substrat  $\text{SrTiO}_3(001)$  [98].

Peu de temps après, l'emploi de la LSDA+U<sup>1</sup> a permis d'établir une structure de symétrie  $R\bar{3}c$  qui soit isolante et de l'utiliser en guise de référence centrosymétrique. La ferroélectricité de  $\text{BiFeO}_3$  a donc été évaluée en mesurant la polarisation spontanée lorsque l'on déplace les atomes de la symétrie  $R\bar{3}c$  à  $R\bar{3}c$ . Ces calculs, réalisés par Neaton et al. [99], ont abouti à une polarisation spontanée de l'ordre de  $95 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  le long de la direction  $[111]$ . Mais bien que ces résultats soient en bon accord avec les récentes données expérimentales, ils n'expliquent pas encore pourquoi la polarisation mesurée au sein d'un cristal massif [60] est si faible.

---

<sup>1</sup> Se référer au chapitre consacré aux méthodes de calcul.

<sup>2</sup> Dans le cadre de calculs théoriques, la polarisation spontanée est définie *modulo*  $2\pi$ , et peut par conséquent prendre un ensemble de valeurs. On ne calcule donc pas une polarisation spontanée *absolue*, mais une *différence* de polarisation, établie par rapport à une structure de référence centrosymétrique. Nous reviendrons plus en détails sur cet aspect dans le chapitre suivant.

### III - 3.2. Les différences de polarisation observées à l'état massif et en couches minces sont-elles liées à l'existence de contraintes induites dans les films lors de la croissance du matériau ?

Une des hypothèses avancées était que la contrainte imposée par le substrat lors de la croissance épitaxiale du film engendrait une modification de la structure interne du matériau, menant à une augmentation de la polarisation spontanée. De récents travaux avaient d'ailleurs montré l'apparition ou une amélioration de la ferroélectricité à température ambiante au sein d'autres oxydes à structure pérovskite tels que  $\text{SrTiO}_3$  [78],  $\text{PbTiO}_3$  [100] ou  $\text{BaTiO}_3$  [77] sous effet de contrainte.

Afin d'explorer cette hypothèse, des calculs portant sur l'influence de la contrainte sur la ferroélectricité de  $\text{BiFeO}_3$  ont été réalisés. Cette étude consiste à faire varier les paramètres de maille au sein du plan  $(x,y)$  tout en autorisant la relaxation du matériau hors de ce plan, afin de simuler la croissance épitaxiale du matériau sur différents substrats – induisant différents degrés de contrainte. Il s'est avéré que même une compression de -3% du matériau (à titre indicatif, la croissance de BFO sur du STO (001) donne lieu à une compression de -2%) n'entraîne qu'une légère augmentation de  $P_s$ , de quelques pourcents [101]. En comparaison, le  $\text{BaTiO}_3$  voit sa polarisation doubler lorsqu'il subit une contrainte similaire [77, 102].

Une preuve directe de cette « insensibilité » de la polarisation vis-à-vis de la contrainte a ensuite été publiée dans une étude expérimentale de Kim et al [103]. Ces derniers démontrent que la polarisation de films BFO épitaxiés reste constante même lorsque la contrainte épitaxiale est relaxée grâce à une augmentation de l'épaisseur du film. En somme, la relative indépendance de la ferroélectricité du BFO vis-à-vis de la contrainte conforte l'idée que la polarisation élevée, mesurée dans les couches minces [62, 79], est équivalente à celle que l'on peut trouver à l'état massif. En fait, les anciennes valeurs présentées par Teague et al. [60] sous-estimaient la ferroélectricité du  $\text{BiFeO}_3$  car le cycle d'hystérésis ferroélectrique mesuré n'était pas totalement saturé. Les résultats expérimentaux ne correspondaient donc qu'à une fraction de la polarisation spontanée réelle du matériau  $\text{BiFeO}_3$  [104].

**N. B.** : Les résultats ici présentés ne concernent que les faibles degrés de contrainte (jusque -4%), c'est-à-dire ceux pour lesquels la structure du matériau est encore totalement pseudorhomboédrique et donc comparable à celle de l'état massif. Nous ne sommes plus dans le même cas de figure dès lors que la compression est supérieure à -4%, degré à partir duquel la phase pseudoquadratique « T-like » se développe.

Des données expérimentales réalisées par Lebeugle et al. sur des monocristaux de haute qualité [105] ont permis de lever définitivement l'incertitude sur l'amplitude de la ferroélectricité au sein de  $\text{BiFeO}_3$  : la polarisation spontanée du  $\text{BiFeO}_3$  sous forme massive est de l'ordre de  $100 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  –tout comme ce qui a été observé sur des films en couches minces. Ces résultats sont en accord avec les données théoriques [106, 107]. Par ailleurs, il est intéressant de noter que dans le cas d'une symétrie rhomboédrique, la polarisation ne peut être inversée, par rapport à sa direction originelle suivant  $[111]_{\text{psr}}$ , que suivant trois angles différents : si une seule des trois composantes du vecteur de polarisation est inversée (par exemple, si la polarisation est orientée suivant  $[11\bar{1}]$ ), l'angle formé entre ce nouveau vecteur et la grande diagonale sera de  $71^\circ$ , si deux des composantes sont inversées ( $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ) elle sera de  $109^\circ$  et enfin, si les trois composantes du vecteur de polarisation sont inversées [64], elle sera de  $180^\circ$ . Les différents cas sont schématisés dans la figure I-15.

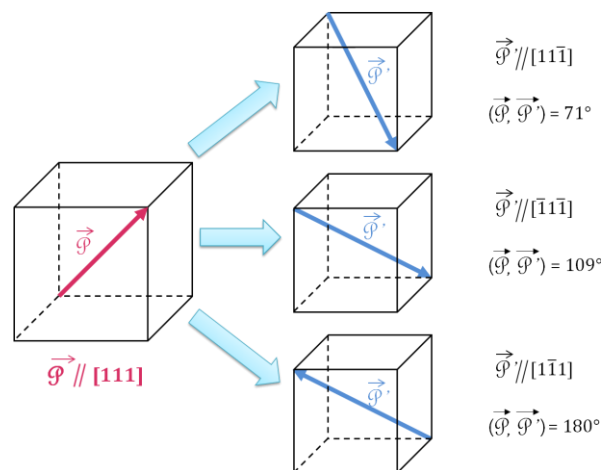


Figure I-15 : Possibilités d'orientation des domaines ferroélectriques au sein du  $\text{BiFeO}_3$  [64]

Du point de vue macroscopique, la symétrie aura une influence sur la structure d'un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  car elle conduit à la formation de domaines ferroélectriques aux parois bien distinctes et ne pouvant suivre que trois orientations possibles ( $71^\circ$ ,  $109^\circ$  et  $180^\circ$ ).

### III - 4. Effet de la contrainte épitaxiale sur les propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques de $\text{BiFeO}_3$

Les caractéristiques d'un matériau lorsqu'il est déposé en couches minces peuvent différer de ses propriétés sous forme massive. En effet, les changements structuraux dus à la contrainte imposée par le substrat ont potentiellement un impact sur les propriétés physiques du matériau. Ces conséquences peuvent être néfastes – réduction voire suppression d'un ordre ferroïque – ou au contraire profitables ; la contrainte peut alors être un atout, dans la mesure où elle permet l'ajustement de certaines propriétés du matériau.

Comme nous l'avons décrit précédemment, la croissance d'un film de BFO en couches minces sur un substrat de plus faibles paramètres de maille entraîne une compression dans le plan qui s'accompagne d'une elongation de la maille hors du plan de croissance. Le matériau cristallise alors suivant une maille monoclinique, de symétrie  $Cc$  ou  $Cm$ , selon le substrat utilisé. Plusieurs études ont été menées afin de déterminer et comprendre les conséquences de cette modification sur la ferroélectricité et l'antiferromagnétisme du ferrite de bismuth.

Nous avons lu dans les précédentes sections que la polarisation spontanée du  $\text{BiFeO}_3$  dans sa structure « R-like » était relativement insensible à la contrainte appliquée dans le plan de croissance en couches minces, contrairement à d'autres oxydes à structure pérovskite (§ III. 3-3.). Par contre, des mesures ferroélectriques sur un film de  $\text{BiFeO}_3$  [108] ont récemment souligné la forte dépendance du champ coercitif vis-à-vis de la contrainte épitaxiale. En outre, il est important de souligner que bien que le vecteur de polarisation spontanée ne varie pas ou peu en amplitude, il est réorienté suivant la direction [001] au sein du nouveau plan de symétrie monoclinique [109]. De nombreuses recherches se concentrent à présent sur la phase de symétrie « T-like », qui prédomine au sein de films minces lorsque la compression épitaxiale est supérieure à -4%. En effet, plusieurs travaux récents confirment une polarisation spontanée bien plus élevée que la phase « R-like », de l'ordre de  $150 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  [82, 85, 110].

Par ailleurs, la distorsion monoclinique générée par la contrainte peut entraîner une rupture de la symétrie magnétique au sein de films de  $\text{BiFeO}_3$  et donc, favoriser l'orientation préférentielle d'un axe antiferromagnétique [111]. Quant au couplage magnétoélectrique au

sein du BFO, nous savions qu'il est fortement inhibé, en l'absence de contraintes, par l'ordre magnétique cycloïdal de longue période [64]. Mais cette spirale cycloïdale est supprimée au sein de couches minces de  $\text{BiFeO}_3$ , au profit d'une structure à spins inclinés générant à la fois une aimantation globale et un ordre AF-G. Par conséquent, l'application d'une contrainte épitaxiale peut mener à une faible aimantation rémanente [112, 113], à condition que la contrainte soit suffisante pour supprimer l'ordre magnétique cycloïdal [114].

## IV - Les hétérostructures

L'enjeu de l'élaboration d'hétérostructures ou de superréseaux réside dans la possibilité de conjuguer les propriétés amenées par chacun de ses constituants, mais également de profiter des nombreux phénomènes physiques qui ont lieu à l'interface où deux matériaux aux propriétés structurales et/ou électroniques différentes se rencontrent. L'ensemble de ces nouvelles propriétés laisse entrevoir des perspectives jusque là inexplorées dans le domaine de la physique et de l'électronique, et les calculs théoriques constituent un atout considérable dans la recherche de nouveaux matériaux. Dans la plupart des cas, les hétérostructures sont d'abord élaborées de façon théorique et les modèles ainsi calculés fournissent de précises informations sur les propriétés du futur matériau. La fabrication de telles structures est ensuite accessible grâce aux récents progrès des techniques de synthèse. Ces progrès sont tels que la qualité structurale de certaines hétérostructures est désormais comparable avec celle des meilleurs semi-conducteurs conventionnels [115]. Enfin, la diversité des matériaux disponibles (ferroélectriques, ferromagnétiques, isolants,...) ainsi que les nombreuses voies pour associer ces matériaux entre eux (alternance régulière de deux matériaux, ou de trois, ou même selon une périodicité plus complexe) offrent une large gamme de combinaisons possibles et justifient l'actuel intérêt de la communauté scientifique pour les hétérostructures.



## IV - 1. Définitions

De manière générale, une hétérostructure consiste en l'assemblage de plusieurs systèmes chimiquement différents. Lorsque cet assemblage est périodique et concerne des unités de répétition de faible épaisseur (de l'ordre du nanomètre), nous parlons plutôt de superréseau. A l'image d'un monocristal, une hétérostructure se définit par une maille unitaire que l'on peut reproduire à l'infini suivant les trois directions de l'espace. Mais la présence de différents constituants au sein même de cette maille unitaire entraîne la rupture de la symétrie de translation à chaque interface entre deux constituants. La répétition fréquente de ces interfaces interviendra dans les propriétés macroscopiques de l'hétérostructure au même titre que les propriétés massives de chaque « bloc » parent (figure I-16). Les phénomènes que l'on observe à la limite entre deux matériaux sont analogues à ce qui se produit à la surface d'un film, qui n'est autre qu'une interface entre le cœur du matériau et le milieu environnant (air, vide,...). Surface et interface ont en commun le fait que leur présence stoppe immédiatement la symétrie de translation qui se propageait à travers tout le cristal. La différence est qu'une interface permet le transfert de charge entre deux matériaux s'ils présentent des potentiels chimiques différents [115]. Les changements locaux qui en résultent – structure atomique, déplacement de charge, structure électronique,... – influencent directement les propriétés macroscopiques du matériau.

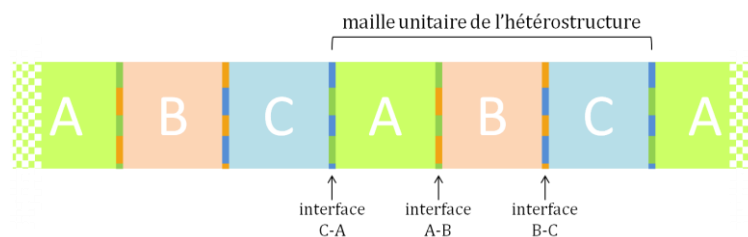


Figure I-16 : Représentation schématique d'une hétérostructure formée de trois constituants A, B et C

Un autre facteur déterminant est la contrainte qui s'établit entre les constituants lorsque ceux-ci présentent des paramètres de maille différents –mais suffisamment proches pour autoriser une croissance épitaxiale. Tout comme lors d'une croissance épitaxiale d'un film en couche mince, les premières couches déposées subissent d'abord l'influence du substrat, mais a priori, chaque nouveau constituant doit à son tour s'adapter aux paramètres imposés par le substrat, et ainsi de suite (figure I-17a). On peut donc supposer que les effets

de la contrainte sont beaucoup plus importants dans le cas d'une hétérostructure qu'au sein d'une monocouche puisque la contrainte serait non seulement appliquée à l'interface entre le substrat et les premières couches, mais surtout répétée à travers tout l'échantillon, même s'il est de grande épaisseur (figures I-17b et c). Elle permettrait donc un contrôle encore plus accru des propriétés structurales du matériau.

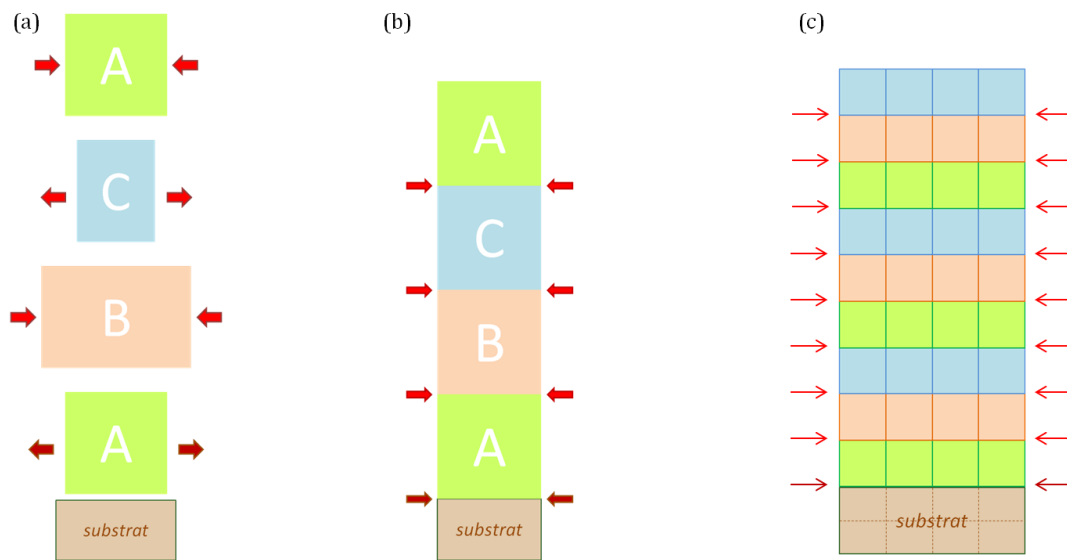


Figure I-18 : Illustration de la répétition de la contrainte lors du dépôt d'une hétérostructure formée de trois constituants A, B et C de paramètres de maille différents

A travers quelques exemples types, nous allons à présent illustrer comment le comportement spécifique d'un matériau au sein d'une hétérostructure peut mener à des applications prometteuses. Dans ce qui suit, nous nous focaliserons davantage sur les hétérostructures formées d'oxydes à structure pérovskite.

#### IV - 2. Couplage électrostatique entre un diélectrique et un ferroélectrique : vers une hétérostructure ferroélectrique

Dans le cas d'un monocristal ferroélectrique, la polarisation se déplace de manière continue au cœur du matériau mais peut disparaître à la surface du film. De forts champs dépolarisants se propagent alors au sein du matériau. Ces derniers tendent à supprimer toute

polarisation hors du plan [116], ou à forcer les domaines en surface à s'orienter dans des directions opposées –ce qui conduit, à l'échelle du matériau, à la neutralisation des charges en surface [117]. La présence de champs dépolarisants est inévitable, même dans les cas où la polarisation peut continuer sa progression une fois la surface franchie. Leur importance augmente avec la réduction de l'épaisseur du film, jusqu'à mener à la dégradation des propriétés ferroélectriques du matériau : ce phénomène est appelé *l'effet de taille* [116].

Nous retrouvons un comportement analogue si le matériau ferroélectrique est associé à un autre diélectrique au sein d'une hétérostructure. L'étroite proximité entre couches de polarisation très éloignée génère alors d'importantes forces électrostatiques déstabilisantes. *Qualitativement*, alors qu'on pourrait s'attendre à ce que cela supprime toute ferroélectricité sur l'ensemble de l'hétérostructure, c'est le contraire qui se produit : de récents travaux expérimentaux et théoriques ont démontré qu'une hétérostructure au sein de laquelle alternent couches ferroélectriques et paraélectriques pouvait elle-même être ferroélectrique. En effet, répartir de manière uniforme la polarisation électrique sur l'ensemble de l'hétérostructure est un moyen simple de minimiser l'énergie potentielle du système et donc de le stabiliser [118]. Cela signifie donc qu'une polarisation peut être induite même au sein de couches ordinairement paraélectriques.

L'exemple le plus marquant est celui du  $\text{SrTiO}_3$ , qui est paraélectrique sous forme massive mais devient ferroélectrique lorsqu'il est associé à un oxyde ferroélectrique tel que  $\text{BaTiO}_3$  [119, 120] ou  $\text{PbTiO}_3$  [121]. Les travaux expérimentaux de Dawber et al. [122] et Tenne et al. [123] ont d'ailleurs souligné que même une infime quantité de  $\text{BaTiO}_3$  ou  $\text{PbTiO}_3$  – par exemple, une couche dont l'épaisseur est de l'ordre d'une maille unitaire – associée à du  $\text{SrTiO}_3$ , suffit à obtenir un système ferroélectrique à l'état fondamental. Une polarisation électrique a même été induite au sein d'une hétérostructure  $\text{SrZrO}_3/\text{SrTiO}_3$  [124] malgré la nature paraélectrique de ses *deux* constituants à l'état massif.

Mais l'association d'un diélectrique et d'un ferroélectrique au sein d'une hétérostructure permet également une amélioration *quantitative* de la polarisation spontanée par rapport à celle de ses constituants à l'état massif. D'une part, la ferroélectricité induite au niveau des couches initialement paraélectriques sera d'autant plus importante que le diélectrique concerné est facilement polarisable [118]. D'autre part, rappelons que la

contrainte peut améliorer la polarisation intrinsèque de certains oxydes à structure pérovskite. Nakhmanson et al. [118] ont étudié le comportement de systèmes formés de deux ou trois constituants parmi  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{BaTiO}_3$ , en fonction de la contrainte épitaxiale. Leurs résultats montrent que dans cette configuration, le  $\text{CaTiO}_3$  présente une polarisation spontanée supérieure à celle du  $\text{BaTiO}_3$ . Dans le même ordre d'idée, des hétérostructures  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  déposées sur un substrat  $\text{SrTiO}_3$  –générant une contrainte épitaxiale d'environ 2% – ont développé une polarisation supérieure à celle du  $\text{BaTiO}_3$  massif lorsque plus de la moitié de l'hétérostructure est constituée de  $\text{BaTiO}_3$  [120]. Kim et al. ont étendu cette étude à une plus large gamme de contrainte [125, 126].

### **IV - 3. Amélioration des propriétés électriques via le contrôle des distorsions au sein d'un matériau**

#### **IV - 3.1. Evolution de la structure interne des couches à l'interface**

La rupture en surface de la périodicité d'un monocristal est à l'origine d'un réarrangement atomique qui peut donner naissance à des propriétés inobservées au cœur d'un matériau. Par exemple, au sein de la surface (001) du ferroélectrique  $\text{PbTiO}_3$ , les octaèdres  $\text{TiO}_6$  pivotent dans des directions opposées d'un voisin à l'autre [127]; ces rotations antiferrodistorsives induisent une composante intraplanaire à la polarisation du matériau. Ainsi, on observe en surface la coexistence de la ferroélectricité et d'arrangements antiferrodistorsifs alors que ces deux ordres ont tendance à s'annihiler au cœur du matériau [128].

Sur la base de ces observations, Bousquet et al. ont élaboré par voie théorique puis par synthèse expérimentale, des hétérostructures de type  $(\text{PbTiO}_3)_p/(\text{SrTiO}_3)_s$ . La similarité des mailles unitaires (proches de la pérovskite idéale) ainsi que le faible écart entre leurs paramètres de maille à température ambiante facilitent le dépôt d'un constituant sur l'autre tout en minimisant les interactions électrostatiques [129]. Cette particularité fait de ce modèle un prototype de choix dans l'étude du comportement d'oxydes pérovskite élaborés en hétérostructures.

Les premiers résultats de Bousquet et al. [130] ont tout d'abord souligné la présence d'une ferroélectricité au sein de telles hétérostructures et montré que, dans la limite de faibles périodicités, polarisation et température de transition pouvaient être contrôlées en faisant varier les paramètres  $p$  et  $s$ . Une étude plus approfondie [121] a ensuite été menée sur des structures de périodicité variable ( $p/s = 1/1, 2/3, 3/3, 5/3, \dots$ ). Cette étude, alliant prédictions théoriques et mesures expérimentales, a démontré l'existence au niveau des interfaces d'un couplage unique entre une polarisation ferroélectrique suivant l'axe  $\vec{c}$  parallèle à [001] et deux types de rotations antiferrodistorsives (AFD) de la part des octaèdres formés par les ions oxygène (figure I-18). Ces rotations s'expliquent par le fait qu'à chaque interface, les ions oxygène se retrouvent confinés entre deux cations différents, en l'occurrence  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ . Cet environnement particulier génère une instabilité que les ions oxygène compensent en pivotant autour du titane.

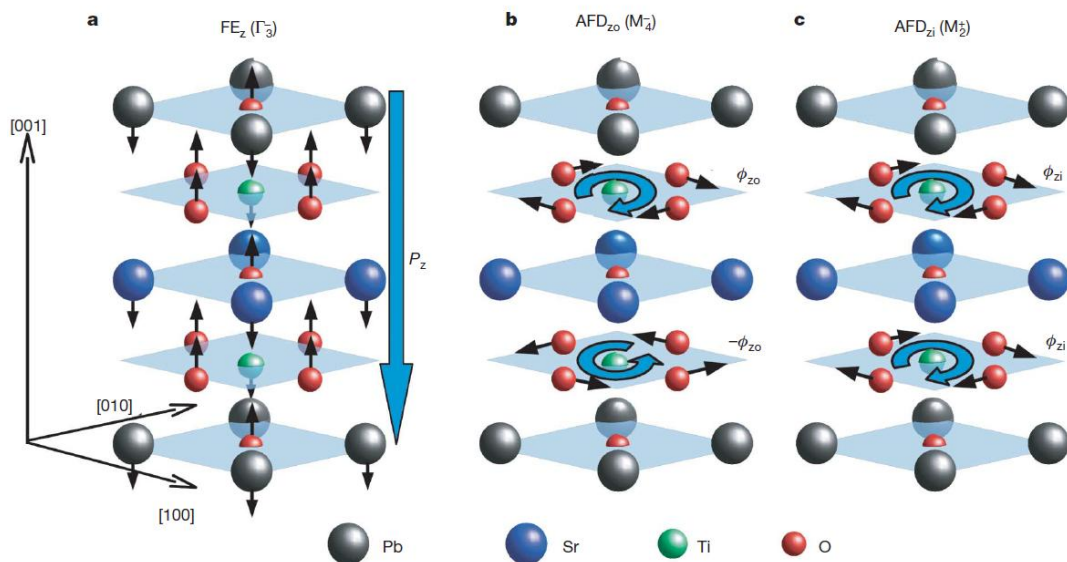


Figure I-18 : Instabilités observées au sein d'une hétérostructure  $(\text{PbTiO}_3)_1/(\text{SrTiO}_3)_1$  : (a) Déplacement des ions suivant l'axe parallèle à [001] à l'origine de la ferroélectricité ; rotations antiferrodistorsives décalées (b) et en phase (c). Figure issue de la référence [121]

Le couplage FE/AFD a été observé expérimentalement au sein de toutes les hétérostructures ici étudiées [121] et s'accompagne d'une répartition quasi homogène de la polarisation ferroélectrique –ceci afin de minimiser les champs dépolarisants évoqués précédemment [120]. Il permet une amélioration de la polarisation ferroélectrique au sein de l'hétérostructure, en comparaison avec celle de ses constituants sous forme massive –sous effet de contrainte ou non [121].

Récemment, des travaux théoriques menés sur différentes hétérostructures  $\text{BaTiO}_3/\text{CaTiO}_3$  [131] ont montré que l'amplitude des rotations AFD peut être contrôlée en fonction de la nature des couches entourant l'interface considérée (CaO ou BaO), jusqu'à mener à la suppression de certaines rotations. Ceci est d'autant plus intéressant qu'à l'état massif, la polarisation ferroélectrique du  $\text{CaTiO}_3$  est habituellement freinée par la compétition entre les ordres ferroélectrique et antiferrodistorsif. La suppression de ces rotations dans certaines couches de l'hétérostructure  $\text{BaTiO}_3/\text{CaTiO}_3$  autorise donc une plus forte polarisation spontanée au sein de ces couches, ce qui conduit à augmenter la polarisation ferroélectrique de l'hétérostructure entière. Ce phénomène pourrait d'ailleurs être accentué par l'utilisation d'une contrainte épitaxiale –auxquelles les rotations AFD sont très sensibles [132].

#### IV - 3.2. Naissance d'une ferroélectricité impropre au sein des hétérostructures $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$

Du fait de la présence de rotations antiferrodistorsives, les hétérostructures  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  de faible période ne sont pas considérées comme des ferroélectriques « pures » mais plutôt comme des ferroélectriques *impropres* – matériaux pour lesquels le paramètre d'ordre primaire régissant la transition de phase n'est pas la polarisation ferroélectrique [132]. Cette classe de matériaux se distingue des ferroélectriques conventionnels par une relative indépendance de la polarisation spontanée, et surtout de la constante diélectrique, vis-à-vis de la température [133]. Ce comportement particulier a été confirmé expérimentalement sur les hétérostructures  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  [121], en particulier dans les assemblages de faible période (par exemple,  $p/s = 2/3$ ). Ainsi, en plus de présenter une polarisation spontanée équivalente, voire supérieure à celle des constituants ferroélectriques seuls, ces hétérostructures ont l'avantage de posséder une constante diélectrique stable sur une plus large gamme de température, ce qui est très recherché du point de vue technologique.

Le développement et le contrôle d'une ferroélectricité impropre au sein des hétérostructures  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  sont un exemple caractéristique des nouvelles propriétés que l'on peut générer par *ingénierie de l'interface*. Cette technique peut être couplée à l'*ingénierie*

*de contrainte* pour un contrôle encore plus fin de la structure interne des matériaux. Dans le même temps, l'association de plusieurs matériaux aux propriétés différentes peut mener à une nouvelle génération de matériaux multifonctionnels. En particulier, la combinaison des ordres ferromagnétique et ferroélectrique au sein d'une hétérostructure pourrait mener à des matériaux potentiellement plus accessibles et contrôlables que les multiferroïques conventionnels.

#### IV - 4. Couplage magnétoélectrique lors de l'association d'un ferromagnétique et d'un ferroélectrique

L'effet magnétoélectrique linéaire est autorisé seulement en l'absence des opérations de symétrie d'inversion spatiale et temporelle. Dans le cas d'un monocristal, la coexistence d'une polarisation électrique et d'un ordre magnétique est requise pour que la magnétoélectricité linéaire se développe (voir [tableau I-3](#)). Mais au sein d'une interface entre deux oxydes différents, la symétrie d'inversion spatiale est naturellement rompue, et ce, même si les matériaux sont centrosymétriques, puisque l'environnement chimique n'est pas le même de part et d'autre de l'interface. Dans le cas d'hétérostructures, il suffirait donc que l'un des constituants, même centrosymétrique, présente un ordre magnétique (ce qui brise la symétrie d'inversion temporelle) pour qu'un couplage magnétoélectrique soit induit [132].

**Tableau I-3 : Conditions de symétrie permettant l'obtention d'un couplage magnétoélectrique [134]**

	Ferroélectrique	Ferromagnétique	Multiferroïque FE/FM	Interface ferromagnétique
<i>La symétrie d'inversion spatiale est-elle conservée ?</i>	Non	Oui	Non	Non
<i>La symétrie d'inversion temporelle est-elle conservée ?</i>	Oui	Non	Non	Non
<b><i>Le couplage magnétoélectrique est-il autorisé ?</i></b>	<b>Non</b>	<b>Non</b>	<b>OUI</b>	<b>OUI</b>

Des calculs théoriques menés sur des hétérostructures  $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$  [134] ont démontré qu'un couplage magnétoélectrique linéaire pouvait se développer à l'interface

entre les deux matériaux mais serait interdit dans le cœur de ces matériaux du fait de leur symétrie. Cette observation, déjà prédite dans des systèmes  $\text{Fe}/\text{BaTiO}_3$  [135], a ensuite été confirmée par des calculs au sein d'hétérostructures  $\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3$  [136] et de manière expérimentale dans les interfaces de type  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  [137, 138]. Selon Rondinelli et al. [134], ce phénomène concernerait toute interface entre un métal à spin polarisé et un diélectrique.

Les exemples que nous venons d'énoncer nous ont permis d'illustrer quelques-unes des possibilités offertes par la synthèse d'hétérostructures. Toutefois, cette liste n'est pas exhaustive tant les combinaisons et leurs propriétés associées sont variées, et suscitent un intérêt croissant dans le domaine des sciences des matériaux.

Les hétérostructures étudiées dans le cadre de cette thèse consistent quant à elles en l'association d'un multiferroïque,  $\text{BiFeO}_3$ , et d'un isolant paraélectrique,  $\text{SrTiO}_3$ . Dans la partie précédente (III.), nous avons pu remarquer que  $\text{BiFeO}_3$  présente des propriétés prometteuses mais dont l'exploitation n'est pas toujours aisée. La polarisation spontanée de ce matériau est relativement insensible à la contrainte épitaxiale, et la présence d'un ordre hélicoïdal de longue période empêche tout couplage magnétoélectrique [89, 91]. L'objectif de la synthèse de  $\text{BiFeO}_3$  en hétérostructure est de contourner ces deux obstacles. Le  $\text{SrTiO}_3$  figure au rang des oxydes pérovskites les plus utilisés au sein d'hétérostructures. En outre, ce diélectrique est fortement polarisable et a l'avantage de posséder des paramètres de maille relativement proches de ceux du  $\text{BiFeO}_3$ . Le contrôle fin du matériau, rendu possible grâce à la synthèse en hétérostructure, doit permettre la valorisation des propriétés de  $\text{BiFeO}_3$ .



## V - Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons rappelé les principales propriétés abordées au cours de ce manuscrit (ferroélectricité, ferromagnétisme, multiferroïques,...). Nous avons ensuite décrit les trois matériaux étudiés durant ce travail de thèse : les oxydes ferroélectriques  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , l'oxyde multiferroïque  $\text{BiFeO}_3$  ainsi que les hétérostructures. Les oxydes  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  présentent d'intéressantes propriétés ferroélectriques et ont notamment la particularité de présenter une température de Curie très élevée, permettant de potentielles applications à haute température. Ils sont également pressentis pour remplacer les oxydes à base de plomb dans l'industrie de la microélectronique. L'oxyde  $\text{BiFeO}_3$  quant à lui est ferroélectrique et antiferromagnétique à température ambiante, et offre même la possibilité, sous certaines conditions, d'un couplage magnétoélectrique. La richesse et la complexité de ce matériau justifie l'intérêt que le  $\text{BiFeO}_3$  suscite au sein d'une partie de la communauté scientifique, désireuse d'en comprendre le comportement et d'obtenir un meilleur contrôle de ses propriétés. Enfin, l'élaboration d'hétérostructures voire de superréseaux offre de nouvelles perspectives en matière d'applications de haute technologie puisque cette technique rend possible la coexistence de plusieurs propriétés, à l'image d'un matériau multiferroïque, donnant naissance à une nouvelle gamme de matériaux multifonctionnels.

Les composés ici présentés ne possèdent pas les mêmes caractéristiques physiques. Mais les progrès réalisés dans l'exploration et la connaissance de ces matériaux ont pour origine commune une forte interaction entre mesures expérimentales et calculs théoriques. Nous allons à présent décrire les méthodes de calcul utilisées dans le cadre de cette thèse.

## Références Bibliographiques

1. Junquera, J. and P. Ghosez, *First-principles study of ferroelectric oxide epitaxial thin films and superlattices : role of the mechanical and electrical boundary conditions* in *Journal of Computational and theoretical nanoscience*. 2008. p. 2071-2088.
2. Godefroy, G., *Ferroélectricité*. Techniques de l'ingénieur, 1996. **E(1870)**: p. 1870.
3. Micheron, Techniques de l'ingénieur, 1985. **E(1870)**.
4. Shao, Z., *Les nouveaux systèmes ferroélectriques  $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) : synthèse, caractérisations structurales et mesures électriques sur massifs et couches minces*. 2010, Université Lille 1: Lille.
5. Aizu, K.i., *Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals*. *Physical Review B*, 1970. **2(3)**: p. 754-772.
6. Van Aken, B.B., et al., *Observation of ferrotoroidic domains*. *Nature*, 2007. **449(7163)**: p. 702-705.
7. Fiebig, M., *Revival of the magnetoelectric effect*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005. **38(8)**: p. R123.
8. Filippetti, A. and N.A. Hill, *Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites*. *Physical Review B*, 2002. **65(19)**: p. 195120.
9. Hill, N.A., *Why are there so few magnetic ferroelectrics ?* *Journal of Physics and Chemistry B*, 2000. **104(29)**.
10. Hill, N.A. and A. Filippetti, *Why are there any magnetic ferroelectrics?* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002. **242-245, Part 2(0)**: p. 976-979.
11. Rondinelli, J.M., A.S. Eidelson, and N.A. Spaldin, *Non- $d^0$  Mn-driven ferroelectricity in antiferromagnetic  $\text{BaMnO}_3$* . *Physical Review B*, 2009. **79(20)**: p. 205119.
12. Singh, D.J. and C.H. Park, *Polar Behavior in a Magnetic Perovskite from A-Site Size Disorder: A Density Functional Study*. *Physical Review Letters*, 2008. **100(8)**: p. 087601.
13. Katsufuji, T., et al., *Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal  $\text{RMnO}_3$  ( $R=\text{Y}, \text{Yb}, \text{and Lu}$ )*. *Physical Review B*, 2001. **64(10)**: p. 104419.
14. Kimura, T., et al., *Distorted perovskite with  $e_g^1$  configuration as a frustrated spin system*. *Physical Review B*, 2003. **68(6)**: p. 060403.
15. Dzyaloshinskii, I.E., *Soviet Physics - JETP*, 1959. **8**: p. 535.

16. Astrov, D.N., *The magnetoelectric effect in antiferromagnetics*. Soviet Physics - JETP, 1960. **11**: p. 708-709.
17. Astrov, D.N., *Magnetoelectric effect in chromium oxide*. Soviet Physics - JETP, 1961. **13**: p. 729-733.
18. Eerenstein, W., N.D. Mathur, and J.F. Scott, *Multiferroic and magnetoelectric materials*. Nature, 2006. **442**.
19. Kimura, M., et al., *Electrooptic and Piezoelectric Properties of  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Single Crystal*. Japanese Journal of Applied Physics, 1972. **11**(6): p. 904.
20. Kimura, M., et al., *Ferroelectric, Electrooptic and Piezoelectric Properties of  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Single Crystal*. Japanese Journal of Applied Physics, 1974. **13**(9): p. 1473.
21. Nanamatsu, S., et al., *A new ferroelectric:  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Ferroelectrics, 1974. **8**(1): p. 511-513.
22. Winfield, G., F. Azough, and R. Freer, *Neodymium titanate ( $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) ceramics*. Ferroelectrics, 1992. **133**(1): p. 181-186.
23. Zakharov, N.A., et al., *Growth of crystals of ferroelectrics  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) with layer-type structure*. Kristall und Technik, 1980. **15**(1): p. 29-33.
24. Sayir, A., S.C. Farmer, and F. Dynys, *High Temperature Piezoelectric  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* , in *Advances in Electronic and Electrochemical Ceramics*. 2006, John Wiley & Sons, Inc. p. 57-68.
25. Abe, R., et al., *Photocatalytic Activity of  $\text{R}_3\text{MO}_7$  and  $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$ ;  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) for Water Splitting into  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$* . The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(5): p. 2219-2226.
26. Hwang, D.W., et al., *Photocatalytic Water Splitting over Highly Donor-Doped (110) Layered Perovskites*. Journal of Catalysis, 2000. **193**(1): p. 40-48.
27. Hwang, D.W., et al., *Electronic Band Structure and Photocatalytic Activity of  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ )*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(21): p. 4963-4970.
28. Nanot, M., et al., *Phases multiples dans les systèmes  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - $\text{NaNbO}_3$  et  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ - $\text{CaTiO}_3$ : Les séries homologues de formule  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$* . Journal of Solid State Chemistry, 1974. **11**(4): p. 272-284.
29. Lichtenberg, F., et al., *Synthesis of perovskite-related layered  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2} = \text{ABO}_x$  type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties*. Progress in Solid State Chemistry, 2001. **29**(1-2): p. 1-70.
30. Pruneda, J.M. and E. Artacho, *First-principles study of structural, elastic, and bonding properties of pyrochlores*. Physical Review B, 2005. **72**(8): p. 085107.

31. Xiao, H.Y., et al., *Theoretical investigation of structural, energetic and electronic properties of titanate pyrochlores*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(34): p. 346203.
32. Zhang, F.X., et al., *Structural change of layered perovskite  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  at high pressures*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(2): p. 571-576.
33. Subramanian, M.A., G. Aravamudan, and G.V. Subba Rao, *Oxide pyrochlores - A review*. Progress in Solid State Chemistry, 1983. **15**(2): p. 55-143.
34. Cann, D.P., C.A. Randall, and T.R. Shrout, *Investigation of the dielectric properties of bismuth pyrochlores*. Solid State Communications, 1996. **100**(7): p. 529-534.
35. Ewing, R.C., W.J. Weber, and J. Lian, *Nuclear waste disposal---pyrochlore ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ) : Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and "minor" actinides*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(11): p. 5949-5971.
36. Gasperin, M., *Dititanate de lanthane*. Acta Crystallographica Section B, 1975. **31**(8): p. 2129-2130.
37. Ishizawa, N., et al., *Compounds with perovskite-type slabs. V. A high-temperature modification of  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Acta Crystallographica Section B, 1982. **38**(2): p. 368-372.
38. Fuierer, P.A. and R.E. Newnham,  *$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1991. **74**(11): p. 2876-2881.
39. Prasadarao, A.V., et al., *Sol-gel synthesis of  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ )*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(10): p. 2859-2863.
40. Milanova, M.M., et al., *A simple solution route to the synthesis of pure  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  at 700-800°C by polymerized complex method*. Journal of Alloys and Compounds, 1996. **242**(1-2): p. 6-10.
41. Whitmore, R.E. and J.L. Vossen, *Plasma anodized lanthanum titanate films*. Transactions on Parts, Materials and Packaging, 1965. **1**(1): p. 10-15.
42. Shao, Z., et al., *Microstructure and nanoscale piezoelectric investigations in  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin films grown on (110)-oriented doped Nb:SrTiO<sub>3</sub> substrates*. Advanced Engineering Materials, 2011. **13**(10): p. 961-969.
43. Shao, Z., et al., *An easy sol-gel route for deposition of oriented  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$ ) films on SrTiO<sub>3</sub> substrates*. Journal of Crystal Growth, 2009. **311**(16): p. 4134-4141.
44. Havelia, S., et al., *Growth of  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and  $\text{LaTiO}_3$  thin films using pulsed laser deposition*. Journal of Crystal Growth, 2008. **310**(7-9): p. 1985-1990.
45. Havelia, S., et al., *Epitaxial stabilization of (110)-layered perovskites of the  $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{RE}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) family*. Journal of Solid State Chemistry, 2009. **182**(7): p. 1603-1610.

46. Kushkov, V.D., et al., *Structure of the  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin films prepared by pulsed-laser evaporation*. Journal of Materials Science, 1993. **28**(2): p. 361-363.
47. Ohtomo, A., et al., *Epitaxial growth and electronic structure of  $\text{LaTiO}_x$  films*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(21): p. 3922-3924.
48. Seo, J., J. Fompeyrine, and J.-P. Locquet, *Microstructural investigation of  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin films grown by MBE*, in *Physics and Nanoengineering III*. 1998. p. 326-333.
49. Kim, W.S., et al., *Synthesis and characterization of ferroelectric properties of  $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin films with  $\text{Ce}^{3+}$  by chemical solution deposition*. Thin Solid Films, 2008. **517**(2): p. 506-509.
50. Sik Kim, W., et al., *Microstructure and electrical properties of  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$ )*. Thin Solid Films, 2002. **420-421**(0): p. 575-578.
51. Yan, H., et al., *Piezoelectric Ceramics with Super-High Curie Points*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(10): p. 2270-2275.
52. Smolenskii, G.A., et al., *The Curie Temperature of  $\text{LiNbO}_3$* . physica status solidi (b), 1966. **13**(2): p. 309-314.
53. Nanamatsu, S., et al., *Ferroelectric Properties of  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  Single Crystal*. Journal of the Physical Society of Japan, 1971. **30**(1): p. 300-301.
54. Sakayori, K.-i., et al., *Curie Temperature of  $\text{BaTiO}_3$* . Japanese Journal of Applied Physics, 1995. **34**(Part 1, No. 9B): p. 5443.
55. Li, Y.L., et al., *Phase transitions and domain structures in strained pseudocubic (100)  $\text{SrTiO}_3$  thin films*. Physical Review B, 2006. **73**(18): p. 184112.
56. Lopez-Perez, J. and J. Iñiguez, *Ab initio study of proper topological ferroelectricity in layered perovskite  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Physical Review B, 2011. **84**(7): p. 075121.
57. Becker. 2012, Universität Augsburg.
58. Ukita, T., et al., *Magnetic and dielectric properties of layered perovskite  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin film epitaxially stabilized on a perovskite single crystal*. Journal of Applied Physics, 2012. **111**(7): p. 07D909.
59. Shao, Z., et al., *Evidence of ferroelectricity in metastable  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin film*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(19): p. 9806-9812.
60. Teague, J.R., R. Gerson, and W.J. James, *Dielectric hysteresis in single crystal  $\text{BiFeO}_3$* . Solid State Communications, 1970. **8**(13): p. 1073-1074.
61. Kiselev, D.A., R.P. Ozerov, and G.S. Zhdanov, *Detection of magnetic order in ferroelectric  $\text{BiFeO}_3$  by neutron diffraction*. Soviet Physics - Doklady, 1963. **7**: p. 742-744.

62. Wang, J., J.B. Neaton, and H. Zeng, *Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  Multiferroic Thin Film Heterostructures*. Science, 2003. **299**(1719).
63. Palai, R., et al.,  *$\beta$  phase and  $\beta$ - $\gamma$  metal-insulator transition in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$* . Physical Review B, 2008. **77**(014110).
64. Catalan, G. and J.F. Scott, *Physics and Applications of Bismuth Ferrite*. Advanced Materials, 2009. **21**(24): p. 2463-2485.
65. Moreau, J.M., et al., *Ferroelectric  $\text{BiFeO}_3$  X-Ray and neutron diffraction study*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1971. **32**: p. 1315-1320.
66. Kubel, F. and H. Schmid, *Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite  $\text{BiFeO}_3$* . Acta Crystallographica Section B, 1990. **46**(6): p. 698-702.
67. Chen, J.R., et al., *X-ray diffraction analysis and specific heat capacity of  $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$  perovskites*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **459**(1-2): p. 66-70.
68. Palewicz, A., et al., *Atomic displacements in  $\text{BiFeO}_3$  as a function of temperature: neutron diffraction study*. Acta Crystallographica Section B, 2007. **63**(4): p. 537-544.
69. Polomska, M., W. Kaczmarek, and Z. Pająk, *Electric and magnetic properties of  $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$  solid solutions*. physica status solidi (a), 1974. **23**(2): p. 567-574.
70. Arnold, D.C., et al., *Ferroelectric-Paraelectric Transition in  $\text{BiFeO}_3$ : Crystal Structure of the Orthorhombic  $\beta$  Phase*. Physical Review Letters, 2009. **102**(2): p. 027602.
71. Rojac, T.K., M., et al., *Strong ferroelectric domain-wall pinning in  $\text{BiFeO}_3$  ceramics*. Journal of Applied Physics, 2010. **108**(7): p. 074107.
72. Scott, J.F., et al., *New Phase Transitions in Perovskite Oxides:  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{SrSnO}_3$ , and  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$* . Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(6): p. 1762-1768.
73. Kornev, I.A., et al., *Finite-Temperature Properties of Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$* . Physical Review Letters, 2007. **99**(22): p. 227602.
74. Haumont, R., et al., *Phonon anomalies and the ferroelectric phase transition in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$* . Physical Review B, 2006. **73**(13): p. 132101.
75. Haumont, R., et al., *Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic  $\text{BiFeO}_3$* . Physical Review B, 2008. **78**(13): p. 134108.
76. Kornev, I. and L. Bellaiche, *Nature of the ferroelectric phase transition in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  from first principles*. Physical Review B, 2009. **79**(10): p. 100105.
77. Choi, K.J., et al., *Enhancement of ferroelectricity in Strained  $\text{BaTiO}_3$  thin films*. Science, 2004. **306**(5698): p. 1005-1009.

78. Haeni, J.H., et al., *Room-temperature ferroelectricity in strained  $\text{SrTiO}_3$* . Nature, 2004. **430**: p. 758-761.
79. Li, J., et al., *Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111)  $\text{BiFeO}_3$  thin films due to epitaxial-induced transitions*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(25): p. 5261-5263.
80. Qi, X., et al., *High-resolution x-ray diffraction and transmission electron microscopy of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  films*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(7): p. 071913-3.
81. Xu, G., et al., *Low symmetry phase in (001)  $\text{BiFeO}_3$  epitaxial constrained thin films*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(18): p. 182905-3.
82. Hatt, A.J., N.A. Spaldin, and C. Ederer, *Strain-induced isosymmetric phase transition in  $\text{BiFeO}_3$* . Physical Review B, 2010. **81**(054109).
83. Dupé, B., et al., *Competing phases in  $\text{BiFeO}_3$  thin films under compressive epitaxial strain*. Physical Review B, 2010. **81**(144128).
84. Infante, I.C., et al., *Multiferroic Phase Transition near Room Temperature in  $\text{BiFeO}_3$  Films*. Physical Review Letters, 2011. **107**(237601).
85. Rossell, M.D., et al., *Atomic Structure of Highly Strained  $\text{BiFeO}_3$  Thin Films*. Physical Review Letters, 2012. **108**(4): p. 047601.
86. Zeches, R.J., et al., *A Strain-Driven Morphotropic Phase Boundary in  $\text{BiFeO}_3$* . Science, 2009. **326**: p. 977-980.
87. Dzyaloshinskii, I.E., Soviet Physics - JETP, 1957. **5**: p. 1259.
88. Moriya, T.r., *Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism*. Physical Review, 1960. **120**(1): p. 91-98.
89. Sosnowska, I., T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, *Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite*. Journal of Physics C : Solid State Physics, 1982. **15**: p. 4835-4846.
90. Lebeugle, D., et al., *Electric-field induced Spin flop in  $\text{BiFeO}_3$  single Crystals at room temperature*. Physical Review Letters, 2008. **100**(227602).
91. Kadomtseva, A.M., et al., *Space-time parity violation and magnetoelectric interactions in antiferromagnets*. JETP Letters, 2004. **11**: p. 571-581.
92. Popov, Y.F., et al., *Features of the magnetoelectric properties of  $\text{BiFeO}_3$  in high magnetic fields*. Low Temperature Physics, 2001. **27**(6): p. 478-479.
93. Sosnowska, I., et al., *Crystal structure and spiral magnetic ordering of  $\text{BiFeO}_3$  doped with manganese*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2002. **74**(0): p. s1040-s1042.



94. Albrecht, D., et al., *Ferromagnetism in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  films: A first-principles-based study*. Physical Review B, 2010. **81**(14): p. 140401.
95. Lisenkov, S., I.A. Kornev, and L. Bellaiche, *Properties of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  under high magnetic fields from first principles*. Physical Review B, 2009. **79**(1): p. 012101.
96. Palkar, V.R., J. John, and R. Pinto, *Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric  $\text{BiFeO}_3$  thin films*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(9): p. 1628-1630.
97. Yun, K.Y., et al., *Giant Ferroelectric Polarization Beyond  $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  in  $\text{BiFeO}_3$  Thin Film*. Japanese Journal of Applied Physics, 2004. **43**(5A): p. L647.
98. Duaumont, C.J.M., et al., *Tuning the atomic and domain structure of epitaxial films of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$* . Physical Review B, 2010. **81**(144115).
99. Neaton, J.B., et al., *First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$* . Physical Review B, 2005. **71**(014113).
100. Bungaro, C. and K.M. Rabe, *Epitaxially strained  $[\text{001}]-(\text{PbTiO}_3)_1(\text{PbZrO}_3)_1$  superlattice and  $\text{PbTiO}_3$  from first principles*. Physical Review B, 2004. **69**(184101).
101. Ederer, C. and N.A. Spaldin, *Effect of Epitaxial Strain on the Spontaneous Polarization of Thin Films Ferroelectrics*. Physical Review Letters, 2005. **95**(257601).
102. Neaton, J.B., C.-L. Hsueh, and K.M. Rabe, *Enhanced polarization in strained  $\text{BaTiO}_3$  from first-principles*. MRS Proceedings, 2002. **718**: p. D10.26.
103. Kim, D.H., et al., *Effect of epitaxial strain on ferroelectric polarization in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  films*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(1): p. 012911-3.
104. Ederer, C. and N.A. Spaldin, *Recent progress in first-principles studies of magnetoelectric multiferroics*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005. **9**: p. 128-139.
105. Lebeugle, D., et al., *Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in  $\text{BiFeO}_3$  single crystals*. Physical Review B, 2007. **76**(2): p. 024116.
106. Ederer, C. and N.A. Spaldin, *Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite*. Physical Review B, 2005. **71**(060401 (R)).
107. Ravindran, P., et al., *Origin of magnetoelectric behavior in  $\text{BiFeO}_3$* . Physical Review B, 2008. **74**(224412).
108. Biegalski, M.D., et al., *Strong strain dependence of ferroelectric coercivity in a  $\text{BiFeO}_3$  film*. Applied Physics Letters, 2011. **98**(14): p. 142902-3.
109. Jang, H.W., et al., *Strain-Induced Polarization Rotation in Epitaxial (001)  $\text{BiFeO}_3$  Thin Films*. Physical Review Letters, 2008. **101**(107602).



