



**HAL**  
open science

## Propriétés structurales et diélectrique de BiFeO<sub>3</sub> en couche mince

Bertrand Dupe

► **To cite this version:**

Bertrand Dupe. Propriétés structurales et diélectrique de BiFeO<sub>3</sub> en couche mince. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Centrale Paris, 2010. Français. NNT : 2010ECAP0031 . tel-00646714

**HAL Id: tel-00646714**

**<https://theses.hal.science/tel-00646714>**

Submitted on 30 Nov 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**ÉCOLE CENTRALE DES ARTS  
ET MANUFACTURES  
« ÉCOLE CENTRALE PARIS »**

**THÈSE**  
présentée par  
**Bertrand Dupé**

pour l'obtention du

**GRADE DE DOCTEUR**

**Spécialité : Sciences des Matériaux**

**Laboratoire d'accueil : Structures, Propriétés et Modélisation  
des Solides**

**SUJET : Propriétés structurales et diélectriques de  $\text{BiFeO}_3$  en  
couche mince**

**soutenue le : 10 Novembre 2010**

**devant un jury composé de :**

**Cyrille Barreteau  
Philippe Ghosez  
Jens Kreisel  
Manuel Bibes  
Igor Kornev  
Brahim Dkhil  
Grégory Geneste**

**Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineurs  
Directeur de thèse  
co-encadrant  
co-encadrant**

**2010ECAP0031**

# THÈSE

## 2010ECAP0031

présentée par Bertrand Dupé  
pour obtenir le grade de Docteur de  
L'ÉCOLE CENTRALE PARIS  
es sciences des matériaux.

### Propriétés structurales et diélectriques de $\text{BiFeO}_3$ en couche mince

Soutenue publiquement le 10 Novembre 2010  
devant la commission d'examen composée de

Cyrille Barreteau - Ingénieur Chercheur, CEA Saclay IRAMIS SPCSI  
Batiment 461 91191 Gif sur Yvette - **Président de Jury**

Philippe Ghosez - Professeur des Universités, Allée du 6 Août, 17 (B5)  
4000 Liège - **Rapporteur**

Jens Kreisel - Chargé de Recherche, LMGP - Minatec (CNRS -  
Grenoble INP) 3 parvis Louis Néel 38016 Grenoble - **Rapporteur**  
Manuel Bibes - Chargé de Recherche, UMR CNRS/Thales 1, avenue  
Augustin Fresnel 91767 Palaiseau - **Examinateur**

Igor Kornev - Professeur des Universités, ECP-SPMS grande voie des  
Vignes 92295 Chatenay-Malabry - **Directeur**

Brahim Dkhil - Maître de Conférence, ECP-SPMS grande voie des  
Vignes 92295 Chatenay-Malabry - **Co-encadrant**

Grégory Geneste - Ingénieur Chercheur, CEA Bruyères-le-Châtel  
91297 Arpajon - **Co-encadrant**

Structures, Propriétés et Modélisation des Solides (SPMS)  
Grande Voie des Vignes, École Centrale Paris  
92295 Châtenay-Malabry France



# Table des matières

0.1	Introduction . . . . .	8
<b>I</b>	<b>Généralités</b>	<b>11</b>
<b>1</b>	<b>État de l'art</b>	<b>13</b>
1.1	Les transitions de phase . . . . .	13
1.1.1	La théorie de Landau . . . . .	13
1.1.2	Types de transitions . . . . .	15
1.1.3	Choix des paramètres d'ordres . . . . .	17
1.1.4	Le couplage magnétoélectrique (ME) . . . . .	21
1.2	Les multiferroïques . . . . .	24
1.2.1	Historique . . . . .	24
1.2.2	Coexistence des ordres ferroïques . . . . .	25
1.2.3	Les applications des multiferroïques magnétoélectriques	26
1.3	BFO, le multiferroïque à température ambiante . . . . .	29
1.3.1	BFO massif . . . . .	29
1.3.2	BFO couche mince . . . . .	32
1.4	Les résultats et prédictions théoriques . . . . .	34
1.4.1	Prédiction à 0K. . . . .	34
1.4.2	Études des propriétés physique à 0K . . . . .	36
1.4.3	Étude en température . . . . .	39
<b>2</b>	<b>Les outils théoriques et expérimentaux</b>	<b>41</b>
2.1	Les outils numériques . . . . .	41
2.1