110. Béa, H., et al., *Evidence for room-temperature Multiferroicity in a compound with a giant axial ratio*. Physical Review Letters, 2009. **102**(217603).
111. Zhao, T., et al., *Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  films at room temperature*. Nat Mater, 2006. **5**(10): p. 823-829.
112. Béa, H., et al., *Influence of parasitic phases on the properties of  $\text{BiFeO}_3$  epitaxial thin films*. Applied Physics Letters, 2005. **87**: p. 072508.
113. Eerenstein, W., et al., *Comment on "Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  Multiferroic Thin Film Heterostructures"*. Science, 2005. **307**(5713): p. 1203-1203.
114. Bai, F., et al., *Destruction of spin cycloid in  $(111)_c$ -oriented  $\text{BiFeO}_3$  thin films by epitaxial constraint : Enhanced polarization and release of latent magnetization*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(3): p. 032511-3.
115. Zubko, P., et al., *Interface Physics in Complex Oxide Heterostructures*. Annual Review of Condensed Matter Physics, 2011. **2**: p. 141-165.
116. Lichtensteiger, C., M. Dawber, and J.M. Triscone, *Physics of Ferroelectrics*, in *Physics of Ferroelectrics : A modern Perspective*, K.M. Rabe, Editor. 2008, Springer-Verlag: Berlin. p. 305-337.
117. Streiffer, S.K., et al., *Observation of Nanoscale  $180^\circ$  Stripe Domains in Ferroelectric  $\text{PbTiO}_3$  Thin Films*. Physical Review Letters, 2002. **89**(6): p. 067601.
118. Nakhmanson, S.M., K.M. Rabe, and D. Vanderbilt, *Polarization enhancement in two- and three-component ferroelectric superlattices*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(10): p. 102906-3.
119. Johnston, K., et al., *First-principles study of symmetry lowering and polarization in  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattices with in-plane expansion*. Physical Review B, 2005. **71**(10): p. 100103.
120. Neaton, J.B. and K.M. Rabe, *Theory of polarization enhancement in epitaxial  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattices*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(10): p. 1586-1588.
121. Bousquet, E., et al., *Improper ferroelectricity in perovskite oxide artificial superlattices*. Nature, 2008. **452**: p. 732-737.
122. Dawber, M., K.M. Rabe, and J.F. Scott, *Physics of thin-film ferroelectric oxides*. Review of Modern Physics, 2005. **77**(4).
123. Tenne, D.A., et al., *Probing Nanoscale Ferroelectricity by Ultraviolet Raman Spectroscopy*. Science, 2006. **313**(5793): p. 1614-1616.
124. Tsurumi, T., et al., *Artificial ferroelectricity in perovskite superlattices*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(21): p. 5016-5018.

125. Kim, L., et al., *Polarization of strained  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  artificial superlattice: First-principles study*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(5): p. 052903-3.
126. Kim, L., et al., *Structural transition and dielectric response of an epitaxially strained  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattice : a first-principles study*. Physical Review B, 2005. **72**(214121).
127. Munkholm, A., et al., *Antiferrodistortive Reconstruction of the  $\text{PbTiO}_3(001)$  Surface*. Physical Review Letters, 2001. **88**(1): p. 016101.
128. Bungaro, C. and K.M. Rabe, *Coexistence of antiferrodistortive and ferroelectric distortions at the  $\text{PbTiO}_3(001)$  surface*. Physical Review B, 2005. **71**(3): p. 035420.
129. Schlom, D.G., et al., *Strain Tuning of Ferroelectric Thin Films*. Annual Review of Materials Research, 2007. **37**: p. 589-626.
130. Dawber, M., et al., *Tailoring the Properties of Artificially Layered Ferroelectric Superlattices*. Advanced Materials, 2007. **19**(23): p. 4153-4159.
131. Wu, J. and J. Wang, *Multiferroic behavior of  $\text{BiFeO}_3\text{-RTiO}_3$  (Mg, Sr, Ca, Ba and Pb) thin films*. Journal of Applied Physics, 2010. **108**(026101).
132. Rondinelli, J.M. and N.A. Spaldin, *Structure and Properties of Functional Oxide Thin Films : Insights from electronic-structure calculations*. Advances Materials, 2011. **23**: p. 3363-3381.
133. Levanyuk, A.P. and G.S. Daniil, *Improper ferroelectrics*. Soviet Physics Uspekhi, 1974. **17**(2): p. 199.
134. Rondinelli, J.M., M. Stengel, and N.A. Spaldin, *Carrier-mediated magnetoelectricity in complex oxide heterostructures*. Nature Nanotechnology, 2008. **3**(46).
135. Duan, C.-G., S.S. Jaswal, and E.Y. Tsymlal, *Predicted magnetoelectric effect in  $\text{Fe}/\text{BaTiO}_3$  multilayers : ferroelectric control of magnetism*. Physical Review Letters, 2006. **97**(047201).
136. Niranjana, M.K., et al., *Magnetoelectric effect at the  $\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3$  (001) interface: An ab initio study*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(5): p. 052501-3.
137. Molegraaf, H.J.A., et al., *Magnetoelectric Effects in Complex Oxides with Competing Ground States*. Advanced Materials, 2009. **21**(34): p. 3470-3474.
138. Vaz, C.A.F., et al., *Origin of the Magnetoelectric Coupling Effect in  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  Multiferroic Heterostructures*. Physical Review Letters, 2010. **104**(12): p. 127202.

# Chapitre II

Méthodes de calcul



# CHAPITRE II : Méthodes de Calcul

---

Ce chapitre est consacré à la description de la théorie de l'état fondamental et sur le formalisme ayant abouti au développement des méthodes *ab-initio*, qui sont actuellement les plus couramment utilisées dans le domaine de la chimie. Ces techniques, également appelées techniques du premier principe, ne font appel à aucun paramètre empirique et se basent uniquement sur les lois de la mécanique quantique. Nous détaillerons tout d'abord la théorie de l'état fondamental, sur laquelle repose le formalisme des méthodes *ab-initio*. Cette première partie a pour but d'expliquer en quoi les différents progrès en physique ont peu à peu permis l'étude de systèmes de plus en plus complexes. Nous présenterons également la structure de deux codes de calcul couramment utilisés, le WIEN2k et le VASP puis clôturerons ce chapitre par quelques exemples d'application de cette théorie.

## I - Théorie de l'état fondamental

### I - 1 Introduction

Les matériaux solides sont constitués de particules - noyaux et électrons - dont le comportement est régi par les lois de la mécanique quantique. En principe, l'ensemble de leurs propriétés physiques à l'état fondamental peut être obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger et en minimisant l'énergie totale du système pour une géométrie donnée. Cependant en pratique, une description complète de ce modèle quantique n'est limitée qu'aux systèmes les plus simples.

En effet, lorsqu'une particule se déplace dans un réseau, les autres subissent une modification de leur potentiel énergétique (due aux répulsions électrostatiques de Coulomb), et se déplacent en réponse. Le mouvement de chaque particule est donc en corrélation directe avec celui de toutes les autres particules du système. Or, le nombre total de particules contenues dans un solide est de l'ordre de  $10^{23}$ . La complexité du système à résoudre augmentant de façon exponentielle avec le nombre de degrés de liberté du système, on comprend plus aisément pourquoi l'équation de Schrödinger ne peut être résolue de

manière exacte que pour des systèmes tels que des atomes isolés ou des molécules polyatomiques simples. Face à ce problème, physiciens et mathématiciens ont proposé différentes approximations dans le but de résoudre ces systèmes aux inconnues multiples. Cela a permis d'alléger peu à peu l'expression de l'équation de Schrödinger et de progresser dans l'étude de matériaux solides de plus en plus complexes.

En premier lieu, le *théorème de Bloch* autorise le traitement d'un très grand nombre de particules au sein d'un solide en réduisant le problème en une maille unitaire parfaite ; le cristal étudié est obtenu simplement en reproduisant ces mailles de façon périodique, par translation suivant les trois directions de l'espace.

L'*approximation de Born-Oppenheimer*, quant à elle, repose sur le fait que les noyaux atomiques, plus lourds, ont une vitesse de déplacement négligeable par rapport à celle des électrons. Dans l'expression de l'équation de Schrödinger, la position des noyaux est alors considérée comme constante et le mouvement des électrons est séparé de celui des noyaux.

Le changement de variable introduit au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a grandement contribué à la simplification du problème. En utilisant comme variable *la densité électronique* à l'état fondamental, et non plus les positions de chaque électron, l'équation à résoudre est transformée d'un unique système à multiples inconnues à de multiples problèmes à une inconnue, ce qui est beaucoup plus simple à traiter. Dans le cadre de cette théorie, plusieurs fonctionnelles ont été construites, telles que l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA). Par ailleurs, une nouvelle génération de fonctionnelles dites hybrides permet d'accroître encore la précision des résultats.

Enfin, l'emploi de *pseudopotentiels* permet de simplifier le problème en se basant sur une observation simple : au sein d'un solide ou d'une molécule, seuls les électrons de valence participent à la liaison chimique et donc, aux différentes propriétés qui en découlent. On peut donc choisir de ne pas traiter individuellement les électrons de cœur mais de les « figer » en un potentiel ionique, appelé pseudopotentiel, et ne faire intervenir que les électrons de valence dans le système à résoudre. Cela permet de surmonter les problèmes de convergence associés aux oscillations rapides des fonctions d'onde au sein des régions de

cœur des atomes et de réduire considérablement les temps de calcul –un avantage non négligeable lorsque le système contient des atomes lourds.

La *méthode de l'onde plane à pseudopotentiel* (PSPW) implémentée dans la DFT est une approche quantique faisant appel à toutes les approximations énoncées précédemment. Cette méthode a beaucoup évolué ces dernières années et est devenue un outil performant pour l'étude des solides. Il est désormais possible d'étudier par le calcul des matériaux entiers uniquement à partir des méthodes du premier-principe, et d'obtenir des résultats permettant une comparaison quantitative avec les données expérimentales.

## I - 2 Résolution de l'équation de Schrödinger

Les propriétés d'un ensemble d'atomes sont définies par sa fonction d'onde,  $\Psi$ , qui doit satisfaire l'équation de Schrödinger [1] à N particules :

$$\hat{H}_{total}\Psi = E_{total}\Psi \quad (2.1)$$

Dans le cas d'un système cristallin constitué de n électrons et de M noyaux, l'Hamiltonien exact s'écrit :

$$\hat{H}_{total} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{T}_N \quad (2.2)$$

avec :

$$\hat{T}_e = \sum_{a=1}^n -\frac{\hbar}{2m} \vec{\nabla}_a^2 \quad \text{opérateur énergie cinétique des électrons} \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_N = \sum_{A=1}^M -\frac{\hbar}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 \quad \text{opérateur énergie cinétique des noyaux} \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_{a=1}^n \sum_{A=1}^M -\frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_a - \vec{R}_A|} \quad \text{opérateur énergie potentielle d'interaction} \\ \text{coulombienne de répulsion entre noyau et électron} \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{a=1}^n \sum_{b>a}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \quad \text{opérateur énergie potentielle d'interaction} \\ \text{coulombienne de répulsion entre électron et électron} \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad \text{opérateur énergie potentielle d'interaction} \\ \text{coulombienne de répulsion entre noyau et noyau} \quad (2.7)$$

Dans ces expressions,  $M_A$  et  $m$  désignent respectivement les masses du noyau A et de l'électron  $a$ .  $\vec{R}_A$  et  $\vec{r}_a$  représentent respectivement les positions nucléaires et électroniques et  $Z_A$  et  $Z_B$  correspondent au numéro atomique des noyaux A et B. Le produit  $4\pi\epsilon_0$  représente la permittivité du vide.

La résolution de l'équation (2.1), pour un système à plusieurs particules, est rendue impossible à cause des nombreuses interactions mises en jeu, d'où la nécessité d'utiliser plusieurs approximations, la première étant l'approximation de Born-Oppenheimer.

### I - 3 L'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [2] repose sur le fait que la masse des électrons est nettement inférieure à celle des noyaux, tandis que leur vitesse de déplacement est nettement supérieure à celle des noyaux. Ainsi, les termes liés à l'énergie cinétique des noyaux et aux interactions noyaux-noyaux peuvent être négligés. En considérant les noyaux comme immobiles ( $\hat{T}_N = 0$  et  $\hat{V}_{NN} = \text{constante}$ ), il suffit donc de résoudre :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.8)$$

avec :

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_{a=1}^n \vec{\nabla}_a^2 - \sum_{a=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_a - \vec{R}_A|} + \sum_{a=1}^n \sum_{b>a}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \quad (2.9)$$

c'est-à-dire :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (2.10)$$

Dans le système des unités atomiques, la masse de l'électron  $m_e$ , le module de sa charge  $|e|$ , la constante réduite de Planck  $\hbar$  ainsi que la permittivité du vide  $4\pi\epsilon_0$  sont toutes posées égales à l'unité. Cela permet de simplifier l'écriture de l'Hamiltonien électronique qui devient alors :

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \vec{\nabla}_a^2 - \sum_{a=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_a - \vec{R}_A|} + \sum_{a=1}^n \sum_{b>a}^n \frac{1}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \quad (2.11)$$

Notons que les termes  $\hat{T}_e$  et  $\hat{V}_{ee}$ , opérateurs désignant respectivement l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle électron-électron, sont universels,

indépendants du type de système à  $n$  électrons étudié. Ainsi, les informations spécifiques au système étudié (atomes, positions...) sont données uniquement par l'opérateur  $\hat{V}_{Ne}$ .

## I - 4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

L'expression de l'Hamiltonien du système quantique obtenue après la première approximation de Born-Oppenheimer est déjà plus simple que l'expression initiale, mais ne permet pas encore la résolution analytique de l'équation de Schrödinger. Plusieurs méthodes ont été mises au point dans l'optique de simplifier encore l'expression de l'Hamiltonien électronique. Parmi celles-ci, la méthode de Hartree-Fock (HF) fait figure de modèle historique et est très efficace dans le cas d'atomes ou de molécules - d'où son utilisation massive - mais se montre moins précise pour la description de solides cristallins. L'avènement d'une nouvelle approche, visant à exprimer l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité électronique totale - et non plus à partir des fonctions d'onde des électrons - a permis de pallier aux limites de la HF. Bien que Thomas et Fermi énoncèrent cette idée dès les années 1930 [3-6], il fallut attendre 1964 pour qu'un cadre théorique exact appelé théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) soit développé par Hohenberg et Kohn.

### I - 4.1. Définition

Au sein d'un système, les électrons sont indissociables et indiscernables, ils doivent donc être traités de manière collective, en tant que *nuage électronique*. Et bien qu'on ne puisse pas localiser individuellement un électron, il est possible d'estimer sa probabilité de présence à l'intérieur d'un élément de volume  $dr$ , correspondant à la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ .

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{N \text{ occ}} \Psi_j^*(\vec{r})\Psi_j(\vec{r}) \quad (2.12)$$



Dans cette expression, l'indice  $j$  désigne l'électron considéré et  $N_{occ}$  correspond au nombre d'états occupés.

La densité électronique est une fonction positive dépendant uniquement des 3 directions de l'espace, qui s'annule à l'infini et vaut  $N$  lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace. Son expression permet ainsi de connaître les régions où les électrons séjournent le plus souvent.

### I - 4.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de la DFT repose sur deux théorèmes essentiels, démontrés par Hohenberg et Kohn [7] :

- 1. Dans tout système de particules en interaction placées dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$ , ce potentiel  $V_{ext}$  est fixé à une constante près de la densité de particules de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ .*
- 2. Il est possible de définir une fonctionnelle universelle  $E[\rho]$  qui permet de déduire l'énergie d'un système à partir de sa densité  $\rho(r)$ . De plus, l'énergie exacte de l'état fondamental est le minimum global de  $E[\rho]$ , et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité d'état fondamental  $\rho_0(r)$ .*

Notons que dans ce contexte, l'état fondamental est considéré à 0 K, sinon la probabilité qu'au moins un des électrons se trouve dans un état excité est non nulle et ne correspond donc plus au résultat obtenu par la minimisation de la fonctionnelle.

Avant que la DFT soit formellement établie, d'autres méthodes ont proposé l'utilisation d'une forme approchée de la fonction d'onde polyélectronique, ce qui équivaut, dans le cas de solides à  $N$  particules, à résoudre une équation de Schrödinger faisant intervenir  $3N$  variables spatiales. Le changement de variable proposé dans le cadre de la DFT permet une simplification majeure du problème. Grâce à cette nouvelle description, le système à résoudre ne dépend plus de  $3N$  variables, mais uniquement des 3 variables spatiales.

### I - 4.3. Résolution des équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [8] ont démontré que la densité électronique exacte était donnée par une solution auto-cohérente d'un ensemble d'équations monoélectroniques, de type Schrödinger, appelées équations de Kohn-Sham :

$$[V_H(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + T_S(\vec{r})]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_j\Psi_j(\vec{r}) \quad (2.13)$$

avec :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \quad \text{potentiel de Hartree} \quad (2.14)$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{potentiel d'échange et de corrélation} \quad (2.15)$$

$$T_S(\vec{r}) = - \sum_{occ} \frac{1}{2} \int \Psi_j^*(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \Psi_j(\vec{r}) d^3 r \quad \text{énergie cinétique du système} \quad (2.16)$$

Dans ces expressions,  $\varepsilon_j$  représente l'énergie monoélectronique et  $\Psi_j(\vec{r})$  la fonction d'onde monoélectronique. Plus simplement, on peut écrire l'équation (6) sous la forme suivante :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S \right] \Psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) \quad (2.17)$$

dans laquelle le potentiel effectif  $V_S$  est la somme des trois potentiels cités.

$$V_S = V_H + V_{eN} + V_{xc} \quad (2.18)$$

La notion d' « échange et de corrélation » entre deux électrons traduit le fait que leurs fonctions d'onde respectives sont interdépendantes. Ceci est une conséquence directe du principe d'exclusion de Pauli (deux particules à spin demi-entier ne peuvent occuper le même état quantique).

### I - 4.4. Cas des systèmes à spins polarisés

Si le système présente une aimantation polarisée, la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  est décomposée en deux densités de spin : haut et bas (équation (2.19)) et une nouvelle variable est définie : la densité d'aimantation  $m(\vec{r})$  (équation 2.10) [9]. L'énergie totale devient alors une fonctionnelle des deux densités de spin (équation 2.21).

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (2.19)$$

$$m(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (2.20)$$

$$E = E[\rho, m] = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (2.21)$$

Au sein des équations de Kohn et Sham, les termes d'énergie coulombienne demeurent des fonctionnelles de la densité totale. En revanche, l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation deviennent fonctionnelles des deux densités de spin.

$$[V_H(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r}) + V_{xc,\sigma}(\vec{r}) + T_S(\vec{r})]\Psi_{j\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{j\sigma}\Psi_{j\sigma}(\vec{r}) \quad (2.22)$$

dans laquelle  $\sigma$  est l'indice du spin ( $+\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$ ) et :

$$\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{Nocc} \Psi_{j\sigma}^*(\vec{r}) \Psi_{j\sigma}(\vec{r}) \quad (2.23)$$

Dans ce cas, le potentiel d'échange-corrélation est donné par :

$$V_{xc,\sigma} = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_{\sigma}(\vec{r})} \quad (2.24)$$

La résolution de l'équation (2.13) – ou (2.22), si le système présente une aimantation polarisée – revient donc à résoudre un ensemble d'équations monoélectroniques, ce qui est plus simple qu'une unique équation de Schrödinger à N corps. Cette résolution se fait de manière itérative, selon le schéma proposé en [figure II-1](#). Mais bien que le potentiel de Hartree et l'énergie cinétique du système puissent être établis de manière exacte, l'expression analytique du terme d'échange-corrélation n'est toujours pas connue. Il est donc nécessaire de définir de nouvelles fonctionnelles telles que l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA).

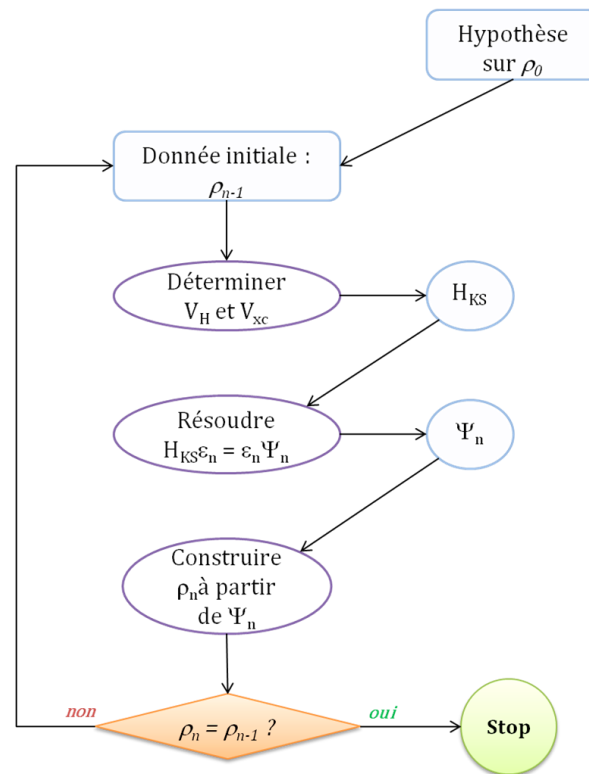


Figure II-1 : Résolution autocohérente des équations de Kohn et Sham [10]

## I - 5 Fonctionnelles utilisées

### I - 5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'idée de la LDA [8] est de considérer l'énergie d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $r$ . Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(\vec{r})$ , il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité  $\rho(\vec{r})$ . L'énergie d'échange et de corrélation totale  $E_{xc}$  s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule  $\varepsilon_{xc}$  de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] dr \quad (2.25)$$

Dans la pratique, la LDA donne des résultats d'une précision satisfaisante à première vue. Cette méthode permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation en divisant le matériau en de petits volumes ayant une densité électronique constante. De ce fait, la LDA se révèle très performante pour des systèmes dont la densité varie peu ou lentement. Mais les résultats sont moins bons pour des systèmes où la densité électronique est moins

homogène. En particulier, certaines quantités telles que l'énergie de cohésion sont fortement surestimées, d'autres telles que les paramètres de maille et longueur de liaison sont sous-estimées. L'expression des énergies d'échange-corrélation doit donc prendre en compte les variations locales de la densité  $\rho(\vec{r})$ , d'où le développement de nouvelles méthodes telles que la GGA.

### I - 5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans le cadre de la GGA [11], la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] dr \quad (2.26)$$

La fonction  $f$  est déterminée par ajustement à l'aide de résultats expérimentaux ou grâce à des calculs de type Monte-Carlo. Il existe plusieurs paramétrisations comme celle de Perdew et al. [11-13]. Cette méthode conduit certes à une augmentation systématique des paramètres de maille pour certains matériaux contenant des éléments lourds, mais, en comparaison avec la LDA, la GGA améliore la précision sur les énergies totales et les propriétés de l'état fondamental.

### I - 5.3. Emploi du terme d'Hubbard

Au sein de systèmes présentant des électrons  $f$  fortement localisés, l'interaction coulombienne de répulsion est telle que la GGA seule ne suffit pas à traiter correctement ces effets de corrélation, ce qui mène à une description erronée des propriétés électroniques du système. Par exemple, un matériau reconnu expérimentalement comme semi-conducteur peut être prédit comme isolant, d'après les calculs théoriques. Dans ce cas il convient

d'ajouter un terme, dit *terme d'Hubbard* [14], au potentiel effectif de l'atome considéré : on parle alors de  $LDA+U$  ou de  $GGA+U$ .

Différentes voies sont possibles pour inclure ce terme au formalisme de la DFT, menant toutes à des résultats similaires. Parmi celles-ci, l'approche décrite par Dudarev et al. [15] fait intervenir un potentiel d'Hubbard *effectif*,  $U_{eff}$ , qui est la différence entre deux termes : le paramètre d'Hubbard  $U$ , et l'interaction d'échange  $J$ .

$$U_{eff} = U - J \quad (2.27)$$

Ces paramètres seront directement intégrés à l'expression de l'Hamiltonien telle que décrite précédemment. Des études systématiques ont été réalisées afin d'établir, pour chacun des éléments de la classification périodique, le couple  $(U,J)$  donnant la description la plus précise des propriétés de l'atome concerné [14].

### I - 5.4. Les fonctionnelles hybrides

L'emploi de la  $LDA(+U)$  ou de la  $GGA(+U)$  dans le cadre de la DFT permet une description étonnamment précise de la plupart des solides et molécules. Cependant, l'utilisation de ces deux approximations génère encore quelques erreurs significatives notamment lors du calcul de l'énergie fondamentale de petites molécules et du gap énergétique de systèmes étendus.

Afin de compenser ces failles, une nouvelle génération de fonctionnelles a été récemment élaborée. Dans ces modèles, la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation fait appel à la fois à des termes issus des méthodes Hartree-Fock et à d'autres issus du formalisme de la DFT ( $LDA$  ou  $GGA$ ), d'où leur appellation de *fonctionnelles hybrides*.

Actuellement, les fonctionnelles hybrides les plus courantes sont PBE0, HSE03 et B3LYP [16-19]. Selon la proportion de termes HF/DFT utilisés pour générer une fonctionnelle, celle-ci sera plus ou moins adaptée au calcul d'une propriété précise [20]. Par exemple, les fonctionnelles PBE0 et HSE03 permettent un meilleur calcul des propriétés structurales, alors

que B3LYP donne des résultats encore moins précis que ceux obtenus avec la fonctionnelle GGA couramment utilisée, PBE [12].

L'emploi de telles fonctionnelles en lieu et place de la GGA ou la LDA permet de se rapprocher encore des données expérimentales connues, tels que les paramètres de maille ou encore le gap énergétique de certains systèmes [20]. De manière générale, les fonctionnelles hybrides sont particulièrement efficaces pour la description de molécules et de matériaux isolants, mais pas pour les systèmes métalliques. Leur inconvénient majeur est que de tels calculs sont généralement plus gourmands en ressources informatiques que pour les fonctionnelles classiques, du fait de l'incorporation de termes Hartree-Fock.

### I - 6 Choix des bases et des potentiels

Au sein de l'expression quantique du système (voir équation (2.22)), le terme d'échange et de corrélation a été établi selon les approximations précédemment décrites (LDA, GGA). Il reste à définir la partie restante du potentiel effectif du système. Sachant qu'il est possible de traiter séparément les états électroniques de valence et ceux de cœur, plusieurs choix sont possibles. On distingue ainsi deux catégories de potentiels : les potentiels tout électron et les pseudopotentiels. Un potentiel tout électron peut être total (FP : Full Potential), dans le sens où il contient tous les électrons du système sans la moindre approximation, ou de type Muffin-Tin (MF), lorsqu'on suppose que le potentiel est sphérique dans chaque atome du cristal et constant dans la région entre ces sphères (figure II-2). Dans le cas d'un pseudopotentiel, seuls les électrons de valence seront traités explicitement lors du calcul, les autres états de cœur étant figés à l'intérieur d'un potentiel constant. Le choix d'un potentiel adapté au type de calcul envisagé conditionne l'exactitude du résultat.

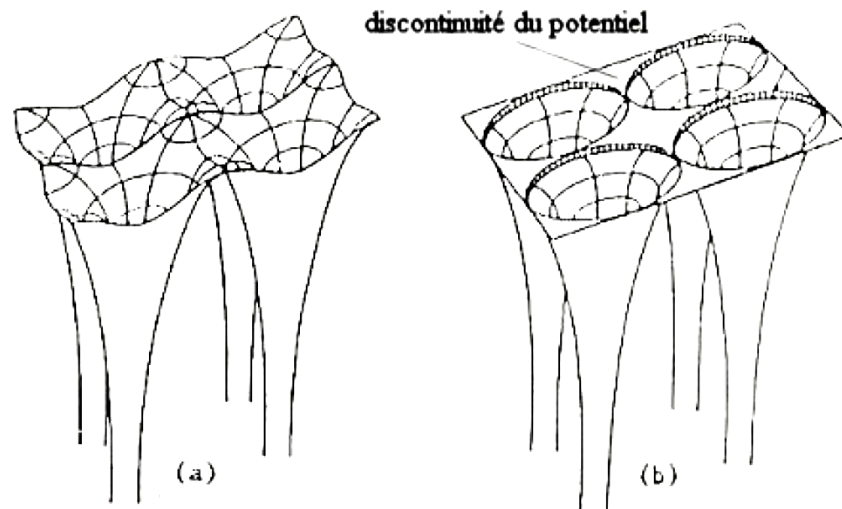


Figure II-2 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : (a) potentiel total et (b) potentiel muffin-tin [21]

A l'instar du choix du potentiel, le choix de la base des fonctions d'onde à calculer est essentiel, car il détermine l'efficacité du calcul en fonction des propriétés que l'on souhaite étudier. Différentes méthodes faisant appel à différents types de bases ont été établies selon le formalisme de la DFT. Quelle que soit la méthode utilisée, leur point commun est la résolution de manière autocohérente des équations de Kohn et Sham. De même que pour les potentiels, on distingue deux grandes classes de méthodes au sein de la DFT : les méthodes tout électron et les approches pseudopotentiels. Parmi les méthodes tout électron, nous présenterons celle des ondes planes (PW : Plane Waves) et des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Waves) puis décrivons la méthode des ondes planes linéarisées augmentées (LAPW).

### I - 6.1. Ondes planes (PW) et ondes planes augmentées (APW)

Une onde plane est une onde périodique appartenant à l'espace réel, sa périodicité étant définie par tout vecteur d'onde  $\vec{G}$  de l'espace réciproque.

$$f(\vec{r}) = e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.28)$$



Le choix d'une base constituée d'ondes planes peut s'avérer judicieux, en majeure partie grâce à la simplicité de ces fonctions, qui ne nécessitent aucune supposition sur la forme de la fonction d'onde finale. En effet, d'après le théorème de Bloch, toute fonction propre peut être écrite comme le produit d'une fonction  $u_{\vec{g}}$  qui caractérise la périodicité du réseau et d'une onde plane, telle que :

$$\psi(\vec{r}) = u_{\vec{g}}(\vec{r})e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \quad (2.29)$$

Par conséquent, si la fonction périodique est également une onde plane, alors la mise en équation du système sera beaucoup plus simple que dans le cas d'un ensemble de bases localisées autour des atomes. Les fonctions de ce type de base sont le plus souvent constituées d'une partie radiale et d'une partie angulaire et peuvent, dans certains cas, se superposer les unes aux autres –ce qui conduit à une représentation erronée du système étudié. Ce problème ne se pose pas lors de l'utilisation d'une base d'ondes planes.

En 1937, Slater [22] a proposé d'améliorer ce modèle en divisant l'espace en deux régions : des sphères « Muffin-Tin » de rayon  $R_{\alpha}$  autour des atomes et une zone interstitielle entre les atomes (figure II-3), et de traiter séparément ces deux régions.

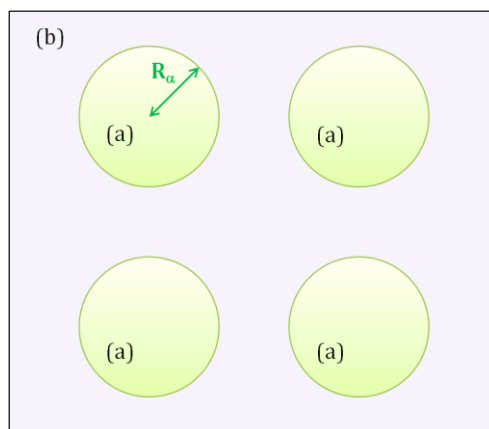


Figure II-3 : Subdivision de la maille élémentaire en sphères atomiques (a) et en région interstitielle (b)

Dans les régions proches du noyau ( $r < R_{\alpha}$ ), le potentiel est de symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales –les solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger- tandis qu'entre les sphères ( $r > R_{\alpha}$ ), le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes. Les fonctions d'onde qui possèdent à la fois l'enveloppe de l'onde plane dans la région interstitielle et l'enveloppe

radiale dans la partie sphérique sont alors appelées les *ondes planes augmentées* (APW : Augmented Plane Waves).

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) Y_{lm}(\vec{r}) , \text{ pour } r < R_\alpha \quad (2.30)$$

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_{\vec{G}} e^{i(\vec{g}+\vec{G})\cdot\vec{r}} , \text{ pour } r > R_\alpha \quad (2.31)$$

Où  $\psi(\vec{r})$  est la fonction d'onde,  $\Omega$  le volume de la maille unitaire,  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques de  $Y_{lm}$ .  $U_l(\vec{r}, E_l)$  est la solution radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} \vec{r} U_l(\vec{r}, E_l) = 0 \quad (2.32)$$

### I - 6.2. Les méthodes tout électron (FP-LAPW)

Les méthodes LAPW sont une amélioration des méthodes APW. Les fonctions de base utilisées dans la région interstitielle sont toujours des ondes planes, mais cette fois-ci, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(\vec{r}, E_l)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$  par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ . Les fonctions  $U_l(\vec{r}, E_l)$  sont définies exactement comme dans la méthode APW et les fonctions  $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$  doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} \vec{r} \dot{U}_l(\vec{r}, E_l) = \vec{r} U_l(\vec{r}, E_l) \quad (2.33)$$

La fonction d'onde s'écrit ainsi :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r}, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) , \text{ pour } r < R_\alpha \quad (2.34)$$

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_{\vec{G}} e^{i(\vec{g}+\vec{G})\cdot\vec{r}} , \text{ pour } r > R_\alpha \quad (2.35)$$

Cette linéarisation des méthodes APW améliore la convergence des calculs et fournit des résultats de meilleure qualité. Dans le cadre de méthodes « FP-LAPW », on associera à cette base de fonctions APW linéarisées un potentiel tout électron total (FP : Full Potential) Cette méthode est actuellement la plus précise, bien que très lourde à manipuler. Un moyen d'alléger le traitement de telles fonctions est de distinguer les électrons de cœur et de

valence, et de ne traiter que ceux qui participent effectivement aux liaisons. Cette idée a donné naissance aux pseudopotentiels.

### I - 6.3. La méthode des pseudopotentiels

Au sein d'un solide ou d'une molécule, seuls les électrons de valence participent à la liaison chimique et donc aux différentes propriétés qui en découlent. On peut donc choisir de ne pas traiter individuellement les électrons de cœur, mais de remplacer leur ensemble par un potentiel effectif, appelé *pseudopotentiel*. La construction d'un pseudopotentiel se fait à partir d'un atome isolé et on impose que les énergies propres obtenues avec le pseudopotentiel soient égales aux énergies atomiques réelles. Par la suite, on s'appuiera sur ces résultats pour définir les fonctions d'onde des électrons de cœur, qui ne seront plus calculées. Ceci permet de simplifier le problème et de réduire considérablement les temps de calcul – un gain d'autant plus profitable lorsque le système contient des atomes lourds.

Cependant, leur simplicité formelle a un prix : il a été observé que les éléments de la première ligne, métaux de transition et terres-rares sont coûteux en ressources informatiques lorsqu'ils sont étudiés à l'aide de pseudopotentiels standard à norme conservée [23]. De nombreuses tentatives ont été faites afin de générer des pseudopotentiels plus *doux* – dans le sens où peu d'ondes planes sont nécessaires – et *transférables*, c'est-à-dire qu'il peut être utilisé de la même manière, quel que soit l'environnement dans lequel l'élément se trouve (molécule, cluster, solide, surface, isolant, métal...).

L'une des approches la plus avancée est le principe des pseudopotentiels ultra-doux (US-PP) présentés par D. Vanderbilt [24], pour lesquels un très faible nombre d'ondes planes a été utilisé. Mais son succès est partiellement freiné par la difficulté à construire de tels pseudopotentiels. En effet, trop de paramètres (plusieurs rayons de coupure) doivent être choisis, et restreindre le nombre d'ondes planes au sein du pseudopotentiel implique qu'il ne sera adapté que pour un environnement spécifique [10]. Bien souvent, des tests extensifs sont donc nécessaires pour obtenir un US-PP hautement précis et transférable. Malgré cela, l'association d'une base à ondes planes avec l'approximation du pseudopotentiel demeure parmi les techniques les plus efficaces en matière de modélisation des matériaux [9].

## I - 7 Le code de calcul VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)

Le code de calcul VASP a été écrit par G. Kresse, J. Häfner, et leurs collaborateurs à l'université de Vienne (Autriche) [25-27]. Initialement, ce code reposait uniquement sur l'approche des pseudopotentiels ultradoux (US-PP, [24]), mais le formalisme de la méthode des ondes planes projetées (PAW) a ensuite été implémenté [27, 28] ce qui permet aux utilisateurs de combiner ces deux méthodes.

La procédure de calcul au sein du code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [25-27] comprend la résolution itérative des équations de Kohn-Sham, basée sur la minimisation de l'énergie, et le mixage des densités de charges optimisées [29]. Cela inclut le calcul des forces de Hellmann-Feynman agissant sur les atomes et des contraintes sur la maille unitaire [25, 26], l'énergie totale étant optimisée en fonction des positions des atomes au sein de la maille unitaire ou du superréseau. Tout calcul sous le code VASP s'articule autour de quatre fichiers de départ :

- **INCAR** : ce fichier contient tous les paramètres relatifs au calcul. L'utilisateur doit ajuster chaque paramètre (énergie de coupure, précision, ordre magnétique, méthode d'intégration, relaxation, etc...) en fonction du type de calcul qu'il compte lancer.
- **KPOINTS** : ce fichier indique la grille de points k fixée et comment la première zone de Brillouin sera échantillonnée (par exemple, centrée autour du point Gamma).
- **POSCAR** : contient les paramètres de maille et positions atomiques du système étudié
- **POTCAR** : regroupe les pseudopotentiels de chaque type d'atome présent dans le système.

Une fois le calcul terminé, VASP génère de nombreux fichiers de sortie. Parmi ceux-ci, le fichier principal est l'**OUTCAR**, il s'agit d'un résumé complet du calcul. On y retrouve toutes les informations stockées dans les quatre fichiers de départ, auxquelles s'ajoutent le déroulement du calcul étape par étape. La quantité de données à extraire de ce fichier est également reclassée dans différents fichiers de sortie, selon la nature de l'information fournie. Par exemple :

- l'**OSZICAR** n'affiche que l'énergie totale à l'issue de chaque SCF électronique et ionique

- le **CONTCAR** fournit les positions atomiques après relaxation du système
- le **DOSCAR** regroupe les densités d'états électroniques totales. La décomposition de ces DOS par type d'orbitale est quant à elle listée dans le **PROCAR**.
- l'**IBZKPT** liste les coordonnées des points  $k$  générés, d'après le maillage imposé par l'utilisateur
- le **CHGCAR** permet de tracer les densités de charge électroniques
- le **WAVECAR** contient la totalité des fonctions d'onde générées lors du calcul.

### I - 8 Le code de calcul WIEN2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [30]. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température [31], des minéraux [32], des surfaces des métaux de transition [33] ou encore des oxydes non ferromagnétiques [34]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [35] qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [36]. La structure de ce code est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell (figure II-4).

La procédure de calcul *ab initio* (figure II-4) dans le code WIEN2k se divise en deux étapes majeures. Dans un premier temps, l'initialisation consiste à générer la densité électronique de départ, à partir d'un calcul atomique. Différentes opérations sont alors effectuées grâce à l'ensemble de sous-programmes suivant :

- **NN** fournit les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes afin de déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.
- **LSTART** permet de générer les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes (états de cœur ou de valence).
- **SYMMETRY** permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN** génère une maille de points  $k$  dans la zone de Brillouin.

- **DSTART** génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Dans un second temps, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto-cohérent (ou self-consistent, noté SCF). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc...) soit atteint. Un second ensemble de sous programmes est alors utilisé :

- **LAPW0** génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité
- **LAPW1** calcule les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** calcule les états et les densités de cœur.
- **MIXER** effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie du cycle  $i$  et du cycle  $i - 1$ .

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés caractéristiques de l'état fondamental, comme par exemple la densité de charge ou la structure de bandes, sont alors déterminées.

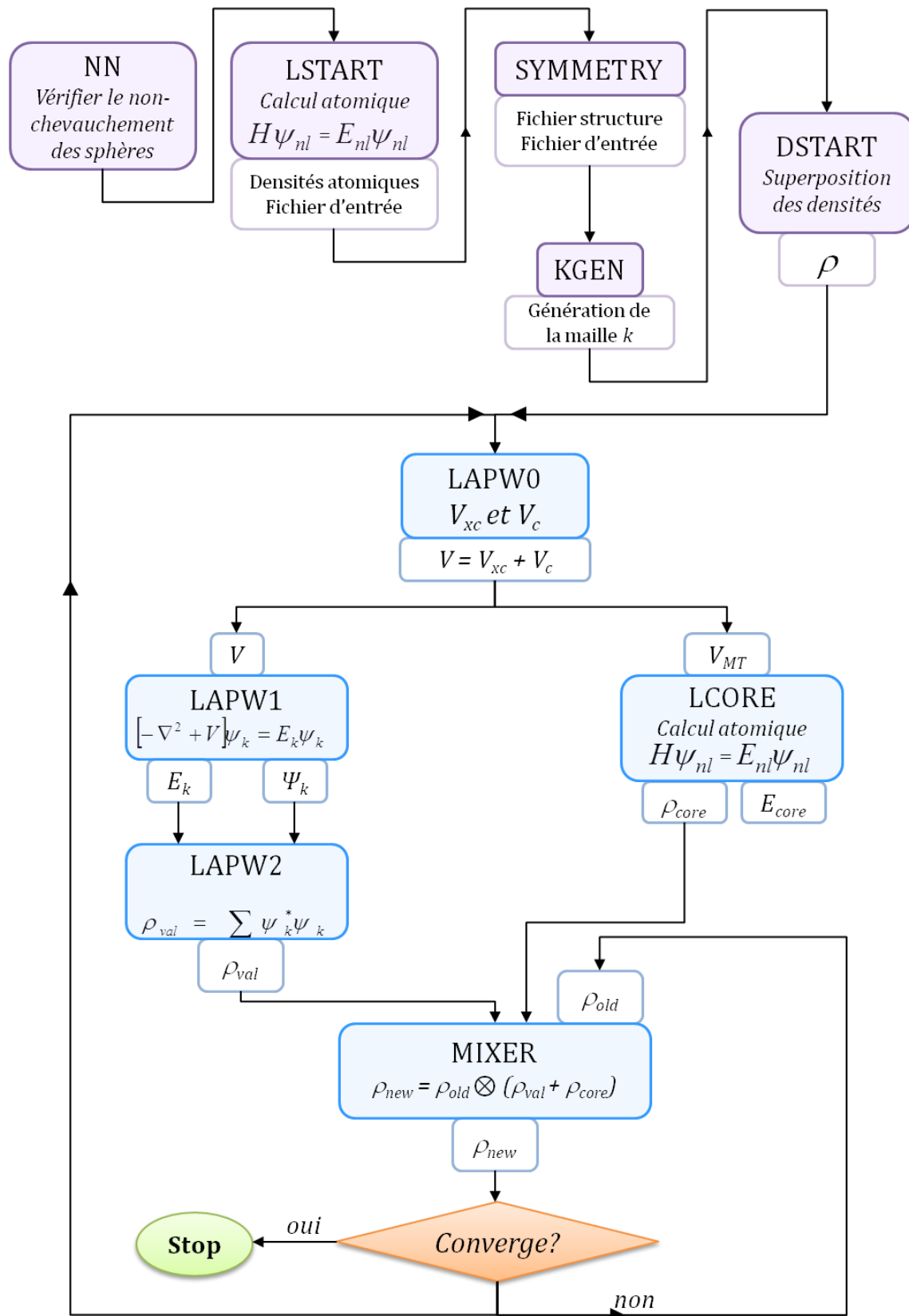


Figure II-4 : Procédure de calcul sous le code WIEN2k

La figure II-5 récapitule les différentes voies de traitement, que nous avons présentées durant cette première partie, de chacun des termes de l'équation de Schrödinger. Nous pouvons à présent détailler concrètement les étapes suivies lors du calcul de certaines propriétés d'un solide.

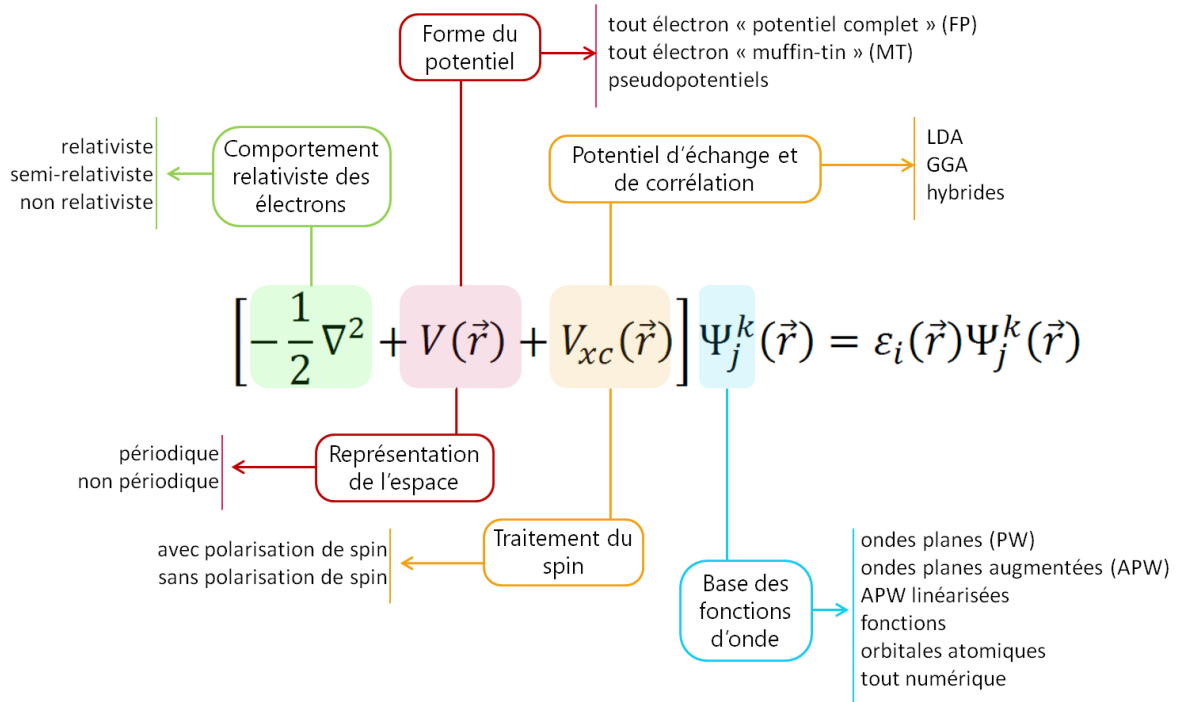


Figure II-2: Ensemble des choix possibles pour le traitement des termes d'énergie cinétique, potentiels et des fonctions d'onde



## II - Calcul des propriétés à l'état fondamental

### II - 1 Calcul de la structure électronique dans un solide

#### II - 1.1. Conditions aux limites périodiques

Un système périodique peut être décrit comme un ensemble d'unités élémentaires, se reproduisant par translation suivant les trois directions de l'espace. Ainsi, si l'on définit un vecteur de translation du réseau direct  $\vec{R}_l(l_1, l_2, l_3)$  au sein du repère  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ , tel que

$$\vec{R}_l = l_1 \vec{a} + l_2 \vec{b} + l_3 \vec{c} \quad (2.36)$$

On peut partitionner le système en un nombre infini de mailles élémentaires, de sorte que

$$(\vec{r} + \vec{R}_l) = \vec{r} \quad (2.37)$$

Par conséquent, le potentiel effectif, la densité électronique et les fonctions d'ondes au sein des équations de Kohn et Sham seront également définis comme :

$$V_S(\vec{r} + \vec{R}_l) = V_S(\vec{r}) \quad (2.38)$$

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}_l) = \rho(\vec{r}) \quad (2.39)$$

$$\varphi_i(\vec{r} + \vec{R}_l) = \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.40)$$

Cette considération va « alléger » grandement le calcul des propriétés d'un solide : au lieu de considérer le système dans sa globalité, on se focalisera uniquement sur une zone limitée de l'espace : la maille élémentaire, définie par les vecteurs  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ . On passe ainsi de l'étude d'un système de taille infinie à celle d'une maille élémentaire de taille finie.

Le théorème de Bloch évoqué précédemment illustre cette invariance du système par symétrie de translation, la fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une fonction périodique,  $\tau_j^{\vec{k}}$ , propre au réseau, et d'une onde plane, qui traduit la translation de réseau.

$$\varphi_j^{\vec{k}}(\vec{r}) = \tau_j^{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.41)$$

$$\tau_j^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{\tau}(\vec{G}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2.42)$$

Dans ces expressions, les vecteurs  $\vec{G}$  et  $\vec{k}$  sont définis dans l'espace réciproque au sein de la première zone de Brillouin. Le vecteur d'onde  $\vec{k}$  est un nombre quantique, propre aux orbitales de Bloch. La résolution des équations de Kohn et Sham au sein d'un système périodique se fait pour un échantillonnage de points  $\vec{k}$  qui permet de reproduire la symétrie de la première zone de Brillouin.

## II - 1.2. La première zone de Brillouin

Le calcul des principales grandeurs définissant un système, telles que la densité de charge, les densités d'états électroniques, ou l'énergie totale, nécessite une intégration sur la première zone de Brillouin. Par exemple, la densité de charge est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \sum_n \int_{BZ} f_{nk} |\psi_{nk}(\vec{r})|^2 d\mathbf{k} \quad (2.43)$$

$f_{nk}$  désigne les nombres d'occupation, c'est-à-dire le nombre d'électrons occupant l'état  $n\mathbf{k}$  et  $\Omega_{BZ}$  le volume de la première zone de Brillouin.

En se basant sur le fait que les fonctions d'onde au niveau de points  $\vec{k}$  proches seront quasi identiques, on peut approximer l'intégration sur les points  $\vec{k}$  par une somme pondérée sur un ensemble fini de points  $\vec{k}$ . La somme des coefficients  $w_k$  est égale à 1.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_n \sum_k w_k f_{nk} |\psi_{nk}(\vec{r})|^2 d\mathbf{k} \quad (2.44)$$

Ainsi, la tâche de déterminer une quantité considérable de fonctions d'onde  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  (N étant de l'ordre de  $10^{23}$ ) est réduite à calculer les fonctions d'onde  $\psi_{nk}(\vec{r})$  sur un ensemble fini de points  $\{k\}$  dans la première zone de Brillouin et ce, pour un nombre de bandes de l'ordre du nombre d'électrons *par maille unitaire*.

### II - 1.3. Choix de l'énergie de coupure

Dans la pratique, l'ensemble des ondes planes est limité à une sphère dans l'espace réciproque. Il n'est donc pas nécessaire de prendre en compte toutes les ondes du système, mais uniquement celles dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine énergie limite, appelée « énergie cutoff » ou énergie de coupure, définie comme :

$$\frac{\hbar^2 |\vec{k} + \vec{K}|^2}{2m} \leq E_{cut} \quad (2.45)$$

Des tests de convergence sont alors nécessaires pour déterminer le paramètre  $E_{cut}$  le mieux adapté. Généralement, les bases d'ondes planes sont faciles à manipuler numériquement, par contre elles ne sont pas bien adaptées à la description d'une fonction d'onde. Une grande base est nécessaire, que ce soit pour décrire les électrons du cœur ou les oscillations des fonctions d'onde de valence dans le cœur.

### II - 1.4. Cycle autocohérent électronique

Dans le cadre de la DFT, l'énergie totale d'un système de N électrons interagissant entre eux est une fonctionnelle de la densité électronique. La détermination de l'énergie à l'état fondamental se fait alors de manière itérative, à l'aide d'une loi variationnelle. Le principe est le suivant : à partir d'une hypothèse initiale sur la densité électronique – déterminée en fonction des paramètres du système-, l'énergie totale est calculée suite à la résolution de l'équation de Schrödinger. On génère alors une nouvelle densité électronique, que l'on compare à la densité obtenue lors du précédent cycle, et ainsi de suite jusqu'à obtenir une convergence satisfaisante (figure II-6).

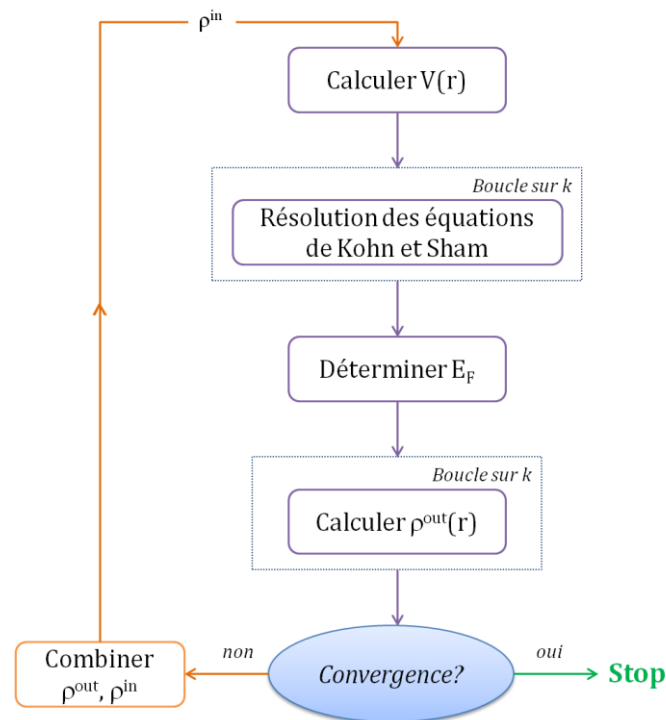


Figure II-6 : Cycle auto-cohérent électronique dans le cadre de la DFT [9]

Les étapes présentées au cours de cette première partie sont toujours réalisées quel que soit le type de calcul lancé. Nous allons à présent détailler les différentes méthodes utilisées au cours de ce travail pour l'étude des propriétés structurales et électroniques de matériaux.

## II - 2 Calcul des propriétés d'un solide cristallin par des méthodes *ab-initio*

### II - 2.1. Optimisation géométrique

Une optimisation de géométrie consiste en la recherche d'un ensemble de paramètres structuraux (positions atomiques et paramètres de maille) donnant au système sa plus basse énergie fondamentale. Les densités électroniques et de charge doivent donc être calculées non seulement en fonction des positions initiales, mais également à chaque modification de la structure, jusqu'à ce qu'on ait minimisé les forces entre atomes et donc, l'énergie totale du

système. Cela revient donc à ajouter une boucle externe supplémentaire au cycle autocohérent précédemment présenté (figure II-7) :

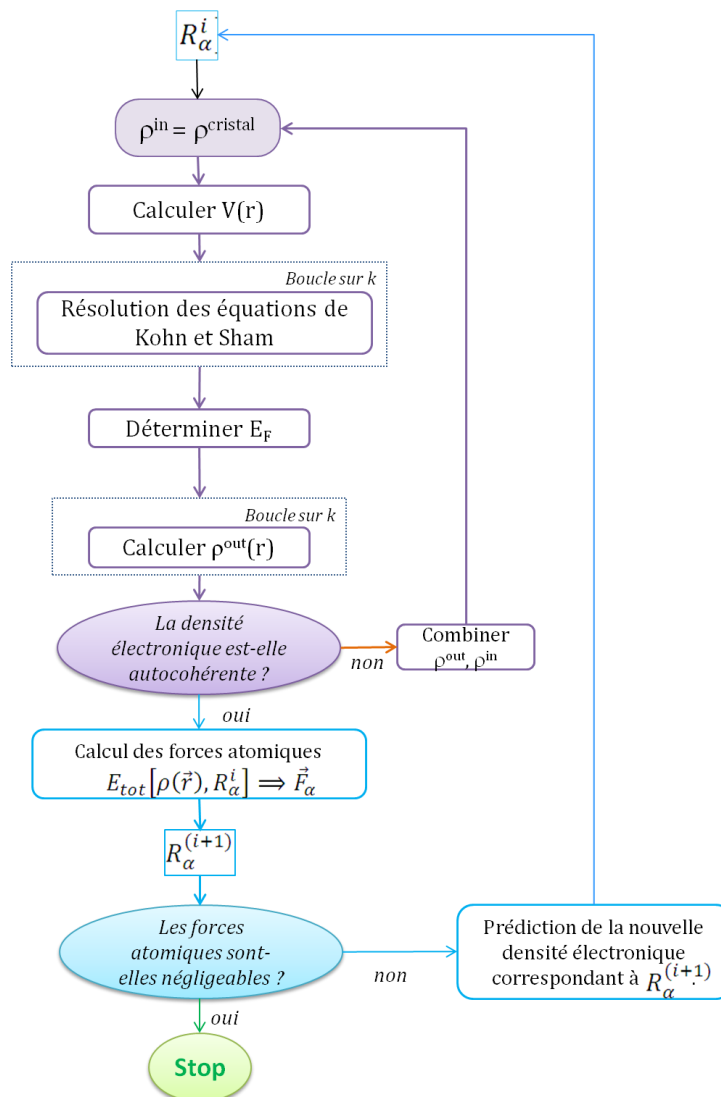


Figure II-7 : Cycle autocohérent appliqué lors d'une optimisation de géométrie

Ainsi, à chaque nouvel ensemble de paramètres structuraux, un cycle autocohérent ionique est réalisé, qui est lui-même constitué de plusieurs cycles autocohérents électroniques. Le critère de convergence sur l'énergie finale et sur les forces entre atomes est fixé par l'utilisateur.

En raison du nombre élevé de paramètres à ajuster lors de l'optimisation (paramètres de mailles, angles, volume unitaire, positions de chacun des atomes), il est préférable d'optimiser la structure en plusieurs étapes successives, chacune consistant en la minimisation de l'énergie totale du système en fonction de la variation d'un paramètre précis

(figure II-8). Cette précaution améliore la précision du résultat final, en s'affranchissant de la présence de certains minima locaux. A titre indicatif, la succession d'optimisations couramment utilisée est la suivante :

- (i) Optimisation du volume de la maille unitaire
- (ii) Optimisation du rapport  $c/a$  de la maille
- (iii) Le cas échéant, optimisation de chacun des paramètres de maille
- (iv) Optimisation des angles de la cellule unitaire
- (v) Relaxation des atomes à l'intérieur de la maille

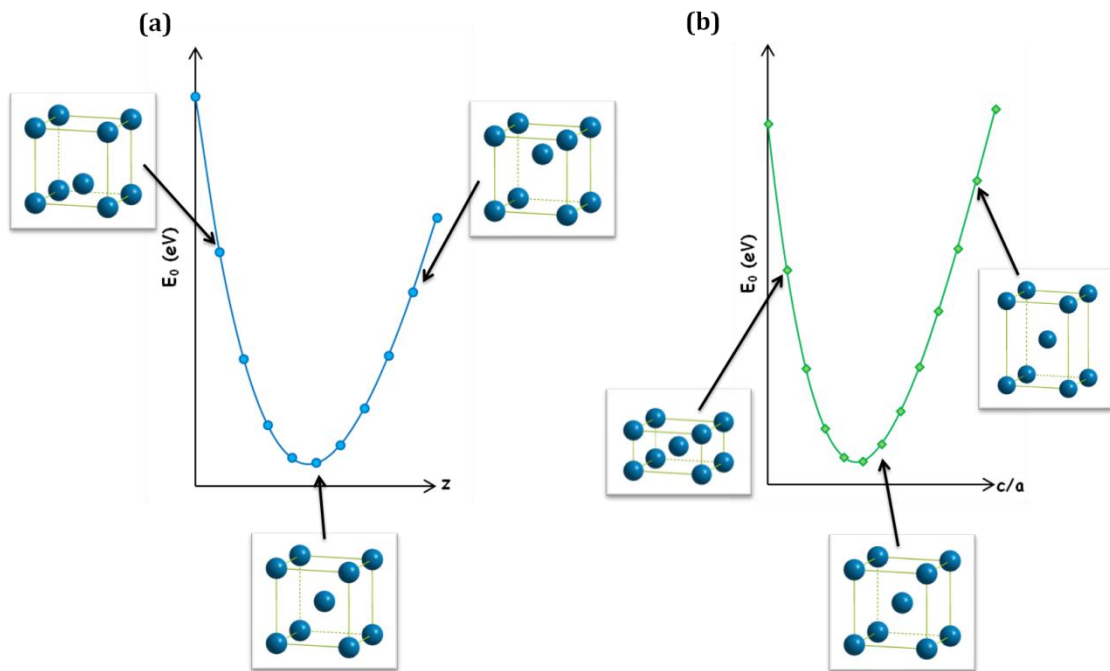


Figure II-8 : Exemples d'optimisation des positions atomiques (a) et des paramètres de la maille (b)

## II - 2.2. Propriétés électroniques

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons d'« outils » complémentaires que sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

Le calcul de la répartition des densités d'états électroniques totales (DOS) permet de déterminer le nombre d'états électroniques par unité formulaire. La projection de ces DOS sur les orbitales atomiques permet quant à elle d'évaluer la contribution de chaque type d'orbitale atomique aux liaisons permettant la cohésion du solide. Ces densités d'états sont nommées *l*-DOS, en référence au nombre quantique *l* caractérisant chaque orbitale atomique. L'unité des densités d'états électroniques est le « nombre d'états électroniques par unité formulaire », il s'agit d'une grandeur positive. La structure de bandes permet d'observer la dispersion de l'énergie électronique entre les points de haute symétrie de la structure.

Enfin, la circulation des charges à travers le solide peut être visualisée à l'aide du calcul de la densité de charge électronique ; ses représentations – selon un plan cristallographique ou une liaison chimique par exemple – permettent d'avoir une meilleure connaissance de la répartition des électrons dans tout le système et de connaître la nature des liaisons qui constituent le cristal étudié. Par exemple, la délocalisation d'une partie du nuage électronique vers l'espace entre deux atomes est caractéristique d'une liaison covalente (les deux atomes concernés « mettent en commun » leurs électrons de valence respectifs). *A contrario*, une répartition sphérique des électrons autour de chaque atome indique que la liaison est purement ionique.

### II - 2.3. Evaluation de la ferroélectricité d'un matériau grâce au calcul de la polarisation spontanée

#### (1) Polarisation macroscopique au sein d'un échantillon fini

La polarisation macroscopique d'un échantillon *fini* – molécule seule ou amas d'atomes (cluster) – est définie comme étant le moment dipolaire *par unité de volume*. Ce dernier s'établit directement à partir de la répartition des charges au sein de l'échantillon et s'écrit sous la forme suivante [37, 38] :

$$P = \frac{-e}{\Omega} \left[ \sum_i Z_i \mathbf{R}_i + \int d\mathbf{r} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \right] \quad (2.46)$$

où  $\Omega$  désigne le volume de l'échantillon,  $-eZ_i$  la charge nette de l'ion  $i$ ,  $\mathbf{R}_i$  un vecteur unitaire, et  $\rho(\mathbf{r})$  est la densité de charge électronique.

Par analogie, certaines approches ont tenté d'évaluer la ferroélectricité de cristaux massifs –se reproduisant à *l'infini* de manière périodique dans les méthodes de calcul théorique– en fonction du moment dipolaire *par maille unitaire* [39, 40]. Mais ces approches étaient inexactes car il n'existe pas de choix unique pour la maille unitaire d'un cristal. Or, l'expression (2.46) dépend de la forme et des limites de l'échantillon ; elle ne peut donc pas être utilisée en tant que telle pour décrire les propriétés d'un solide massif « infini ». Il fallut donc établir un nouveau formalisme permettant de calculer la polarisation macroscopique au sein d'un matériau sous forme massive.

### (2) Choix d'une référence centrosymétrique

Le calcul de la distribution de charges au sein d'un cristal massif ne permet pas à lui seul de façon absolue *l'amplitude* de la polarisation électrique. En revanche, les *variations* de la polarisation sont accessibles par le calcul, grâce aux lois de la mécanique quantique [41].

Deux méthodes de calcul sont basées sur ce principe : le calcul des charges effectives de Born [42-44] et la théorie moderne de la polarisation, ou théorie de la phase de Berry [41, 45]. Ces méthodes ont pour objectif de suivre l'évolution du courant électrique lorsque la ferroélectricité se développe au sein d'un matériau, en considérant que les ions se déplacent de manière continue et adiabatique d'une configuration centrosymétrique vers leur position actuelle au sein du matériau ferroélectrique. C'est d'ailleurs ce qui se produit lorsqu'on mesure expérimentalement la polarisation spontanée au cours de cycles d'hystérésis : le matériau passe successivement d'un état ferroélectrique, paraélectrique et à nouveau ferroélectrique suivant le champ électrique appliqué.

La configuration centrosymétrique « de référence » doit être judicieusement choisie, afin que la  $\Delta P$  obtenue à la fin du calcul ne soit pas supérieure au *quantum de polarisation*  $Q$  (équation (2.47)) Il doit donc s'agir d'une structure de symétrie très proche à celle de la structure ferroélectrique, de sorte que sa transformation vers un état ferroélectrique génère le moins de distorsions possible.

$$Q = \frac{2e}{\Omega} R_i \quad (2.47)$$



On définit ensuite un chemin de transition reliant les deux structures entre elles. Plusieurs voies sont possibles, toutefois le modèle choisi doit répondre aux deux critères suivants : (i) la transition s'effectue en l'absence d'un champ électrique extérieur et (ii) le système demeure isolant tout au long de la transformation. Ces conditions sont essentielles pour obtenir des résultats indépendants des paramètres de calcul tels que le choix du chemin de transition ou de la maille unitaire.

### (3) Le calcul des charges effectives de Born

Le calcul des charges effectives de Born [44] (couramment notées BEC, Born Effective Charges) permet d'évaluer la différence de polarisation au sein d'un solide, en sommant le produit du déplacement de chaque ion avec les éléments diagonaux  $Z^*$  du tenseur des charges dynamiques de Born propres à celui-ci. Cela revient à mesurer le courant macroscopique transporté par chaque ion  $j$  durant la transition paraélectrique  $\rightarrow$  ferroélectrique tandis que les autres ions sont fixés [43]. Ainsi on considère que la différence de polarisation  $\Delta P_\alpha$  suivant chaque direction  $\alpha$  de l'espace dépend linéairement du déplacement des ions à travers le solide et peut être estimée selon :

$$\Delta P_\alpha \cong \sum_{j\beta} \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_{j\beta}} (u_{j\beta} - u_{0j\beta}) = \frac{e}{\Omega} \sum_{j\beta} Z_{j\alpha\beta}^* \Delta u_{j\beta} \quad (2.48)$$

où  $\Delta u_{j\beta}$  est le déplacement de l'ion  $j$  suivant la direction  $\beta$ ,  $Z_{j\alpha\beta}^*$  son tenseur de charge effective et  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire.

Cette approximation est particulièrement efficace pour calculer la polarisation ferroélectrique au sein d'oxydes à structure perovskite simple, mais se révèle moins précise pour les systèmes où les charges se déplacent de manière fortement anisotropique. Dans ce cas, il vaut mieux recourir à une méthode encore plus précise, appelée la *théorie moderne de la polarisation*, ou *théorie de la phase de Berry*.

#### (4) Théorie moderne de la polarisation ou théorie de la phase de Berry

Dans le cas d'une structure ferroélectrique, Resta [37, 38, 41] a établi que la polarisation spontanée est donnée par l'intégrale du courant macroscopique qui se développe au sein du cristal durant la transition adiabatique paraélectrique  $\rightarrow$  ferroélectrique. Cette définition a été complétée l'année suivante par R. D. King-Smith et D. Vanderbilt [45] qui ont démontré que l'expression quantique de  $\Delta P$  ne dépendait pas uniquement du déplacement des charges entre les atomes, mais également d'une phase géométrique<sup>1</sup> appelée *phase de Berry* [46, 47] et dont l'amplitude est définie *modulo*  $2\pi$  – une conséquence directe de la périodicité du système étudié.

Resta et al. [41] ont démontré que l'établissement d'une polarisation spontanée au sein d'un matériau résultait à la fois du déplacement des ions et du courant transporté par les électrons (équation (2.49)). Ce sont d'ailleurs les fonctions d'onde électroniques, et non la charge portée par les ions, qui détiennent l'information principale sur la polarisation.

$$\Delta P = \Delta P_{el} + \Delta P_{ion} \quad (2.49)$$

Cependant, seule la différence *totale*  $\Delta P$  est observable –et calculable– du point de vue macroscopique. En effet, il n'existe pas de voie universelle pour partitionner  $\Delta P$  en contributions électronique et ionique si la structure étudiée possède plusieurs centres de symétrie au sein de la maille unitaire. C'est pourquoi on doit toujours traiter ces deux termes ensemble.

Les expressions de  $\Delta P_{el}$  et  $\Delta P_{ion}$  sont similaires à ce qui est défini dans le cas d'un échantillon fini, à la différence près que l'on doit prendre en compte la limite thermodynamique  $\Omega \rightarrow \infty$  ( $\Omega$  étant le volume de l'échantillon). La contribution ionique est obtenue en sommant le produit de la position de chaque ion dans la maille unitaire avec sa charge nominale de cœur. La contribution électronique est déterminée en évaluant la phase du produit de recouvrement entre les fonctions de Bloch périodiques le long d'une droite suffisamment échantillonnée de points au sein de l'espace réciproque.

---

<sup>1</sup> Une phase géométrique est le produit de la fonction d'onde définissant un système et d'un nombre complexe. En mécanique quantique, ce type de phase intervient lorsqu'on soumet un système physique à une transformation adiabatique selon un circuit fermé.

On introduit également le paramètre de contrainte interne  $\lambda$ , qui permet de partager en petits segments d'égale longueur la distorsion subie par la maille lorsque les atomes se déplacent de la position centrosymétrique ( $\lambda = 0$ ) à la phase ferroélectrique ( $\lambda = 1$ ), le long du « chemin de transition ». De ce fait, la différence de polarisation  $\Delta P$  entre les deux états du solide s'écrit :

$$\Delta P = \int_0^1 d\lambda P'(\lambda) \quad (2.50)$$

où  $P'(\lambda)$  est la polarisation calculée au sein de chaque structure intermédiaire de paramètre  $\lambda$ . Comme il n'existe pas de choix unique de maille unitaire, le calcul ne mène pas à une valeur unique de polarisation mais à un ensemble de valeurs, séparées entre elles par  $n$  quanta de polarisation  $Q - n$  étant un entier. C'est pourquoi le seul moyen de lever toute ambiguïté est de suivre l'évolution de  $P'(\lambda)$  et de réajuster certains points de  $\pm n \times Q$  si nécessaire.

La théorie moderne de la polarisation a été appliquée pour la première fois au calcul de la ferroélectricité au sein de l'oxyde de type perovskite cubique  $\text{KNbO}_3$ . Les résultats obtenus ( $\Delta P = 35 \mu\text{C.cm}^{-2}$ ) [48, 49] ont montré un excellent accord avec les données expérimentales ( $\Delta P = 37 \mu\text{C.cm}^{-2}$ , [50]). D'autres études ont été réalisées par la suite, confirmant la fiabilité de cette méthode vis-à-vis de la réalité expérimentale. De nos jours, la théorie moderne de la polarisation est très largement utilisée ; notons encore que même si, par abus de langage, de nombreux articles évoquent une polarisation spontanée, c'est bien la *différence* de polarisation spontanée que nous calculons.

### III - Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord rappelé les différents aspects de la théorie de l'état fondamental sur lesquels reposent toutes les méthodes de calcul actuellement utilisées. Nous avons ensuite décrit le principe de fonctionnement des méthodes de calcul *ab-initio* à travers quelques exemples typiques de propriétés souvent recherchées. Cette liste est loin d'être exhaustive tant la variété de propriétés physiques accessibles par le calcul est élevée ; nous nous sommes limités aux méthodes utilisées durant ces travaux de thèse.

Le développement de ces méthodes associé aux progrès informatiques a permis la description précise de systèmes de plus en plus complexes. Aujourd'hui, les méthodes de calcul constituent un formidable outil dans l'étude d'un matériau, soit en justifiant ou en complétant les informations fournies par l'expérience, soit en anticipant sur de nouvelles propriétés jusque-là inexplorées. C'est ce que nous constaterons au cours des deux prochains chapitres.

## Références bibliographiques

1. Schrödinger, E., *Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik*. Naturwissenschaften, 1926. **14**(28): p. 664-666.
2. Born, M. and J.R. Oppenheimer, *On the Quantum Theory of Molecules*. Annalen der Physik (Leipzig), 1927. **84**: p. 457.
3. Fermi, E., *A statistical method for the determination of some atomic properties*. Rendiconti della Accademia Nazionale dei Lincei, 1927. **6**: p. 602-607.
4. Fermi, E., *On the statistical deduction of some atomic properties. Application to the theory of the periodic system of the elements*. Rendiconti della Accademia Nazionale dei Lincei, 1928. **7**: p. 342.
5. Fermi, E., *A statistical method for the determination of some properties of the atom and its application to the theory of the periodic system of the elements*. Zeitschrift für Physik, 1928. **48**: p. 73.
6. Thomas, L.H., *The calculation of atomic fields*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1927. **23**(5): p. 542-548.
7. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
8. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
9. Singh, D.J., *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW-method*. 1994, Norwell: Kluwer Academic.
10. Cottenier, S., *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction*. 2002, Institut voor Kern- en Stralingsfysica: Leuven.
11. Perdew, J.P. and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical Review B, 1981. **23**(10): p. 5048-5079.
12. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
13. Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B, 1992. **45**(23): p. 13244-13249.
14. Anisimov, V.I., J. Zaanen, and O.K. Andersen, *Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I*. Physical Review B, 1991. **44**(3): p. 943-954.

15. Dudarev, S.L., et al., *Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study*. Physical Review B, 1998. **57**(3): p. 1505-1509.
16. Heyd, J. and G.E. Scuseria, *Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd--Scuseria--Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional*. The Journal of Chemical Physics, 2004. **121**(3): p. 1187-1192.
17. Paier, J., et al., *Screened hybrid density functionals applied to solids*. The Journal of Chemical Physics, 2006. **124**(15): p. 154709-13.
18. Paier, J., M. Marsman, and G. Kresse, *Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals?* The Journal of Chemical Physics, 2007. **127**(2): p. 024103-10.
19. Heyd, J., et al., *Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional*. The Journal of Chemical Physics, 2005. **123**(17): p. 174101-8.
20. Marsman, M., et al., *Hybrid functionals applied to extended systems*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008. **20**(6): p. 064201.
21. Pisani, C., *Quantum-mechanical ab-initio calculation of the properties of crystalline materials*. Lecture notes in Chemistry, ed. C. Pisani. 1996, Heidelberg: Springer-Verlag. 327.
22. Slater, J.C., *Wave Functions in a Periodic Potential*. Physical Review, 1937. **51**(10): p. 846-851.
23. Hamann, D.R., M. Schlüter, and C. Chiang, *Norm-Conserving Pseudopotentials*. Physical Review Letters, 1979. **43**(20): p. 1494-1497.
24. Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical Review B, 1990. **41**(11): p. 7892-7895.
25. Kresse, G. and J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. Physical Review B, 1993. **47**(1): p. 558-561.
26. Kresse, G. and J. Hafner, *Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal amorphous-semiconductor transition in germanium*. Physical Review B, 1994. **49**(20): p. 14251-14269.
27. Kresse, G. and J. Hafner, *VASP Guide*. 2003, Technische Universität Wien.
28. Kresse, G. and D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. Physical Review B, 1999. **59**(3): p. 1758-1775.
29. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical Review B, 1996. **54**(16): p. 11169-11186.
30. Blaha, P., K. Schwarz, and R. Augustyn, *WIEN93*. 1993, Technische Universität Wien.

31. Schwarz, K., C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Charge distribution and electric-field gradients in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* . Physical Review B, 1990. **42**(4): p. 2051-2061.
32. Winkler, B., P. Blaha, and K. Schwarz, *Ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite*. American Mineralogist, 1996. **81**: p. 545-549.
33. Kohler, B., et al., *Frustrated H-Induced Instability of Mo(110)*. Physical Review Letters, 1995. **74**(8): p. 1387-1390.
34. Wang, X.G., et al., *The Hematite ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry*. Physical Review Letters, 1998. **81**(5): p. 1038-1041.
35. Blaha, P., K. Schwarz, and P. Dufek, *WIEN97*. 1997, Technische Universität Wien.
36. Blaha, P., et al., *Wien2k User's guide in An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, T.U. Wien, Editor. 2001: Vienna.
37. Resta, R., *Macroscopic polarization in crystalline dielectrics : the geometric phase approach*. Review of Modern Physics, 1994. **66**(3): p. 899-915.
38. Resta, R., *Modern theory of polarization in ferroelectrics*. Ferroelectrics, 1994. **151**(1): p. 49-58.
39. Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, ed. Saunders. 1976, Philadelphia: Saunders.
40. Kittel, C., *Physique de l'état solide*. 7th ed, ed. Wiley. 1996, New York.
41. Resta, R., *Theory of the electric polarization in crystals*. Ferroelectrics, 1992. **136**(1): p. 51-55.
42. Lax, M. and E. Burstein, *Infrared Lattice Absorption in Ionic and Homopolar Crystals*. Physical Review, 1955. **97**(1): p. 39-52.
43. Pick, R.M., M.H. Cohen, and R.M. Martin, *Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation*. Physical Review B, 1970. **1**(2): p. 910-920.
44. Born, M. and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. International series of monographs on physics, ed. C. Press. 1954: Oxford University Press, USA.
45. King-Smith, R.D. and D. Vanderbilt, *Theory of polarization of crystalline solids*. Physical Review B, 1993. **47**(3): p. 1651-1654.
46. Berry, M.V., *Quantal Phase Factors Accompanying Adiabatic Changes*. Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, 1984. **392**(1802): p. 45-57.
47. Berry, M.V., *The Quantum Phase, Five Years After*, in *Geometric Phases in Physics*, A. Shapere and F. Wilczek, Editors. 1989, World Scientific: Singapore.

48. Resta, R., M. Posternak, and A. Baldereschi, *Towards a quantum theory of polarization in ferroelectrics: The case of  $\text{KNbO}_3$* . Physical Review Letters, 1993. **70**(7): p. 1010-1013.
49. Resta, R., M. Posternak, and A. Baldereschi, *First-principles theory of polarization in ferroelectrics*. Materials Research Society symposia proceedings, 1993. **291**: p. 647.
50. Kleemann, W., F.J. Schäfer, and M.D. Fontana, *Crystal optical studies of spontaneous and precursor polarization in  $\text{KNbO}_3$* . Physical Review B, 1984. **30**(3): p. 1148-1154.



# Chapitre III

Etude du comportement des oxydes  
 $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Ln = lanthanide) et  $\text{BiFeO}_3$



# CHAPITRE III : Étude du comportement des oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanides) et $\text{BiFeO}_3$

---

Ce chapitre se divise en deux parties. Dans un premier temps nous étudierons par des calculs *ab-initio* certaines propriétés des oxydes ferroélectriques  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Ces oxydes font l'objet de nombreuses études, nos calculs ont pour but de compléter les données disponibles quant à ces deux oxydes. Nous appliquerons ensuite les mêmes méthodes de calcul pour l'étude d'autres oxydes de la même famille,  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . La seconde partie de ce chapitre est consacrée au ferrite de bismuth  $\text{BiFeO}_3$ . En parallèle de ces calculs, une étude expérimentale a été menée au sein du laboratoire sur des couches minces de  $\text{BiFeO}_3$ . L'apport des résultats théoriques doit permettre une meilleure compréhension des propriétés du matériau sous différentes conditions de synthèse.

## I - Les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

### I - 1. Optimisation structurale

#### I - 1.1. Détails de calcul

Le calcul des propriétés structurales a été réalisé dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (DFT-GGA) implémentée dans le code de calcul VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package, [1]). L'interaction entre ions et électrons est décrite grâce à la méthode des ondes planes augmentées (PAW) ; les pseudopotentiels utilisés contiennent 11, 4 et 6 électrons de valence, respectivement pour les atomes de lanthane ou néodyme ( $5s^2 5p^6 6s^2 5d^1$ ), de titane ( $3d^2 4s^2$ ) et d'oxygène ( $2s^2 2p^4$ ). Dans le cas de l'atome de lanthane, l'orbitale  $4f$ , vide, est laissée en valence tandis que dans le cas du néodyme, les électrons  $4f^3$  ne sont pas traités explicitement mais maintenus au cœur du pseudopotentiel. Ainsi les mailles étudiées contiennent toutes 72 électrons de valence par unité formulaire  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Nos tests ont révélé qu'une énergie de coupure de 500 eV permettait une convergence suffisante des calculs ; afin d'échantillonner correctement la première zone de Brillouin, nous avons utilisé

des réseaux de  $4 \times 4 \times 2$  et  $4 \times 4 \times 1$  points  $k$ , respectivement pour les phases monocliniques et les phases orthorhombiques.

Notre étude porte sur les structures suivantes : monoclinique  $P2_1$  (ferroélectrique), orthorhombique  $Cmc2_1$  (ferroélectrique) et orthorhombique  $Cmcm$  (paraélectrique). En plus de ces trois phases, déjà observées expérimentalement au sein d'oxydes LnTO, nous nous sommes intéressés à l'étude d'une hypothétique phase monoclinique de symétrie  $P2_1/m$ , que nous utiliserons pour le calcul de la polarisation spontanée au sein des oxydes LnTO. Bien qu'aucune donnée expérimentale ne soit disponible pour LnTO, cette structure a déjà été observée au sein d'autres oxydes  $A_2B_2O_7$ . Par exemple, il a été montré que  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  subissait une transition de phase ferroélectrique, de la symétrie  $P2_1/m$  à la symétrie  $P2_1$  [2]. Nous ferons donc appel à cette structure afin d'estimer et comprendre l'origine de la ferroélectricité au sein des oxydes LnTO.

### I- 1.2. Stabilité relative des différentes phases de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

La structure la plus stable d'un composé dans une phase donnée est déterminée à partir de la minimisation de l'énergie électronique totale en fonction des différents paramètres de maille. La comparaison des courbes de type  $E = f(V)$  issues de cette minimisation pour les différentes phases nous fournit également des indications sur la stabilité de ces phases et de l'existence ou non de transition entre elles.

La température est souvent à l'origine de changements structuraux d'un solide, comme c'est le cas pour LaTO et NdTO. On peut également observer ces changements structuraux lorsque le matériau subit des contraintes, qui peuvent donc altérer certaines de ses propriétés. Par exemple, il a été démontré que l'effet de la pression pouvait améliorer les propriétés électroniques et les propriétés de conduction des dititanates de lanthanoïdes [3, 4]. Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement structural des différentes phases des oxydes LnTO sous effet de contrainte.

Nous avons calculé l'énergie totale d'une maille unitaire de LaTO et de NdTO lorsqu'on lui impose différents volumes. La relation entre ces deux grandeurs est décrite par l'équation d'état de Murnaghan [5] (équation 3.1).

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'} \left[ \frac{1}{B' - 1} \times \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B' - 1} \quad (3.1)$$

Dans cette expression, le terme  $B_0$  désigne le module de compressibilité. Il permet de quantifier la déformation d'un matériau lorsqu'il est soumis à une compression uniforme. La pression qu'il faudrait appliquer au solide afin d'obtenir de tels volumes correspond à la dérivée de l'énergie totale par rapport au volume (équation 3.2).

$$P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right) \quad (3.2)$$

L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume, au sein de différentes structures LaTO totalement relaxées, est représentée dans la [figure III-1a](#). Nous pouvons constater que la structure monoclinique  $P2_1$  présente l'énergie la plus basse quel que soit le volume –et donc la pression- imposé. Il s'agit donc bien de la structure fondamentale du LaTO, sous laquelle le composé cristallise à température ambiante. *A contrario*, la phase paraélectrique  $Cmcm$  est la plus haute en énergie, ce qui explique pourquoi on n'observe cette phase qu'à haute température. Parmi les autres structures étudiées, la phase orthorhombique  $Cmc2_1$  est relativement proche, d'un point de vue énergétique, de celle de la monoclinique  $P2_1$ . Cette différence, inférieure à 0,3 eV par unité formulaire, a d'ailleurs tendance à se réduire vers de hautes pressions, sans toutefois mener à une transition de phase induite par la pression.

Un tel phénomène a été observé expérimentalement à une pression de 16,7 GPa par Zhang et al. [4], qui ont suggéré qu'il s'agirait d'une structure de symétrie  $P2$ ,  $Pm$ ,  $P2/m$  ou une symétrie  $P2_1$  dont l'axe  $\vec{b}$  est doublé par rapport à la structure à l'état fondamental. Nous avons calculé l'énergie de ces structures, mais aucune d'elles n'est apparue suffisamment stable. Il se peut que Zhang et al. aient en fait observé une superstructure de la  $P2_1$  à haute pression. Enfin, nous pouvons remarquer que la structure centrosymétrique  $P2_1/m$  est encore plus favorable énergétiquement que la structure  $Cmcm$ , ce qui conforte notre hypothèse quant à l'existence de cette phase. Nous observons un comportement similaire pour les différentes phases au sein de l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ([figure III-1b](#)).

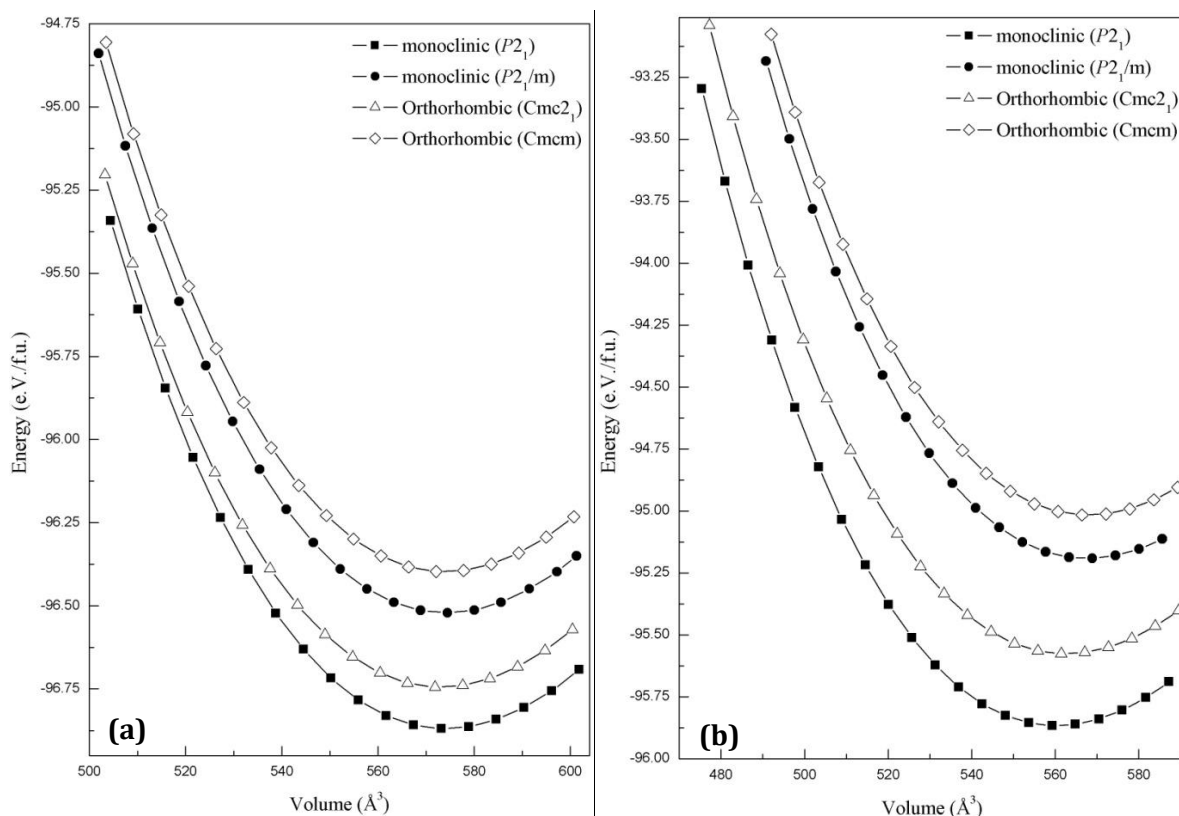


Figure III-1 : Calcul de l'énergie totale en fonction du volume d'une maille unitaire de LaTO (a) et de NdTO (b) sous différentes configurations.

### I - 1.3. Optimisation des paramètres de maille et des positions atomiques dans les différentes phases de LaTO et de NdTO

Pour chaque configuration donnée – composé, type de maille et sa symétrie –, nous avons tout d'abord optimisé les paramètres de maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , en imposant un volume d'équilibre  $V_0$ , qui correspond au minimum de la courbe  $E=f(V)$  tracée précédemment (figure III-1). Puis les positions atomiques ont été relaxées afin de réduire les interactions entre ions du système, jusqu'à ce qu'on obtienne la structure la plus stable.

Les résultats de l'optimisation structurale menée sur les différentes phases de LaTO et de NdTO sont regroupés dans le tableau III-1. Nos calculs sont en bon accord avec la plupart des références théoriques et/ou expérimentales. En particulier, le volume de la maille unitaire  $P2_1$  est surestimé d'environ 3,0% et les paramètres de maille de 1,8%, ce qui correspond à la surestimation couramment constatée lors de l'emploi de fonctionnelles GGA. Les méthodes que nous avons utilisées sont donc fiables et nous pouvons ainsi étudier les propriétés du LaTO et du NdTO à partir de ces structures optimisées.

Les modules de compressibilité ont été calculés pour chaque phase et figurent également dans le [tableau III-1](#). La température a pour effet de diminuer les constantes élastiques d'un matériau ; nous nous attendons donc à ce que nos valeurs, calculées à une température de 0 K, soient surestimées par rapport aux mesures expérimentales. C'est effectivement le cas pour la phase monoclinique de symétrie  $P2_1$  du LaTO, seule phase pour laquelle des données expérimentales sont disponibles [4]. Cependant, nos résultats calculés pour les autres phases restent dans le même ordre de grandeur que la valeur des modules de compressibilité d'autres systèmes de types  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , tels que le  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (161,5 GPa, [6]).

**Tableau III-1 : Paramètres de maille et module de compressibilité calculés pour les différentes phases du LaTO et du NdTO**

	Symétrie $P2_1$				Symétrie $P2_1/m$	
	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$		$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$		$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
	GGA	Exp. [7]	GGA	Exp. [7]	GGA	GGA
a (Å)	7.82	7.81	7.68	7.66	7.89	7.78
b (Å)	5.59	5.55	5.47	5.46	5.56	5.54
c (Å)	13.26	13.01	13.06	12.99	13.31	13.08
$\beta$ (°)	98.51	98.65	98.54	98.67	98.51	98.59
V (Å <sup>3</sup> )	573.16	557.08	542.65	536.99	577.55	557.70
$B_0$ (GPa)	184.5	121.0 [4]	191.44	—	184.5	186.89

	Symétrie $Cmc2_1$			Symétrie $Cmcm$	
	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$		$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
	GGA	Exp. [8]	GGA	GGA	GGA
a (Å)	3.95	3.95	3.86	3.95	3.91
b (Å)	5.56	5.61	5.70	5.56	5.53
c (Å)	26.22	25.95	25.56	26.22	26.28
V (Å <sup>3</sup> )	574.85	575.40	561.48	574.85	568.04
$B_0$ (GPa)	186.2	—	188.06	186.2	188.10

**L'optimisation structurale des différentes phases attribuées au LaTO et au NdTO a mis en évidence la possible existence d'une phase intermédiaire, de symétrie monoclinique  $P2_1/m$ , qui vient s'ajouter aux structures sous lesquelles le LaTO et le NdTO ont déjà été observés : la phase monoclinique  $P2_1$  à température ambiante, ainsi que les phases orthorhombiques  $Cmc2_1$  et  $Cmcm$  à plus haute température. Nos calculs ont montré que l'évolution progressive de ces composés vers la phase de haute symétrie  $Cmcm$  pourrait se faire via la phase monoclinique de symétrie  $P2_1/m$ . Les différentes structures optimisées durant cette première partie serviront ensuite de modèles pour l'étude d'autres propriétés.**

## I - 2. Propriétés électroniques

### I - 2.1. Détails de calcul

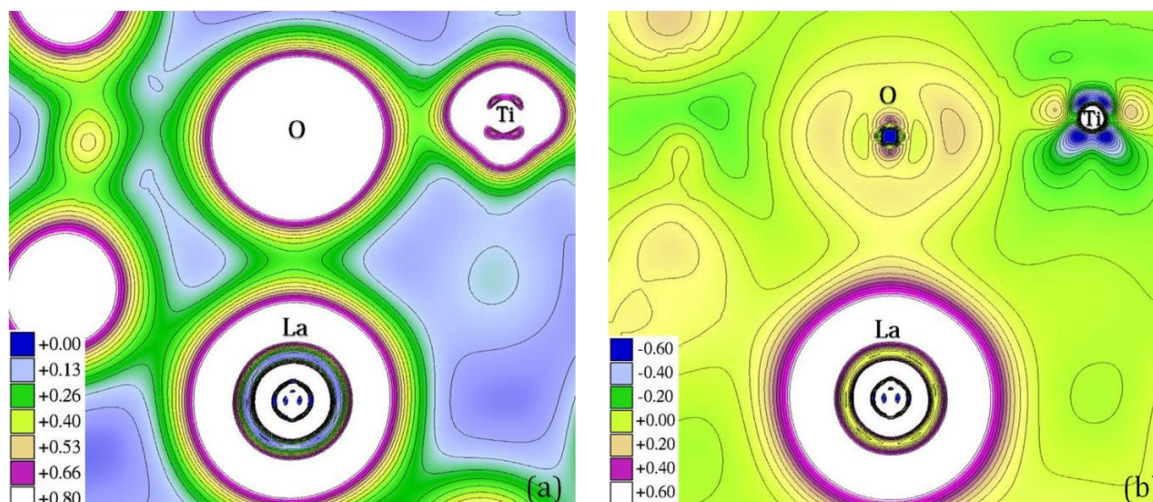
Les fonctionnelles GGA se révèlent très efficaces pour le calcul des propriétés structurales d'un système. En revanche, leur emploi peut mener à une description erronée des propriétés électroniques lorsque le système contient des électrons  $f$  fortement corrélés – ce qui est le cas des lanthanoïdes. Il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes « tout électron », et d'ajouter au sein de l'Hamiltonien des atomes concernés un terme dit de Hubbard, noté  $U_{eff}$  qui va compenser l'énergie d'autocorrélation des électrons. Dans notre cas, l'ensemble des propriétés électroniques des systèmes LaTO et NdTO a été calculé grâce à la méthode à ondes planes augmentées et orbitales locales, ou (PAW)+ $lo$  [9], implémentée dans le code de calcul WIEN2K [10]. Nous avons utilisé un terme de Hubbard effectif  $U_{eff} = 5$  et 7 eV, respectivement pour les calculs au sein du LaTO [11] et du NdTO [12]. Le calcul des propriétés électroniques au sein d'un solide requiert l'utilisation d'un réseau de points  $k$  plus dense ; dans le cas de la structure monoclinique  $P2_1$  la première zone de Brillouin a été échantillonnée grâce à un réseau de  $8 \times 8 \times 4$  points  $k$ .

Les orbitales participant aux liaisons chimiques sont les mêmes pour les quatre phases de chaque composé LnTO étudié. Nous nous appuyons donc sur la phase monoclinique de symétrie  $P2_1$  pour décrire la structure électronique de LaTO et de NdTO, les DOS, densités de charge et structure de bandes des autres phases étant similaires.

### I - 2.2. Répartition de la densité de charge électronique

Afin de comprendre la nature des interactions liant les atomes au sein des structures  $P2_1$  de LaTO et NdTO, nous avons tout d'abord calculé les distributions de la densité de charge électronique. La densité de charge des électrons de valence et le transfert de charge sont représentés pour un plan contenant des atomes La, Ti et O dans la figure III-2. Le transfert de charge électronique est obtenu en soustrayant la densité d'ions  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$  isolés à la densité électronique totale du solide. D'après la figure III-2a, il apparaît clairement que l'interaction de liaison entre Ti et O n'est pas purement ionique. En effet, la nature directionnelle de la distribution de la densité de charge entre ces deux atomes témoigne

d'une certaine covalence au sein de la liaison Ti-O. Ce caractère covalent est aussi observé entre les atomes Ln et O mais à un moindre degré. L'anisotropie de la répartition de la densité de charge est bien visible dans la [figure III-2b](#) qui nous montre que les liaisons Ln-O et Ti-O ne sont pas purement ioniques mais plutôt ionocovalentes. La répartition de la densité de charge électronique au sein du NdTO est similaire à celle du LaTO.



**Figure III-2 : Répartition de la densité de charge des électrons de valence (a) et transfert de charge entre les ions (b) au sein de la structure monoclinique  $P2_1$  du LaTO. Les contours diffèrent de  $0.05 e^- \cdot \text{Å}^3$**

Il est à présent nécessaire de quantifier l'information donnée graphiquement dans la [figure III-2](#). Pour cela, des outils d'analyse topologique tels que l'analyse de Bader [13] permettent de partitionner l'espace, de façon à calculer la déformation de la densité électronique autour de chaque élément du solide. Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode de Bader, pour laquelle l'espace est subdivisé en régions atomiques séparées par des plans correspondant à une densité de charge minimale. Les résultats de cette analyse ([tableau III-2](#)) nous indiquent que la charge effective autour des atomes Ln, Ti et O est nettement plus faible que la charge nominale des ions (+3 pour Ln, +4 pour Ti et -2 pour O). Cela traduit l'existence d'un transfert de charge depuis les bassins des atomes d'Oxygène vers les bassins Ti et Ln, et donc d'interactions covalentes au sein des liaisons Ln-O et Ti-O. Par ailleurs, la quantité de charge cédée ( $-0,88 e^-$  pour La,  $-0,89 e^-$  pour Nd et  $-1,81 e^-$  pour Ti) suggère que le degré de covalence des liaisons Ti-O est plus fort que celui des liaisons Ln-O. Des résultats similaires ont été obtenus pour le LaTO pyrochlore d'après l'analyse de charge de Hirshfeld et la méthode de la déformation de la densité de Voronoi [14, 15].



Tableau III-2 : Charges atomiques obtenues par l'analyse de Bader au sein de la phase monoclinique  $\text{P2}_1$  des oxydes LnTO

Ions	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$			$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$		
	La	Ti	O	Nd	Ti	O
Charge effective	+2.12	+2.19	-1.23	+2.11	+2.20	-1.23
Charge nominale	+3	+4	-2	+3	+4	-2

### I - 2.3. Densités d'états électroniques (DOS)

Nous terminons l'étude de la structure électronique des composés LaTO et NdTO par le calcul de la répartition des densités d'états électroniques totales. Les calculs ont été réalisés à la fois par GGA et GGA+U. L'emploi de ces deux approximations a conduit à des résultats similaires pour le LaTO, mais pas pour le NdTO en raison de la présence d'électrons  $4f$ .

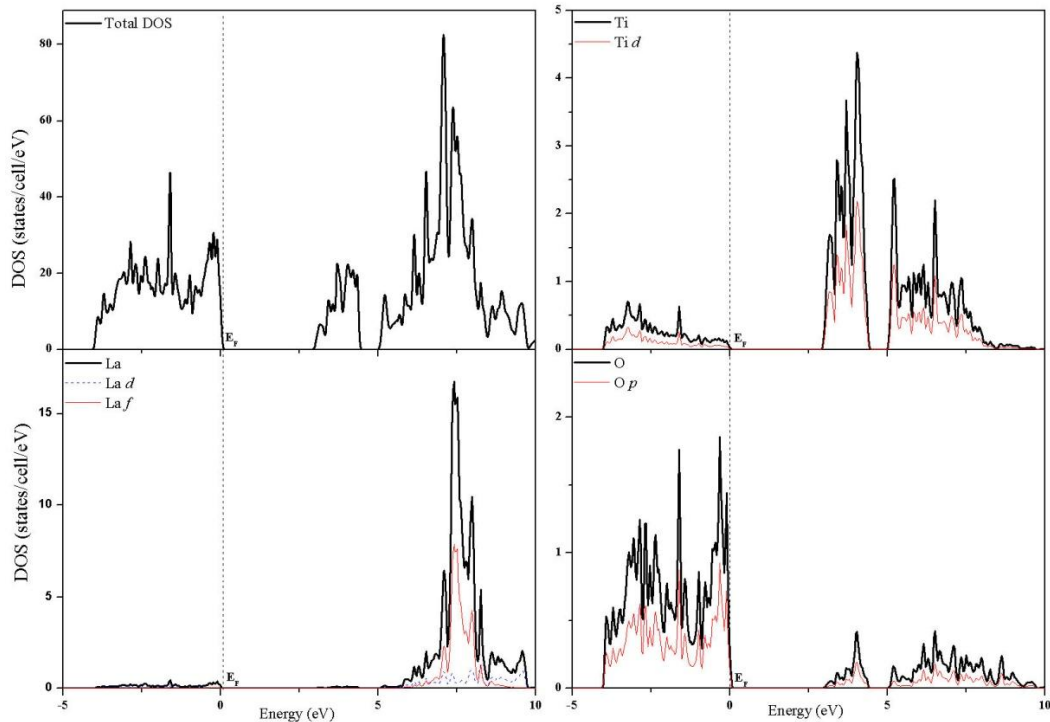


Figure III-3 : Densités d'états électroniques totales et contribution des atomes de La, Ti et O au sein du LaTO

Les densités d'états (DOS) électroniques totales ainsi que la contribution de chaque orbitale atomique au sein du LaTO sont présentées dans la figure III-3. Nous pouvons distinguer trois groupes de bande d'énergie. Le premier, non représenté sur la figure, contient les orbitales O  $2s$  et La  $5p$  au-dessous de -5 eV. Le massif électronique situé entre -4 eV et 0 eV au sein de la bande de valence est principalement constitué des orbitales O  $2p$  hybridées avec les états Ti  $3d$ . L'hybridation entre ces deux orbitales confirme la présence de

covalence au sein des liaisons Ti-O, ce que nous avons déjà souligné lors de l'analyse de la répartition des densités de charge. Inversement, ce sont les orbitales Ti  $3d$  qui dominent le bas de la bande de conduction, entre 2,88 eV et 4,44 eV. Les orbitales La  $4f$ , La  $5d$  et Ti  $3d$  se regroupent au sein de la bande de conduction, au-delà de 4,95 eV. Notons également la présence d'orbitales O  $2p$  au sein de cette bande ainsi qu'une légère hybridation de ces états avec les orbitales Ti  $3d$  et, à degré moindre, La  $5d$ . L'existence d'une bande étroite autour de 7,28 eV témoigne du caractère fortement localisé des électrons La  $4f$ .

La structure de bandes du LaTO (figure III-4) montre que la bande de conduction et la bande de valence sont séparées par un gap énergétique de 2,84 eV, ce qui traduit bien le caractère semi-conducteur du LaTO. Cette propriété est à l'origine de l'activité photocatalytique de LaTO. Notons toutefois que la valeur du gap énergétique ici calculé est sous-estimée par rapport aux références expérimentales disponibles (3,29 à 3,82 eV, [16-18]). Ce désaccord est dû à la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation dans le formalisme Kohn-Sham (voir chapitre II), qui ne permet pas de reproduire de manière exacte le gap énergétique de certains oxydes [19].

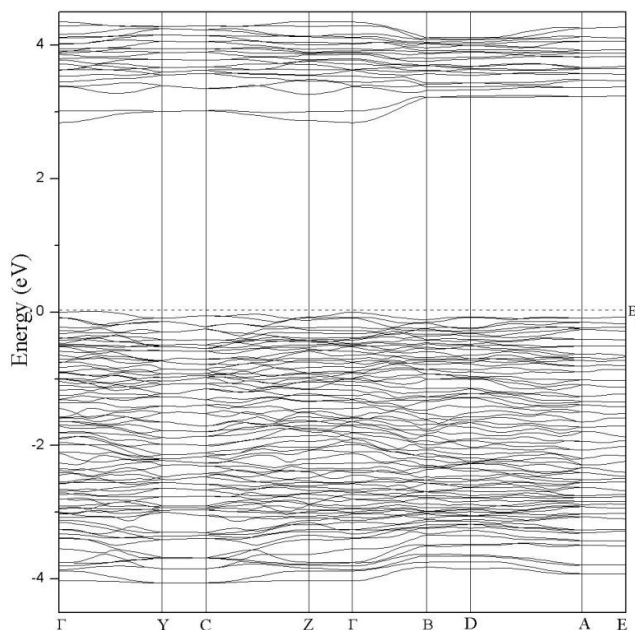


Figure III-4 : Structure de bandes au sein du LaTO, calculée par GGA

La présence d'électrons Nd  $4f$  au sein du NdTO nécessite un calcul spin-polarisé, afin de tenir compte de la polarisation des spins. Le calcul des DOS a tout d'abord été effectué par GGA (figure III-5). Nos résultats indiquent un caractère semi-métallique pour le NdTO, contrairement à ce qui a été observé expérimentalement [17]. Cette contradiction est

directement liée aux fortes interactions entre électrons  $4f$ , que la fonctionnelle GGA utilisée ne parvient pas à reproduire correctement.

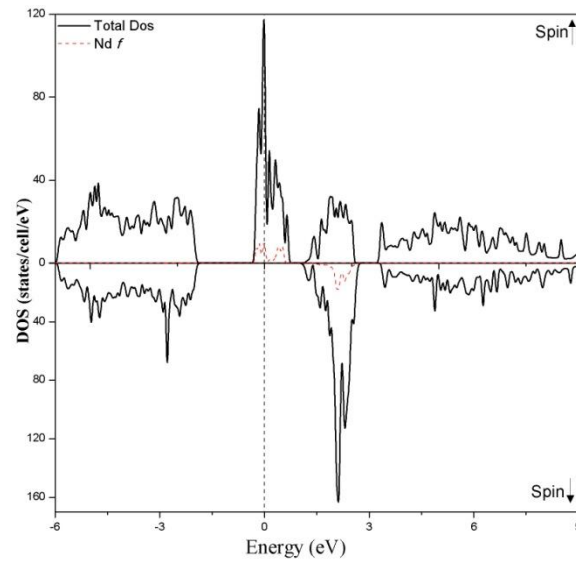


Figure III-5 : DOS totales et contribution électronique des orbitales Nd  $4f$  calculées par GGA

Dans ce cas précis, l'utilisation de la GGA+U est donc indispensable pour compenser cette erreur. L'ajout d'un terme effectif de Hubbard  $U_{\text{eff}} = 7$  eV dans l'expression du potentiel d'échange-corrélation du système a permis d'élargir le gap énergétique au niveau de Fermi et donc de reproduire correctement la nature isolante du matériau.

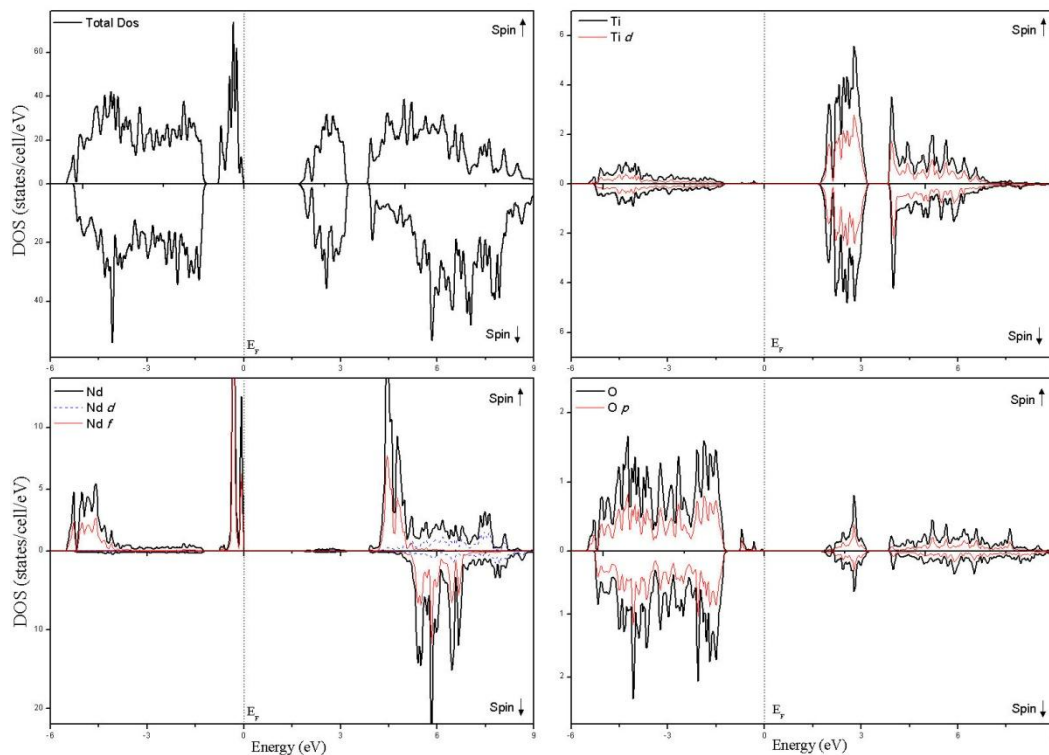


Figure III-6 : DOS totales et contribution des différentes orbitales atomiques au sein du NdTO, calculées par GGA+U ( $U_{\text{eff}} = 7$  eV)

Les DOS totales et partielles calculées par cette méthode sont représentées dans la figure III-6. La structure électronique du NdTO est similaire à celle du LaTO, à la différence près que les états électroniques des orbitales Nd  $4f$  viennent s'intercaler entre le sommet de la bande de valence et le niveau de Fermi. On observe également une répartition inégale entre états de spin « up » et ceux de spin « down ». Les bandes de spin  $\uparrow$  occupées se déplacent sous le niveau de Fermi tandis que les bandes de spin  $\downarrow$  occupées et les bandes de spin  $\uparrow$  vacantes s'en éloignent au sein de la bande de conduction. Ainsi, les états électroniques Nd  $4f \uparrow$  sont plus bas en énergie que les états Nd  $4f \downarrow$ .

Au sein des bandes de spin  $\uparrow$ , on peut distinguer quatre massifs électroniques : le premier, de -5,60 eV à -1,12 eV est essentiellement dû aux orbitales O  $2p$ , et on remarque une hybridation entre les orbitales O  $2p$  et Nd  $4f$  entre -5,60 et -3,42 eV. Le sommet de la bande de valence, entre -0,82 et 0 eV correspond à des orbitales Nd  $4f$  localisées. Cette structure électronique de valence est en accord avec celle établie par spectrométrie photoélectronique X (XPS) [20]. Les orbitales Ti  $3d$  sont localisées au sein de la bande de conduction, entre 1,63 et 3,24 eV, et interagissent avec les orbitales O  $2p$ . Enfin à partir de 3,78 eV, le sommet de la bande de conduction est majoritairement constitué des états Ti  $3d$ , Nd  $4f$  et Nd  $5d$ . La bande de conduction et la bande de valence sont séparées par un gap énergétique de 1,63 eV.

Le  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est un des titanates les plus efficaces pour la réaction de décomposition photocatalytique de l'eau [17, 21]. Cette propriété s'explique en partie par la largeur de son gap énergétique, de 2,84 eV. A contrario, une réduction du gap énergétique, comme dans le cas du NdTO ( $E_g = 1,63$  eV) entraîne la dégradation de l'activité photocatalytique. En effet, un gap énergétique élevé réduit le taux de recombinaison électron-trou, et favorise ainsi le transfert de charges entre la surface du catalyseur et le substrat [22]. D'autre part, la comparaison de la structure électronique de LaTO et de NdTO montre que les états Nd  $4f$  sont situés à un niveau inférieur à celui des états La  $4f$  (4,44 eV et 7,40 eV, respectivement). Par conséquent, des électrons photoexcités peuvent être facilement piégés par les niveaux vacants Nd  $4f$ , ce qui diminue leur mobilité. Des porteurs de charges positives peuvent également être piégés par les niveaux localisés Nd  $4f$  au sein de la bande de valence. De tels piègeages réduisent considérablement l'activité photocatalytique du NdTO.

L'ajustement de nos paramètres de calcul, en particulier dans le cas du NdTO, a permis une description correcte de la structure électronique des oxydes LaTO et NdTO. Nos calculs ont notamment révélé la présence d'interactions ionocovalentes au sein des liaisons Ln-O et Ti-O et expliqué l'origine de la bonne activité photocatalytique du LaTO.

### I - 3. Mesure des propriétés ferroélectriques

Le calcul de la polarisation spontanée permet d'évaluer et de comparer le caractère ferroélectrique d'un matériau. Expérimentalement, cela correspond à la moitié du changement de polarisation au sein du matériau lorsqu'on bascule le champ électrique appliqué d'une valeur positive vers des grandeurs négatives au cours d'un cycle d'hystérésis. Dans le cadre de notre étude sur les oxydes  $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , nous avons utilisé la théorie moderne de la polarisation ou méthode de la phase de Berry, décrite dans le chapitre précédent.

La différence de polarisation a été calculée au sein des oxydes LaTO et NdTO entre la structure ferroélectrique  $P2_1$  que nous avons optimisée, et l'hypothétique phase centrosymétrique  $P2_1/m$ . Nos calculs ont montré qu'il s'agissait de la structure la plus proche de la phase ferroélectrique  $P2_1$ , tant du point de vue structural qu'énergétique. Cette symétrie diffère de la  $P2_1$  uniquement par l'ajout d'un centre d'inversion ; la transition de l'état paraélectrique à l'état ferroélectrique se caractérise par un léger déplacement des atomes de La le long de l'axe  $\vec{b}$  et d'une rotation des octaèdres  $\text{TiO}_6$  autour d'axes parallèles à  $\vec{a}$  (figure III-7). Par conséquent, nous nous attendons à ce que la polarisation électrique se développe le long de l'axe  $\vec{b}$ .

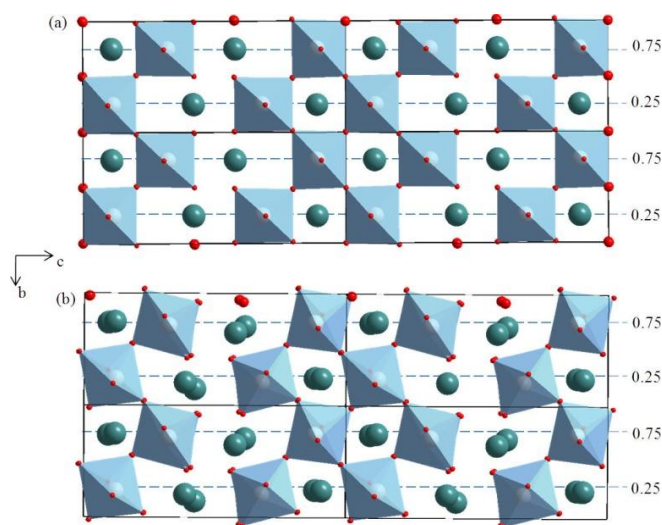


Figure III-7 : Comparaison des structures monocliniques  $P2_1/m$  (a) et  $P2_1$  (b) du LaTO

Afin de calculer la différence de polarisation, nous avons considéré que la transition d'une phase à l'autre se faisait de manière adiabatique et continue. De cette manière, chaque atome se déplace le long d'un chemin divisé en segments d'égale longueur. Cette méthode nous a permis de suivre l'évolution de la polarisation spontanée durant toute la transition paraélectrique  $\rightarrow$  ferroélectrique. Ainsi pour chaque structure intermédiaire de paramètre  $\lambda$  ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ), la position de chaque atome  $j_\lambda$  suivant une direction de l'espace  $j$  est donnée par la relation suivante :

$$j_\lambda = j_P + \lambda(j_F - j_P) \quad (3.3)$$

dans laquelle  $j_P$  et  $j_F$  correspondent à la position de l'atome respectivement dans la phase paraélectrique et ferroélectrique.

Durant toute la transition paraélectrique  $\rightarrow$  ferroélectrique, il est impératif de s'affranchir de toute contribution extérieure à la symétrie, telle que la compression ou la dilatation de la maille – dans ce cas on ne calcule plus la polarisation spontanée *propre* au matériau. Pour cela, les structures utilisées pour nos calculs auront toutes les mêmes paramètres de maille, en l'occurrence ceux de la phase ferroélectrique relaxée. Seules les positions des atomes à l'intérieur de chaque structure varieront.

**Tableau III-3 : Polarisations calculées par GGA au sein du LaTO et du NdTO, le long d'une transition adiabatique entre une structure paraélectrique  $P2_1/m$  et la structure ferroélectrique  $P2_1$ . Le terme  $\Delta P$  désigne le quantum de polarisation associé à chaque structure.**

$\lambda$	LaTO	NdTO
0	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>
0.1	0.72	0.67
0.2	1.45	1.36
0.3	2.21	2.08
0.4	2.97	2.82
0.5	3.75	3.57
0.6	4.54	4.33
0.7	5.33	5.10
0.8	6.13	5.88
0.9	6.92	6.65
1	<b>7.72</b>	<b>7.42</b>
$\Delta P$ ( $\mu\text{C.cm}^{-2}$ )	15.60	16.10

A l'issue des calculs, nous obtenons une différence de polarisation  $\Delta P_s$  de  $7,72 \mu\text{C.cm}^{-2}$  et  $7,42 \mu\text{C.cm}^{-2}$ , respectivement pour le LaTO et le NdTO (tableau III-3). Ces résultats sont en

bon accord avec les références expérimentales attribuant une polarisation spontanée de 5 à  $10 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour le LaTO [23-25] et de  $9 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour le NdTO [24, 26]. Notons que le paramètre  $b$  est nettement inférieur à  $a$  et  $c$  (dans le cas du LaTO,  $a = 7,82 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,59 \text{ \AA}$  et  $c = 13,26 \text{ \AA}$ ). Par conséquent, les transformations au cours de la transition paraélectrique  $\rightarrow$  ferroélectrique qui ont lieu le long de cet axe auront une plus faible influence sur la polarisation électrique globale. C'est pourquoi on obtient une  $\Delta P_s$  relativement faible pour les oxydes LaTO et NdTO. Le même effet a déjà été observé au sein d'autres oxydes, tels que le composé multiferroïque  $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$  [27].

**Les propriétés électroniques et ferroélectriques que nous avons calculées pour les composés LaTO et NdTO sont en bon accord avec les références expérimentales disponibles. Cela souligne la fiabilité de nos méthodes de calcul, que nous pouvons à présent appliquer sur d'autres dititanates de lanthanides moins étudiés.**

#### I - 4. Extension de l'étude à d'autres oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ( $\text{Ln} = \text{Sm}$ et $\text{Gd}$ )

La plupart des études menées sur les composés  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (SmTO) et  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (GdTO) ne concernent que la phase pyrochlore, ce qui est compréhensible puisque c'est dans cette phase que ces oxydes cristallisent dans des conditions standard de réaction à l'état solide. Pourtant, de récents travaux [28-31] ont montré la possibilité d'obtenir ces composés dans la structure pérovskite lamellaire au même titre que le LaTO ou le NdTO en utilisant des techniques de synthèse topotactique à basse température et pression ambiante [28], ou encore par stabilisation épitaxiale en couches minces [31, 32]. Ces résultats offrent de nouvelles perspectives d'utilisation de ces oxydes, qui pourraient, une fois synthétisés selon la structure pérovskite en feuillets, offrir la même diversité d'applications que le LaTO ou le NdTO.

A ce jour, les rares études concernant des oxydes SmTO et GdTO lamellaires consistent en l'investigation des propriétés structurales par le biais de mesures en diffraction de rayons X, en XPS ou par différentes techniques de microscopie (microscopie à champ proche, microscopie électronique à transmission ou microscopie par génération de seconde harmonique (SHG) ) [29-34]. Dans ce contexte, il nous est donc paru judicieux d'étendre



l'étude calculatoire réalisée jusqu'à présent sur les oxydes LaTO et NdTO au cas des composés SmTO et GdTO dans une phase pérovskite lamellaire, grâce à des calculs *ab-initio*.

### I - 4.1. Détails de calcul

L'étude des propriétés des dititanates de Samarium SmTO et Gadolinium GdTO a été réalisée suivant les mêmes méthodes que celles que nous avons élaborées pour le LaTO et le NdTO (§ I-2.1). Nous nous intéressons uniquement à la phase monoclinique de symétrie  $P2_1$ . Les propriétés structurales et ferroélectriques ont été calculées par GGA sous le code de calcul VASP. Au sein des pseudopotentiels utilisés pour les ions Sm ou Gd, les électrons des orbitales  $5s$ ,  $5p$ ,  $6s$  et  $5d$  sont traitées comme électrons de valence tandis que les électrons de l'orbitale  $4f$  sont maintenus dans le cœur.

La structure électronique de chaque oxyde a été quant à elle calculée grâce à la méthode APW+*lo* implémentée dans le code WIEN2k. Afin de pallier toute erreur liée aux fortes répulsions de Coulomb entre états électroniques au sein de l'orbitale  $\text{Ln } 4f$ , un terme d'Hubbard a été ajouté au potentiel effectif de chaque lanthanide. Nos calculs ont ainsi été réalisés par GGA+U, avec  $U_{\text{eff}} = 7.0$  eV pour Sm [35] et 6.0 eV pour Gd [36-39].

### I - 4.2. Optimisation des paramètres structuraux de GdTO et SmTO

Les paramètres de maille obtenus après l'optimisation structurale des oxydes GdTO et SmTO dans une maille monoclinique  $P2_1$  sont rassemblés dans le [tableau III-4](#). Nos résultats montrent un bon accord avec les données expérimentales dont nous disposons [29, 34] ; la légère surestimation de certains paramètres est uniquement due à l'emploi de la GGA pour nos calculs.

**Tableau III-4 : Paramètres de maille obtenus à l'issue de l'optimisation structurale des phases monocliniques  $P2_1$  pour les oxydes SmTO et GdTO en comparaison avec les données expérimentales disponibles [29]**

	$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$		$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	
	GGA	Exp.	GGA	Exp.
a (Å)	7.674	7.620	7.580	7.510
b (Å)	5.474	5.430	5.400	5.370
c (Å)	13.282	12.980	13.273	12.970
V (Å <sup>3</sup> )	551.94	530.60	537.63	522.87
$\beta$ (°)	98.41	98.42	98.35	98.39



En comparant ces résultats avec ceux obtenus sur le LaTO et le NdTO (tableau III-1) nous pouvons remarquer que le volume de la maille unitaire ainsi que les paramètres  $a$  et  $b$  diminuent lorsque le rayon cationique du lanthanide diminue, tandis que l'angle monoclinique  $\beta$  demeure autour de  $98.4^\circ$ . Le paramètre  $c$  ne varie que très peu avec la taille des cations ; en effet, la présence de plans de clivage le long de l'axe  $c$  permet la relaxation de la structure suivant cet axe quelle que soit la taille du lanthanide utilisé. Ce comportement spécifique aux oxydes lamellaires a même été observé expérimentalement dans le cas de solutions solides  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$  [7].

### I - 4.3. Etude des propriétés électroniques de SmTO et GdTO

Les densités d'états électroniques partielles des composés GdTO et SmTO sont représentées dans la figure III-8. Les deux oxydes possèdent une structure électronique relativement proche –et similaire à celle du LaTO ou du NdTO. La bande de valence est séparée de la bande de conduction par un gap énergétique de 2.89 et 2.85 eV, respectivement pour SmTO et GdTO. A l'instar du LaTO, ces gaps sont suffisamment larges pour que SmTO et GdTO développent une activité photocatalytique dans la réaction d'électrolyse de l'eau.

Les états de valence situés entre -3,5 eV et le niveau de Fermi sont essentiellement composés d'états  $O\ 2p$  qui interagissent avec des orbitales  $Ti\ 3d$ , et à un degré moindre, aux états  $Ln\ 4f$  de spin majoritaire. Cette hybridation entre les orbitales  $Ti\ 3d$  et  $O\ 2p$  suggère une certaine covalence au sein des liaisons Ti-O. Entre -5,0 et -3,5 eV, la bande de valence contient les électrons de spin up des orbitales  $Ln\ 4f$ . Les états plus bas en énergie (au-delà de -6 eV, non indiqués sur la figure) correspondent aux orbitales  $O\ 2s$  et  $Ln\ 5p$ . Au sein de la bande de conduction, les états électroniques des orbitales  $Ti\ 3d$  se situent principalement entre 3,0 et 4,5 eV. Dans le cas du SmTO, cette région de la bande de conduction renferme également des états  $Sm\ 4f\ \uparrow$ . Les états au-delà de 5,0 eV sont en majorité ceux des orbitales  $Ti\ 3d$ ,  $Ln\ 5d$  et  $Ln\ 4f\ \downarrow$ . On remarque également une légère hybridation au sein de la bande de conduction entre les orbitales  $O\ 2p$  et  $Ti\ 3d$ .

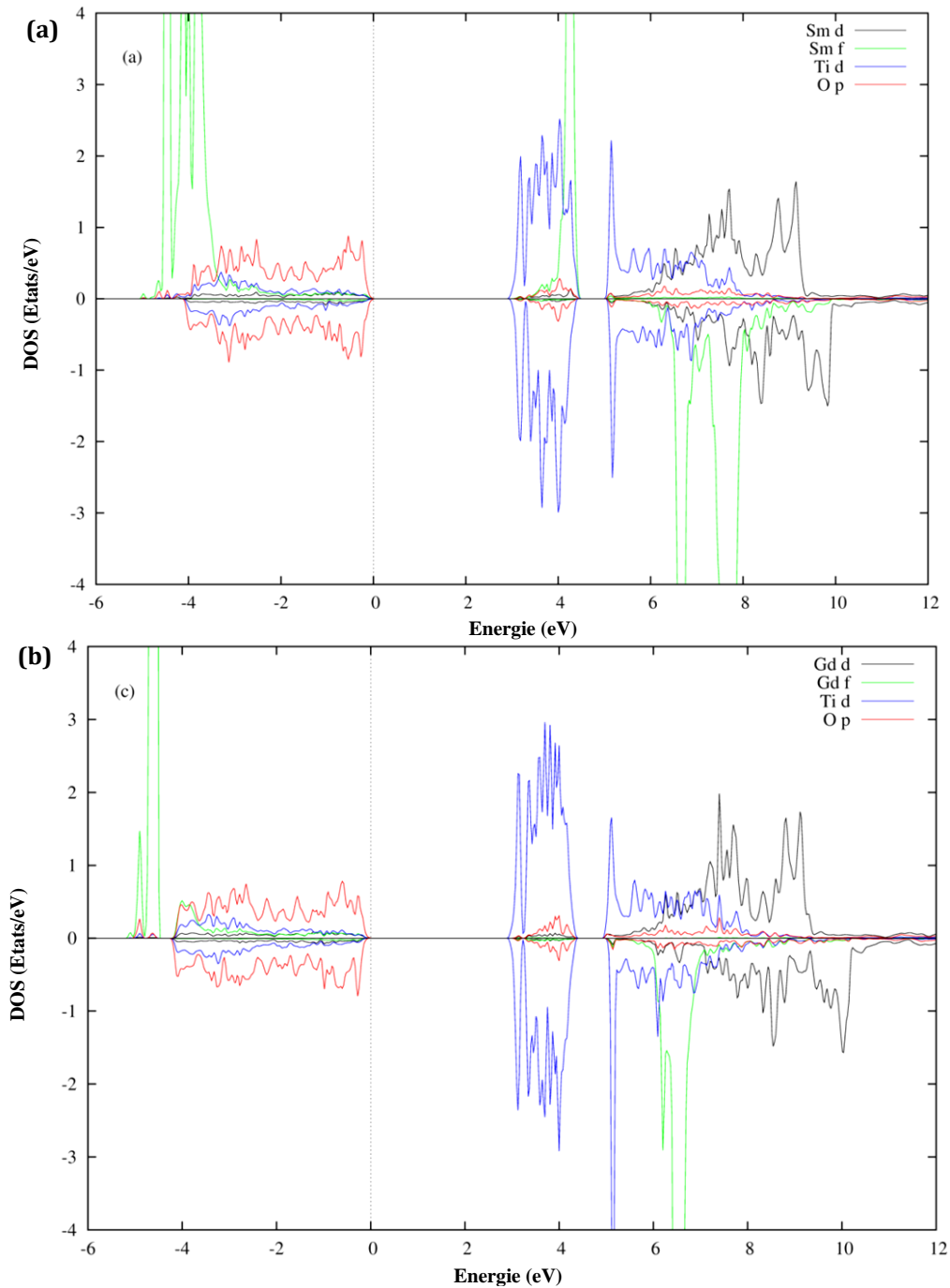


Figure III-8 : DOS partielles des oxydes  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (a) et  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (b) calculées par GGA+U. L'origine est placée sur le niveau de Fermi.

Les ions  $\text{Sm}^{3+}$  ont une configuration électronique en  $4f^5$  ; parmi les états  $\text{Sm } 4f \uparrow$  certaines orbitales seront donc inoccupées, ce qui explique la séparation de ces électrons en états occupés (bande de valence) et en états inoccupés (bande de conduction). Par contre, les bandes correspondant aux états  $\text{Sm } 4f \downarrow$  sont toutes vides, c'est pourquoi nous retrouvons tous ces états au sein d'un même massif dans la bande de conduction. Ces états sont d'ailleurs situés à un niveau d'énergie plus élevé que les  $\text{Sm } 4f \uparrow$  dans la bande de conduction. Dans le cas du GdTO, les ions  $\text{Gd}^{3+}$  ont pour configuration  $4f^7$  ; tous les états  $\text{Gd } 4f \uparrow$  seront

donc occupés, d'où leur présence dans la bande de valence, tandis que les orbitales  $Gd\ 4f\ \downarrow$ , vides, sont localisées dans la bande de conduction. L'absence d'orbitales inoccupées parmi les états  $Gd\ 4f\ \uparrow$  suggère que GdTO aura une meilleure activité photocatalytique que SmTO puisque ces états ne pourront pas agir en tant que « pièges à électrons ».

#### I - 4.4. Calcul de la polarisation spontanée

La polarisation spontanée au sein des oxydes SmTO et GdTO a été estimée à la fois par le produit des déplacements ioniques avec le tenseur des charges effectives de Born, et grâce à la méthode de la phase de Berry. Tout comme pour le LaTO et le NdTO, les déplacements ioniques ont été établis entre la phase monoclinique de symétrie  $P2_1$  obtenue après optimisation structurale et une maille monoclinique de symétrie  $P2_1/m$  en guise de référence centrosymétrique.

Les résultats obtenus pour les deux oxydes figurent dans le [tableau III-5](#). Nous remarquons ainsi que comme pour les oxydes précédemment étudiés, la polarisation spontanée se développe uniquement suivant l'axe  $\vec{b}$  en raison du déplacement des ions  $\text{Ln}^{3+}$  le long de cet axe et de la rotation des octaèdres  $\text{TiO}_6$  autour d'axes parallèles à l'axe  $\vec{a}$ . Ces résultats sont confirmés, d'un point de vue qualitatif, par de récentes mesures par PFM sur des films de  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  déposés par ablation laser pulsé [31] et des films  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  obtenus par voie sol-gel [30]. Mais surtout, l'amplitude de la polarisation spontanée est bien plus importante pour les oxydes SmTO et GdTO ( $P_s \sim 23\text{-}24\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , [31-33]) que pour les oxydes LaTO et NdTO ( $P_s \sim 5\text{-}8\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

**Tableau III-5 : Estimation de la polarisation spontanée (en  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) par le calcul des BEC et la méthode de la phase de Berry**

	$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$			$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$		
	$P_x$	$P_y$	$P_z$	$P_x$	$P_y$	$P_z$
BEC	0.08	21.21	0.04	0.01	20.83	0.10
Phase de Berry	0.00	24.60	0.00	0.00	23.18	0.00

## I - 5. Conclusion

Dans cette première partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales et électroniques d'oxydes  $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ferroélectriques. Les méthodes que nous avons utilisées dans le cas des oxydes  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ont fourni un bon accord avec les données disponibles, ce qui nous a permis d'étendre cette étude à d'autres structures ou d'autres oxydes de terres rares pour lesquels les références expérimentales étaient plus rares. Nous avons ainsi montré que les composés  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  présenteraient même de meilleures propriétés ferroélectriques et photocatalytiques que  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , à condition qu'ils soient élaborés dans une structure pérovskite lamellaire, ce qui nécessite des méthodes et conditions de synthèse particulières.

Mais en plus de présenter d'intéressantes propriétés, les composés  $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  se sont avérés être également de bons « prototypes » pour la modélisation de matériaux ; nous avons ainsi pu mettre au point des méthodes de calcul propres aux oxydes ferroélectriques, que nous pouvons désormais appliquer pour des matériaux plus complexes, tel que le composé multiferroïque  $\text{BiFeO}_3$ .

## II - Etude du composé multiferroïque $\text{BiFeO}_3$ par des calculs DFT

Sous forme massive, le ferrite de bismuth  $\text{BiFeO}_3$  cristallise dans une maille rhomboédrique de symétrie  $R3c$  qui contient deux unités formulaires  $\text{BiFeO}_3$ . Chaque atome de fer est entouré de six voisins de spin antiparallèle, ce qui conduit au développement d'un ordre antiferromagnétique de type G sur l'ensemble du cristal (noté AF-G dans la suite du manuscrit). Certaines propriétés de  $\text{BiFeO}_3$  ont déjà été étudiées par d'autres groupes dans le monde [40-47] ; néanmoins, dans le cadre de ces travaux, il a d'abord été nécessaire d'établir un modèle qui soit en accord avec les références expérimentales et théoriques, avant d'approfondir l'étude de ce matériau dans d'autres conditions.

### II - 1. Détails de calculs

Les calculs que nous présenterons dans la suite de ce manuscrit font appel à des fonctionnelles DFT-GGA, implémentées dans le code de calcul VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Les interactions entre électrons et ions sont décrites dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées (PAW) ; les pseudopotentiels utilisés contiennent 15, 14 et 6 électrons, respectivement pour les atomes de Bismuth ( $6s^2 5d^{10} 6p^3$ ), Fer ( $3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ ) et Oxygène ( $2s^2 2p^4$ ), les autres électrons étant fixés au sein du cœur de chaque pseudopotentiel. Une énergie de coupure de 500 eV a été utilisée pour la plupart des calculs. Pour chaque structure étudiée, le maillage de la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque a été effectué à l'aide d'un réseau de 4 x 4 x 4 points  $k$ .

Pour que les caractéristiques électroniques du solide soient correctement reproduites, un paramètre de Hubbard effectif  $U_{eff} = 2$  eV a été ajouté au pseudopotentiel des atomes de Fer. La valeur de ce paramètre  $U_{eff}$  va influencer les résultats sur certaines propriétés du matériau, ce qui fait que chaque différence U-J est plus ou moins adaptée à l'étude d'une propriété donnée. Plusieurs études ont été réalisées dans le cas de  $\text{BiFeO}_3$ . Par exemple, Neaton et al [48] ont testé des valeurs de  $U_{eff} = 0, 2$  et 4 eV et ont estimé que  $U_{eff} = 2$  eV fournissait les meilleurs résultats pour le calcul des propriétés électroniques et magnétiques.

A contrario, un  $U_{\text{eff}}$  de 3.8 eV conviendra particulièrement pour le calcul des propriétés du matériau à haute température [49]. Dans notre cas, nous avons utilisé un  $U_{\text{eff}}$  de 2 eV pour la description des propriétés structurales et un  $U_{\text{eff}}$  de 6 eV uniquement lors du calcul des densités d'états électroniques.

## II - 2. Calcul des propriétés du matériau sans contrainte

### II - 2.1. Configuration magnétique du matériau

Afin de comprendre pourquoi les moments magnétiques des atomes de fer se disposaient de façon antiparallèle au sein du matériau, nous avons relaxé le matériau massif suivant différentes configurations ferromagnétiques : paramagnétique, ferromagnétique, et antiferromagnétique. Au sein d'une maille rhomboédrique de symétrie  $R3c$ , il suffit d'orienter le spin des deux atomes de Fer dans la même direction pour simuler un ordre ferromagnétique, tandis qu'une orientation des spins en sens contraire mène à un ordre antiferromagnétique (AF). Dans ce dernier cas, l'ordre AF ne peut être que de type G ; en effet, la reproduction périodique de la maille rhomboédrique de symétrie  $R3c$  dans l'espace fait que chaque atome de Fer est automatiquement entouré de six voisins de spin opposé (figure III-9).

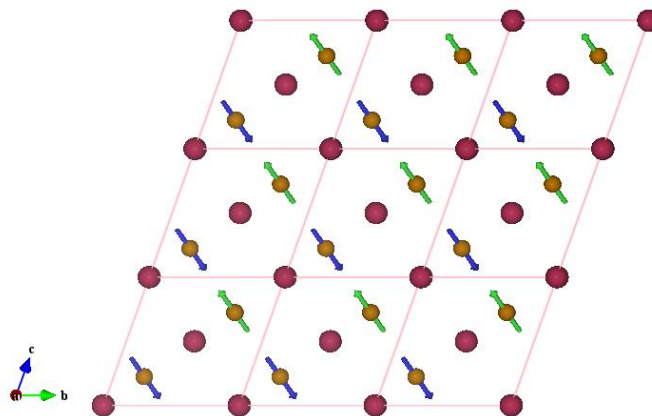


Figure III-9 : Etablissement de l'ordre AF-G au sein d'une maille rhomboédrique de  $\text{BiFeO}_3$

L'énergie à l'état fondamental des différentes configurations magnétiques est répertoriée dans le Tableau III-6. Nous pouvons vérifier que parmi les différents ordres ferromagnétiques possibles, l'ordre AF-G est bien celui qui offre au matériau sa plus grande stabilité.

Notons que durant nos calculs, nous n'avons pas pris en compte l'existence de l'ordre magnétique hélicoïdal qui vient se superposer à l'ordre AF-G, ceci pour trois raisons. La première est purement pratique : ce phénomène se propage de manière incommensurable au sein du cristal et ne peut donc pas être « fractionné » à l'intérieur d'une maille unitaire. Et sa période (620 Å) est beaucoup trop étendue pour envisager de le représenter dans sa totalité : cela nous obligerait à traiter simultanément plusieurs centaines d'unités formulaires  $\text{BiFeO}_3$ , ce qui alourdirait considérablement les calculs. La deuxième raison est basée sur des résultats expérimentaux : un faible moment ferromagnétique a déjà été observé au sein de films de  $\text{BiFeO}_3$  [50, 51], ce qui prouve la suppression de l'ordre hélicoïdal lorsque le matériau est déposé en couches minces. Une étude théorique [52] a ensuite confirmé cette hypothèse et montré que les résultats seraient les mêmes dans le cas d'un échantillon massif. La troisième explication est liée à l'échelle dans laquelle on se place : ce phénomène de longue portée n'affecte pas les propriétés magnétiques *locales* [53]. D'ailleurs la spirale cycloïdale n'entraîne qu'une légère distorsion entre deux spins voisins, qui demeurent quasiment colinéaires. L'impact de ce phénomène est donc négligeable à petite échelle.

**Dans la suite de ce chapitre, nous n'étudierons pas en détail l'évolution de l'aimantation au sein du  $\text{BiFeO}_3$  ; nous nous focaliserons sur ses propriétés ferroélectriques tout en considérant un ordre de type AF-G pour la plupart des structures. Mais il était nécessaire de déterminer d'abord la configuration magnétique fondamentale du  $\text{BiFeO}_3$ , afin d'obtenir un modèle théorique qui corresponde à la réalité du matériau.**

## II - 2.2. Propriétés structurales du matériau sans contrainte

Afin de déterminer la structure interne du matériau sous forme massive, nous avons relaxé le matériau dans différentes configurations. Nous commencerons par décrire la phase selon laquelle  $\text{BiFeO}_3$  cristallise dans des conditions ambiantes, c'est-à-dire la maille rhomboédrique de symétrie  $R\bar{3}c$  –également nommée phase  $\alpha$ . Nous nous sommes également intéressés à d'autres symétries, telles que  $R\bar{3}c$ ,  $Cc$ ,  $Cm$ ,  $Pm$ , etc... Les paramètres

de maille et énergie à l'état fondamental obtenus après optimisation de chacune de ces structures sont regroupés dans le [Tableau III-6](#).

**Tableau III-6 : Paramètres de maille obtenus après optimisation structurale du  $\text{BiFeO}_3$  sous différentes symétries et ordre antiferromagnétique envisagés**

<b>Symétrie Cc</b>			<b>Symétrie C2/c</b>	
	<b>AF-G</b>	<b>AF-C</b>	<b>AF-G</b>	<b>AF-C</b>
a (Å)	7.9793	7.9684	7.8906	7.8859
b (Å)	7.9793	7.9684	7.8906	7.8859
c (Å)	8.0406	8.0964	7.8906	7.9190
$\alpha$ (°)	90.70	90.77	88.91	88.88
$\beta$ (°)	89.37	89.29	91.09	91.07
$\gamma$ (°)	90.63	90.71	88.91	88.93
V (Å <sup>3</sup> )	511.8	514.0	491.0	492.2
$a_{\text{ps}}$ (Å)	3.9897	3.9842	3.9453	3.9429
$c_{\text{ps}}$ (Å)	4.0203	4.0482	3.9453	3.9595
$E_0/Z$ (eV/u.f.)	-15.7471	15.7188	-15.6141	-15.5832

<b>Symétrie Cm</b>			<b>Symétrie Pc</b>	
	<b>AF-G</b>	<b>AF-C</b>	<b>AF-G</b>	<b>AF-C</b>
a (Å)	8.1126	8.0657	8.0060	7.9828
b (Å)	7.8059	7.7830	8.0060	7.9828
c (Å)	8.1147	8.2291	8.0094	8.0420
$\alpha$ (°)	90.00	90.00	90.80	90.86
$\beta$ (°)	89.27	89.16	89.19	89.18
$\gamma$ (°)	90.00	90.00	90.81	90.82
V (Å <sup>3</sup> )	513.8	516.5	513.2	515.0
$a_{\text{ps}}$ (Å)	4.0563	4.0328	4.0030	3.9914
$c_{\text{ps}}$ (Å)	4.0574	4.1146	4.0047	4.0210
$E_0/Z$ (eV/u.f.)	-15.7060	-15.6784	-15.7438	-15.7202

<b>Symétrie Pna2<sub>1</sub></b>			<b>Symétrie Pm</b>	
	<b>AF-G</b>	<b>AF-C</b>	<b>AF-G</b>	<b>AF-C</b>
a (Å)	7.5065	7.5025	8.1093	8.0050
b (Å)	7.5065	7.5025	8.1093	8.2117
c (Å)	9.7174	9.7434	8.1089	8.2107
$\alpha$ (°)	89.99	90.00	91.42	91.49
$\beta$ (°)	90.00	90.00	88.59	88.52
$\gamma$ (°)	90.00	90.00	91.42	91.57
V (Å <sup>3</sup> )	547.5	548.4	532.8	539.2
$a_{\text{ps}}$ (Å)	3.7533	3.7513	4.0547	4.0025
$c_{\text{ps}}$ (Å)	4.8587	4.8717	4.0544	4.1053
$E_0/Z$ (eV/u.f.)	-15.7068	-15.7028	-15.6753	-15.6112

En l'absence de contrainte, les structures précédemment citées sont moins stables que celle de symétrie  $R3c$ , dont l'énergie à l'état fondamental est de -16.1480 eV par unité formulaire. La comparaison des énergies à l'état fondamental de ces structures nous donne l'ordre de stabilité suivant :



$$R3c - G > Cc - G > Pc - G > Pc - C > Cc - C > Pna2_1 - G > Cm - G > Pna2_1 - C > Cm - C > Pm - G > C2/c - G > Pm - C > C2/c - C$$

Cependant, l'écart énergétique entre elles est si faible (de l'ordre du meV) qu'elles demeurent envisageables sous des conditions de croissance particulière [54], comme par exemple si le matériau subit une contrainte liée aux conditions de température et de pression, ou une contrainte induite par la présence d'un autre composé.

Les phases ainsi relaxées sous forme massive serviront de point de départ à l'étude de l'influence de la contrainte sur la structure interne du ferrite de bismuth, que nous détaillerons ultérieurement. Parmi les différentes configurations étudiées, la maille rhomboédrique de symétrie  $R\bar{3}c$  est particulièrement utile pour l'évaluation de la ferroélectricité au sein du matériau. En effet, cette symétrie est très proche de la  $R3c$  habituelle mais présente un centre d'inversion. Elle est donc potentiellement paraélectrique et sert d'ailleurs de référence centrosymétrique pour le calcul de la polarisation spontanée [47, 52].

Les résultats de l'optimisation géométrique de la symétrie  $R3c$  figurent dans le **Tableau III-7**. Dans cette structure, on observe une alternance d'ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  le long de l'axe [111]; chacun de ces atomes est entouré de six atomes d'oxygène (figure III-10), qui forment ainsi des octaèdres autour de chaque cation. Au sein d'un octaèdre  $\text{FeO}_6$ , l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  se trouve hors du plan  $\text{FeO}_2$  (formant la base de l'octaèdre) ce qui conduit à une déformation de l'octaèdre.

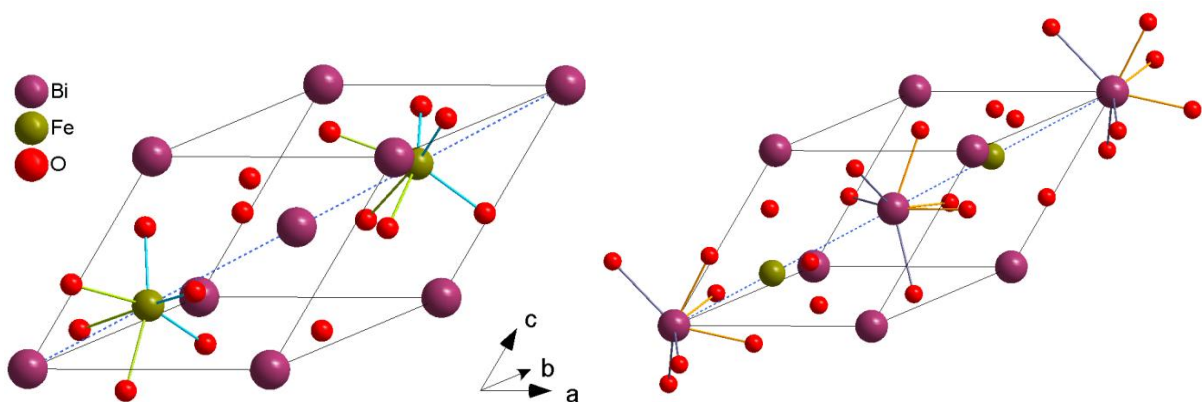


Figure III-10 : Polyèdres de coordination autour des ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  au sein de la phase  $\alpha\text{-BiFeO}_3$  de symétrie  $R3c$

Tableau III-7 : Paramètres de maille et positions atomiques pour la symétrie R3c

Atome	Position	GGA+U	GGA+U [YWang2011]	GGA [Ravindran]	Exp. [Kubel]
Bi	$x$	0	0	0	0
Fe	$x$	0.223	0.221	0.223	0.221
O	$x$	0.536	0.535	0.534	0.538
	$y$	0.937	0.940	0.936	0.933
	$z$	0.387	0.394	0.387	0.395
$a_{rh}$ (Å)		5.676	5.667	5.697	5.634
$a_{ps}$ (Å)		3.9928	3.9821	4.0053	3.9643
$\alpha$ (°)		59.31	59.17	59.24	59.35
$V$ (Å <sup>3</sup> )		127.28	126.3	128.5	124.6
distances interatomiques					
Bi - O	$d_1$	2.313	2.338	2.313	2.298
	$d'_1$	2.480	2.481	2.495	2.472
Fe - O	$d_2$	1.958	1.987	1.963	1.998
	$d'_2$	2.162	2.095	2.166	2.074

### II - 2.3. Propriétés électroniques du matériau

Nous avons calculé et tracé les densités d'états électroniques  $I$ -DOS selon les mêmes méthodes que présentées précédemment dans le cas des oxydes  $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Le tracé des  $I$ -DOS (figure III-11) met en évidence une distribution particulière des électrons de chaque type d'orbitale atomique en bandes électroniques. La majorité des électrons des orbitales  $\text{O } 2s$  se situe au bas de la bande de valence, entre -18,5 et -16 eV. Une partie de ces électrons se retrouve également à des niveaux d'énergie plus élevés, mais en bien plus faibles proportions. Au-delà de ces états on dénote la présence des doublets non liants  $6s$  du Bismuth (entre -9,7 et -8 eV) associés à une légère contribution d'électrons des orbitales  $\text{O } 2s$  et  $\text{O } 2p$ . Les électrons  $\text{Fe } 3d$  sont à l'origine d'une bande haute et étroite entre -7,8 et -7 eV. Ces états électroniques sont également présents tout le long de la bande de valence ainsi qu'au bas de la bande de conduction. De plus, ils se retrouvent mêlés aux états  $\text{O } 2p$ , essentiellement regroupés entre -5.8 eV et le niveau de Fermi. Cette dégénérescence énergétique des orbitales  $\text{Fe } 3d$  et  $\text{O } 2p$  dans toute la bande de valence traduit la présence de liaisons covalentes entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$ . On observe également une légère hybridation entre les électrons  $\text{O } 2p$  et  $\text{Bi } 6p$  (situés de part et d'autre du niveau de Fermi, bien distincts des états  $\text{Bi } 6s$ ) soulignant le caractère ionocovalent des liaisons Bi-O. Ces observations sont

confirmées grâce aux images de la répartition des densités de charge au sein du matériau. (figure III-12).

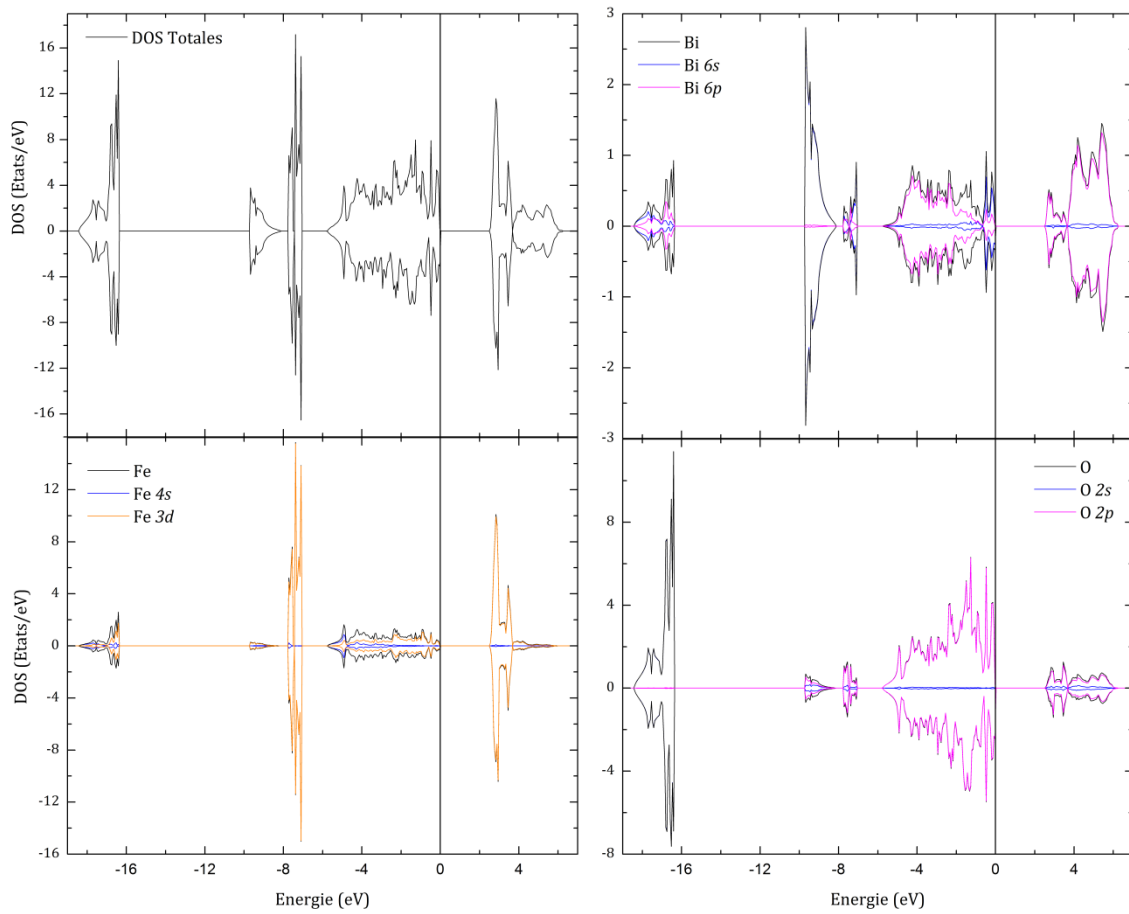


Figure III-11 : Densités électroniques totales et projections des DOS sur les orbitales atomiques au sein de l'oxyde  $\text{BiFeO}_3$  sous sa forme massive

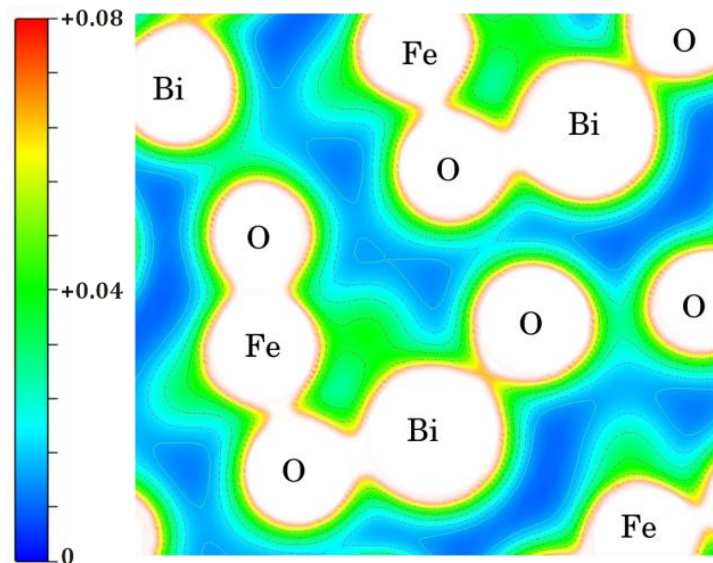


Figure III-12 : Répartition des densités de charge au sein du  $\text{BiFeO}_3$  sous forme massive

Le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, constitué essentiellement des états  $Fe\ 3d$ , sont séparés par un gap énergétique de  $E_g = 2.41\text{ eV}$ , ce qui confirme le caractère semi-conducteur du matériau. Ce bon accord entre  $E_g$  et les références expérimentales [55, 56] a été obtenu grâce à l'ajout d'un terme de Hubbard  $U_{eff} = 6\text{ eV}$  au sein du pseudopotentiel des atomes de fer (voir Tableau III-8). Enfin, nous pouvons remarquer, au sein de toutes les bandes électroniques, une égale répartition entre états électroniques « up » et « down », qui traduit bien le caractère antiferromagnétique du matériau.

**Tableau III-8 : Largeur du gap énergétique obtenu lors du calcul de la structure électronique du  $\text{BiFeO}_3$  en fonction du couple (U,J) choisi**

U (eV)	J (eV)	$E_g$ (eV)
0	0	0.93
2	0	1.59
3	1	1.59
4	0	2.01
6	2	2.01
6	0	2.41

#### II - 2.4. Calcul de la polarisation spontanée au sein de $\text{BiFeO}_3$

Afin d'évaluer la ferroélectricité du matériau  $\text{BiFeO}_3$  sous forme massive, nous avons utilisé la méthode des phases de Berry. La différence de polarisation a été calculée entre les structures rhomboédriques de symétrie  $R3c$  et  $R\bar{3}c$ , supposées respectivement ferroélectrique et paraélectrique. Ces deux structures sont très proches d'un point de vue énergétique, ce qui conforte notre choix d'une symétrie  $R\bar{3}c$  comme référence centrosymétrique. Elles diffèrent simplement par l'ajout d'un centre d'inversion au sein de la symétrie  $R\bar{3}c$ , et le passage d'une symétrie à l'autre est dû à un déplacement des atomes le long de la direction [111] qui s'accompagne d'une rotation des octaèdres  $\text{FeO}_6$  perpendiculairement à cette même direction (figure III-13). Les octaèdres entourant deux atomes de Fer premiers voisins tournent dans des directions opposées, ce qui caractérise une distorsion antiferrodistorsive (AFD). Cette évolution de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique nous permet d'expliquer la naissance de la ferroélectricité au sein du ferrite de bismuth et de la reproduire efficacement dans nos calculs.

Pour l'évaluation de  $\Delta P_s$ , nous avons utilisé les mêmes méthodes de calcul que celles présentées lors de l'étude des oxydes  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ . Nos résultats ont montré que la différence de polarisation spontanée se développait suivant les trois directions de l'espace et était de  $59,087 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  suivant chaque axe, ce qui résulte en une polarisation spontanée de  $102,34 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  le long de la direction  $[111]$ . Ces résultats sont en très bon accord avec les récentes mesures expérimentales [51] et théoriques [43].

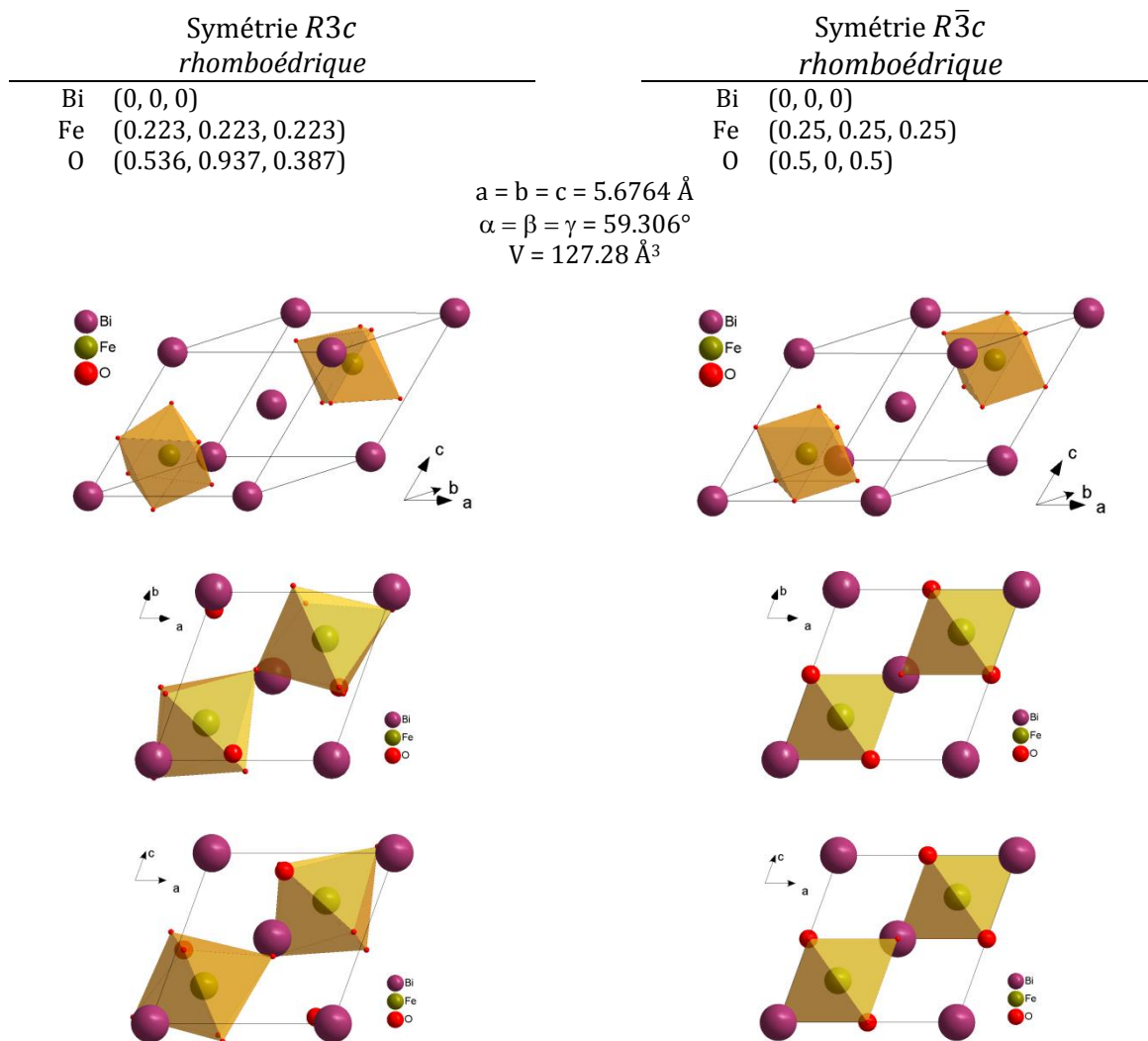


Figure III-13 : Structures  $R3c$  et  $R\bar{3}c$  utilisées lors du calcul de la polarisation spontanée au sein de  $\text{BiFeO}_3$

L'ensemble des études préliminaires exposées dans cette partie nous a permis d'établir un modèle théorique qui soit en accord avec les nombreuses références disponibles. Nous pouvons à présent explorer le comportement du  $\text{BiFeO}_3$  sous d'autres conditions.

## II - 3. Evolution des propriétés du matériau sous effet de contrainte

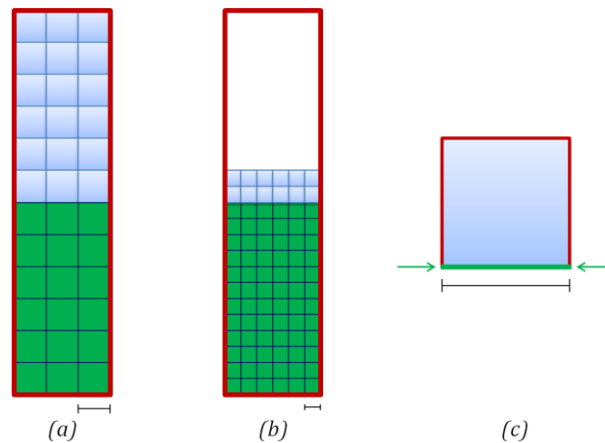
### II - 3.1. Méthode : comment modéliser la contrainte ?

Lors du dépôt couche par couche d'un matériau (dans le cadre d'une synthèse par ablation laser pulsé, par exemple), les premières couches atomiques déposées sont directement confrontées à la présence du substrat. Si les conditions de synthèse (nature du substrat, paramètres de dépôt, compatibilité structurale et chimique entre le composé et le substrat) sont réunies pour permettre une croissance épitaxiale, le matériau doit s'adapter à la morphologie du substrat –on a coutume de dire que « le substrat impose ses paramètres de maille ». Il en résulte alors une contrainte épitaxiale, qui sera plus ou moins forte selon les différences de structures entre matériau et substrat et aura des conséquences directes sur la structure du cristal –et donc, sur les propriétés qui en découlent.

Dans le cas où une très grande épaisseur de matériau est déposée, ce phénomène ne concernera qu'une infime partie du matériau et sera donc négligeable. En effet, l'impact de la contrainte se réduit au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'interface substrat/matériau. Les nombreuses couches atomiques suivantes peuvent donc relaxer plus librement, et le matériau a « le temps » d'adopter une structure globale qui lui est propre. Mais ce constat n'est plus applicable dès lors qu'on réduit l'épaisseur de l'échantillon, comme lors de la croissance de films minces. Dans ces conditions, la distinction entre couches relaxées et couches contraintes n'est plus aussi évidente, et nous devons tenir compte de ce phénomène lors de calculs ab-initio sur un matériau en couches minces.

Intuitivement, on pourrait envisager de représenter la contrainte exercée par le substrat dans le matériau déposé en faisant apparaître également le substrat dans notre structure initiale (figure III-14.a), mais cette méthode n'est pas conseillée, ceci pour plusieurs raisons. (i) La première est liée aux conditions de périodicité incluses dans le formalisme de la DFT. Si l'on représente quelques mailles unitaires du substrat accolées à celles du matériau étudié, ce serait le couple « substrat + matériau » qui serait reproduit suivant les trois directions de l'espace, et non plus le matériau uniquement. Notre modèle correspondrait alors à une hétérostructure (ou un superréseau), et non plus à des films monocouches. La synthèse d'un matériau en hétérostructure est une méthode bien distincte, que nous aurons l'occasion de détailler dans le chapitre suivant. (ii) Une manière de contourner ce modèle

serait alors de placer quelques mailles de notre matériau entre une très grande épaisseur de substrat et une couche de « vide » (figure III-14.b). Mais cela alourdirait considérablement les calculs et nous éloignerait de la description précise du matériau. (iii) De plus, la zone clé pour l'apparition d'une contrainte se situe uniquement autour de l'interface entre le substrat et le matériau. Les phénomènes se produisant dans le cœur du substrat ne concernent pas le matériau déposé, il n'est donc pas pertinent de les étudier ici.



**Figure III-14 : Illustration des différentes méthodes proposées pour simuler la contrainte épitaxiale entre le substrat (en vert) et le matériau déposé (en bleu). L'encadré rouge représente la maille unitaire dans laquelle le calcul sera effectué. L'échelle indiquée par le segment noir correspond à la taille d'une même unité formulaire**

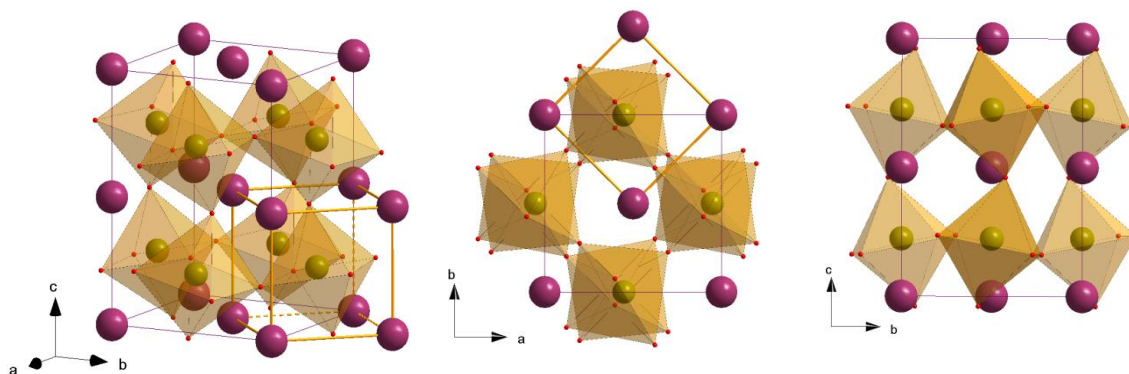
La solution adoptée par les théoriciens (figure III-14.c) consiste à ne pas représenter le substrat tel quel, mais simuler sa présence en imposant au matériau les mêmes paramètres de maille dans le plan que ceux du substrat, et en interdisant la relaxation de la structure suivant le plan de la croissance –les seuls degrés de liberté accordés se situeront donc perpendiculairement au plan de croissance. Cette méthode permet de focaliser uniquement sur les contraintes agissant directement sur le matériau, sans avoir à calculer d'autres phénomènes attenants. On peut également étendre l'étude à d'autres degrés de contrainte qui correspondraient à d'autres substrats potentiels. Dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons la convention suivante : un pourcentage négatif (positif) indique une compression (dilatation) du matériau.

## II - 3.2. Propriétés structurales

De précédents travaux théoriques [57] ont montré que l'oxyde  $\text{BiFeO}_3$  se stabilisait sous une symétrie monoclinique  $Cc$  dès lors que la contrainte compressive dans le plan était « supérieure à » -1%. La transformation d'une symétrie  $R3c$  vers une symétrie  $Cc$  s'accompagne d'un doublement du volume de la maille unitaire et donc, des unités formulaires  $\text{BiFeO}_3$  (tableau III-8 et figure III-15). A part cela, la structure interne est quasiment la même que celle observée sous forme massive sans contrainte. Les atomes de Fer conservent leur coordinence octaédrique avec les atomes d'oxygène et on observe également, le long de l'axe pseudocubique  $[111]_{ps}$ , un déplacement des ions accompagné d'une rotation antiferrodistorsive des octaèdres  $\text{FeO}_6$  autour de cet axe. Mais contrairement à la symétrie  $R3c$ , la phase de symétrie monoclinique  $Cc$  voit sa polarisation spontanée se réorienter le long de l'axe  $[001]$  au fur et à mesure que la compression dans le plan augmente [57].

 Tableau III-8 : Paramètres de maille et positions atomiques des mailles rhomboédrique  $R3c$  et monoclinique  $Cc$ 

Symétrie $R3c$ <i>rhomboédrique</i>		Symétrie $Cc$ <i>monoclinique</i>
$a = 5.6764 \text{ \AA}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow$	$a = 5.6764 \text{ \AA}$
$a_{ps} = 3.9928 \text{ \AA}$		$c = 7.9856 \text{ \AA}$
$\alpha = 59.306^\circ$		$\beta = 89.150^\circ$
$V = 127.28 \text{ \AA}^3$		$V = 254.58 \text{ \AA}^3$
Bi (0, 0, 0)		Bi (0, 0, 0)
Fe (0.223, 0.223, 0.223)	Fe (0.448, 0, 0.223)	
O (0.536, 0.937, 0.387)	O (0.123, 0.799, 0.736) (0.398, 0.926, 0.461) (0.197, 0.275, 0.662)	


 Figure III-15 : Représentations spatiales de la maille unitaire monoclinique  $Cc$



Afin d'étudier l'évolution des propriétés du matériau  $\text{BiFeO}_3$  sous l'effet d'une contrainte épitaxiale, nous nous sommes donc intéressés en priorité à cette maille monoclinique de symétrie  $Cc$ . Pour chaque degré de contrainte, nous avons maintenu égaux les paramètres de maille et angles dans le plan, ce qui laisse au cristal un unique degré de liberté, situé hors du plan. Une fois l'optimisation du paramètre  $c$  terminée, nous avons autorisé la relaxation des atomes à l'intérieur de la maille.

Nous avons également étudié l'influence des rotations des octaèdres  $\text{FeO}_6$  sur la stabilité du matériau. Pour cela nous avons effectué la même étude de contrainte à partir d'une maille monoclinique  $Cc$  similaire, dans laquelle toute distorsion initiale a été supprimée. En d'autres termes, le plan  $\text{FeO}_4$  de chaque octaèdre est maintenu perpendiculaire à la direction  $[001]$  mais chaque octaèdre est toujours autorisé à pivoter autour de l'axe  $[001]$ . Nos résultats (figure III-16) indiquent en premier lieu que pour une même structure interne, l'ordre antiferromagnétique de type G sera préféré, comme dans le cas d'une cristallisation sous forme massive.

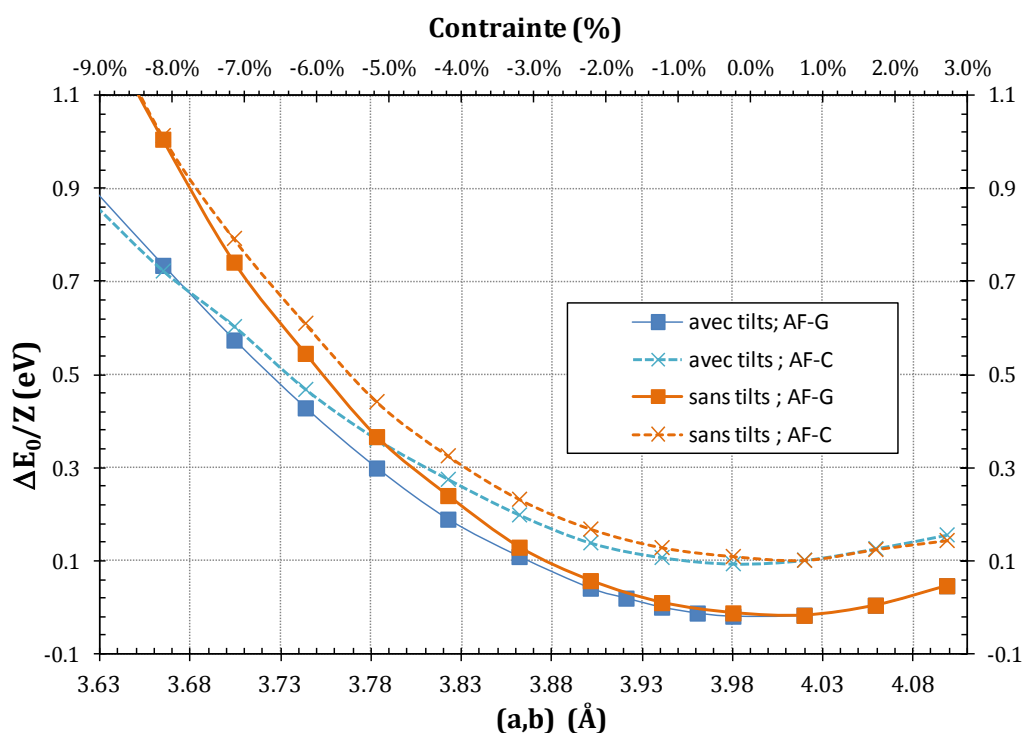


Figure III-16 : Stabilité relative de différentes configurations de symétrie  $Cc$  en fonction de la contrainte appliquée dans le plan

De plus, le matériau compensera les effets d'une compression épitaxiale par une élongation progressive de la maille suivant  $z$  (figure III-17) ainsi qu'une plus forte inclinaison de ses octaèdres  $\text{FeO}_6$ . Ces résultats obtenus en GGA+U sont en accord avec les calculs

LDA+U de A. J. Hatt et al [57]. Toutefois, le développement d'une symétrie  $Cc$  sous effet de compression ne concernait, dans cet article, que de faibles degrés de contraintes (jusque -6 % par rapport au BFO massif). Nous avons souhaité étendre cette étude à de plus fortes compressions, afin de déterminer si la symétrie  $Cc$  est toujours la plus stable, ou si d'autres symétries sont envisageables pour le matériau fortement contraint [58].

### II - 3.3. Stabilité relative des symétries envisageables

L'étude des propriétés structurales du  $\text{BiFeO}_3$  sous effet de contrainte a donc été réitérée, cette fois-ci en considérant d'autres symétries que la  $Cc$  monoclinique. Il s'agit des mêmes structures que celles que nous avons calculées précédemment sous forme massive (§ II-2.2). L'optimisation géométrique de chaque structure met en évidence une elongation progressive de la maille lorsque la compression dans le plan (001) augmente (figure III-17). Les optimisations structurales ont donné des paramètres de maille très similaires quelque soit l'ordre magnétique défini, et ce pour chaque symétrie. Par souci de clarté, nous avons donc choisi de ne représenter que les résultats correspondant à l'ordre AF-G sur la figure III-17.

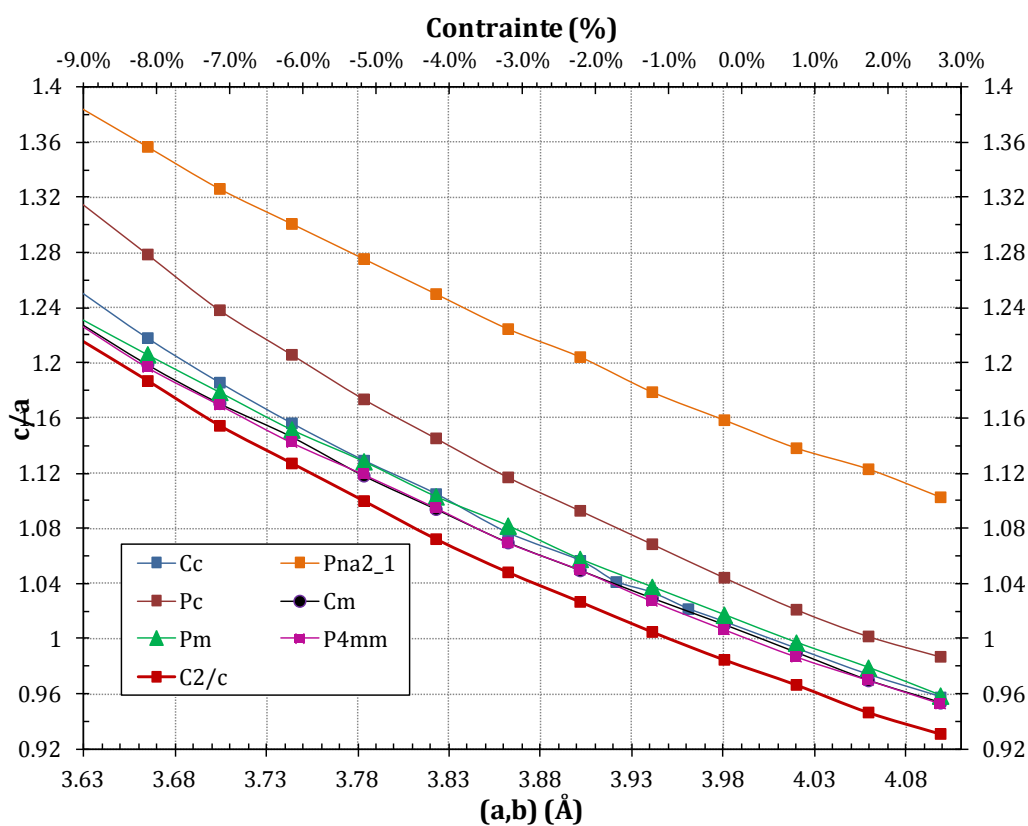


Figure III-17 : Evolution du rapport  $c/a$  de la maille unitaire de  $\text{BiFeO}_3$  selon sa symétrie et la contrainte appliquée dans le plan

La figure III-18 permet de comparer l'énergie fondamentale de chaque structure à différents degrés de contrainte. Nous pouvons ainsi confirmer que la symétrie Cc monoclinique est la plus stable à faible degré de compression (de l'ordre du pourcent). En revanche, pour des contraintes plus élevées, il est plus probable que le matériau cristallise sous une symétrie  $Pna2_1$  orthorhombique, et développe un ordre antiferromagnétique de type G. Cette potentielle symétrie est d'autant plus intéressante qu'elle nécessite la plus importante élévation de la maille (voir figure III-17), ce qui pourrait conduire à une augmentation de la polarisation spontanée suivant la direction [001].

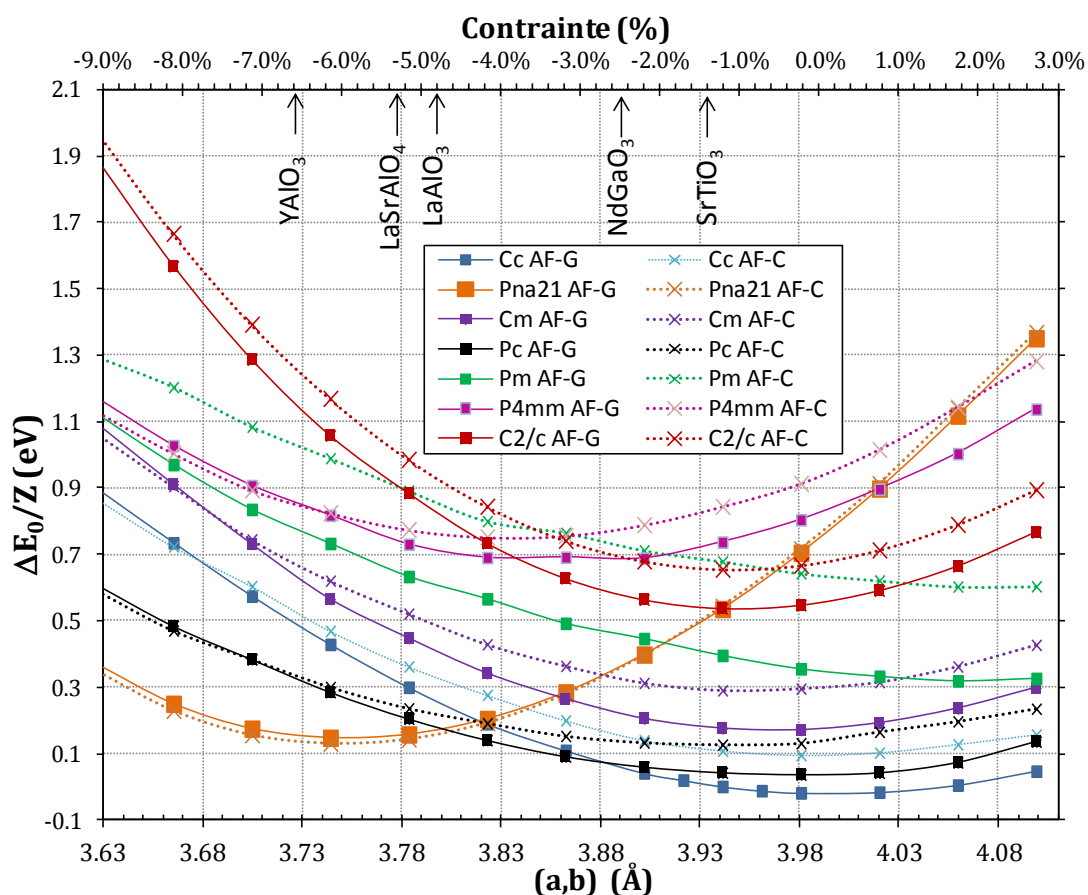


Figure III-18 : Stabilité relative de différentes symétries envisagées pour le  $\text{BiFeO}_3$  en fonction de la contrainte appliquée dans le plan

Notons que les degrés de contrainte ici calculés n'ont pas qu'une simple signification théorique mais peuvent être directement reliés à l'expérience. En effet, la contrainte subie par le matériau dépend du substrat sur lequel on le dépose –ou plus précisément, de l'écart entre les paramètres de maille respectifs des deux solides. Ainsi, si l'on synthétise, dans les mêmes conditions, une couche mince sur différents substrats, on peut reconstituer une gamme de

contraintes plus ou moins étendue [59] –à condition, bien entendu, que le matériau et le substrat choisi soient « compatibles » notamment d’un point de vue chimique. Le [tableau III-9](#) regroupe les paramètres de maille dans le plan de quelques substrats que nous pourrions envisager d’utiliser pour le ferrite de bismuth. A titre indicatif, la contrainte alors générée par certains substrats est également reportée sur la [figure III-18](#).

**Tableau III-9 : Exemples de substrats potentiels pour la croissance épitaxiale de films de  $\text{BiFeO}_3$**

Composé	$a_{\text{exp}}$ (Å)	Référence	Contrainte générée sur le $\text{BiFeO}_3$	Equivalence théorique $a_{\text{calcul}}$ (Å)
$\text{BiFeO}_3$	3.965	[60]	--	3.993
$\text{DyScO}_3$ (110)	3.94	[61]	-0.63 %	3.968
$\text{SrTiO}_3$ (001)	3.905	[45]	-1.51 %	3.944
$\text{NdGaO}_3$ (001)	3.864	[62]	-2.55 %	3.891
$\text{LaAlO}_3$ (100)	3.775	[63]	-4.80 %	3.801
$\text{LaSrAlO}_4$ (100)	3.755	[64]	-5.30 %	3.781
$\text{YAlO}_3$ (100)	3.704	[65]	-6.58 %	3.730

**Au cours de l’étude théorique menée sur l’oxyde  $\text{BiFeO}_3$ , nous avons dans un premier temps établi un modèle cohérent avec la réalité du matériau. Nos calculs sont en accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles, ce qui nous a permis, dans un second temps, d’étudier le comportement du  $\text{BiFeO}_3$  sous effet de contrainte. Nos résultats mettent en évidence des modifications de la structure interne du matériau lorsqu’il est soumis à différentes contraintes compressives. En particulier, nos calculs prédisent le passage d’une symétrie monoclinique  $Cc$  à une symétrie  $Pna2_1$  orthorhombique pour des degrés de compression plus importants. La suite de cette étude porte sur la caractérisation expérimentale de couches minces de  $\text{BiFeO}_3$ . L’apport des données théoriques peut nous fournir d’utiles indications sur le comportement de ces films.**

### III - Résultats expérimentaux

#### III - 1. Synthèse de couches minces de $\text{BiFeO}_3$

Les échantillons de  $\text{BiFeO}_3$  ont été synthétisés sous forme de couches minces par ablation laser pulsé au laboratoire CRISMAT de Caen. Dans cette technique de synthèse (figure III-19), le matériau que l'on souhaite déposer (la *cible*) est placé dans une enceinte sous vide ou sous atmosphère contrôlée ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,...), à quelques centimètres du substrat fixé sur un porte-substrat chauffant. On dirige un faisceau laser pulsé de haute énergie sur la cible qu'il bombarde de façon à l'évaporer en surface. Il se forme ainsi un plasma dans lequel se retrouvent diverses particules (atomes, groupements d'atomes, ions,...) éjectées de la cible. Elles viennent alors se déposer sur le substrat placé en vis-à-vis et forment progressivement le film. Les paramètres utilisés tels que la longueur d'onde du laser, sa puissance, le temps de comptage entre chaque pulse, la température du porte-substrat, la pression du gaz à l'intérieur de l'enceinte pendant et après le dépôt jouent un rôle crucial sur la nature et la qualité des couches formées.

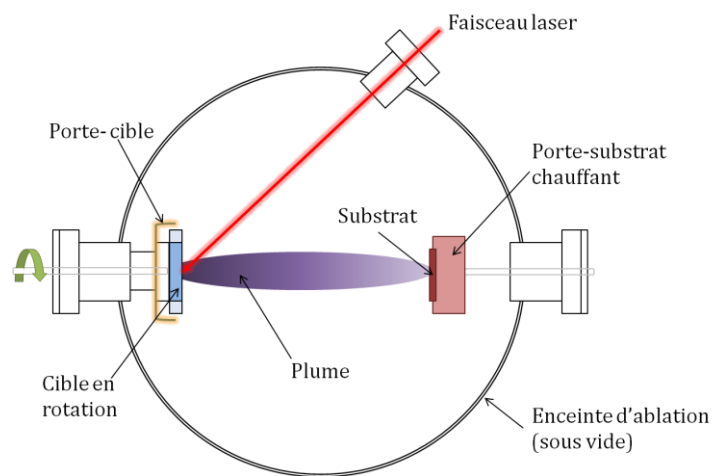


Figure III-19 : Principe de la synthèse par ablation laser pulsé

Dans cette étude, l'échantillon de  $\text{BiFeO}_3$  a été déposé sur un substrat monocristallin de  $\text{SrTiO}_3$  cubique (STO) orienté (001), de paramètre de maille  $a_0 = 3,905 \text{ \AA}$  sur lequel a été préalablement déposé un film de  $\text{LaNiO}_3$  (LNO) ( $a_{\text{LNO,cubique}} = 3,84 \text{ \AA}$ ), d'épaisseur 80 nm, servant d'électrode inférieure (figure III-20). L'épaisseur du film de BFO est de 120 nm.

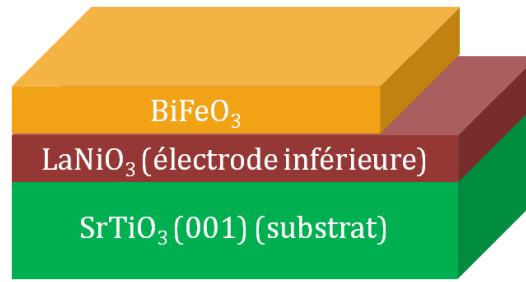


Figure III-20 : Schéma en coupe d'une couche mince BFO/LNO/STO

### III - 2. Caractérisation structurale de l'échantillon BFO/LNO/STO

L'analyse en diffraction de rayons X (DRX) permet de déterminer les phases cristallines constituant un échantillon cristallin (poudre, monocristal, couche mince,...) ainsi que l'éventuelle orientation cristallographique de celles-ci par rapport au substrat dans le cas d'une couche mince. Le principe est le suivant : la source de rayons X, fixe, envoie un faisceau vers l'échantillon qui se déplace d'un angle  $\theta$  (figure III-21). L'échantillon diffracte le faisceau et le renvoie vers le détecteur qui se déplace d'un angle  $2\theta$ . Chaque plan réticulaire  $\{hkl\}$  émettra une raie localisée à un angle  $\theta$  bien précis, que l'on peut mesurer sur le diagramme de diffraction. La distance  $d_{hkl}$  entre deux plans réticulaires est ainsi calculée à l'aide de la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.4)$$

où  $n$  est l'ordre de la réflexion et  $\lambda$  la longueur d'onde de la raie utilisée

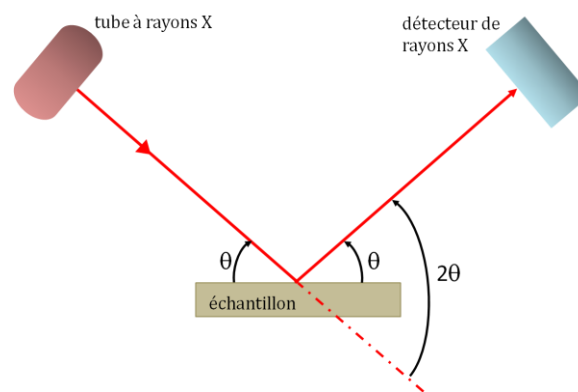


Figure III-21 : Schéma d'un diffractomètre à rayons X

Les propriétés structurales du film de BFO en couche mince ont été mesurées par un diffractomètre de rayons X Miniflex+ de marque Rigaku. La raie utilisée est la  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5405 \text{ \AA}$ ). L'enregistrement a été réalisé pour un angle  $2\theta$  compris entre 10 et  $60^\circ$ , le

pas de mesure étant fixé à  $0,01^\circ$  et le temps de comptage ajusté à une seconde. Le diffractogramme ainsi obtenu (figure III-22) révèle la présence de groupes de raies ; le premier correspond aux distances entre plans réticulaires (001) de chaque constituant du film (BFO, STO et LNO), le second groupe correspond aux plans (002). Les angles relevés et le paramètre correspondant sont listés dans le tableau III-10.

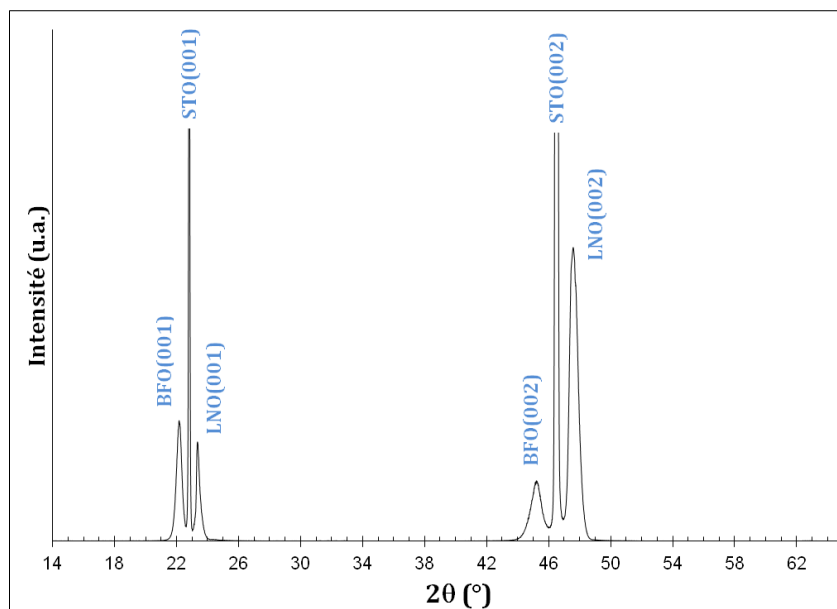


Figure III-22 : Diagramme de DRX obtenu sur l'échantillon BFO/LNO/STO

Tableau III-10 : Angles de diffraction des raies observées lors de l'analyse DRX de la couche mince BFO/LNO/STO et paramètres de maille correspondants. Les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent aux valeurs de ces paramètres à l'état massif.

Raie	BFO(001)	STO(001)	LNO(001)	BFO(002)	STO(002)	LNO(002)
Angle $2\theta$ ( $^\circ$ )	22.150	22.760	23.260	45.185	46.480	47.565
$d_{hkl} \equiv c$ ( $\text{Å}$ )	4.010 (3.965)	3.905 (3.905)	3.820 (3.838)	4.010 (3.965)	3.905 (3.905)	3.820 (3.838)

Les résultats obtenus par DRX donnent un paramètre de maille hors du plan égal à  $4,010 \text{ Å}$ ,  $3,905 \text{ Å}$  et  $3,820 \text{ Å}$ , respectivement pour le BFO, le STO et le LNO. Nous remarquons que le paramètre de maille du LNO en couche mince est légèrement réduit par rapport à celui obtenu sous forme massive, et inversement pour le BFO. Cela indique bien que les paramètres de maille du film sont dictés par ceux du substrat sur lequel il est déposé. En effet, à l'état massif, le LNO cristallise selon une maille pseudocubique de paramètre  $a =$

3,838 Å, donc inférieur à celui du STO. De ce fait, une fois déposé sur le substrat STO(001), ce matériau subit une contrainte *extensive* au sein du plan de croissance, ce qui conduit à une réduction du paramètre de maille hors du plan –afin de conserver le même volume de maille unitaire. Le contraire se produit pour le BFO : une contrainte *compressive* dans le plan est nécessaire pour poursuivre la croissance épitaxiale du matériau sur le substrat STO, d'où une élongation de la maille pseudocubique hors du plan. Le degré de contrainte correspondant à tout paramètre de maille  $a$  est défini par :

$$\sigma(\%) = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (3.5)$$

où  $a_0$  désigne le paramètre de maille initial du matériau, en l'absence de contrainte.

Nous obtenons ainsi un degré de contrainte égal à -1,51 % pour le BFO déposé sur du STO, comparable avec le degré de -1,23% obtenu durant notre étude théorique.

### III - 3. La microscopie à champ proche

La microscopie à champ proche (ou microscopie à sonde locale) est une technique bien plus récente que les microscopies optique et électronique puisqu'elle n'est apparue que dans les années 1980. Cette technique permet de repousser les limites de résolution jusque l'échelle atomique en plaçant une sonde à proximité immédiate de l'échantillon observé, d'où l'appellation de « champ proche ». Après la mise au point en 1982 du premier microscope à sonde locale, le microscope à effet tunnel (STM, *Scanning Tunneling Microscope*) [66,67], la microscopie à force atomique (AFM, *Atomic Force Microscopy*) a été développée notamment pour permettre l'étude de matériaux isolants. De nombreux modes spécifiques de l'AFM ont ensuite vu le jour, tels que la microscopie à force magnétique (MFM, *Magnetic Force Microscopy*) ou encore la microscopie à force piézoélectrique (PFM, *Piezoelectric Force Microscopy*). Ces techniques reposent sur le même principe général –une sonde extrêmement fine balaie la surface de l'échantillon– et chacune de ces techniques permet la mesure d'un type d'interactions sonde-échantillon bien défini : forces interatomiques, courant tunnel, forces électrostatiques, interactions chimiques, forces magnétiques, forces de Van der Waals,...



## III - 3.1. La microscopie à force atomique (AFM)

Parmi les différentes microscopies à sonde locale, nous avons utilisé au cours de ces travaux la microscopie à force atomique (AFM) ainsi que son mode piézoélectrique (PFM). La figure III-23 décrit succinctement le fonctionnement d'un microscope AFM.

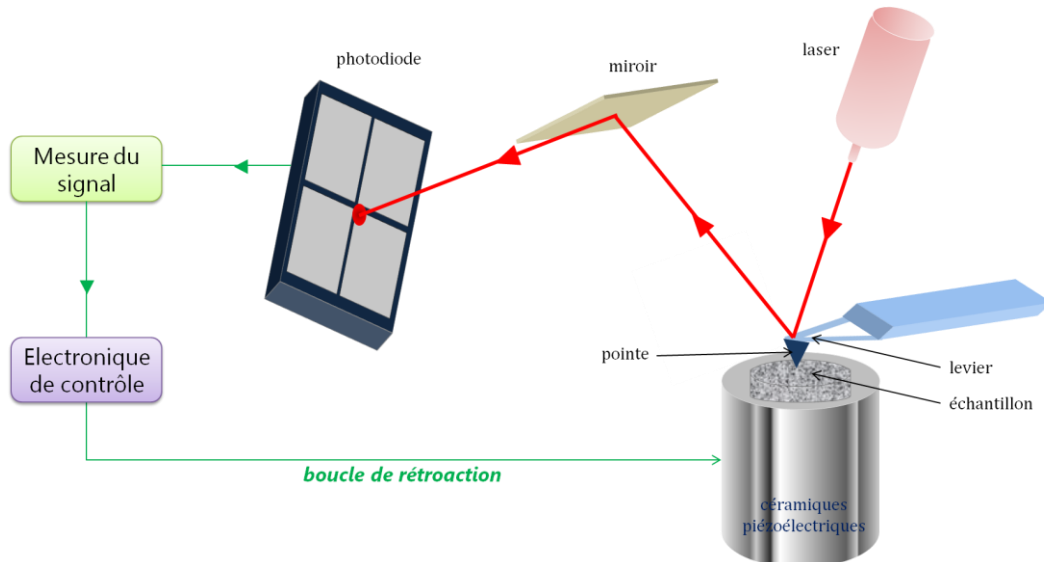


Figure III-23 : Principe de fonctionnement d'un microscope AFM

Le levier (ou cantilever) supportant la pointe est fixé au-dessus de l'échantillon, placé sur un support piézoélectrique. Ce support est en fait constitué de deux céramiques piézoélectriques qui assurent les déplacements longitudinaux et transversaux de l'échantillon. Un faisceau laser est envoyé sur l'extrémité du cantilever puis renvoyé vers un ensemble de quatre photodiodes. En s'approchant de la surface de l'échantillon, des forces d'attraction ou de répulsion vont se développer entre la pointe et la surface, ce qui conduit à une déformation du levier supportant la pointe. La déflexion du levier est alors quantifiée via la déviation du faisceau laser atteignant les photodiodes. Cette information est collectée grâce au système électronique ; elle permet de connaître la topologie de la surface de l'échantillon. Le déplacement de la pointe et les forces interagissant entre la surface et la pointe sont reliées entre elles par la loi de Hooke,  $F = -k \cdot \Delta z$ , où  $k$  désigne la constante de raideur du levier (en  $\text{N.m}^{-1}$ ) et  $\Delta z$  la déflexion du levier mesurée via les photodiodes.

Les forces perçues par le système pointe-levier ne doivent pas excéder une valeur limite fixée au préalable par l'utilisateur. Dans le cas contraire, le système électronique appliquera une tension précise au support piézoélectrique afin de déplacer l'échantillon

verticalement et de se retrouver à nouveau en accord avec la consigne établie (boucle de contre-réaction).

L'évolution du déplacement du levier est ainsi enregistrée tout au long du balayage afin de reconstituer, point par point, le relief en surface de l'échantillon mais également l'évolution des forces subies par le système levier-pointe. L'ensemble des données collectées permet ainsi d'établir la topographie précise du film.

### III - 3.2. La microscopie à force piézoélectrique (PFM)

La microscopie à force piézoélectrique (PFM) est un mode particulier de la microscopie à force atomique, mis au point en 1995 par Franke et Weihnacht [68] et fonctionnant en mode contact. Cette fois-ci la déflexion du levier n'est plus induite par les forces d'interactions entre la pointe et la surface, mais est due à la vibration mécanique locale de la surface lorsqu'on y applique une tension excitatrice externe. Cette technique permet de visualiser la disposition des domaines ferroélectriques [69, 70] voire de manipuler localement ces domaines (lithographie) [71-73].

Le dispositif est le même que celui présenté dans le cas de l'AFM, à la différence qu'on applique un signal alternatif de la forme  $V = V_{ac} \cos(\omega t)$  entre la pointe conductrice et l'électrode inférieure de l'échantillon. L'échantillon se met alors à osciller à la même fréquence ; ces vibrations sont transmises au système pointe-levier puis amplifiées et séparées de l'information topologique à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone. On extrait ainsi un signal appelé piézoréponse ou signal PFM, qui est de la forme  $A \cos(\phi)$  [68], où  $A$  désigne l'amplitude de la piézoréponse et  $\phi$  la phase des vibrations engendrées à la surface. La phase permet de déterminer la direction et le sens de propagation du vecteur de polarisation au sein du domaine ferroélectrique étudié. En balayant la surface de l'échantillon, il est alors possible de connaître non pas la topologie de surface (réalisée par AFM), mais l'architecture de domaines ferroélectriques. Le second atout du PFM est son mode spectroscopique, qui permet de mesurer en un point précis de l'échantillon, ses caractéristiques piézoélectriques et ferroélectriques via la mesure de cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux (ou piézocycles).

### III - 3.3. Imagerie PFM

Selon l'orientation cristallographique des domaines ferroélectriques sondés, l'application d'une tension excitatrice peut résulter en une déformation verticale du film, mais également latérale. Afin d'établir une cartographie complète de l'échantillon, il est donc nécessaire d'enregistrer le signal PFM hors du plan du film (on parle alors d'imagerie Vertical PFM ou VPFM) et dans le plan (Lateral PFM ou LPFM). La détermination de l'orientation du vecteur PFM dans l'espace se fait en combinant les informations portées par les images VPFM, x-LPFM et y-LPFM (x et y étant deux directions orthogonales). Chaque image est faite de contrastes entre zones blanches, noires ou intermédiaires. La signification de ce contraste pour chaque type d'imagerie PFM est indiquée dans la figure III-24.

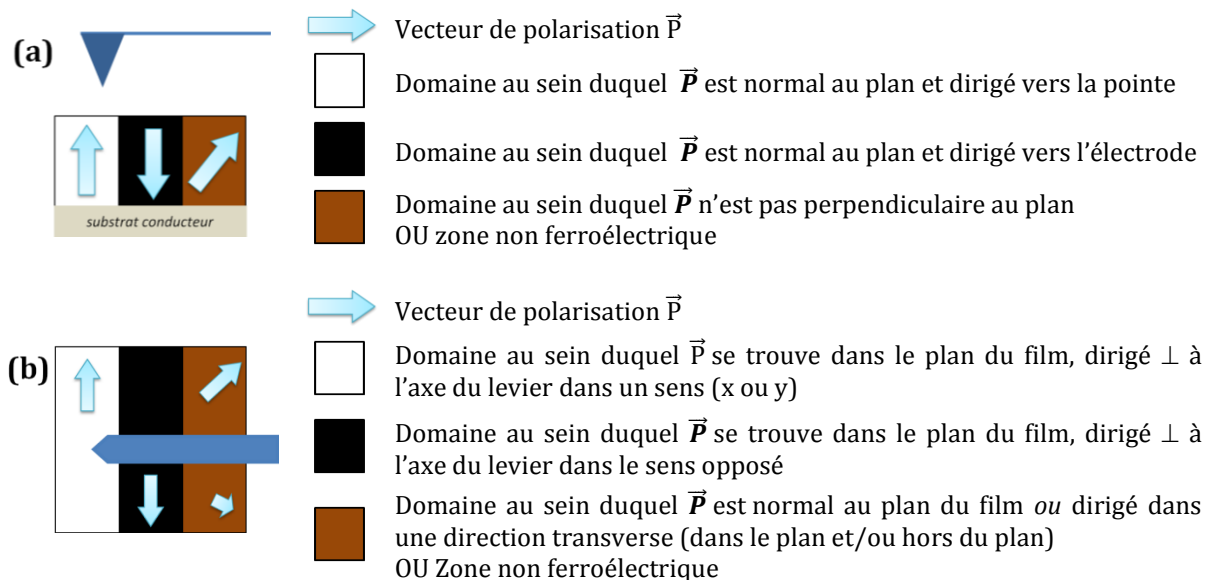


Figure III-24 : Interprétation des contrastes observés en imagerie PFM [7]  
 (a) Cas du VPFM (film vu en coupe) (b) Cas du LPFM (film vu du dessus)

### III - 3.4. Cycles de piézoréponse

La plupart des propriétés ferroélectriques d'un matériau est mesurée à l'échelle macroscopique, mais le PFM, grâce à son mode spectroscopique [74], permet également une caractérisation à l'échelle nanométrique de ces propriétés. La mesure de piézocycles locaux permet d'accéder à l'activité électromécanique du domaine ferroélectrique –ou grain– situé sous la pointe, et de déterminer le comportement ferroélectrique du domaine sondé à une échelle beaucoup plus petite que la taille des grains.

Pour cela, la pointe est positionnée à un endroit précis à la surface d'un domaine – que l'on a pu localiser au préalable par imagerie AFM – et restera en position statique durant toute la mesure. Une tension de polarisation est appliquée entre la pointe et l'électrode inférieure et une tension alternative excitatrice est appliquée sur la pointe afin de générer la vibration de l'échantillon et d'enregistrer le signal piézoélectrique. Ces mesures permettent le suivi de l'activité électromécanique d'un unique domaine localisé, tandis que la mesure de cycles ferroélectriques macroscopiques est due à l'interaction de nombreux domaines.

Selon la nature des informations recherchées, différents types de piézocycles peuvent être mesurés –tout comme en imagerie PFM. Ainsi les cycles de piézoréponse ou cycles PFM ( $A \cos \phi$ ) permettent la détermination du coefficient piézoélectrique effectif ( $d_{zz}^{eff}$ ) et les cycles en amplitude ( $A$ ) mesurent l'activité électromécanique du domaine sondé. Ces deux cycles ainsi que les cycles en phase ( $\phi$ ) permettent d'établir la valeur de la tension nécessaire au basculement du domaine ferroélectrique (la tension coercitive  $V_c$ ).

### III - 3.5. Résultats de l'étude en champ proche de l'échantillon STO/LNO/BFO

Des cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux ont été mesurés au centre de plusieurs grains sur l'échantillon STO/LNO/BFO. Toutes les mesures ont été faites en mode continu<sup>1</sup> (ou « sous champ »), la tension continue variant de +10V à -10V puis de -10V à +10V pendant qu'une tension alternative était appliquée avec une amplitude 3,0 V et une fréquence de 2 kHz. Le levier utilisé présente une constante de raideur de  $40 \text{ N.m}^{-1}$ , ce qui minimise l'effet des forces électrostatiques au profit de l'interaction électromécanique. Les cycles représentés dans la [figure III-25](#) correspondent à l'une des mesures effectuées, représentative de l'ensemble des cycles réalisés. Le fait même que nous ayons obtenu une réponse piézoélectrique sur l'échantillon de  $\text{BiFeO}_3$  nous confirme la piézoélectricité de ce matériau. Par ailleurs, tous les cycles (en phase, en amplitude et en piézoréponse, [figure III-25](#)) mettent en évidence l'existence d'une hystérésis, et prouve donc la ferroélectricité au sein

---

<sup>1</sup> Ce mode de mesure se distingue du mode rémanent ou par impulsion, pour lequel une tension excitatrice est appliquée brièvement sur l'échantillon et la tension alternative n'est appliquée qu'à l'issue de cette impulsion, permettant ainsi l'enregistrement de la réponse piézoélectrique rémanente. Dans le mode sous champ, tension continue et tension alternative sont appliquées simultanément et la mesure du signal piézoélectrique est enregistrée en continu.

du film étudié. La tension coercitive  $V_C$  est calculée à l'aide de la formule suivante  $V_C = \frac{V_C^+ + V_C^-}{2}$  [75] ; dans le cas de cet échantillon BFO/LNO/STO, elle est égale à 2,4 V.

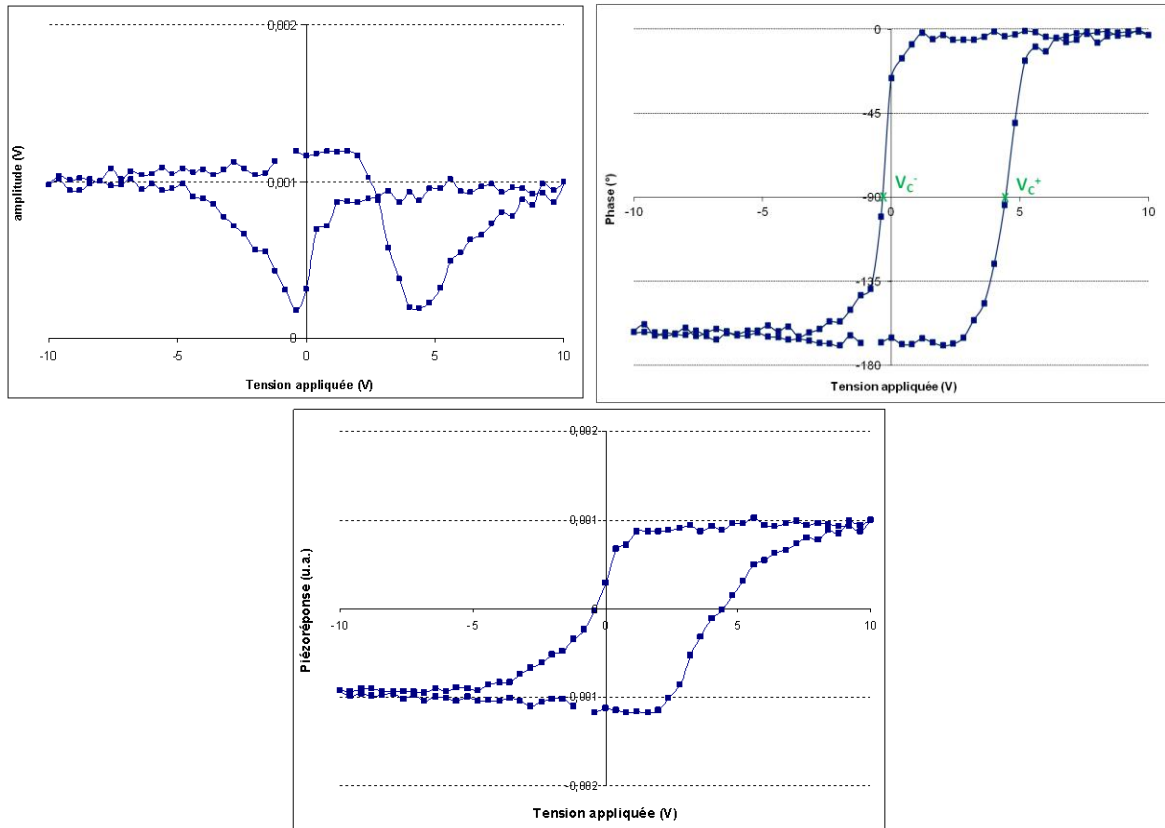


Figure III-25 : Cycles piézoélectriques locaux mesurés sous champ à la surface de l'échantillon en couche mince BFO/LNO/STO (a) Cycle en amplitude (b) Cycle en phase (c) Cycle en piézoréponse

La figure III-26 regroupe les images topographique (a) et en piézoréponse (b et c) d'une même zone de  $1\mu\text{m}$  sur  $1\mu\text{m}$  au sein de notre échantillon BFO/LNO/STO. Les images LPFM réalisées dans d'autres directions au sein du plan  $(x,y)$  font état d'un contraste similaire à l'image LPFM présentée. Ces images mettent en évidence la présence de domaines relativement grands (de 150 à 200 nm de côté). Par ailleurs, on remarque un contraste varié sur les images obtenues en PFM, à la fois en vertical et en latéral. Cela traduit la présence de multiples domaines ferroélectriques dont le vecteur de polarisation est orienté suivant différentes directions dans l'espace. Les contrastes observés en VPFM et en LPFM sont similaires, ce qui suggère une répartition plus ou moins égale de composantes hors du plan et dans le plan. De plus, la superposition des images latérales et verticale enregistrées sur la

même zone du film nous donne une idée du contraste local. Nous constatons ainsi chaque domaine présente un certain contraste à la fois hors du plan et dans le plan.

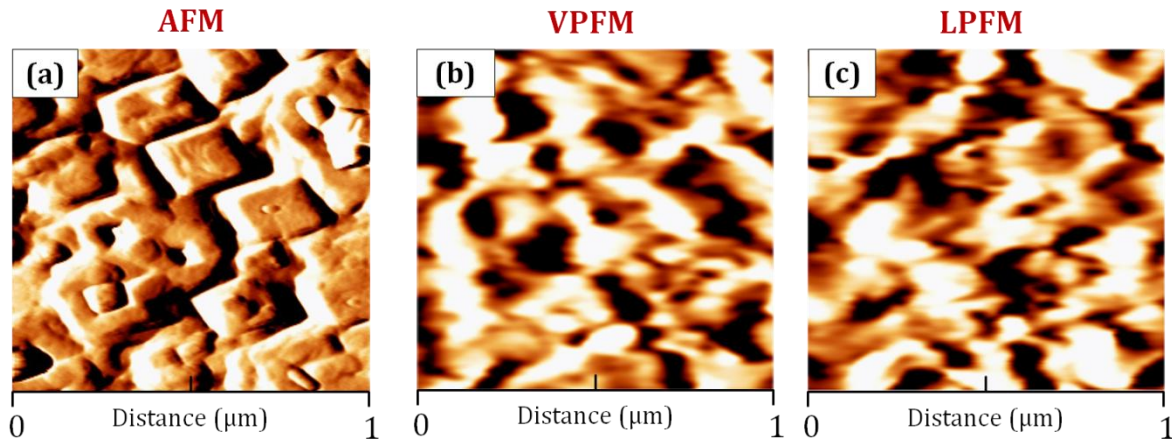


Figure III-26 : Caractérisation de la surface de l'échantillon BFO/LNO/STO par AFM (a), VPFM (b) et LPFM (c)

Ces observations sont en accord avec nos calculs théoriques qui avaient montré que la structure adoptée par le BFO en couche mince à faible degré de contrainte épitaxiale, qu'il s'agisse d'une symétrie  $R3c$ ,  $Cc$  ou bien encore  $Pna2_1$ , autorisait le développement d'une polarisation spontanée à la fois dans le plan et hors du plan de croissance. Toutefois, dans le cas de cet échantillon, l'épaisseur de la couche de BFO est telle ( $e = 120$  nm) qu'elle autorise la relaxation du matériau. Nous pouvons donc supposer que sa structure se rapproche de la phase rhomboédrique  $R3c$  telle que celle obtenue sous forme massive. Cette hypothèse est confortée par la similarité des contrastes PFM suivant les trois directions de l'espace et est en accord avec une polarisation spontanée orientée suivant la direction  $[111]$  du film.

**La caractérisation expérimentale de couches minces de  $\text{BiFeO}_3$  ( $e = 120$  nm) a montré que le matériau subissait une contrainte compressive significative, imposée par le substrat  $\text{SrTiO}_3(001)$ . Toutefois, cette contrainte ne suffit pas à réorienter totalement la polarisation spontanée suivant l'axe  $[001]$  puisque les images PFM ont souligné la présence de composantes ferroélectriques suivant les trois directions de l'espace. Ces observations suggèrent donc des déplacements ioniques au sein du plan  $(001)$  du film rendus possibles par des distorsions ou rotations suivant ce plan. Cela rejoint ce que nous avons précédemment démontré par le calcul quant à l'évolution de la symétrie interne du BFO sous effet de contrainte.**

## IV - Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord étudié, au moyen de calculs *ab initio*, plusieurs oxydes de la famille  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pour lesquels  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$  et  $\text{Sm}$ . Dans un premier temps, nous nous sommes focalisés sur les différentes phases envisageables pour LaTO et le NdTO. L'étude de ces deux oxydes a mis en évidence d'intéressantes propriétés électroniques suggérant de possibles applications dans le domaine de la photocatalyse. En particulier, la structure électronique de LaTO fait de cet oxyde un meilleur photocatalyseur que le NdTO lors de la photoélectrolyse de l'eau. Nous avons également confirmé que LaTO et NdTO étaient ferroélectriques à température ambiante et montré qu'ils possèdent une polarisation spontanée respectivement égale à 7,72 et 7,42  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Dans un second temps, nous avons étendu cette étude à deux autres oxydes  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , SmTO et GdTO. Ces oxydes cristallisent naturellement sous une phase pyrochlore, mais peuvent être obtenus, sous certaines conditions de température et de pression, dans une phase métastable similaire à celle de LaTO et NdTO à température ambiante, une pérovskite lamellaire. Nos calculs ont montré que leurs propriétés ferroélectriques et photocatalytiques seraient encore meilleures que LaTO dans cette phase. En particulier, l'amplitude de la polarisation spontanée est bien plus importante pour les oxydes SmTO et GdTO ( $P_s \sim 23\text{-}24 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) que pour les oxydes LaTO et NdTO ( $P_s \sim 5\text{-}8 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés structurales et ferroélectriques du ferrite de bismuth  $\text{BiFeO}_3$ . Dans le cadre de ces travaux, des couches minces de  $\text{BiFeO}_3$  ( $e = 120 \text{ nm}$ ) ont été synthétisées puis analysées par microscopie à champ proche. Les résultats déduits de calculs *ab initio* réalisés sur les symétries envisageables ( $R3c$  ou  $Cc$ ) sont en accord avec les résultats expérimentaux, qui montrent que le vecteur de polarisation est orienté suivant des directions intermédiaires par rapport au plan du substrat.

En parallèle à ces études, nous avons suivi de manière théorique l'évolution de la structure de ce matériau lorsqu'il est déposé en couche mince et soumis à une contrainte épitaxiale. Les résultats obtenus ont permis non seulement d'expliquer les observations faites sur les couches minces déposées sur un substrat  $\text{SrTiO}_3$  engendrant une faible compression (-

1,5%), mais également de connaître le comportement structural du  $\text{BiFeO}_3$  lorsqu'il sera déposé sur d'autres substrats. Une nouvelle phase structurale a ainsi été mise en évidence ; il s'agit d'une structure de symétrie  $Pna2_1$ , qui se développerait en cas de forte compression.

Les informations fournies par cette étude expérimentale et théorique du comportement du  $\text{BiFeO}_3$  seul en couche mince seront mises à profit en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux : les hétérostructures  $(\text{SrTiO}_3)/(\text{BiFeO}_3)$ .



## Références bibliographiques

1. Kresse, G. and J. Hafner, *VASP Guide*. 2003, Technische Universität Wien.
2. Hushur, A., et al., *The phase transitions of ferroelectric  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  crystals by MDSC, Brillouin and dielectric spectroscopy*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2004. **37**(7): p. 1127.
3. Loa, I., et al., *Crystal structure of  $\text{LaTiO}_{3.41}$  under pressure*. Physical Review B, 2004. **69**(22): p. 224105.
4. Zhang, F.X., et al., *Structural change of layered perovskite  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  at high pressures*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(2): p. 571-576.
5. Murnaghan, F.D., *The compressibility of media under extreme pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944. **30**(9): p. 244-247.
6. Sanjay Kumar, N.R., N.V. Chandra Shekar, and P.C. Sahu, *Pressure induced structural transformation of pyrochlore  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$* . Solid State Communications, 2008. **147**(9-10): p. 357-359.
7. Shao, Z., *Les nouveaux systèmes ferroélectriques  $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) : synthèse, caractérisations structurales et mesures électriques sur massifs et couches minces*. 2010, Université Lille 1: Lille.
8. Ishizawa, N., et al., *Compounds with perovskite-type slabs. V. A high-temperature modification of  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Acta Crystallographica Section B, 1982. **38**(2): p. 368-372.
9. Sjöstedt, E., L. Nordström, and D.J. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*. Solid State Communications, 2000. **114**(1): p. 15-20.
10. Blaha, P., et al., *Wien2k User's guide in An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, T.U. Wien, Editor. 2001: Vienna.
11. Singh, N., et al., *Electronic structure and optical properties of rare earth sesquioxides ( $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{and Nd}$ )*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**(8): p. 083525-5.
12. Antonov, V.N., et al., *Fully relativistic spin-polarized LMTO calculations of the magneto-optical Kerr effect of  $d$  and  $f$  ferromagnetic materials. II. Neodymium chalcogenides*. Physical Review B, 1999. **59**(22): p. 14561-14570.
13. Bader, R.F.W., *Atoms in molecules : A quantum theory*, ed. O.U. Press. 1990, Oxford: Clarendon Press.

14. Pruneda, J.M. and E. Artacho, *First-principles study of structural, elastic, and bonding properties of pyrochlores*. Physical Review B, 2005. **72**(8): p. 085107.
15. Xiao, H.Y., et al., *Theoretical investigation of structural, energetic and electronic properties of titanate pyrochlores*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(34): p. 346203.
16. Abe, R., et al., *Photocatalytic Activity of  $R_3\text{MO}_7$  and  $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Y, Gd, La}$ ;  $M = \text{Nb, Ta}$ ) for Water Splitting into  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$* . The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(5): p. 2219-2226.
17. Hwang, D.W., et al., *Electronic Band Structure and Photocatalytic Activity of  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$ )*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(21): p. 4963-4970.
18. Uno, M., et al., *Photoelectrochemical study of lanthanide titanium oxides,  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La, Sm, and Gd}$ )*. Journal of Alloys and Compounds, 2005. **400**(1-2): p. 270-275.
19. Sham, L.J. and M. Schlüter, *Density-functional theory of the band gap*. Physical Review B, 1985. **32**(6): p. 3883-3889.
20. Atuchin, V.V., et al., *Electronic structure of layered titanate  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Surface Science, 2008. **602**(19): p. 3095-3099.
21. Hwang, D.W., et al., *Photocatalytic Degradation of  $\text{CH}_3\text{Cl}$  over a Nickel-Loaded Layered Perovskite*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003. **42**(6): p. 1184-1189.
22. Ni, M., et al., *A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007. **11**(3): p. 401-425.
23. Nanamatsu, S., et al., *A new ferroelectric:  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Ferroelectrics, 1974. **8**(1): p. 511-513.
24. Sik Kim, W., et al., *Microstructure and electrical properties of  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La, Nd}$ )*. Thin Solid Films, 2002. **420-421**(0): p. 575-578.
25. Yan, H., et al., *Piezoelectric Ceramics with Super-High Curie Points*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(10): p. 2270-2275.
26. Kimura, M., et al., *Ferroelectric, Electrooptic and Piezoelectric Properties of  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Single Crystal*. Japanese Journal of Applied Physics, 1974. **13**(9): p. 1473.
27. Ciucivara, A., B. Sahu, and L. Kleinman, *Density functional study of multiferroic  $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$* . Physical Review B, 2007. **76**(6): p. 064412.
28. Becker. 2012, Universität Augsburg.
29. Havelia, S., et al., *Epitaxial stabilization of (110)-layered perovskites of the  $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{RE}=\text{La, Nd, Sm, Gd}$ ) family*. Journal of Solid State Chemistry, 2009. **182**(7): p. 1603-1610.

30. Shao, Z., et al., *Evidence of ferroelectricity in metastable  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin film*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(19): p. 9806-9812.
31. Ukita, T., et al., *Magnetic and dielectric properties of layered perovskite  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin film epitaxially stabilized on a perovskite single crystal*. Journal of Applied Physics, 2012. **111**(7): p. 07D909.
32. Havelia, S., et al., *Thin Film Synthesis and Structural Characterization of a New Kinetically Preferred Polymorph in the  $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{RE} = \text{La-Y}$ ) Family*. Crystal Growth & Design, 2009. **9**(10): p. 4546-4554.
33. Bondarenko, T.N., et al., *Phase transition in oxides  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and their electronic structure*. Journal of the Korean Physical Society (SUPPL. 1), 1998. **32**: p. S65-S67.
34. Henderson, N.L., et al., *Ambient-Pressure Synthesis of SHG-Active  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  with a [110] Layered Perovskite Structure: Suppressing Pyrochlore Formation by Oxidation of Perovskite-Type  $\text{EuTiO}_3$* . Chemistry of Materials, 2007. **19**(8): p. 1883-1885.
35. Antonov, V.N., B.N. Harmon, and A.N. Yaresko, *Electronic structure of mixed-valence semiconductors in the LSDA+U approximation. I. Sm monochalcogenides*. Physical Review B, 2002. **66**(16): p. 165208.
36. Harmon, B.N., et al., *Calculation of magneto-optical properties for 4f systems: LSDA + Hubbard U results*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1995. **56**(11): p. 1521-1524.
37. Huda, M.N. and L. Kleinman, *DFT+U search for the energy minimum among eight collinear and noncollinear magnetic structures of  $\text{GdB}_4$* . Physical Review B, 2008. **78**(9): p. 094424.
38. Petersen, M., J. Hafner, and M. Marsman, *Structural, electronic and magnetic properties of Gd investigated by DFT+ U methods: bulk, clean and H-covered (0001) surfaces*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2006. **18**(30): p. 7021.
39. Saini, S.M., et al., *Optical and magneto-optical properties of gadolinium*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(3): p. 033523-6.
40. Béa, H., et al., *Structural distortion and magnetism of  $\text{BiFeO}_3$  epitaxial thin films : A raman spectroscopy and neutron diffraction study*. Philosophical Magazine Letters, 2007. **87**(3): p. 167\_174.
41. Ederer, C. and N.A. Spaldin, *Effect of Epitaxial Strain on the Spontaneous Polarization of Thin Films Ferroelectrics*. Physical Review Letters, 2005. **95**(257601).
42. Haumont, R., et al., *Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic  $\text{BiFeO}_3$* . Physical Review B, 2008. **78**(13): p. 134108.

43. Lebeugle, D., et al., *Very large spontaneous electric polarization in  $\text{BiFeO}_3$  single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(2): p. 022907-3.
44. Palewicz, A., et al., *Atomic displacements in  $\text{BiFeO}_3$  as a function of temperature: neutron diffraction study*. Acta Crystallographica Section B, 2007. **63**(4): p. 537-544.
45. Ranjith, R., et al., *Constrained ferroelectric domain orientation in  $(\text{BiFeO}_3)_m(\text{SrTiO}_3)_n$  superlattice*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(2): p. 022902-3.
46. Ravindran, P., et al., *Origin of magnetoelectric behavior in  $\text{BiFeO}_3$* . Physical Review B, 2008. **74**(224412).
47. Stroppa, A. and S. Picozzi, *Hybrid functional study of proper and improper multiferroics*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(20): p. 5405-5416.
48. Neaton, J.B., et al., *First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$* . Physical Review B, 2005. **71**(014113).
49. Kornev, I.A., et al., *Finite-Temperature Properties of Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$* . Physical Review Letters, 2007. **99**(22): p. 227602.
50. Bai, F., et al., *Destruction of spin cycloid in  $(111)_c$ -oriented  $\text{BiFeO}_3$  thin films by epitaxial constraint : Enhanced polarization and release of latent magnetization*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(3): p. 032511-3.
51. Wang, J., J.B. Neaton, and H. Zeng, *Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  Multiferroic Thin Film Heterostructures*. Science, 2003. **299**(1719).
52. Ederer, C. and N.A. Spaldin, *Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite*. Physical Review B, 2005. **71**(224103).
53. Sosnowska, I., T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, *Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite*. Journal of Physics C : Solid State Physics, 1982. **15**: p. 4835-4846.
54. Dièguez, O., et al., *First-principles predictions of low-energy phases of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$* . Physical Review B, 2011. **83**(9): p. 094105.
55. Gao, F., et al., *Preparation and photoabsorption characterization of  $\text{BiFeO}_3$  nanowires*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(10): p. 102506-3.
56. Ihlefeld, J.F., et al., *Optical band gap of  $\text{BiFeO}_3$  grown by molecular-beam epitaxy*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(14): p. 142908-3.
57. Hatt, A.J., N.A. Spaldin, and C. Ederer, *Strain-induced isosymmetric phase transition in  $\text{BiFeO}_3$* . Physical Review B, 2010. **81**(054109).

58. Christen, H.M., et al., *Stress-induced  $R-M_A-M_C-T$  symmetry changes in  $\text{BiFeO}_3$  films*. Physical Review B, 2011. **83**(144107).
59. Martin, L.W., Y.H. Chu, and R. Ramesh, *Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films*. Materials Science and Engineering R, 2010. **68**: p. 89-133.
60. Kubel, F. and H. Schmid, *Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite  $\text{BiFeO}_3$* . Acta Crystallographica Section B, 1990. **46**(6): p. 698-702.
61. Zavaliche, F., et al., *Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  films : domain structure and polarisation dynamics*. Phase Transitions, 2006. **79**(12): p. 991-1017.
62. Vasylechko, L., et al., *The crystal structure of  $\text{NdGaO}_3$  at 100 K and 293 K based on synchrotron data*. Journal of Alloys and Compounds, 2000. **297**(1-2): p. 46-52.
63. Béa, H., et al., *Evidence for room-temperature Multiferroicity in a compound with a giant axial ratio*. Physical Review Letters, 2009. **102**(217603).
64. Chen, Z., et al., *Low-symmetry monoclinic phases and polarization rotation path mediated by epitaxial strain in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  thin films*. Advances Functional Materials, 2011. **21**: p. 133-138.
65. Ross, N.L., J. Zhao, and R.J. Angel, *High-pressure single-crystal X-ray diffraction study of  $\text{YAlO}_3$  perovskite*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(4-5): p. 1276-1284.
66. Binnig, G. and H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy*. Helvetica Physica Acta, 1982. **55**(6): p. 726-735.
67. Binnig, G., et al., *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Physical Review Letters, 1982. **49**(1): p. 57-61.
68. Franke, K. and M. Weihnacht, *Evaluation of electrically polar substances by electric scanning force microscopy. Part I: Measurement signals due to maxwell stress*. Ferroelectrics Letters Section, 1995. **19**(1-2): p. 25-33.
69. Gruverman, A., et al., *Asymmetric nanoscale switching in ferroelectric thin films by scanning force microscopy*. Applied Physics Letters, 2001. **78**(18): p. 2751-2753.
70. Tybell, T., C.H. Ahn, and J.M. Triscone, *Control and imaging of ferroelectric domains over large areas with nanometer resolution in atomically smooth epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  thin films*. Applied Physics Letters, 1998. **72**(12): p. 1454-1456.
71. Ahn, C.H., et al., *Local, Nonvolatile Electronic Writing of Epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$  Heterostructures*. Science, 1997. **276**(5315): p. 1100-1103.

72. Shin, H., et al., *Read/write mechanisms and data storage system using atomic force microscopy and MEMS technology*. Ultramicroscopy, 2002. **91**(1-4): p. 103-110.
73. Tybell, T., et al., *Domain Wall Creep in Epitaxial Ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  Thin Films*. Physical Review Letters, 2002. **89**(9): p. 097601.
74. Hidaka, T., et al., *Formation and observation of 50 nm polarized domains in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  thin film using scanning probe microscope*. Applied Physics Letters, 1996. **68**(17): p. 2358-2359.
75. Ferri, A., *Caractérisation à l'échelle nanométrique de couches minces ferroélectriques de PMN-PT et de PLZT par microscopie à force piézoélectrique*. 2008, Université d'Artois: Lens. p. 173.

# Chapitre IV

Etude d'hétérostructures  
 $(\text{SrTiO}_3)_n(\text{BiFeO}_3)_m$  multiferroïques



# CHAPITRE IV : Étude d'hétérostructures (SrTiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(BiFeO<sub>3</sub>)<sub>m</sub> multiferroïques

---

Ce chapitre est consacré à l'étude d'hétérostructures (SrTiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(BiFeO<sub>3</sub>)<sub>m</sub>, à la fois par des calculs *ab-initio* et par des mesures expérimentales. Antérieurement à cette étude, quelques résultats préliminaires, novateurs et prometteurs, basés sur l'ingénierie des domaines avaient été obtenus au sein du laboratoire sur quelques hétérostructures/superréseaux, principalement en microscopie à champ proche. Ces résultats avaient d'ailleurs fait l'objet d'un article publié en 2010 dans *Applied Physics Letters* [1]. L'apport des calculs *ab-initio* doit permettre d'expliquer ces premiers résultats, mais également d'anticiper sur les conditions de synthèse pouvant mener à de nouveaux matériaux aux propriétés contrôlées.

## I - Choix des matériaux

Les propriétés physiques des matériaux sont très sensibles aux conditions dans lesquelles ils sont synthétisés, la plupart d'entre elles étant directement liées à la structure interne. Pour autant, les changements structuraux ne sont pas toujours néfastes et peuvent au contraire mener à une amélioration des propriétés d'un matériau. Par exemple, une étude expérimentale [2] a mis en évidence une augmentation de la polarisation spontanée au sein de l'oxyde BaTiO<sub>3</sub> lorsqu'il était déposé sur des substrats engendrant de très forts degrés de contrainte. Mieux encore, certains matériaux tels que l'oxyde SrTiO<sub>3</sub> [3] ont développé une ferroélectricité sous l'effet d'une contrainte épitaxiale –et ce, à température ambiante, alors qu'ils sont paraélectriques sous forme massive. Ces observations ont été relayées par des travaux théoriques [4, 5], qui ont fait état d'une amélioration plus ou moins prononcée des propriétés ferroélectriques de plusieurs oxydes à structure pérovskite de type ABO<sub>3</sub>.

Malheureusement, il n'en est pas de même pour le composé BiFeO<sub>3</sub>. La compression de ce matériau dans le plan de croissance conduit certes à une élongation de la maille suivant la direction [001], mais les effets de la contrainte sont compensés par l'accentuation de la rotation des octaèdres FeO<sub>6</sub> suivant la direction [111]. En conséquence, la polarisation spontanée du matériau n'augmente que de quelques pourcents, ce qui est peu par rapport



aux autres oxydes ferroélectriques à structure pérovskite [6]. Toutefois, les résultats décrits dans le chapitre précédent ont mis en évidence des transformations structurales qui pourraient être induites par la contrainte épitaxiale et conduire à une réorientation de la polarisation spontanée suivant la direction [001]. Mais ces transformations ne seront efficaces que si nous pouvons maintenir le matériau dans un état contraint.

Un des moyens d'y parvenir est de synthétiser le matériau au sein d'un superréseau (figure I-1). Cette structure particulière consiste en l'alternance de fines couches atomiques (quelques mailles unitaires) de deux (ou plusieurs) matériaux différents, empilées suivant un même axe de croissance –typiquement, la direction [001]. De cette manière, une contrainte s'établit et se reproduit sur tout l'ensemble du solide –à chaque interface entre deux matériaux différents–, et non plus uniquement sur les premières couches atomiques en contact avec le substrat. Cette méthode permet ainsi un meilleur contrôle de la structure interne du matériau.

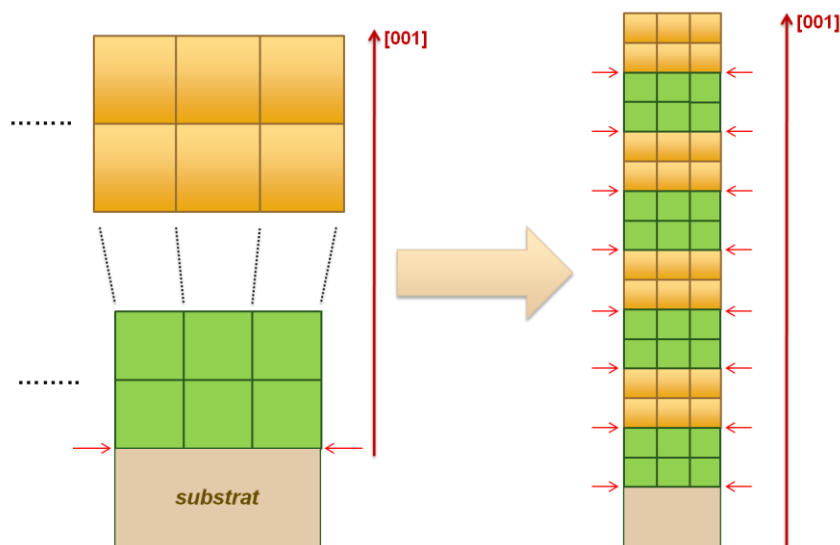


Figure I-1 : Principe de la formation par ablation laser pulsé d'un superréseau sous contrainte. Les flèches rouges indiquent les interfaces, au niveau desquelles la contrainte est supposée la plus forte.

Dans le cas de l'oxyde  $\text{BiFeO}_3$ , cette méthode peut permettre un meilleur contrôle de ses propriétés structurales et donc de sa ferroélectricité. De plus, si nous associons ce matériau à un autre oxyde pérovskite « classique », nous pouvons bénéficier de sa sensibilité à la contrainte épitaxiale et obtenir *in fine* un matériau présentant de meilleures propriétés ferroélectriques que le  $\text{BiFeO}_3$  déposé seul en couches minces. Enfin, son association avec un

isolant doit réduire l'importance des courants de fuite souvent observés au sein de films de  $\text{BiFeO}_3$  déposé seul [7].

Nous avons choisi d'associer le  $\text{BiFeO}_3$  au  $\text{SrTiO}_3$  car ce dernier présente des paramètres de maille ( $a_0(\text{STO}, \text{cubique}) = 3,905 \text{ \AA}$ ) relativement proches de ceux du  $\text{BiFeO}_3$  ( $a_0(\text{BFO}, \text{pseudocubique}) = 3,96 \text{ \AA}$  [8]) – l'écart entre les paramètres de maille de ces deux structures est inférieur à 1,5%. Cette similarité facilite la croissance épitaxiale d'une structure sur l'autre tout en réduisant la présence de défauts au sein du superréseau, tels que des dislocations. D'ailleurs, le  $\text{SrTiO}_3$  fait partie des substrats les plus souvent utilisés pour le dépôt de monocouches de  $\text{BiFeO}_3$ . Sa structure est celle des oxydes pérovskites idéaux, il s'agit d'une maille cubique de symétrie  $Pm\bar{3}m$ . A ce titre, il sert couramment de prototype pour l'étude d'une large classe d'oxydes pérovskites [9].

## II - Les échantillons étudiés

Dans le cadre de cette thèse, différentes hétérostructures/superréseaux (STO)/(BFO) ont été synthétisées par ablation laser pulsé au Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT) de Caen. A l'instar des échantillons de  $\text{BiFeO}_3$  étudiés dans le précédent chapitre, chaque hétérostructure (/superréseau) a été déposée sur un substrat monocristallin de  $\text{SrTiO}_3$  (100) ( $a_0 = 3,905 \text{ \AA}$ ) recouvert d'une couche fine ( $e = 80 \text{ nm}$ ) de  $\text{LaNiO}_3$  (LNO,  $a_{\text{cubique}} = 3,84 \text{ \AA}$ ) servant d'électrode inférieure (figure II-1.a). Chaque film présente une épaisseur totale de 120 nm. Certaines des propriétés mesurées sur les hétérostructures (/superréseaux) seront comparées avec celles de bicouches STO/BFO (figure II-1.b) et de couches minces  $\text{BiFeO}_3$  (figure II-1.c), telles que celles étudiées dans le précédent chapitre.

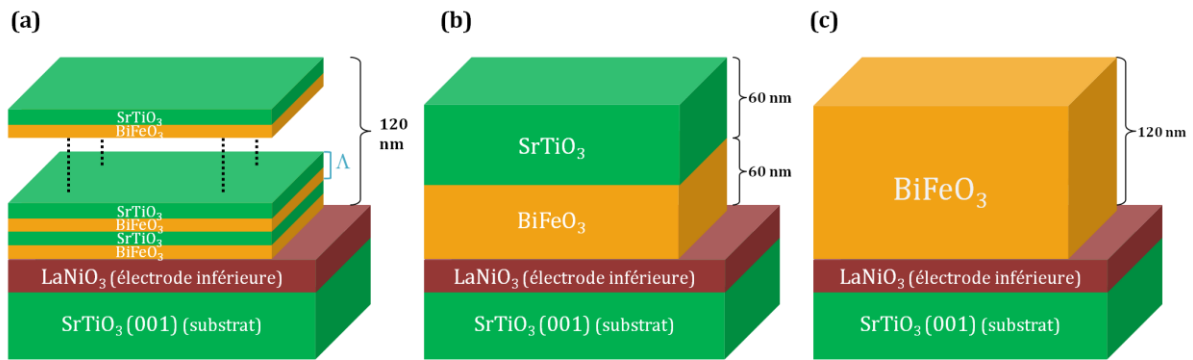


Figure II-1: Schémas en coupe d'un superréseau  $(\text{STO})_n(\text{BFO})_m$  (a), d'une bicouche STO/BFO (b) et d'une couche mince de  $\text{BiFeO}_3$  (c). Ces trois films sont déposés sur un substrat  $\text{SrTiO}_3(100)$ , une couche intermédiaire de  $\text{LaNiO}_3(100)$  servant d'électrode inférieure.

Parmi les superréseaux synthétisés, l'un d'entre eux, de type  $(\text{SrTiO}_3)_8(\text{BiFeO}_3)_4$ , a déjà été partiellement étudié expérimentalement au sein du laboratoire [1]. Nous nous proposons de terminer cette étude avant d'appliquer les mêmes méthodes de synthèse et de caractérisation expérimentale à d'autres superréseaux  $(\text{STO})_n/(\text{BFO})_m$ .

## II - 1. Etude des propriétés structurales et ferroélectriques d'un superréseau $(\text{STO})_8(\text{BFO})_4$

### II - 1.1. Caractérisation structurale

Les propriétés structurales du superréseau  $(\text{STO})_8(\text{BFO})_4$  ont été analysées par diffraction de rayons X (DRX) et par microscopie électronique à transmission (TEM).

La répétition périodique de plusieurs matériaux au sein d'un superréseau est révélée sur un diagramme de diffraction de rayons X par l'apparition de pics satellites entourant chaque raie  $(hkl)$  principale. Il est alors possible de calculer le pas de répétition  $\Lambda$  du superréseau, en relevant les angles de diffraction  $\theta_i$  et  $\theta_{i+1}$  associés respectivement à une raie caractéristique et sa première harmonique. Ici,  $\lambda$  désigne la longueur d'onde d'émission de la source de rayons X ; dans notre cas, il s'agit d'une source en cuivre fournissant un faisceau de longueur d'onde  $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5405 \text{ \AA}$ .

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2(\sin \theta_i - \sin \theta_{i+1})} \quad (4.1)$$

Sur le diagramme de DRX de l'échantillon  $[(\text{STO})_8(\text{BFO})_4]$  déposé sur LNO/STO (figure II-2) nous pouvons reconnaître les raies  $(00l)$  associées à chacun des constituants LNO, STO et BFO, tout comme ce qu'on avait observé sur une couche mince STO/LNO/BFO dans le chapitre précédent. Mais ces raies caractéristiques s'accompagnent également de pics satellites (notés -2, -1, +1, +2 autour de la raie principale BFO(001) et -1 autour de la raie principale BFO(002)) ce qui prouve la formation d'une superstructure au sein de notre échantillon. Les angles de diffraction correspondant à la raie BFO(002) et au pic satellite précédent (-1) étant respectivement de  $45,88^\circ$  et  $44,51^\circ$ , nous obtenons un pas  $\Lambda \approx 4,57$  nm.

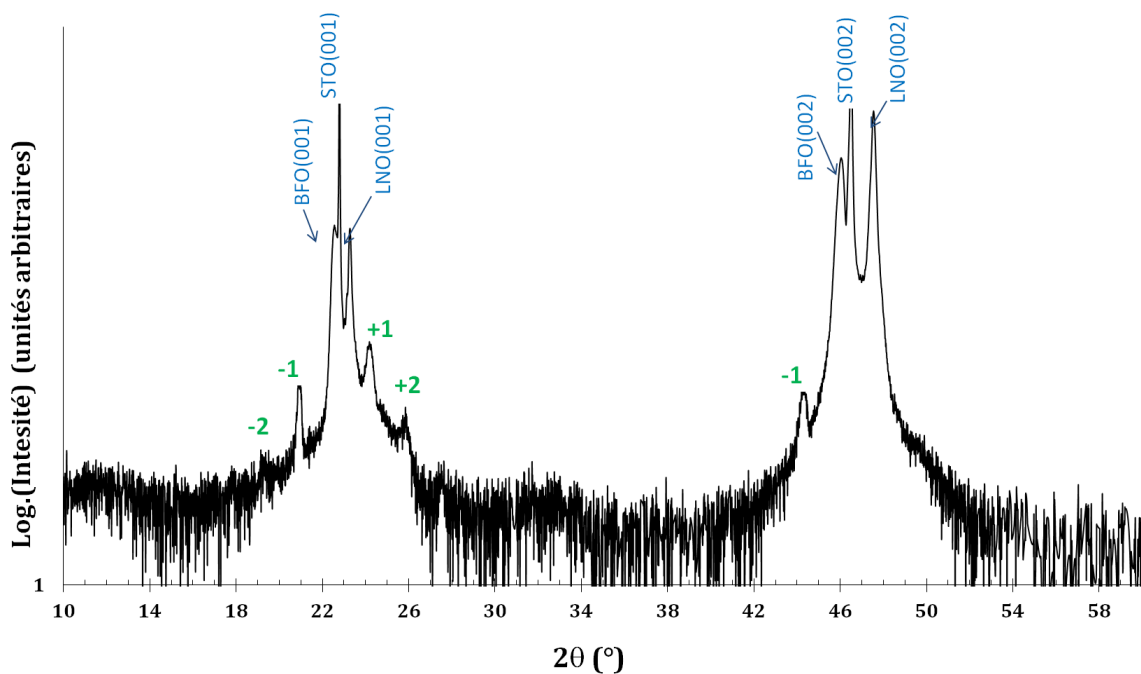


Figure II-2 : Diffractogramme de rayons X du superréseau  $[(\text{STO})_8(\text{BFO})_4]$  déposé sur LNO/STO

Le cliché de diffraction électronique à sélection d'aire (SAED, figure II-3.a) obtenu par TEM fournit une périodicité similaire,  $\Lambda \approx 4,7$  nm, qui coïncide bien avec la répétition de huit unités formulaires de  $\text{SrTiO}_3$  ( $a_0(\text{STO}) = 3,905$  Å) et quatre unités formulaires de  $\text{BiFeO}_3$  ( $a_0(\text{BFO}) = 3,96$  Å, [8]). Enfin, l'image haute résolution (figure II-3.b) en coupe du film fait apparaître clairement les différentes couches de BFO et de STO et montre que la séquence « 8x4 » a bien été respectée sur toute l'épaisseur du film.

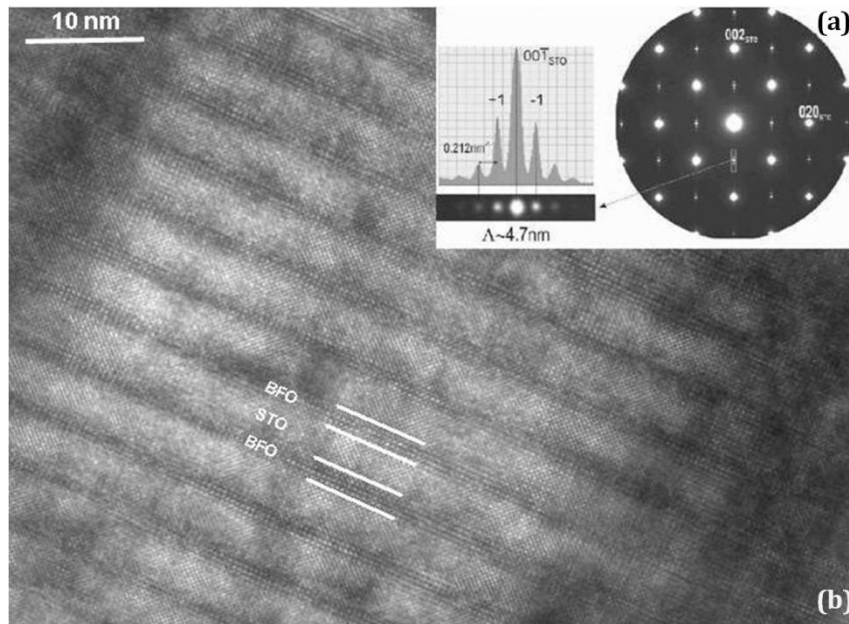


Figure II-3 : Cliché de diffraction de l'espace réciproque (a) et image haute résolution (b) du film STO/LNO/(BFO)<sub>4</sub>(STO)<sub>8</sub> obtenus par microscopie électronique à transmission.

La cartographie du réseau réciproque autour du nœud (103) du  $\text{SrTiO}_3$  (figure II-4), met en évidence un alignement du pic de diffraction des raies (103) du LNO, du STO et du superréseau  $(\text{STO})_8(\text{BFO})_4$  (le pic noté  $\text{SL}_0$ )<sup>1</sup>. Cela signifie que ces trois composés ont adopté le même paramètre de maille dans le plan, à savoir imposé par le substrat  $\text{SrTiO}_3$  (100),  $a_0 = 3,905 \text{ \AA}$ . Une éventuelle distorsion monoclinique des mailles unitaires du BFO se traduirait, sur la cartographie de l'espace réciproque, par un dédoublement de la tache correspondant au BFO en deux massifs distincts. Dans notre cas, nous n'observons rien de tel pour la tache  $\text{SL}_0$ , ce qui indique l'absence de distorsion monoclinique au sein du superréseau  $(\text{STO})_8(\text{BFO})_4$  ici étudié. En ce qui concerne le LNO, il est intéressant de noter la réduction de son paramètre  $c$ , perpendiculaire au plan du substrat ( $c = 3,82 \text{ \AA} < a_{\text{LNO, cubique}}$ ), visant à compenser les effets de la contrainte extensive dans le plan ( $a_0 = 3,905 \text{ \AA} > a_{\text{LNO, cubique}}$ ) imposée par le substrat STO à la couche fine de LNO.

<sup>1</sup> La cartographie du réseau réciproque a été réalisée par C. Aruta (CNR-INFM Coherentia, Dipartimento di Scienze Fisiche, Naples, Italie)

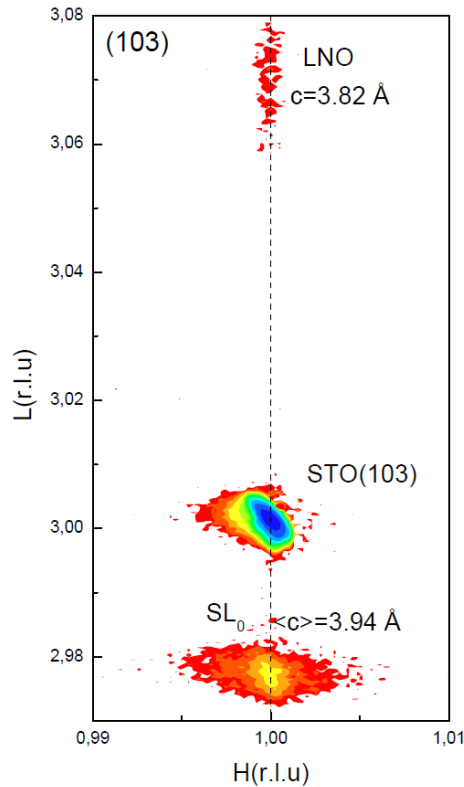


Figure II-4 : Carte du réseau réciproque, centrée sur le noeud (103) du substrat STO(100) du film  $[(\text{STO})_8(\text{BFO})_4]$  déposé sur LNO/STO [1]

Enfin, nous pouvons remarquer sur l'image TEM que certaines lignes plus sombres s'étendent perpendiculairement aux interfaces entre STO et BFO (par exemple, dans le coin gauche supérieur de l'image, figure II-3.b). Ce contraste particulier, d'autant plus évident à plus grande échelle (figure II-5), caractérise la présence de contraintes locales à travers le film. A l'échelle macroscopique, il se peut donc qu'une contrainte s'établisse de manière non uniforme à travers l'échantillon.

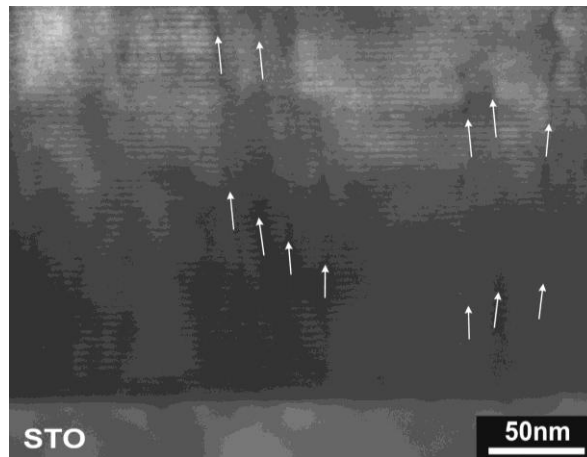


Figure II-5 : Image TEM à faible grossissement. Les flèches blanches indiquent les zones de contrainte locale [1].

L'apport conjoint des analyses DRX et TEM a confirmé l'alternance régulière de couches BFO et STO au sein de l'échantillon  $\text{STO/LNO}/(\text{STO})_8(\text{BFO})_4$ . Le superréseau ainsi formé présente une structure potentiellement quadratique et a pour paramètres de maille  $a = 3,905 \text{ \AA}$  et  $c = 3,94 \text{ \AA}$ , ce qui résulte, pour le  $\text{BiFeO}_3$  (par rapport à son paramètre de maille massif  $a_0 = 3,96 \text{ \AA}$ , [8]), en une compression de  $-1,39\%$  et  $-0,51\%$ , respectivement dans le plan et hors du plan de croissance du film.

## II - 1.2. Etude des propriétés ferroélectriques de l'hétérostructure $\text{STO/LNO}/(\text{STO})_8(\text{BFO})_4$

Dans la suite de cette partie, les résultats obtenus sur le superréseau  $\text{STO/LNO}/(\text{STO})_8(\text{BFO})_4$  seront systématiquement comparés avec les données disponibles concernant des films minces de  $\text{BiFeO}_3$ , tels que l'échantillon  $\text{STO/LNO/BFO}$  décrit dans le chapitre précédent, et de bicouches  $\text{STO/BFO}$  déposées sur  $\text{STO/LNO}$ .

Nous avons tout d'abord analysé les propriétés électriques locales à la surface du film  $\text{STO/LNO}/(\text{STO})_8(\text{BFO})_4$  par microscopie à force piézoélectrique, à la fois en mode imagerie et en mode spectroscopique. Les cycles d'hystérésis piézoélectrique locaux que nous avons obtenus sont comparés dans la figure II-6 avec ceux obtenus sur des couches minces de BFO

et de bicouches STO/BFO. L'obtention d'une réponse piézoélectrique associée à une tension coercitive non nulle prouve tout d'abord la ferroélectricité de ce superréseau.

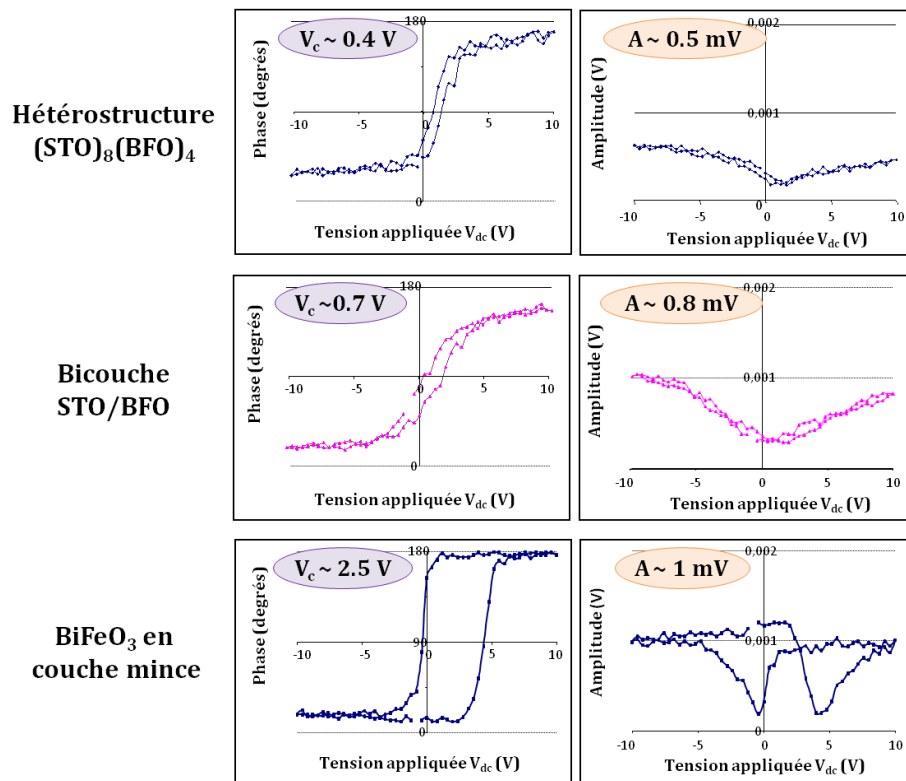


Figure II-6 : Cycles en piézoréponse mesurés au sein du superréseau  $[\text{STO}]_8(\text{BFO})_4$  déposé sur LNO/STO, en comparaison avec les cycles PFM de bicouches STO/BFO et de couches minces de BFO.

Nous constatons une importante modification du comportement ferroélectrique de l'oxyde  $\text{BiFeO}_3$  selon le système au sein duquel il est déposé – seul en couche mince, au sein d'une bicouche ou d'un superréseau. Ainsi, l'ajout d'une couche isolante de  $\text{SrTiO}_3$  (cas des bicouches) conduit à une forte réduction de la tension coercitive  $V_c$ , qui se poursuit lorsqu'on synthétise le  $\text{BiFeO}_3$  au sein du superréseau. Ce résultat se traduit par une amélioration significative des propriétés de basculement des domaines au sein du film. Toutefois, ce résultat prometteur s'accompagne d'une diminution de l'amplitude de vibration électromécanique des domaines sondés, lorsque le  $\text{BiFeO}_3$  est déposé au sein d'une hétérostructure. L'utilisation d'hétérostructures/superréseaux au lieu de couches minces de  $\text{BiFeO}_3$  ne serait donc pas toujours profitable selon l'application recherchée, comme par exemple dans le cas de capteurs piézoélectriques.



### II - 1.3. Etude de la morphologie de surface et imagerie des domaines ferroélectriques du film $\text{STO}/\text{LNO}/(\text{STO})_8(\text{BFO})_4$

L'image AFM de la surface du film  $\text{STO}/\text{LNO}/(\text{STO})_8(\text{BFO})_4$  (figure II-7.a) fait état d'une surface essentiellement constituée de grains sphériques de diamètre proche de 30 nm, nettement plus petits que ceux observés sur la bicouche  $\text{STO}/\text{LNO}/\text{STO}/\text{BFO}$  ( $\approx 70\text{-}80$  nm, figure II-7.d) et sur l'échantillon  $\text{STO}/\text{LNO}/\text{BFO}$  étudié dans le chapitre précédent (figure II-7.g), dont la taille était de 150 à 200 nm.

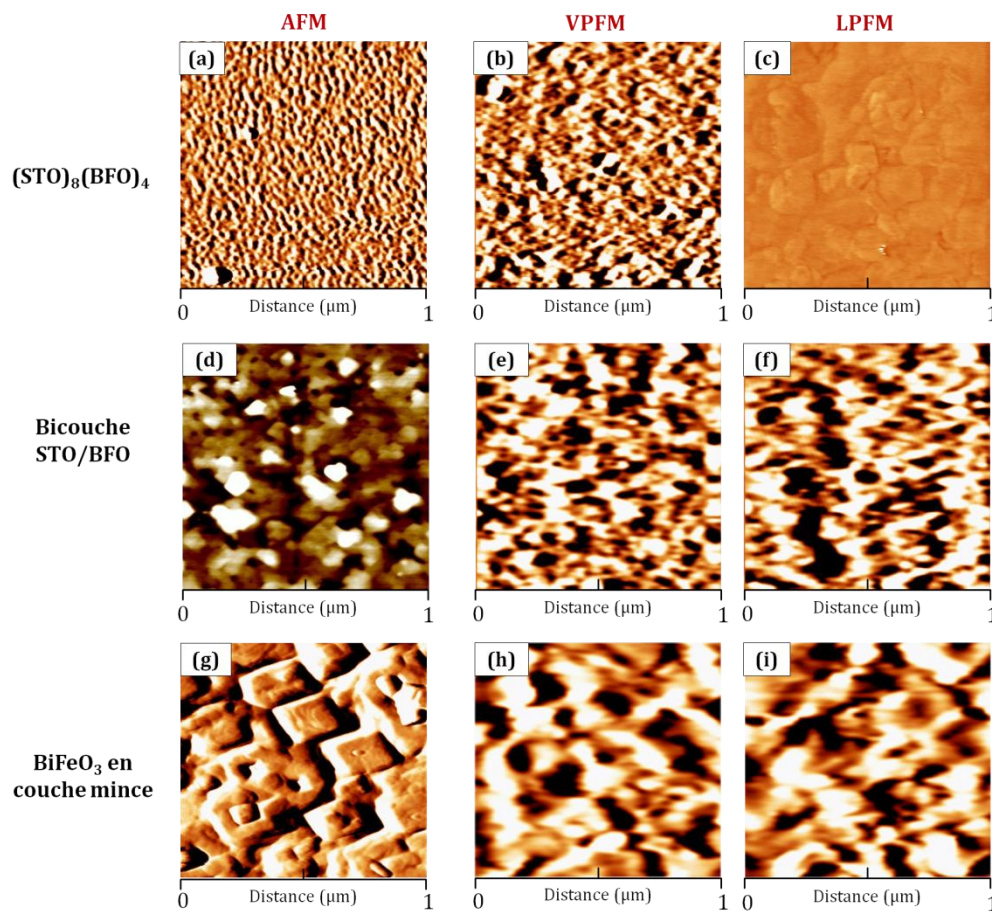


Figure II-7 : Images AFM et PFM du film  $\text{STO}/\text{LNO}/(\text{STO})_8(\text{BFO})_4$ , d'une bicouche  $\text{STO}/\text{BFO}$  et d'un film de  $\text{BiFeO}_3$  en couche mince

Les images PFM réalisées à la surface du superréseau  $(\text{STO})_8/(\text{BFO})_4$  (figures II-7.b et II-7.c) mettent en évidence une nette réduction de la taille des domaines ferroélectriques lorsque l'on passe de la synthèse de  $\text{BiFeO}_3$  en couches minces (figures II-7.h et II-7.i) à la synthèse de bicouches (figures II-7.e et II-7.f), et à plus forte raison, à la synthèse de

superréseaux. Mais surtout, l'absence de contraste sur l'image LPFM à la surface du superréseau (figure II-7.c) suggère une réorientation du vecteur de polarisation au sein de chaque domaine suivant la même direction, probablement [001], contrairement à ce qui est observé au sein des bicouches (figure II-7.f) et des couches minces (figure II-7.i), où les vecteurs de polarisation semblent s'orienter suivant les trois directions de l'espace.

**Les caractérisations structurales du superréseau  $[(\text{STO})_8(\text{BFO})_4]$  déposé sur STO/LNO confirment le respect de la séquence 8x4 dans le film synthétisé. En raison de la compression imposée dans le plan par le substrat  $\text{SrTiO}_3$  (100), le superréseau  $(\text{STO})_8(\text{BFO})_4$  cristallise dans une maille non monoclinique au sein de laquelle les unités formulaires  $\text{ABO}_3$  sont légèrement étirées perpendiculairement au plan de croissance du film. La présence de contraste en VPFM mais surtout l'absence de contraste en LPFM traduisent une réorientation du vecteur de polarisation de tous les domaines suivant la même direction, perpendiculaire au plan du substrat. Les propriétés ferroélectriques locales conduisent au développement d'une polarisation spontanée au sein du film essentiellement suivant [001].**

**La comparaison de ces résultats avec les bicouches BFO/STO et un film de  $\text{BiFeO}_3$  permet de dégager une première tendance quant au comportement du matériau selon le système sous lequel il est synthétisé. Ainsi, il apparaît que le dépôt de  $\text{BiFeO}_3$  au sein de superréseaux entraîne une réduction de la taille des grains mais surtout une amélioration de ses propriétés ferroélectriques grâce à une réduction de la tension coercitive. Nous souhaitons à présent réitérer cette étude sur des superréseaux de périodicité plus faible, de séquence « 4x2 ».**

## II - 2. Etude des propriétés structurales et ferroélectriques d'un superréseau $\text{STO}/\text{LNO}/(\text{STO})_4(\text{BFO})_2$

La croissance épitaxiale de  $\text{BiFeO}_3$  au sein d'un superréseau  $(\text{STO})_8(\text{BFO})_4$  a révélé une amélioration de ses propriétés ferroélectriques (diminution de  $V_c$ ) par rapport à celles observées lorsqu'il est déposé seul en couche mince. Cela nous a donc incités à poursuivre notre étude en explorant les propriétés d'un superréseau de période encore plus faible. Ce nouvel échantillon a été synthétisé dans les mêmes conditions expérimentales que dans le cas de l'échantillon  $[(\text{STO})_8(\text{BFO})_4]$  déposé sur LNO/STO, à la différence près que le nombre de coups durant chaque séquence a été divisé par deux. Cela a conduit à la formation d'un superréseau apparenté à  $(\text{STO})_4(\text{BFO})_2$ , comme l'indique le diagramme de DRX ci-dessous (figure II-8). La raie principale BFO(002) et la raie satellite « -1 » correspondante sont émises à des angles respectifs de  $46,34^\circ$  et  $43,88^\circ$ , ce qui mène à un pas  $\Lambda = 25,4 \text{ \AA}$ .

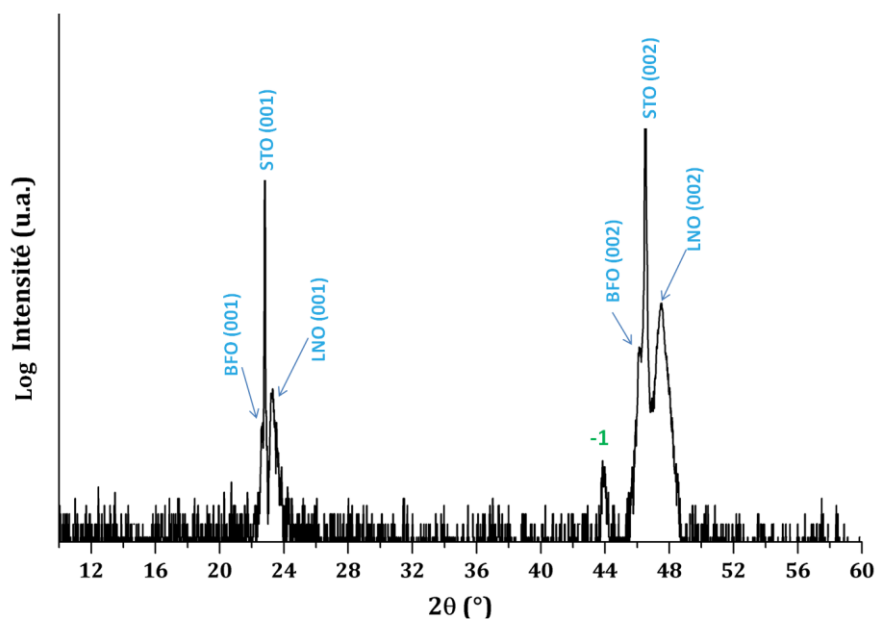


Figure II-8 : Diffractogramme RX d'une couche mince  $\text{STO}/\text{LNO}/(\text{STO})_4(\text{BFO})_2$

## II - 2.1. Etude des propriétés ferroélectriques de l'hétérostructure $(\text{STO})_4(\text{BFO})_2$

Afin d'explorer le comportement ferroélectrique et piézoélectrique de l'échantillon  $\text{STO}/\text{LNO}/(\text{STO})_4(\text{BFO})_2$ , nous avons tout d'abord effectué des mesures de piézocycles locaux. Les cycles obtenus en phase et en amplitude sont présentés dans la [figure II-9](#). Le cycle en phase ([figure II-9.a](#)) révèle une très faible tension coercitive (de l'ordre de 0,1 V) et montre que l'inversion de phase s'est effectuée très rapidement, beaucoup plus que dans le cas des bicouches ou du superréseau de séquence « 8x4 ». En effet, la forme du cycle, beaucoup plus « carrée » que celles obtenues auparavant ([figure II-6](#)), se rapproche de celle d'un cycle idéal. Cela traduit ainsi une meilleure dynamique de basculement des domaines ferroélectriques constituant le superréseau de séquence « 4x2 ».

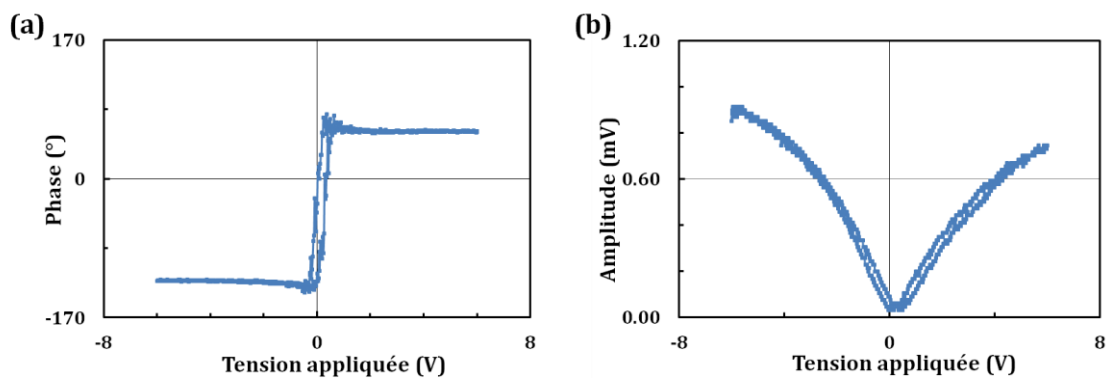


Figure II-9 : Cycles en phase (a) et en amplitude (b) obtenus par mesures PFM sur l'échantillon  $\text{STO}/\text{LNO}/(\text{STO})_2(\text{BFO})_2$

Ce résultat est intéressant puisqu'il apporte un élément supplémentaire à la tendance que nous avons dégagée des précédentes observations, à savoir une diminution de la tension coercitive lorsqu'on réduit la taille des unités de répétition BFO et STO ( $V_{c, \text{monocouche}} > V_{c, \text{bicouche}} > V_{c, 8 \times 4}$ ). D'autre part, les images PFM réalisées sur les monocouches, bicouches, et sur le superréseau 8x4 avaient montré une réduction progressive de la taille des domaines ferroélectriques ainsi qu'une réorientation du vecteur de polarisation hors du plan de croissance du film au fur et à mesure qu'on dépose le  $\text{BiFeO}_3$  en monocouche vers un système en hétérostructure/superréseau. Nous avons donc souhaité savoir si une telle évolution était vérifiée dans le cas des domaines ferroélectriques de l'échantillon  $(\text{STO})_4(\text{BFO})_2$ .

Pour cela, des images VPFM et LPFM ont tout d'abord été enregistrées sur cet échantillon, afin de déterminer la taille et la répartition des domaines ferroélectriques sondés (figures II-10.b et c). L'absence de contraste sur l'image LPFM (figure II-10.c) témoigne d'un comportement dans le plan similaire à celui observé dans le cas du superréseau  $(\text{STO})_8(\text{BFO})_4$ . L'image VPFM (figure II-10b) montre la présence de nombreux domaines ferroélectriques ; par ailleurs, nous confirmons que le contraste observé ici n'est pas lié à la topographie de surface de l'échantillon, puisque les zones les plus rugueuses de l'échantillon (apparaissant en bleu sur l'image AFM, figure II-10a) ne présentent pas toutes le même contraste en VPFM.

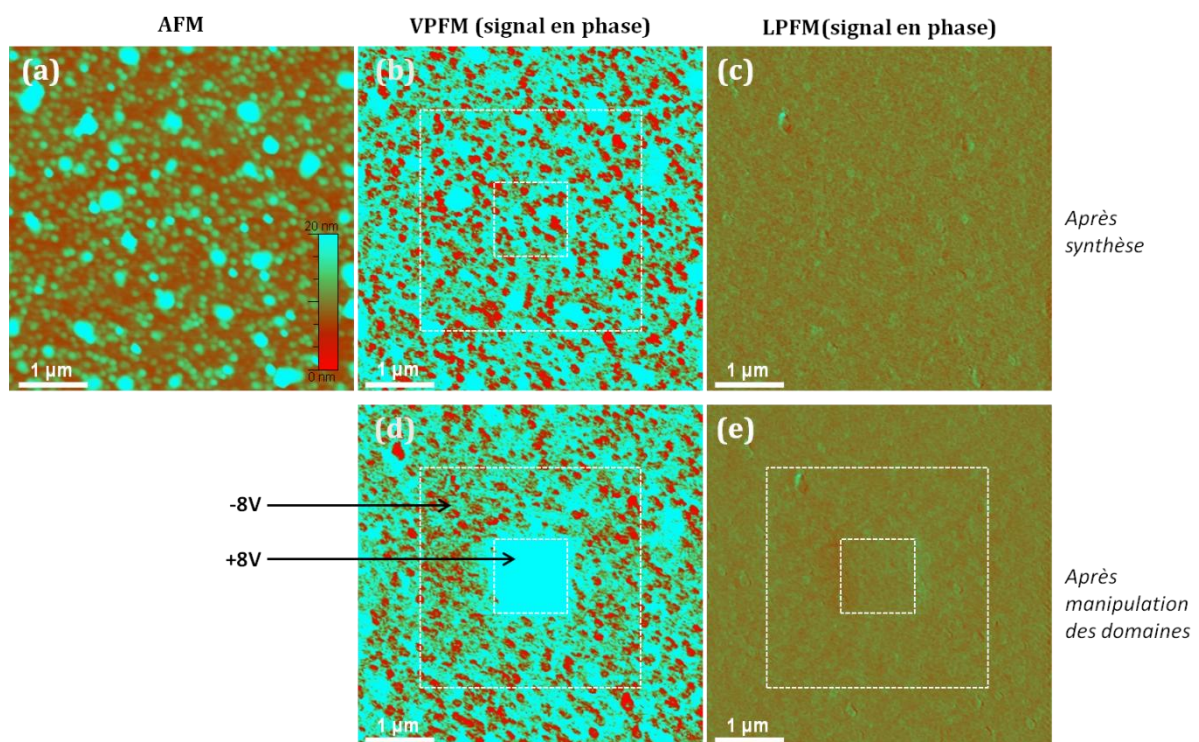


Figure II-10 : Image AFM (a), et images VPFM (b) et LPFM (c) des domaines ferroélectriques après synthèse, enregistrées simultanément à la surface de l'échantillon  $\text{STO}/\text{LNO}/(\text{STO})_4(\text{BFO})_2$ . Images VPFM (d) et LPFM (e) enregistrées simultanément sur la même zone qu'en (a) après avoir effectué des manipulations de basculement des domaines.

## II - 2.2. Propriétés de basculement des domaines ferroélectriques à la surface de l'échantillon $\text{STO}/\text{LNO}/(\text{STO})_4(\text{BFO})_2$

Dans le but de mieux comprendre le comportement de domaines ferroélectriques et leur dynamique de basculement, des manipulations de « retournement » des domaines ont été effectuées. Cette expérience consiste en l'application, via la pointe PFM, d'une tension continue, suffisamment élevée (typiquement supérieure à la tension coercitive des domaines)



pour réorienter tous les domaines balayés suivant la même direction (normale au plan). Dans notre cas, nous avons tout d'abord polarisé une zone carrée de  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  en appliquant une tension continue de  $-8 \text{ V}$  puis polarisé, à l'intérieur de cette zone, une zone plus petite ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ) en appliquant une tension continue de  $+8 \text{ V}$ . Les domaines ferroélectriques ont été à nouveau sondés à l'issue des manipulations de basculement (figures II-10.d et e). La conservation de cette nouvelle orientation en l'absence de toute tension réaffirme le caractère ferroélectrique du film étudié. Nous remarquons également que les domaines sur lesquels la tension positive a été appliquée (petite zone) ont été basculés de manière plus efficace que pour ceux exposés à une tension négative.

Nous avons réitéré cette expérience sur une autre zone, à la différence près que la tension appliquée lors des manipulations de retournement est de sens opposé à celle appliquée précédemment. Là encore, les domaines pour lesquels une tension positive a été appliquée (grande zone) ont basculé de manière beaucoup plus homogène que ceux au sein de la petite zone.

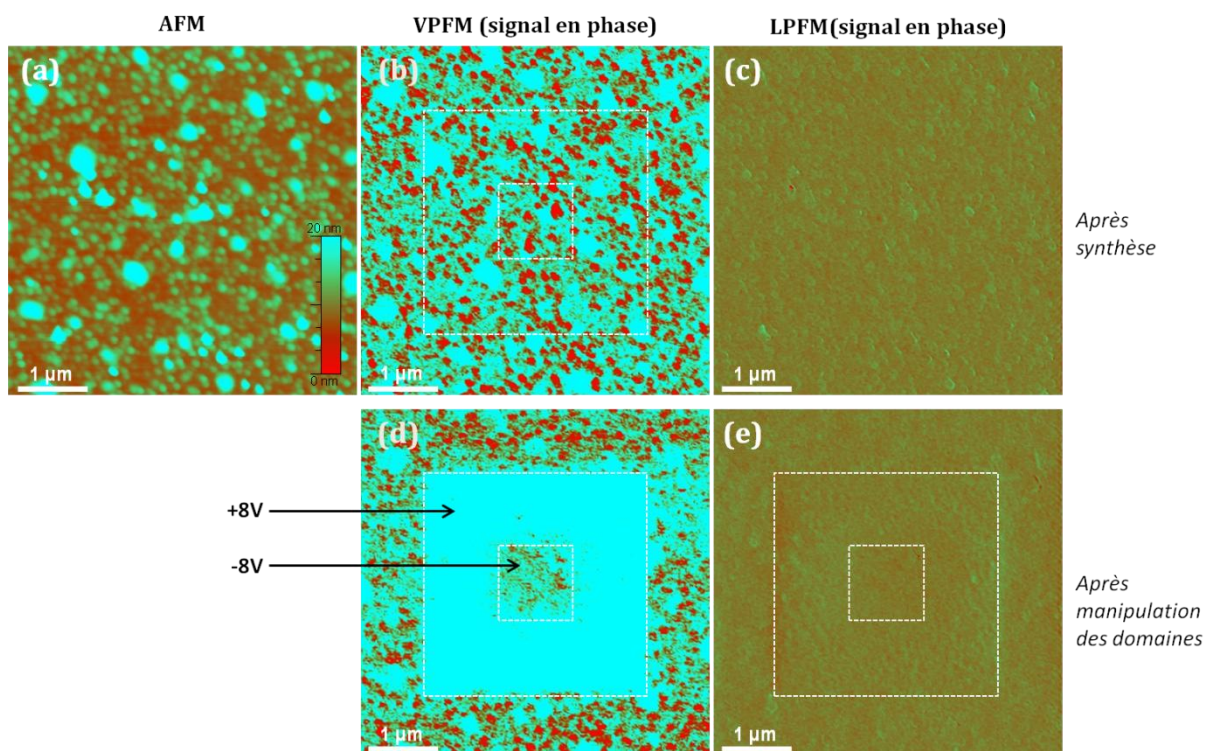


Figure II-11 : Image AFM (a), et images VPFM (b) et LPFM (c) des domaines ferroélectriques après synthèse, enregistrées simultanément à la surface de l'échantillon  $\text{STO/LNO}/(\text{STO})_2(\text{BFO})_2$ . Images VPFM (d) et LPFM (e) enregistrées simultanément sur la même zone qu'en (a) après avoir effectué des manipulations de basculement des domaines.

Sur ces images, les domaines de couleur bleue correspondent à des domaines vibrant en opposition de phase, c'est-à-dire qu'ils sont plutôt orientés vers la surface de l'échantillon. Il semble donc qu'au sein de l'échantillon  $\text{STO}/\text{LNO}/(\text{STO})_4(\text{BFO})_2$ , ce sens soit privilégié. D'une part, le nombre de domaines à dominante bleue observés sur les images VPFM après synthèse (figures II-10b et II-11b) est supérieur à celui des domaines à dominante rouge (domaines dirigés plutôt vers l'électrode inférieure). D'autre part, les images de retournement (figures II-10d et II-11d) soulignent la difficulté à basculer les domaines bleus dans l'autre sens, alors que les domaines rouges basculent aisément à +8V et de façon homogène. Ce comportement particulier peut s'expliquer par la présence d'un champ électrique interne qui favoriserait l'orientation du vecteur de polarisation dans un sens (en l'occurrence, vers la surface) par rapport à l'autre.

**L'étude de superréseaux  $(\text{STO})_n(\text{BFO})_m$  puis la comparaison de leurs propriétés avec celles de bicouches  $\text{STO}/\text{BFO}$  et de films minces de  $\text{BiFeO}_3$  nous ont permis d'extraire certaines tendances quant au comportement du  $\text{BiFeO}_3$  selon le système sous lequel il est synthétisé. La figure II-12 résume ces observations.**

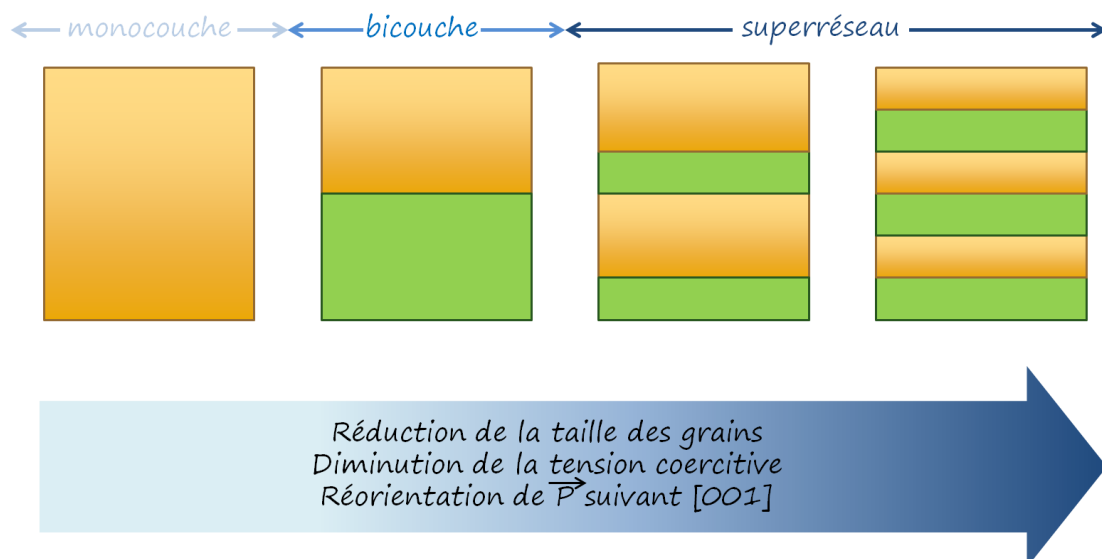


Figure II-12 : Représentation schématique de l'évolution de films constitués de  $\text{BiFeO}_3$  et de  $\text{SrTiO}_3$  en fonction de la taille de l'unité de répétition  $(\text{STO})_n(\text{BFO})_m$

L'évolution des caractéristiques physiques dans les films de BFO, les bicouches BFO/STO et les superréseaux  $(\text{STO})_n(\text{BFO})_m$  témoigne d'une structure interne particulière, que l'on ne rencontre pas dans les échantillons massifs. Nous avons donc entrepris des calculs *ab-initio* sur différents superréseaux STO/BFO, afin de comprendre à l'échelle atomique le comportement des composés BFO et STO lorsqu'ils sont élaborés au sein d'hétérostructures/superréseaux. L'objectif de ces calculs est non seulement d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons déposés sur STO/LNO, mais également d'étendre notre modèle à d'autres conditions de contrainte (dans le cas d'un dépôt sur d'autres types de substrat).

### III - Apport des calculs DFT à la compréhension des résultats expérimentaux

#### III - 1. Structures utilisées pour l'élaboration des hétérostructures

##### III - 1.1. Optimisation structurale du $\text{SrTiO}_3$

La construction des superréseaux  $(\text{STO})_n/(\text{BFO})_m$  s'est déroulée en deux étapes. Nous avons tout d'abord optimisé séparément les mailles unitaires de  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  sous plusieurs configurations – type d'ordre antiferromagnétique, symétrie – et ce, à différents degrés de contrainte. Cela nous a permis d'obtenir une large gamme de structures, que nous avons utilisées comme unités de constructions de chaque superréseau. Chaque combinaison d'unités  $(\text{STO})_n/(\text{BFO})_m$  a ensuite été optimisée en tant que nouvelle maille unitaire de notre système.

Les configurations étudiées dans le cas du  $\text{BiFeO}_3$  sont celles que nous avons déjà présentées dans le précédent chapitre. Nous avons considéré le  $\text{SrTiO}_3$  selon sa structure usuelle, une maille pérovskite cubique de symétrie  $Pm\bar{3}m$ . L'optimisation des paramètres de maille du  $\text{SrTiO}_3$  sous forme massive nous a permis d'obtenir un paramètre de maille cubique  $a_0 = 3,944 \text{ \AA}$ , en accord avec les références expérimentales ( $a_0=3,905 \text{ \AA}$ , [1]). Cette surestimation, égale au pourcent, est liée à l'emploi de la GGA au cours de nos calculs.



### III - 1.2. Construction des hétérostructures

L'élaboration de superréseaux  $(\text{STO})_n/(\text{BFO})_m$  s'est déroulée en plusieurs étapes, afin d'obtenir un modèle qui soit le plus proche des conditions expérimentales. Nous avons d'abord optimisé séparément les matériaux  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  séparément, sous forme massive puis sous différents degrés de contrainte, et en envisageant différentes symétries pour chacun de ces matériaux. L'ensemble de ces structures relaxées a servi ensuite de « blocs de construction » pour nos superréseaux, dont les propriétés structurales seront détaillées ultérieurement. Par exemple, pour un degré de contrainte de -4% (exprimé par rapport au paramètre de maille du  $\text{BiFeO}_3$  massif), nous avons utilisé les mailles unitaires de  $\text{BiFeO}_3$ , optimisées et relaxées sous une contrainte de -4%.

Bien que nous ayons optimisé ensuite chaque superréseau, permettant ainsi aux différentes couches atomiques de se réarranger afin d'obtenir la plus grande stabilité, le fait d'optimiser d'abord les mailles unitaires de  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{BiFeO}_3$  seules avant de former le superréseau nous a permis d'améliorer la précision de nos résultats. En effet, obtenir la configuration la plus stable de chaque bloc avant de les « confronter » au sein d'un même réseau, au lieu d'avoir à traiter simultanément les interactions internes propres à chaque matériau et les interactions entre les différentes surfaces au sein d'une maille unitaire plus imposante – le superréseau –, nous a permis d'accélérer la convergence des calculs. De plus, ce modèle permettait de nous rapprocher de la réalité expérimentale, où les couches atomiques sont déposées les unes après les autres.

N.B. : Dans la suite de ce chapitre, nous adopterons la notation suivante : un superréseau «  $n \times m$  » correspond à l'empilement de  $n$  unités formulaires de  $\text{SrTiO}_3$  et de  $m$  unités formulaires de  $\text{BiFeO}_3$  suivant l'axe  $\vec{c}$ . Selon leur emplacement au sein du superréseau, chaque unité pérovskite est nommée  $s_1$  à  $s_n$  s'il s'agit d'une unité  $\text{SrTiO}_3$  et  $b_1$  à  $b_m$  s'il s'agit d'une unité  $\text{BiFeO}_3$  (figure III-1).

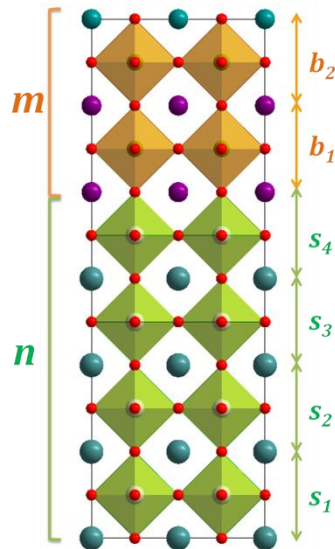


Figure III-1 : Exemple de notation utilisée dans le cas d'un superréseau de séquence 4x2

### III - 2. Optimisation structurale sans contrainte

En suivant la méthode présentée dans le paragraphe précédent, nous avons ainsi élaboré un ensemble de superréseaux  $(\text{STO})_n(\text{BFO})_m$  présentant différentes périodicités ( $n, m = 2$  ou  $4$ , figure III-2). Dans un premier temps, chaque superréseau a été optimisé « sans contrainte », afin de simuler la phase dans laquelle il cristalliserait sous forme massive. Initialement, les unités formulaires de  $\text{SrTiO}_3$  sont cubiques, avec un  $a_0(\text{STO}) = 3,944 \text{ \AA}$ , conformément aux résultats de notre optimisation structurale menée sur ce matériau (§ III-1.1.). Nous avons considéré que les unités formulaires de  $\text{BiFeO}_3$  ont pour paramètre dans le plan  $a = b = a_0(\text{STO})$ , leur paramètre  $c$  respectif étant celui obtenu lors de l'optimisation du  $\text{BiFeO}_3$  sous effet de contrainte (Chapitre 3, § III-3.3), dans le cas particulier où  $a = b = a_0(\text{STO})$ . Au cours de ces calculs, les paramètres de maille, angles et positions atomiques sont autorisés à relaxer.

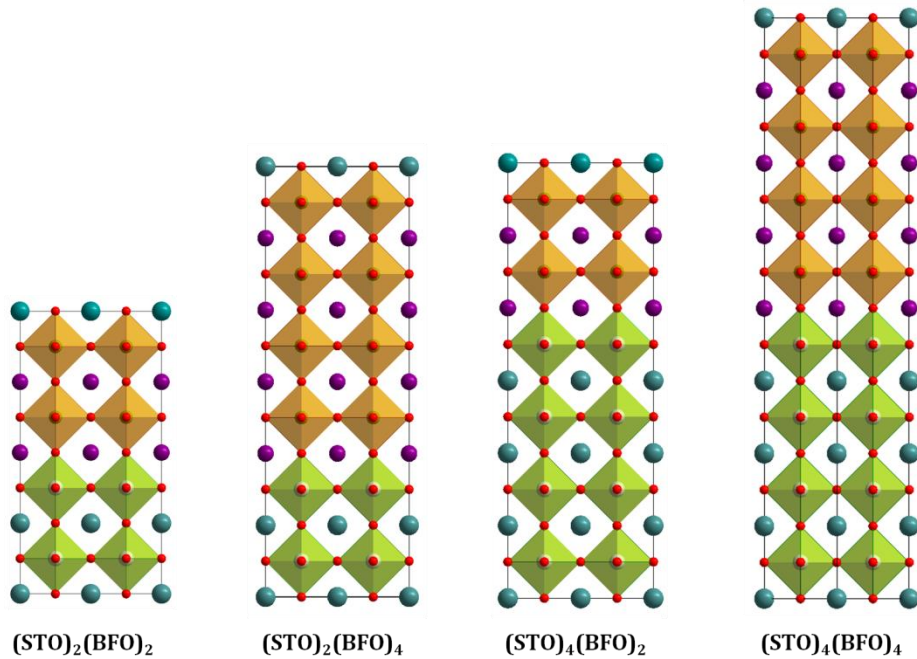


Figure III-2 : Représentation schématique des quatre types de superréseaux étudiés dans le cadre de cette thèse

Les résultats de ces relaxations structurales sont présentés dans le [tableau III-1](#). Nous observons une élongation de la maille suivant la direction  $[001]$  – sauf dans le cas du superréseau  $2 \times 4$ . Lorsque le BFO est majoritaire au sein de l'hétérostructure ( $m = 4$ ), nous assistons à une expansion du volume de la maille, les paramètres de maille dans le plan adoptant une valeur intermédiaire entre le paramètre de maille intraplanaire du STO et celui du BFO sous forme massive. Nous remarquons également que la relaxation de tous les superréseaux étudiés s'accompagne de la compression de la couche  $\text{BiFeO}_3$  supérieure et d'une élongation de la couche  $\text{SrTiO}_3$  supérieure. Cela peut conduire à l'apparition (ou l'annihilation) de moments dipolaires au sein de chaque hétérostructure, y compris au sein des blocs STO –supposés paraélectriques.

Tableau III-1 : Paramètres de mailles obtenus après optimisation géométrique de quatre superréseaux  $(\text{STO})_n(\text{BFO})_m$  ( $n$  et  $m = 2$  ou  $4$ ). Les valeurs indiquées entre parenthèses indiquent le rapport  $c/a$  de chaque unité pérovskite  $\text{SrTiO}_3$  ou  $\text{BiFeO}_3$ 

Superréseau $(\text{STO})_4(\text{BFO})_4$					Superréseau $(\text{STO})_2(\text{BFO})_2$				
		Initialement	Après optimisation	$\Delta$ (%)			Initialement	Après optimisation	$\Delta$ (%)
Paramètres de maille de la structure entière	a (Å)	3.9440	3.9447	+0.02			3.9440	3.926	-0.46
	b (Å)	3.9440	3.9447	+0.02			3.9440	3.926	-0.46
	c (Å)	31.987	32.043	+0.18			15.994	16.073	+0.49
	$\alpha$ (°)	90°	89.98°	-0.02			90°	90.04°	+0.04
	$\beta$ (°)	90°	89.93°	-0.08			90°	90.19°	+0.21
	$\gamma$ (°)	90°	90.17°	+0.19			90°	89.81°	-0.21
	V (Å <sup>3</sup> )	1990.3	1994.3	+0.20			995.16	990.99	-0.42
	Hauteur de chaque couche d'unités $\text{ABO}_3$ (en Å)	$h(b_4)$	4.053 (1.028)	3.936 (0.998)	-2.89			—	—
$h(b_3)$		4.053 (1.028)	4.092 (1.037)	+0.96			—	—	—
$h(b_2)$		4.053 (1.028)	4.057 (1.028)	+0.10			4.053 (1.028)	3.8553 (0.9820)	-4.88
$h(b_1)$		4.053 (1.028)	4.068 (1.031)	+0.37			4.053 (1.028)	4.0891 (1.042)	+0.89
$h(s_4)$		3.944 (1.000)	4.116 (1.044)	+4.37			—	—	—
$h(s_3)$		3.944 (1.000)	3.940 (0.999)	-0.11			—	—	—
$h(s_2)$		3.944 (1.000)	3.940 (0.999)	-0.10			3.944 (1.000)	4.1451 (1.056)	+5.10
$h(s_1)$		3.944 (1.000)	3.985 (1.010)	+1.04			3.944 (1.000)	3.9836 (1.015)	+1.00

Superréseau $(\text{STO})_4(\text{BFO})_2$					Superréseau $(\text{STO})_2(\text{BFO})_4$				
		Initialement	Après optimisation	$\Delta$ (%)			Initialement	Après optimisation	$\Delta$ (%)
Paramètres de maille de la structure entière	a (Å)	3.9440	3.932	-0.30			3.9440	3.9585	+0.37
	b (Å)	3.9440	3.932	-0.30			3.9440	3.9585	+0.37
	c (Å)	23.882	23.984	+0.43			24.100	24.018	-0.34
	$\alpha$ (°)	90°	90.03°	+0.03			90°	90.08°	+0.09
	$\beta$ (°)	90°	90.11°	+0.12			90°	89.73°	-0.30
	$\gamma$ (°)	90°	89.89°	-0.12			90°	90.27°	+0.30
	V (Å <sup>3</sup> )	1485.9	1483.6	-0.15			1499.5	1505.5	+0.40
	Hauteur de chaque couche d'unités $\text{ABO}_3$ (en Å)	$h(b_4)$	—	—	—			4.053 (1.028)	3.851 (0.9728)
$h(b_3)$		—	—	—			4.053 (1.028)	4.136 (1.045)	+2.05
$h(b_2)$		4.053 (1.028)	3.861 (0.9819)	-4.75			4.053 (1.028)	4.048 (1.023)	-0.12
$h(b_1)$		4.053 (1.028)	4.095 (1.041)	+1.03			4.053 (1.028)	4.016 (1.015)	-0.91
$h(s_4)$		3.944 (1.000)	4.153 (1.056)	+5.29			—	—	—
$h(s_3)$		3.944 (1.000)	3.968 (1.009)	+0.61			—	—	—
$h(s_2)$		3.944 (1.000)	3.944 (1.003)	0.00			3.944 (1.000)	4.096 (1.035)	+3.85
$h(s_1)$		3.944 (1.000)	3.965 (1.008)	+0.53			3.944 (1.000)	3.872 (0.9781)	-1.83

### III - 3. Optimisation structurale de superréseaux $(\text{STO})_n(\text{BFO})_m$ sous effet de contrainte

Les précédentes optimisations ont montré que même en l'absence de toute contrainte épitaxiale, des déformations se produisent à l'intérieur de chaque hétérostructure, conduisant à un déplacement de certaines couches atomiques le long de l'axe  $\vec{c}$ . Ces indications nous ont incités à approfondir cette étude structurale dans le cas de l'élaboration d'un superréseau sous contrainte épitaxiale. Afin de comprendre l'évolution de la structure interne de chaque superréseau sous effet de contrainte, nous avons suivi l'évolution de deux paramètres : (i) la symétrie interne des blocs STO et BFO et l'éventuelle apparition de distorsions et (ii) le degré d'élongation ou de compression de chaque unité  $\text{ABO}_3$ . Nous avons débuté cette étude par le cas particulier de l'élaboration d'un superréseau déposé sur un substrat  $\text{SrTiO}_3$  (001), avant de l'étendre à d'autres degrés de contrainte accessibles grâce à l'utilisation d'autres substrats.

#### III - 3.1. Lorsque le substrat utilisé est $\text{SrTiO}_3$

Afin de simuler la croissance en couches minces de superréseaux  $(\text{STO})_n(\text{BFO})_m$  sur un substrat  $\text{SrTiO}_3$  (001), nous avons optimisé ces structures en imposant  $a = b = a_0(\text{STO})$ . Les structures initiales sont les mêmes que celles utilisées précédemment, mais cette fois-ci, seul le paramètre  $c$  sera autorisé à relaxer, les paramètres  $a$  et  $b$  étant fixés, de même que les angles, maintenus à  $90^\circ$ . Les résultats obtenus sur les différentes périodicités sont présentés dans le [tableau III-2](#). Nous observons des résultats similaires que dans la relaxation en l'absence de toute contrainte, à savoir la compression de la couche supérieure de  $\text{BiFeO}_3$  et l'élongation de la dernière couche de  $\text{SrTiO}_3$ .

Tableau III-2 : Paramètres de mailles obtenus après optimisation géométrique de superréseaux  $(\text{STO})_n(\text{BFO})_m$  ( $n$  et  $m = 2$  ou  $4$ ) sous l'effet d'une contrainte imposée par un substrat  $\text{SrTiO}_3$  orienté (001). Les valeurs indiquées entre parenthèses indiquent le rapport  $c/a$  de chaque unité pérovskite  $\text{SrTiO}_3$  ou  $\text{BiFeO}_3$

Superréseau $(\text{STO})_2(\text{BFO})_2$		
Initialement	Après optimisation	$\Delta$ (%)
3.9440	3.9440	—
3.9440	3.9440	—
15.994	16.149	+0.97
90°	90°	—
90°	90°	—
90°	90°	—
995.13	1004.8	+0.97
—	—	—
—	—	—
4.053 (1.028)	3.8725 (0.982)	-4.45
4.053 (1.028)	4.1535 (1.053)	+2.48
—	—	—
—	—	—
3.944 (1.000)	4.1470 (1.051)	+5.15
3.944 (1.000)	3.9760 (1.008)	+0.81

Superréseau $(\text{STO})_4(\text{BFO})_2$				Superréseau $(\text{STO})_2(\text{BFO})_4$			
	Initialement	Après optimisation	$\Delta$ (%)	Initialement	Après optimisation	$\Delta$ (%)	
Paramètres de maille de la structure entière	a (Å)	3.9440	3.9440	—	3.9440	3.9440	—
	b (Å)	3.9440	3.9440	—	3.9440	3.9440	—
	c (Å)	23.882	24.037	+0.65	24.100	24.334	+0.97
	$\alpha$ (°)	90°	90°	—	90°	90°	—
	$\beta$ (°)	90°	90°	—	90°	90°	—
	$\gamma$ (°)	90°	90°	—	90°	90°	—
	V (Å <sup>3</sup> )	1485.9	1495.6	+0.65	1499.5	1514.1	+0.97
Hauteur de chaque couche d'unités $\text{ABO}_3$ (en Å)	$h(b_4)$	—	—	—	4.053 (1.028)	3.8441 (0.975)	-5.43
	$h(b_3)$	—	—	—	4.053 (1.028)	4.1732 (1.058)	+2.88
	$h(b_2)$	4.053 (1.028)	3.8509 (0.976)	-4.99	4.053 (1.028)	4.0936 (1.039)	+0.99
	$h(b_1)$	4.053 (1.028)	4.0972 (1.039)	+1.09	4.053 (1.028)	4.0839 (1.036)	+0.76
	$h(s_4)$	3.944 (1.000)	4.1706 (1.057)	+5.75	—	—	—
	$h(s_3)$	3.944 (1.000)	3.9673 (1.006)	+0.59	—	—	—
	$h(s_2)$	3.944 (1.000)	3.9652 (1.005)	+0.54	3.944 (1.000)	4.1811 (1.060)	+5.67
	$h(s_1)$	3.944 (1.000)	3.9857 (1.011)	+1.06	3.944 (1.000)	3.9584 (1.004)	+0.36

### III - 3.2. Etude de l'influence de la contrainte sur les paramètres structuraux des superréseaux

#### (1) Description de notre méthode

S'il est établi que l'oxyde  $\text{BiFeO}_3$  peut cristalliser sous une forme monoclinique de symétrie  $Cc$  lorsqu'il subit une compression équivalente à celle d'un dépôt sur un substrat  $\text{SrTiO}_3$  (001), l'étude structurale menée sur ce matériau (Chapitre 3, §II-3) a montré que d'autres phases pouvaient se développer selon le degré de contrainte appliqué. Nous avons donc souhaité savoir si le matériau aurait un comportement similaire lorsqu'il est déposé au sein d'un superréseau. A partir des mailles unitaires de  $\text{BiFeO}_3$  optimisées dans le chapitre précédent, nous avons élaboré toute une gamme de superréseaux  $(\text{STO})_n(\text{BFO})_m$  possédant différentes structures internes.

Dans cette étude, nous avons considéré le STO selon une maille quadratique, de symétrie  $P4/mmm$ . Cette structure n'est autre que la pérovskite idéale, (cubique de symétrie  $Pm\bar{3}m$ ) pour laquelle le paramètre  $c$  varie selon l'importance de la contrainte épitaxiale. Nous avons associé à cette structure différentes mailles unitaires de  $\text{BiFeO}_3$ , dont les symétries sont  $Cc, Cm, Pc, Pm, P4mm, C2/c$ , chacune d'entre elles étant optimisée en considérant pour les atomes de fer un ordre AF-G ou un ordre AF-C. Notons également que pour un superréseau donné, nous avons utilisé, pour chaque degré de contrainte, les mailles unitaires de BFO et STO optimisées à ce même degré. Ceci nous a permis d'accélérer la convergence de nos calculs. L'optimisation structurale de telles hétérostructures est très coûteuse en temps de calcul et en ressources informatiques en raison du grand nombre d'atomes traités simultanément, de leur taille, et de l'ordre antiferromagnétique des atomes de fer. Nous nous sommes donc limités au cas d'un superréseau de séquence  $2 \times 2$ , qui contient déjà 80 atomes.

Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons une notation spécifique pour caractériser chaque superréseau étudié en fonction de la structure de ses constituants. Par exemple, un superréseau nommé  $(\text{STO}; P4/mmm)_2(\text{BFO}; Cc-G)_2$  consiste en l'empilement de deux unités formulaires de STO et deux de BFO le long de la direction [001] ; ces unités se trouvent dans

une symétrie  $P4/mmm$  et  $Cc$ , respectivement. La lettre G (ou C) suivant la symétrie du bloc  $\text{BiFeO}_3$  indique que nous avons considéré un ordre AF-G (ou AF-C) pour les atomes de fer.

N.B. La notion de « symétrie » ici évoquée est toute relative : elle est analogue à la symétrie qu'adopterait chaque bloc de construction s'il était déposé seul sous forme massive, mais caractérise uniquement l'agencement des ions à l'intérieur du bloc considéré. En effet dans notre modèle de superréseau, les angles et paramètres de maille intraplanaires sont figés, ce qui empêche toute distorsion de la maille unitaire. En ce sens, il s'agit plutôt d'une *pseudosymétrie*.

### (2) Stabilité relative d'hétérostructures $(\text{STO})_2(\text{BFO})_2$ selon leur structure interne

Après avoir élaboré différentes structures potentielles, nous avons souhaité déterminer laquelle d'entre elles serait la plus stable selon le degré de contrainte appliqué. Les résultats obtenus lors de l'optimisation structurale de superréseaux  $(\text{STO})_2(\text{BFO})_2$  sont représentés dans la figure III-3.

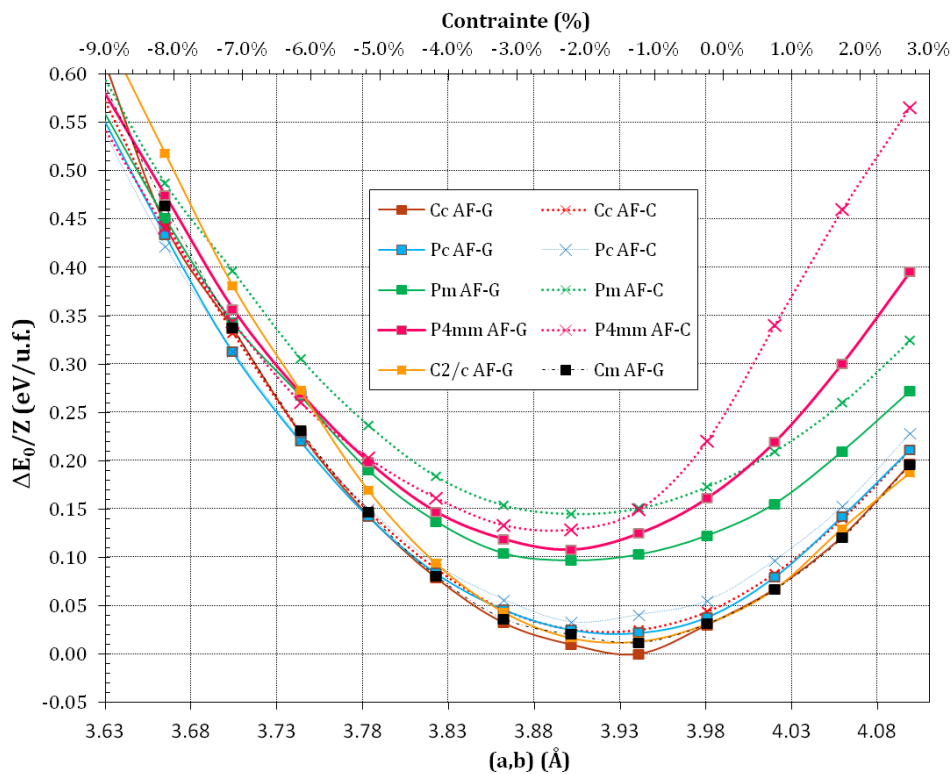


Figure III-3 : Stabilité relative de superréseaux  $(\text{STO})_2(\text{BFO})_2$  en fonction de la contrainte épitaxiale et de la pseudosymétrie des unités formulaires de  $\text{BiFeO}_3$



Nos calculs ont montré qu'à faible degré de compression (jusque -4%), le superréseau  $(\text{STO}; P4/mmm)_2(\text{BFO}; Cc-G)_2$  était le plus stable énergétiquement, puis l'augmentation de la compression dans le plan favoriserait une structure de symétrie  $Pc$  pour le  $\text{BiFeO}_3$ . Cependant, les écarts énergétiques sont très faibles et le basculement d'une structure à l'autre pourrait être influencé par la présence de minima locaux lors de nos optimisations structurales. Quoi qu'il en soit, les structures obtenues à l'issue de la relaxation sont similaires, et ont notamment la particularité d'autoriser la rotation des octaèdres  $\text{FeO}_6$  au sein du plan (001) ( $Cm$ ,  $Pc$ ,  $Pm$ ) ou suivant les trois directions de l'espace ( $Cc$ ). A l'instar des phases de type « R-like » et « T-like » observées sur le BFO seul sous effet de contrainte [10], nous pouvons donc supposer que les déplacements des ions oxygène autour d'axes parallèles à la direction [001] mèneront au développement d'une polarisation spontanée dans le plan.

Nous avons également suivi l'évolution du rapport  $c/a$  moyen des « blocs » de construction formant un superréseau  $(\text{STO}; P4/mmm)_2(\text{BFO}; Cc-G)_2$ . Les résultats présentés dans la [figure III-4](#) mettent en évidence une élongation régulière des unités de  $\text{BiFeO}_3$  et de  $\text{SrTiO}_3$  au fur et à mesure de la compression épitaxiale du superréseau. Il est intéressant de noter qu'au point correspondant à une croissance sur un substrat  $\text{SrTiO}_3(001)$ , les unités  $\text{SrTiO}_3$  se trouvent déjà dans une configuration quadratique étirée (le rapport  $(c/a)$  moyen étant supérieur à un) ; l'élongation de ces unités de construction est d'ailleurs plus prononcée que celles de  $\text{BiFeO}_3$  tout au long de la compression épitaxiale. En effet, en imposant une symétrie  $P4/mmm$  aux unités formulaires  $\text{SrTiO}_3$ , celles-ci n'ont d'autre possibilité que de s'étirer hors du plan afin de compenser les interactions déstabilisantes engendrées par la seule présence d'unités  $\text{BiFeO}_3$ . Ces dernières ont quant à elles la possibilité de se relaxer au sein du plan  $(a,b)$  puisque leur symétrie autorise le mouvement des octaèdres  $\text{FeO}_6$  à l'intérieur de chaque maille. Ce réarrangement est moins coûteux en énergie qu'une élongation de la maille entière hors du plan.

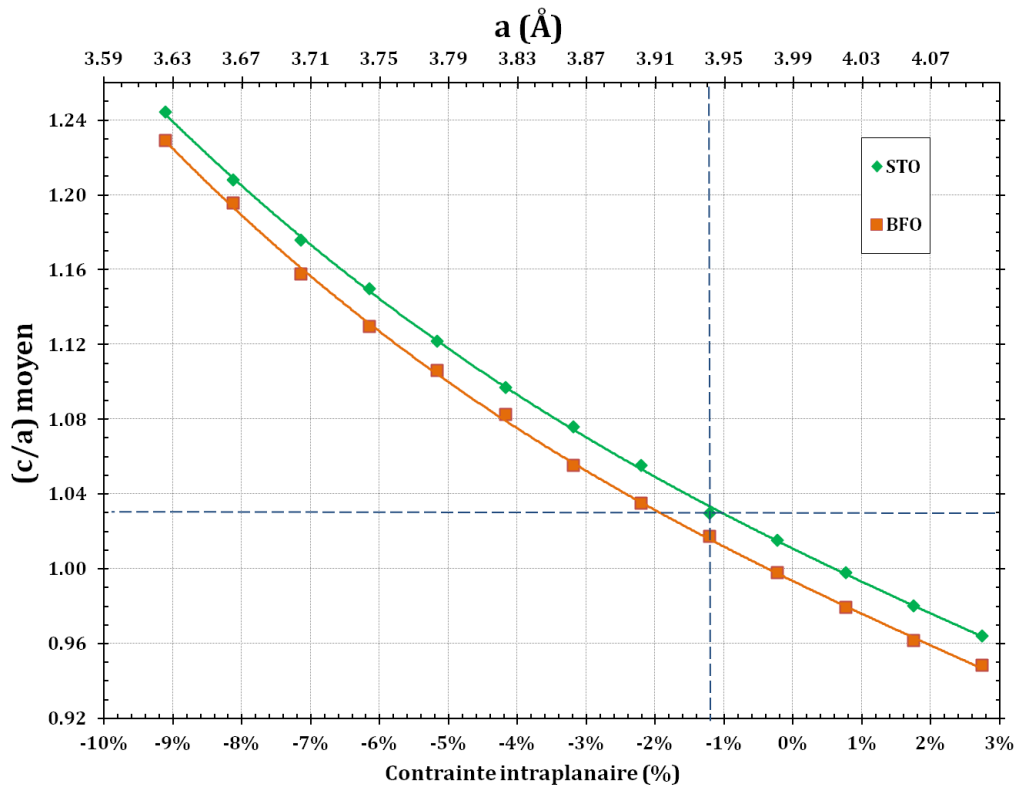


Figure III-4 : Evolution du rapport  $(c/a)$  moyen des couches STO et BFO au sein d'un superréseau  $(\text{STO};P4/mmm)_2(\text{BFO};Cc-G)_2$  soumis à une contrainte épitaxiale. L'intersection en pointillés désigne le point de contrainte correspondant à une croissance sur un substrat  $\text{SrTiO}_3$  orienté (001).

L'étude structurale menée sur différents superréseaux  $(\text{SrTiO}_3)_n(\text{BiFeO}_3)_m$  a révélé que l'assemblage de façon périodique d'unités  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{BiFeO}_3$  entraîne la modification de leur structure interne telle que nous la connaissons sous forme massive. L'étroite proximité des deux systèmes force l'élongation des mailles de  $\text{SrTiO}_3$  hors du plan et ce, même si le paramètre imposé dans le plan n'engendre a priori aucune contrainte sur cet oxyde. Ce phénomène est amplifié par l'application d'une contrainte épitaxiale selon le plan (a,b). Dans le cas du superréseau de séquence 2x2, nos calculs ont montré qu'une structure autorisant la rotation des octaèdres  $\text{FeO}_6$  autour d'axes parallèles à [001] est d'autant plus stable que la compression dans le plan est forte.

### III - 4. Estimation de la ferroélectricité au sein du superréseau $(\text{STO})_2(\text{BFO})_2$

#### III - 4.1. Méthodes de calcul

Nous avons souhaité estimer la ferroélectricité au sein du superréseau  $(\text{STO})_2(\text{BFO})_2$  en calculant la polarisation spontanée à l'aide de la méthode de la phase de Berry. Tout comme pour les oxydes  $\text{LnTO}$  et  $\text{BiFeO}_3$  étudiés dans le chapitre précédent, nous avons calculé une *différence* de polarisation, entre chaque configuration étudiée et une référence supposée paraélectrique.

Cependant, le choix d'une structure centrosymétrique de référence est moins évident que dans le cas d'un matériau simple puisque par définition, la symétrie d'inversion est rompue au sein d'une hétérostructure. Dans un premier temps, nous avons donc considéré un superréseau dans lequel toutes les unités formulaires,  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{BiFeO}_3$  confondus, seraient dans une haute symétrie centrosymétrique, en l'occurrence la symétrie  $Pm\bar{3}m$  (ou  $P4/mmm$  dès lors que la maille est étirée ou compressée hors du plan). Mais cette configuration engendre d'importants déplacements des atomes au sein du superréseau, trop importants pour correspondre à la réalité du matériau. Par ailleurs, nous avons déjà observé dans le cas du  $\text{BiFeO}_3$  qu'il n'était pas nécessaire de transformer sa structure massive jusqu'à une symétrie de type pérovskite idéale pour obtenir une transition ferroélectrique  $\rightarrow$  paraélectrique. Par exemple, dans le cas de la symétrie monoclinique  $Cc$ , la symétrie  $C2/c$  était plus stable que la symétrie  $Pm\bar{3}m$  quel que soit le degré de contrainte.

Nous avons ainsi élaboré une structure centrosymétrique « intermédiaire », considérant chaque bloc de construction  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  –et non plus chaque unité formulaire– dans une structure centrosymétrique. Ainsi, dans le cas d'un superréseau  $(\text{STO}; P4/mmm)_2(\text{BFO}; Cc)_2$  supposé ferroélectrique, nous avons établi une référence centrosymétrique de type  $(\text{STO}; Pm\bar{3}m)_2(\text{BFO}; C2/c)_2$ . Cette méthode permet également de prendre en compte les déplacements des plans  $\text{SrO}_2$  ou  $\text{BiO}_2$  le long de l'axe  $\vec{c}$ . Nous pouvons vérifier sur la [figure III-5](#) que ce type de structure est plus proche du superréseau ferroélectrique que ne l'aurait été le superréseau fait de mailles pérovskite idéales.

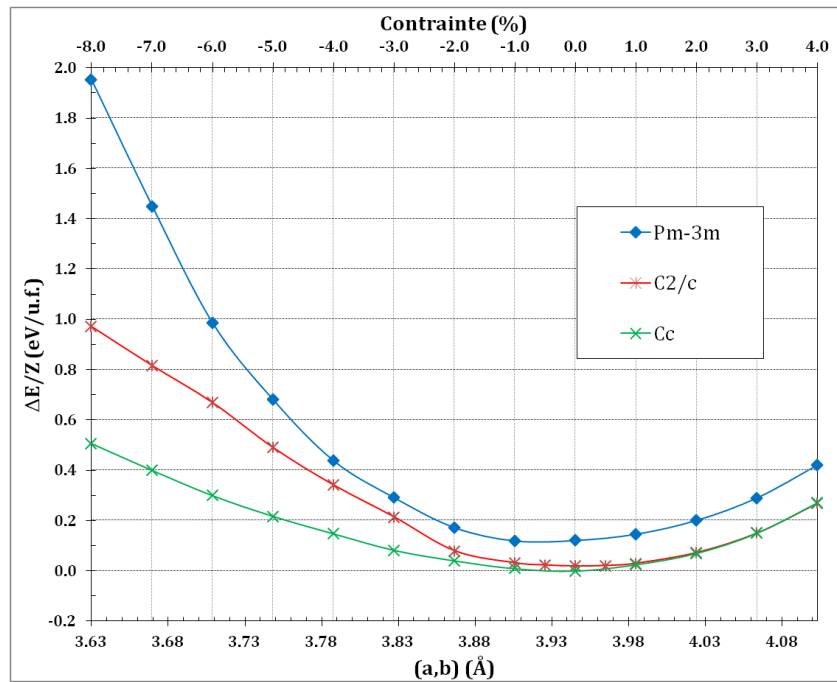


Figure III-5 : Stabilité relative de superréseaux  $(\text{STO})_2(\text{BFO})_2$  en fonction de la symétrie des unités formulaires  $\text{BiFeO}_3$  et de la contrainte épitaxiale

Dans le cas du superréseau  $2 \times 2$  déposé sur un substrat  $\text{SrTiO}_3$  (001), cette méthode a conduit à une polarisation spontanée se répartissant suivant les trois directions de l'espace, par  $\Delta P_S = (-15,07 \ 15,77 \ 14,50) \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

### III - 4.2. Evolution de la polarisation spontanée selon la contrainte appliquée au superréseau $(\text{STO})_2(\text{BFO})_2$

Afin d'observer le comportement d'hétérostructures  $(\text{STO})_n(\text{BFO})_n$  sous effet de contrainte épitaxiale, nous avons calculé la polarisation spontanée au sein de superréseaux  $2 \times 2$  en faisant varier le paramètre de maille dans le plan. Pour chaque point de contrainte, nous avons choisi la structure la plus stable obtenue après optimisation structurale (§III-3.2).

L'évolution de la polarisation spontanée au sein d'un superréseau  $(\text{STO})_2(\text{BFO})_2$  soumis à une contrainte épitaxiale est représentée sur la figure III-6. Nous remarquons une nette augmentation de la polarisation spontanée dès lors que le matériau est contraint dans le plan de croissance. L'influence de la contrainte sur des propriétés ferroélectriques a déjà été observée au sein d'autres hétérostructures d'oxydes pérovskites  $\text{ABO}_3$  [11-13]. Dans notre cas, l'intérêt réside dans le fait d'avoir pu améliorer la polarisation spontanée du  $\text{BiFeO}_3$

d'ordinaire moins sensible à la contrainte épitaxiale que les oxydes pérovskites usuels [5]. Notons également que c'est la composante hors du plan qui est le plus fortement influencée par la compression épitaxiale. Mais la composante intraplanaire de  $\Delta P_s$  ne s'annule pas pour autant, restant comprise entre 8 et 16  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

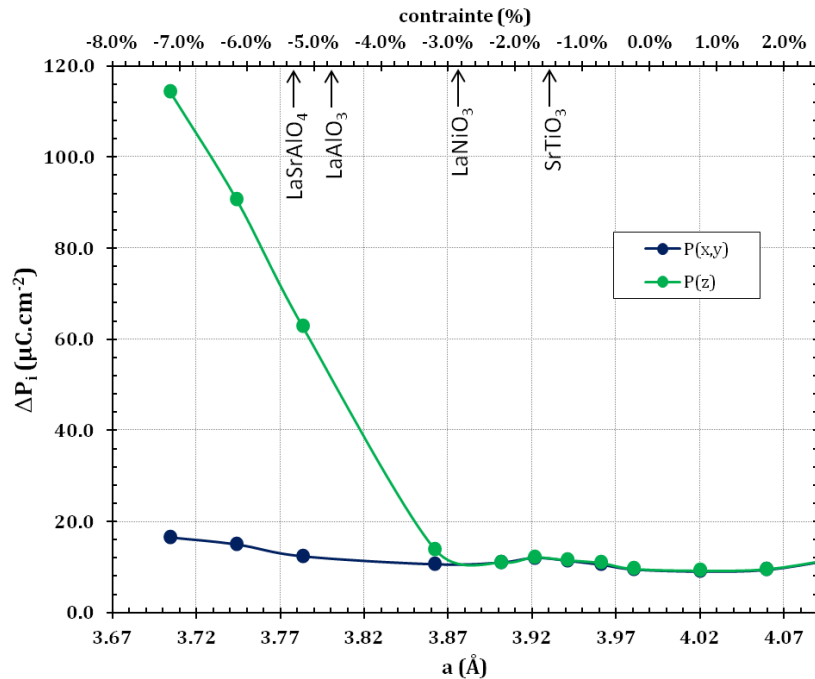


Figure III-6 : Evolution de la polarisation spontanée d'une hétérostructure  $(\text{STO})_2(\text{BFO})_2$  sous effet de contrainte épitaxiale

Enfin, sur le plan quantitatif, une compression de -7% a mené à un  $\Delta P_s$  proche de 120  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Il serait intéressant d'étendre l'étude à différentes périodicités, afin d'obtenir l'hétérostructure la plus performante. L'objectif est d'obtenir un matériau présentant une ferroélectricité comparable avec celle observée sur certains films de  $\text{BiFeO}_3$  [14] tout en réduisant les courants de fuite et ce, sans avoir à contraindre excessivement le matériau.

**Le suivi de la polarisation spontanée en fonction de la contrainte épitaxiale appliquée sur un superréseau  $(\text{SrTiO}_3)_n(\text{BiFeO}_3)_m$  a mis en évidence que la compression dans le plan entraînait une réorientation progressive du vecteur de polarisation hors de ce plan et ce, dès l'application d'une compression de l'ordre de -3% par rapport au paramètre de maille massif du  $\text{BiFeO}_3$ . Ce résultat souligne que la synthèse en hétérostructures du  $\text{BiFeO}_3$  permet un contrôle accru des propriétés structurales et ferroélectriques du matériau, inaccessible lorsqu'il est déposé seul en couches minces.**

## IV - Discussion

Le modèle théorique du superréseau  $2 \times 2$  a prouvé la ferroélectricité du matériau, et montré que lorsqu'il est élaboré sur un substrat  $\text{SrTiO}_3$  qui induit un degré de contrainte de l'ordre de  $-1,5\%$ , le superréseau  $(\text{SrTiO}_3)_2(\text{BiFeO}_3)_2$  développe une ferroélectricité suivant les trois directions de l'espace. Nos calculs prédisent également la réorientation progressive de la polarisation spontanée suivant  $[001]$  lorsqu'on comprime le système dans le plan de croissance. Dans le cas du superréseau  $2 \times 2$ , ce résultat serait visible dès l'application d'une contrainte épitaxiale supérieure à  $-3,5\%$  (valeur exprimée par rapport au paramètre de maille massif du  $\text{BiFeO}_3$ ). Ces résultats sont encourageants dans la mesure où ils démontrent la possibilité d'ajuster les propriétés structurales et ferroélectriques de l'oxyde  $\text{BiFeO}_3$ , qui avait jusque là fait preuve d'une certaine insensibilité vis-à-vis de la contrainte.

Les calculs entrepris durant ces travaux de thèse ont montré une certaine cohérence avec des observations expérimentales menées sur différents assemblages  $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$  (d'abord sur des bicouches, puis sur des superréseaux de séquences  $8 \times 4$  et  $4 \times 2$ ), dans la mesure où les films étudiés font état d'une ferroélectricité avérée, avec un vecteur de polarisation orienté essentiellement suivant la direction  $[001]$ . De plus, les mesures expérimentales ont montré que la réduction du pas de répétition d'unités  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{BiFeO}_3$  s'accompagne d'une diminution de la tension coercitive des films. Cela traduit à nouveau l'amélioration des propriétés ferroélectriques du composé  $\text{BiFeO}_3$  dès lors qu'il est déposé au sein d'un superréseau.

Malgré cela, le modèle théorique élaboré et étudié au cours de cette thèse n'est pas en parfaite adéquation avec les récentes mesures expérimentales. En effet, même si qualitativement, nos résultats théoriques et expérimentaux s'accordent sur une possible réorientation du vecteur de polarisation suivant la direction  $[001]$ , nos calculs ne révèlent une telle modification qu'au-delà d'une compression de  $-3,5\%$ , tandis que les films ici étudiés, pourtant déposés sur un substrat impliquant une compression moindre ( $-1,5\%$ ), font déjà état de cette réorientation hors du plan de croissance. En outre, le fait qu'une composante intraplanaire existe toujours – et soit quasi constante – quelle que soit la contrainte appliquée

ne correspond pas aux résultats expérimentaux, puisque l'absence de contraste latéral en LPFM suggère plutôt la disparition de la polarisation spontanée dans le plan de croissance.

Les différences observées entre résultats expérimentaux et théoriques sont probablement liées aux modèles utilisés et résultent de la combinaison de plusieurs phénomènes. Tout d'abord, les calculs théoriques ont été réalisés sur un superréseau de type  $2 \times 2$  tandis que la plus faible périodicité étudiée lors des mesures expérimentales était  $4 \times 2$ . Il serait donc intéressant de renouveler l'étude en synthétisant un superréseau analogue à ceux présentés dans ce manuscrit, mais présentant une périodicité  $2 \times 2$ , voire  $1 \times 1$ <sup>1</sup>. Il est vrai que les superréseaux synthétisés et étudiés expérimentalement dans le cadre de cette thèse nous ont déjà fourni de précieuses indications quant à l'évolution des propriétés ferroélectriques de systèmes  $(\text{STO})_n(\text{BFO})_m$  lorsque l'on réduit de plus en plus leur périodicité (de  $n, m = \infty$  dans le cas des bicouches à  $n, m = 2, 4$ ). Mais il s'avère nécessaire d'explorer également un échantillon de périodicité  $2 \times 2$ , car son comportement peut différer des systèmes précédemment étudiés, justement en raison de sa plus faible périodicité. De même, il serait intéressant d'effectuer à nouveau les calculs théoriques, cette fois-ci sur un échantillon de séquence «  $4 \times 2$  ».

Cela nous amène à un deuxième aspect à considérer, qui est le comportement structural de deux matériaux lorsqu'ils sont confrontés l'un à l'autre au sein d'une hétérostructure ou d'un superréseau. Les phénomènes se produisant à chaque interface sont différents de ceux qui se déroulent au sein des couches dites massives – c'est-à-dire celles qui se trouvent dans le même environnement chimique. Dans l'exemple de nos superréseaux  $(\text{STO})_n(\text{BFO})_m$ , les octaèdres  $\text{FeO}_6$  de la maille BFO située à l'interface avec la couche  $\text{SrTiO}_3$  (notée  $b_2$  dans le cas du superréseau  $(\text{STO})_2(\text{BFO})_2$ , [figure IV-1](#)) sont maintenus entre une couche d'atomes Bi et une couche d'atomes Sr. Afin de minimiser les contraintes engendrées par un changement si soudain, ces octaèdres se déforment dans le plan  $(x, y)$ . Cela conduit à une compression de toute couche interfaciale de BFO, comme nous avons pu le constater lors de l'optimisation géométrique de différents superréseaux  $(\text{STO})_n(\text{BFO})_m$  ([tableaux III-1 et III-1](#)).

---

<sup>1</sup> Le maintien d'un si faible incrément au sein de l'échantillon entier est difficilement contrôlable via une synthèse par ablation laser pulsée et il serait préférable de faire appel à d'autres techniques de synthèse.

Le rôle des phénomènes au sein des interfaces est négligeable si le nombre de couches massives est élevé, mais c'est de moins en moins le cas lorsqu'on réduit la périodicité du superréseau. Notre modèle 2x2 constitue d'ailleurs un cas « extrême » car la proportion de couches massives et de régions interfaciales est de 1 :1 ; dans cette structure, aucune couche atomique n'est dans le même environnement chimique, comme en témoigne la figure IV-1.

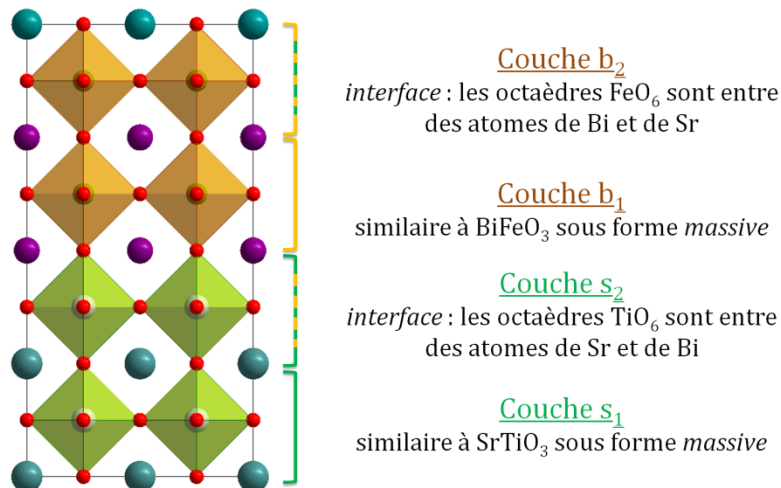


Figure IV-1 : Description de l'environnement chimique perçu par chaque couche au sein du superréseau  $(\text{SrTiO}_3)_2(\text{BiFeO}_3)_2$  étudié dans ce chapitre

Une méthode récente [15-17] consiste à distinguer les régions interfaciales des couches « massives », et non plus à traiter le superréseau en tant que maille unitaire comprenant plusieurs types de matériaux. L'estimation de la ferroélectricité se fait en utilisant comme variable le champ de déplacement électrique, et non plus la polarisation spontanée électrique. Il devient alors possible, grâce à ce changement de variable<sup>1</sup>, de calculer séparément la ferroélectricité au sein des couches massives (comme si l'on étudiait un matériau seul) et celle au niveau de chaque type d'interface (qui est finalement due aux interactions électrostatiques entre atomes de cette région). Cette méthode permet non seulement de traiter explicitement la contribution de *chaque* zone du superréseau à la ferroélectricité globale du matériau, mais facilite également la recherche de la périodicité « idéale », puisque la polarisation totale du superréseau consiste simplement en une somme

<sup>1</sup> Le champ de déplacement électrique est constant à travers tout le superréseau, contrairement à la polarisation électrique, qui est modifiée à chaque interface rencontrée au sein du matériau [16].



pondérée des différentes contributions. Il serait d'ailleurs intéressant d'appliquer cette méthode à notre système  $(\text{STO})_n(\text{BFO})_m$ .

Enfin, il convient de rappeler que le modèle que nous avons établi excluait la possibilité de rotations AFD au sein des couches de  $\text{SrTiO}_3$ . Lors de l'optimisation structurale sous effet de contrainte du superréseau  $(\text{STO})_2(\text{BFO})_2$ , nous avons considéré que seuls les plans  $\text{FeO}_6$  pouvaient pivoter autour d'axes parallèles à la direction  $[001]$ , tandis que les unités  $\text{SrTiO}_3$  étaient considérées dans une symétrie  $Pm\bar{3}m$  ou  $P4/mmm$ . Nous avons ainsi observé des rotations antiferrodistorsives au sein des couches de  $\text{BiFeO}_3$  mais pas au sein des couches de la couche massive de  $\text{SrTiO}_3$  (figure IV-2).

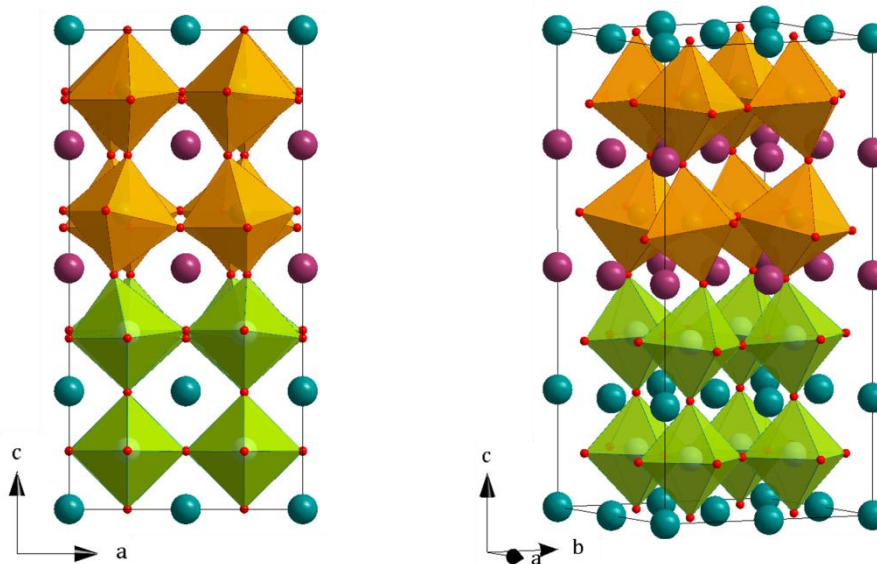


Figure IV-2 : Représentation spatiale de l'hétérostructure  $(\text{STO})_2(\text{BFO})_2$  obtenu après optimisation géométrique et relaxation des atomes à l'intérieur de la maille

Il est pourtant très probable que de telles rotations se propagent à travers *tous* les constituants du superréseau, à l'image de ce qui a déjà été observé dans d'autres systèmes (par exemple,  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  [18] ou  $\text{BaTiO}_3/\text{CaTiO}_3$  [19]). En effet, lors de la synthèse d'une hétérostructure, une certaine contrainte s'établit à chaque interface entre deux matériaux chimiquement différents et de paramètres de maille différents. Cette contrainte est répétée sur l'ensemble du superréseau, ce qui laisse finalement peu de place à la relaxation des matériaux qui la composent, contrairement au cas de monocouches ou bicouches minces. Ce phénomène est logiquement accru si la taille des unités de répétition diminue. Dans le cas de

superréseaux  $(\text{SrTiO}_3)_2(\text{BiFeO}_3)_2$ , il apparaît donc que la rotation de plans  $\text{FeO}_2$  *et*  $\text{TiO}_2$  autour d'axes parallèles à  $[001]$  permette d'autant plus de stabiliser le système en minimisant les champs dépolarisants qui se développent à chaque interface. Les conséquences d'un tel réarrangement sur les propriétés électroniques et ferroélectriques du superréseau  $(\text{SrTiO}_3)_2(\text{BiFeO}_3)_2$  doivent donc être investiguées. En effet, dans le cas où des rotations AFD se propageraient à travers tout le matériau, quelle que soit la couche considérée – $\text{SrTiO}_3$  ou  $\text{BiFeO}_3$ – nous pouvons supposer que le déplacement de charges engendré par ces mouvements au sein d'un plan  $(001)$  serait compensé par ceux qui se produisent au sein des plans  $(001)$  voisins ; cela résulterait alors en la réduction, voire l'annihilation, de toute composante intraplanaire du vecteur de polarisation.

Dans cette optique, nous avons à nouveau étudié les propriétés structurales du  $\text{SrTiO}_3$  seul et sous effet de contrainte, cette fois-ci en introduisant d'éventuelles distorsions au sein des octaèdres  $\text{TiO}_6$ . Ces travaux sont présentés en annexe. Les structures ainsi obtenues serviront ensuite à l'élaboration d'une nouvelle série de superréseaux  $(\text{STO})_n(\text{BFO})_m$ , suivant la même méthode que nous avons présentée dans ce chapitre (§III-1).

## V - Conclusion

L'étude d'hétérostructures  $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$  à la fois par des méthodes expérimentales et par des calculs théoriques, a mis en évidence de profondes modifications de la structure interne du  $\text{BiFeO}_3$  et du  $\text{SrTiO}_3$ , par rapport à leur comportement usuel lorsqu'ils sont déposés seuls en couches minces. Les phénomènes engendrés par la synthèse en hétérostructure ainsi que par la contrainte épitaxiale peuvent avoir d'importantes conséquences sur les propriétés physiques de tels matériaux. Il est nécessaire d'approfondir le modèle théorique et de poursuivre les investigations expérimentales afin de faciliter la compréhension du comportement des systèmes étudiés et, *in fine*, d'obtenir un contrôle accru des propriétés ferroélectriques, voire multiferroïques de tels superréseaux.

## Références bibliographiques

1. Ranjith, R., et al., *Constrained ferroelectric domain orientation in  $(\text{BiFeO}_3)_m(\text{SrTiO}_3)_n$  superlattice*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(2): p. 022902-3.
2. Choi, K.J., et al., *Enhancement of ferroelectricity in Strained  $\text{BaTiO}_3$  thin films*. Science, 2004. **306**(5698): p. 1005-1009.
3. Haeni, J.H., et al., *Room-temperature ferroelectricity in strained  $\text{SrTiO}_3$* . Nature, 2004. **430**: p. 758-761.
4. Dieguez, O., K.M. Rabe, and D. Vanderbilt, *First-principles study of epitaxial strain in perovskites*. Physical Review B, 2005. **72**(144101).
5. Ederer, C. and N.A. Spaldin, *Effect of Epitaxial Strain on the Spontaneous Polarization of Thin Films Ferroelectrics*. Physical Review Letters, 2005. **95**(257601).
6. Ederer, C. and N.A. Spaldin, *Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite*. Physical Review B, 2005. **71**(224103).
7. Ranjith, R., et al., *Probing of local ferroelectricity in  $\text{BiFeO}_3$  thin films and  $(\text{BiFeO}_3)_m(\text{SrTiO}_3)_m$  superlattices*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009. **321**: p. 1710-1713.
8. Wang, J., J.B. Neaton, and H. Zeng, *Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  Multiferroic Thin Film Heterostructures*. Science, 2003. **299**(1719).
9. Lines, M.E. and A.M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. International series of monographs on physics. 1977, Oxford: Clarendon Press. 680.
10. Hatt, A.J., N.A. Spaldin, and C. Ederer, *Strain-induced isosymmetric phase transition in  $\text{BiFeO}_3$* . Physical Review B, 2010. **81**(054109).
11. Bousquet, E., N.A. Spaldin, and P. Ghosez, *Strain-induced ferroelectricity in simple rocksalt binary oxides*. Physical Review Letters, 2010. **104**(037601).
12. Kim, L., et al., *Structural transition and dielectric response of an epitaxially strained  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattice : a first-principles study*. Physical Review B, 2005. **72**(214121).
13. Neaton, J.B. and K.M. Rabe, *Theory of polarization enhancement in epitaxial  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattices*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(10): p. 1586-1588.
14. Yun, K.Y., et al., *Giant Ferroelectric Polarization Beyond  $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  in  $\text{BiFeO}_3$  Thin Film*. Japanese Journal of Applied Physics, 2004. **43**(5A): p. L647.

15. Stengel, M. and D. Vanderbilt, *Berry-phase theory of polar discontinuities at oxide-oxide interfaces*. Physical Review B, 2009. **80**: p. 241103(R).
16. Stengel, M., D. Vanderbilt, and N.A. Spaldin, *First-principles modeling of ferroelectric capacitors via constrained displacement field calculations*. Physical Review B, 2009. **80**(224110).
17. Wu, X., M.R. Stengel, K. M., and D. Vanderbilt, *Predicting polarization and nonlinear dielectric response of arbitrary perovskite superlattice sequences*. Physical Review Letters, 2008. **101**(087601).
18. Bousquet, E., et al., *Improper ferroelectricity in perovskite oxide artificial superlattices*. Nature, 2008. **452**: p. 732-737.
19. Wu, J. and J. Wang, *Multiferroic behavior of  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{RTiO}_3$  (Mg, Sr, Ca, Ba and Pb) thin films*. Journal of Applied Physics, 2010. **108**(026101).



# Conclusion et perspectives

---

Les travaux de recherche effectués dans le cadre de cette thèse portaient sur l'étude de plusieurs oxydes : les oxydes  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ), le ferrite de bismuth  $\text{BiFeO}_3$  et les hétérostructures/superréseaux  $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$ . La complémentarité entre les méthodes de calcul théoriques et les mesures expérimentales a été mise à profit tout au long de ce travail.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux propriétés ferroélectriques de dititanates de lanthanides  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Au sein de cette famille, le  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (LaTO) et le  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (NdTO) sont connus pour leur température de Curie très élevée, qui autorise de potentielles applications en haute température, notamment dans le domaine de l'aéronautique spatiale. Les propriétés ferroélectriques de ces matériaux font également d'eux d'excellents candidats au remplacement des oxydes ferroélectriques à base de plomb dans le domaine de l'électronique. Le LaTO a fait l'objet de nombreuses études en sciences des matériaux, contrairement au NdTO. L'étude théorique entreprise dans le cadre de cette thèse vise en premier lieu à compléter les données actuellement disponibles sur ces composés. Au sein de notre laboratoire, ces travaux ont été réalisés en parallèle avec une étude expérimentale sur des couches minces de LaTO et de NdTO qui s'inscrit dans le cadre de la thèse de Z. Shao. Nous avons exploré, au moyen de calculs ab-initio, les propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques du LaTO et du NdTO. Ces matériaux cristallisent dans une structure de type pérovskite lamellaire. Nos résultats, en accord avec les références disponibles, ont souligné la présence d'interactions ionocovalentes au niveau des liaisons Ti-O et Ln-O et montré que le LaTO, et à un degré moindre, le NdTO, pouvaient être utilisés en tant que photocatalyseurs, notamment lors de la réaction d'électrolyse de l'eau. Nous avons également démontré que la ferroélectricité de ces matériaux, caractérisée par une polarisation spontanée supérieure à  $7 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , se développe le long de l'axe  $\vec{b}$  au sein d'un feuillet, comme attendu.

L'excellent accord entre nos résultats obtenus par calcul et les données expérimentales disponibles nous a ensuite permis d'appliquer nos méthodes à deux autres dititanates de lanthanides jusque là moins étudiés :  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (SmTO) et  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (GdTO). Ces oxydes cristallisent habituellement dans une structure pyrochlore. Mais de nouvelles techniques de synthèse ont permis d'obtenir ces composés dans une structure de type pérovskite lamellaire, semblable à celle du  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Nos calculs ont notamment montré que dans cette phase, le SmTO et le GdTO présentent une meilleure polarisation ferroélectrique que LaTO et NdTO. Afin d'induire des déplacements de charge plus importants et donc, d'obtenir une meilleure polarisation spontanée, il serait intéressant d'orienter l'étude vers des solutions solides de lanthanides, du type  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x)(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_7$ .

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de l'oxyde multiferroïque  $\text{BiFeO}_3$ . Cet oxyde fait l'objet de nombreuses recherches dans le monde en raison de la présence simultanée d'un ordre ferroélectrique et d'un ordre antiferromagnétique à température ambiante, et d'une polarisation spontanée élevée (de l'ordre de  $100 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). De nombreuses études, théoriques ou expérimentales, permettent une meilleure compréhension du comportement de ce matériau. Dans notre cas, les calculs théoriques visent à étudier l'évolution de ses propriétés structurales et ferroélectriques sous l'effet d'une contrainte épitaxiale, qui peut être engendrée lorsque le matériau est déposé en couche minces sur un substrat chimiquement et structurellement différent. Nos calculs ont notamment montré que la rotation et la déformation des octaèdres  $\text{FeO}_6$  compensait les effets d'une compression épitaxiale et stabilisait le matériau contraint. Cela a pour conséquence une modification de la symétrie interne du  $\text{BiFeO}_3$ , et une réorientation progressive du vecteur de polarisation spontanée suivant un axe perpendiculaire au plan de croissance.

Au cours de ce travail, des couches minces de  $\text{BiFeO}_3$  déposées sur un substrat  $\text{SrTiO}_3$  (100) ont été synthétisées puis étudiées. L'analyse structurale par DRX a montré que le substrat imposait une compression de -1,51 % au  $\text{BiFeO}_3$ , et l'imagerie des domaines ferroélectriques obtenue par microscopie à force piézoélectrique souligne que le vecteur de polarisation est orienté suivant les trois directions de l'espace au sein de chaque domaine.

Ces observations sont cohérentes avec nos optimisations structurales sous effet de contrainte, puisque nos calculs ont montré que le  $\text{BiFeO}_3$  adoptait une structure monoclinique de symétrie  $Cc$  lorsqu'il était soumis à une contrainte équivalente à celle appliquée par le  $\text{SrTiO}_3$ . Cette symétrie se caractérise par une inclinaison des octaèdres et un vecteur de polarisation spontanée présentant à la fois une composante intraplanaire et une composante perpendiculaire au plan de croissance. Dans ces travaux de recherche, nous nous sommes volontairement focalisés sur les propriétés structurales et ferroélectriques du  $\text{BiFeO}_3$ ; il importe à présent d'étudier l'évolution du comportement ferromagnétique du  $\text{BiFeO}_3$  sous effet de contrainte.

Enfin, la troisième partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude d'hétérostructures  $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$ . L'élaboration de superréseaux est particulièrement prometteuse car elle permet l'obtention de nouveaux matériaux multifonctionnels. Dans notre cas, nous souhaitons bénéficier des propriétés multiferroïques de  $\text{BiFeO}_3$  en accédant à un contrôle accru de ses propriétés. En effet, la complexité de ce matériau le rend relativement insensible à la contrainte s'il est utilisé seul, contrairement à d'autres pérovskites usuelles. Nous avons donc à nouveau étudié le comportement de ce matériau sous effet de contrainte, cette fois-ci en l'intégrant au sein d'un superréseau  $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$ . Les recherches ont été effectuées à la fois sur des couches minces et grâce à des calculs ab-initio. Les mesures expérimentales ont montré une amélioration des propriétés ferroélectriques du  $\text{BiFeO}_3$  lorsqu'il est déposé au sein du superréseau, notamment une diminution de la tension coercitive du  $\text{BiFeO}_3$  lorsqu'on réduisait le pas de répétition. Nos calculs ont également montré une évolution de la structure interne du  $\text{BiFeO}_3$  sous effet de contrainte, qui résulte en une réorientation progressive de la polarisation spontanée autour d'un axe parallèle à  $[001]$ . Toutefois, afin de permettre une adéquation quantitative avec les observations expérimentales, ce modèle théorique doit être amélioré et étendu à d'autres périodicités, l'objectif final étant la prédiction de la séquence offrant les meilleures propriétés ferroélectriques voire multiferroïques.



# Annexes



# Annexe 1 : Etude structurale du SrTiO<sub>3</sub>

Dans l'optique d'approfondir notre compréhension du comportement du SrTiO<sub>3</sub> au sein de superréseaux (SrTiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(BiFeO<sub>3</sub>)<sub>m</sub>, il convient d'étudier à nouveau les propriétés structurales de cet oxyde sous effet de contrainte, cette fois-ci en introduisant d'éventuelles distorsions au sein des octaèdres TiO<sub>6</sub>. De récents travaux ont d'ailleurs montré que ce matériau connaissait une transition de phase antiferrodistorsive à une température d'environ 105 K [1] caractérisée par une légère elongation de la maille unitaire [2, 3] et une rotation antihoraire des atomes d'oxygène au niveau des plans TiO<sub>2</sub> perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$  [4] (figure A-1). Ces transformations résultent en une nouvelle maille quadratique de symétrie  $I4/mcm$ , qui contient deux unités ABO<sub>3</sub>.

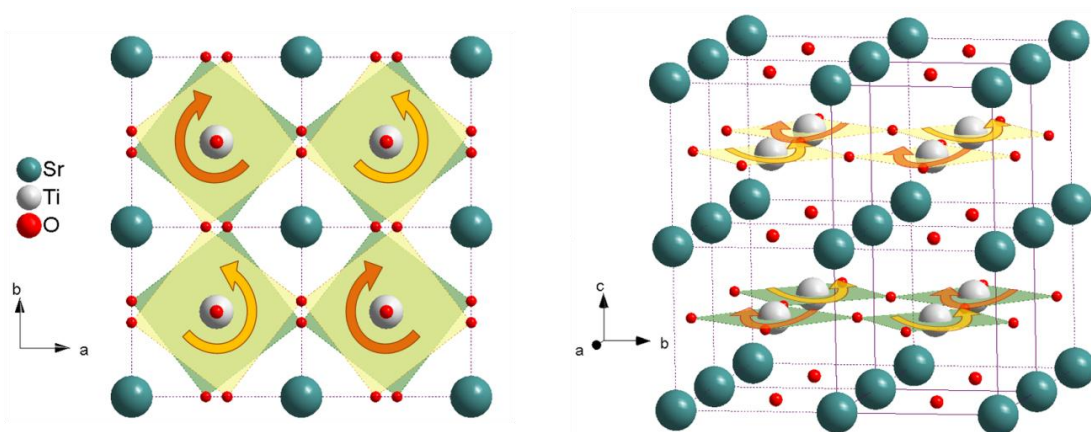


Figure A-1 : Rotations antiferrodistorsives des plans TiO<sub>2</sub> au sein du SrTiO<sub>3</sub>

La maille unitaire utilisée au cours de nos calculs contient quatre unités formulaires SrTiO<sub>3</sub> ayant pour sommets les cations Ti<sup>3+</sup>. L'emploi de cette surstructure nous permet de contrôler la rotation des octaèdres TiO<sub>6</sub> via l'ajout d'un paramètre  $u$  sur les positions atomiques de certains ions oxygène. En écartant volontairement, mais pas excessivement, les atomes d'oxygène de leur position de haute symétrie, nous souhaitons nous affranchir d'éventuels minima locaux rencontrés lors de l'optimisation structurale.

Dans le cas d'une structure de type pérovskite idéale – sans distorsions – ce paramètre est égal à  $\frac{1}{4}$ ; dans le cas contraire, nous avons effectué nos calculs avec un  $u$  initial égal à 0,241, conformément à de récents travaux théoriques [4] (Figures A-2 et A-3).

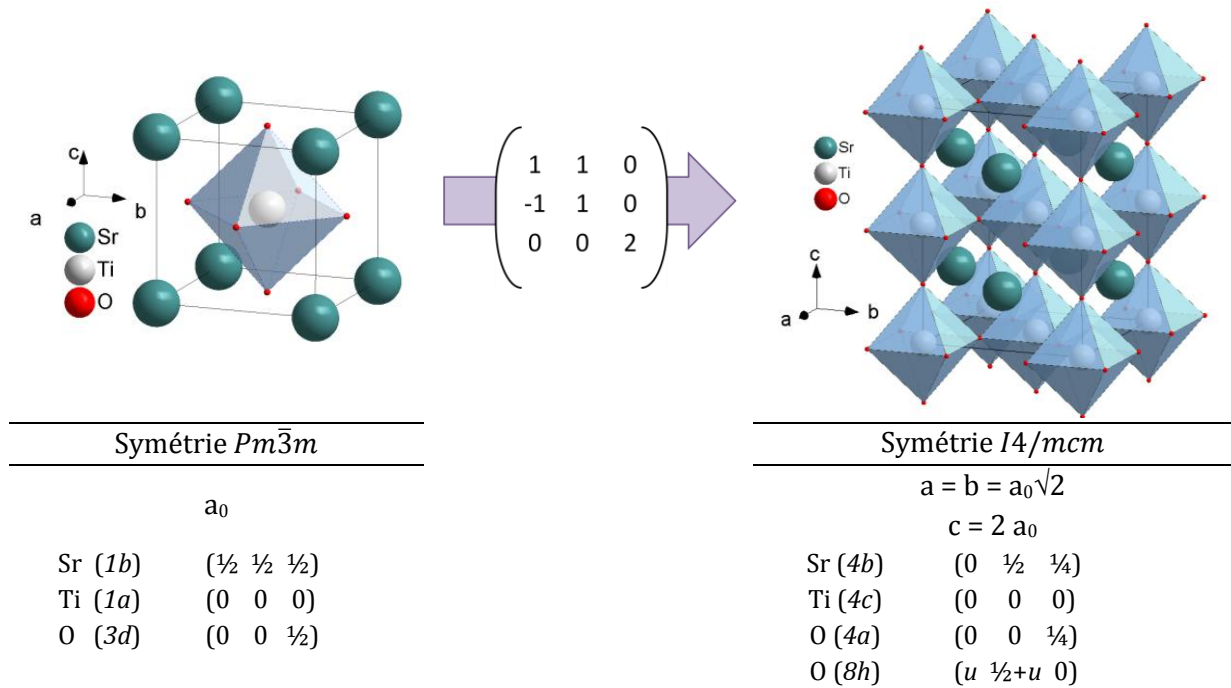


Figure A-2 : Correspondance entre la maille primitive de SrTiO<sub>3</sub> (cubique,  $Pm\bar{3}m$ ) et la nouvelle maille unitaire utilisée lors des calculs (quadratique,  $I4/mcm$ )

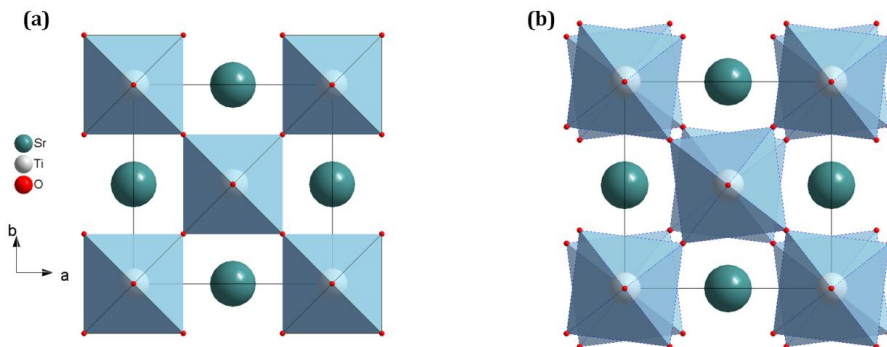


Figure A-3 : Orientation des octaèdres TiO<sub>6</sub> suivant les plans (001) en l'absence (a) ou en présence (b) de rotations AFD des plans TiO<sub>2</sub>

L'optimisation des paramètres de maille du SrTiO<sub>3</sub> sous forme massive nous a permis d'obtenir un paramètre de maille cubique  $a_0 = 3,944 \text{ \AA}$ , en accord avec les références expérimentales ( $a_0=3,905 \text{ \AA}$ , [5]). En l'absence de contrainte, aucune distorsion n'est observée et nous obtenons une structure « idéale » formée de mailles perovskite cubiques de symétrie  $Pm\bar{3}m$ . A l'instar du BiFeO<sub>3</sub>, nous avons ensuite optimisé le matériau SrTiO<sub>3</sub> à différents degrés de contrainte afin de simuler sa croissance en couches minces sur d'autres substrats. Les résultats sont présentés à l'échelle d'une maille cubique contenant une seule unité formulaire ABO<sub>3</sub> (voir Tableau A-1 et figure A-4).

Tableau A-1 : Résultats des optimisations de structure sous contrainte variable d'une unité formulaire SrTiO<sub>3</sub> présentant ou non des distorsions internes

$\sigma$ (%)	a = b (Å)	(c/a) <sub>min</sub>	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	Sans distorsions	Avec Distorsions	
					( <i>u</i> = 0.25)	$\Delta E_0$ (eV)	<i>u</i>
-8.00%	3.6285	1.16	4.2090	221.66	1.2474	<b>0.8122</b>	0.1846
-7.00%	3.6679	1.14	4.1814	225.02	0.9186	<b>0.5997</b>	0.1892
-6.00%	3.7074	1.12	4.1523	228.28	0.6515	<b>0.4245</b>	0.1938
-5.00%	3.7468	1.10	4.1215	231.44	0.4407	<b>0.2843</b>	0.1989
-4.00%	3.7862	1.08	4.0891	234.48	0.2756	<b>0.1722</b>	0.2043
-3.00%	3.8257	1.06	4.0552	237.41	0.1527	<b>0.0877</b>	0.2093
-2.00%	3.8651	1.04	4.0197	240.21	0.0677	<b>0.0299</b>	0.2140
-1.00%	3.9046	1.02	3.9827	242.87	0.0186	<b>-0.0005</b>	0.2183
0.00%	3.9440	1.00	3.9440	245.40	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	0.2500
1.00%	3.9834	0.98	3.9038	247.78	0.0142	<b>0.0139</b>	0.2455
2.00%	4.0229	0.96	3.8620	250.00	<b>0.0575</b>	0.0576	0.2463
3.00%	4.0623	0.94	3.8186	252.07	<b>0.1302</b>	0.1322	0.2396
4.00%	4.1018	0.92	3.7736	253.96	<b>0.2352</b>	<b>0.2352</b>	0.2511

Dans les deux cas (avec ou sans distorsions), nous observons la même élongation régulière de la maille au fur et à mesure que la compression dans le plan augmente, qui conduit à des structures de symétrie  $P4/mmm$ , sauf dans le cas particulier où  $a = b = c$  (la symétrie reste alors  $Pm\bar{3}m$ ). La comparaison des énergies de chaque structure après relaxation nous montre que les octaèdres TiO<sub>6</sub> conservent leur alignement (pas de distorsion) lorsqu'on dilate le matériau suivant le plan (001). *A contrario*, la rotation des octaèdres au sein de chaque couche TiO<sub>2</sub> permet de minimiser les tensions induites par une compression du matériau suivant le plan de croissance.

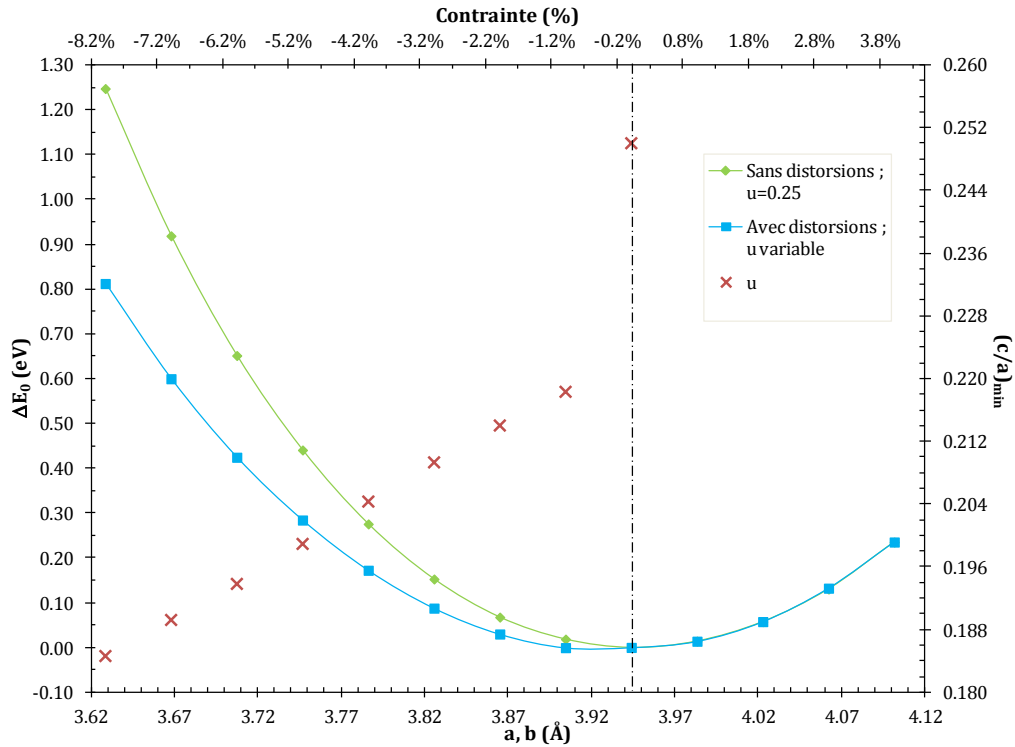


Figure A-1 : Influence de la présence de distorsions sur la stabilité du SrTiO<sub>3</sub> et évolution du paramètre de distorsion  $u$  sous différentes contraintes épitaxiales

Ce comportement particulier découle directement de la géométrie de notre matériau. Au sein d'un plan TiO<sub>2</sub>, les ions oxygène se trouvent à une distance suffisante pour minimiser les forces d'interactions électrostatiques –déstabilisantes– agissant entre eux. Mais comme le plan carré formé par les oxygène se situe parallèlement aux axes  $x$  et  $y$ , une compression dans le plan  $(x,y)$  entraîne une réduction immédiate des distances Ti-O et O-O au sein de chaque plan TiO<sub>2</sub>; le seul moyen de conserver un éloignement suffisant entre atomes d'oxygène est alors de décaler les côtés de la base non plus le long de l'axe  $x$  ou  $y$ , mais entre ces deux axes. Cela se traduit visuellement par une rotation des octaèdres suivant le plan (001) – notons d'ailleurs que le paramètre de distorsion  $u$  évolue linéairement pour toute contrainte négative. Le problème ne se pose pas lorsqu'on étire le matériau suivant le plan  $(x,y)$ , c'est pourquoi on n'observe pas de distorsions au sein des plans TiO<sub>2</sub> du SrTiO<sub>3</sub> en cas de dilatation.

## Conclusion

L'étude structurale du SrTiO<sub>3</sub> a mis en évidence la possibilité de rotations antiferrodistorsives des plans TiO<sub>2</sub>, dès lors que la maille unitaire était comprimée dans le plan (x,y). La rotation des ions oxygène autour d'axes parallèles à [001] peut induire un déplacement de charges au sein des plans (001), et donc mener au développement d'une polarisation spontanée au sein de ces plans.

Il importe à présent d'étudier le comportement structural du SrTiO<sub>3</sub> une fois déposé au sein d'hétérostructures (SrTiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(BiFeO<sub>3</sub>)<sub>m</sub> en considérant la présence potentielle de rotations antiferrodistorsives, cette fois-ci au sein des couches de BiFeO<sub>3</sub> tout comme celles de SrTiO<sub>3</sub>. L'enjeu de cette nouvelle étude est d'établir les réelles conséquences de ces mouvements intraplanaires sur l'orientation de la polarisation spontanée au sein du superréseau (STO)<sub>2</sub>(BFO)<sub>2</sub>.

## Références bibliographiques

1. Unoki, H. and T. Sakudo, *Electron Spin Resonance of Fe<sup>3+</sup> in SrTiO<sub>3</sub> with Special Reference to the 110°K Phase Transition*. Journal of the Physical Society of Japan, 1967. **23**(3): p. 546.
2. Sai, N. and D. Vanderbilt, *First-principles study of ferroelectric and antiferrodistortive instabilities in tetragonal SrTiO<sub>3</sub>*. Physical Review B, 2000. **62**(21): p. 13942-13950.
3. Scott, J.F., *Soft-mode spectroscopy: Experimental studies of structural phase transitions*. Reviews of Modern Physics, 1974. **46**(1): p. 83-128.
4. Evarestov, R.A., et al., *Phonon calculations in cubic and tetragonal phases of SrTiO<sub>3</sub>: A comparative LCAO and plane-wave study*. Physical Review B, 2011. **83**(13): p. 134108.
5. Ranjith, R., et al., *Constrained ferroelectric domain orientation in (BiFeO<sub>3</sub>)<sub>m</sub>(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> superlattice*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(2): p. 022902-3.

# Annexe 2 : Publications

---

## Articles dans des périodiques à comité de lecture

1. E. Bruyer and A. Sayede, « Density functional calculations of the structural, electronic and ferroelectric properties of high-k titanate  $\text{Re}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Re = La and Nd) », *Journal Of Applied Physics* **108**, 053705 (2010)
2. Z. Shao , S. Saitzek, P. Roussel, A. Ferri, E. Bruyer, A. Sayede, M. Rguiti, O. Mentré, R. Desfeux, « Microstructure and Nanoscale Piezoelectric/Ferroelectric Properties in  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Thin Films Grown on (110)-Oriented Doped Nb:SrTiO<sub>3</sub> Substrates » , *Advanced Engineering Materials* **13**, 961-969 (2011)
3. A. Sayede, E. Bruyer and M. Springborg, « Ab initio study of metastable layered perovskites  $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (R = Sm and Gd) », *Physical Review B* **86**, 125136 (2012)

## Communications à des congrès

### Communications orales

1. E. Bruyer, A. Sayede and R. Desfeux  
« Apport des méthodes ab-initio dans la compréhension de phénomènes structuraux et électroniques d'oxydes ferroélectriques et multiferroïques ». Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, 18-19 mars 2010, Villeneuve-d'Ascq, France
2. E. Bruyer, A. Sayede  
« Multiferroic behavior of  $(\text{SrTiO}_3)_n\text{-(BiFeO}_3)_m$  heterostructures predicted from first principles calculations ». 2<sup>nd</sup> North African Conference on Computational Physics and Chemistry 2010 (NACCPC'10), Oran, Algérie, 12-14 Décembre 2010
3. E. Bruyer, A. Sayede, R. Desfeux  
« Influence of strain on the electric polarization of  $(\text{SrTiO}_3)_n(\text{BiFeO}_3)_n$  (n=2,4) heterostructures from first-principles calculations ». International Conference on Advanced Materials Modelling 2012 (ICAMM '12) Nantes, France, 13-16 Juin 2012

### Communications par affiche

1. E. Bruyer, A. Sayede, R. Desfeux  
« First-principles investigations on structural and electronic properties of  $(\text{SrTiO}_3)_n(\text{BiFeO}_3)_n$  (n=2,4) heterostructures » . European School on Multiferroics (ESMF 2010), L'Aquila, Italy, 26 Septembre-1<sup>er</sup> Octobre 2010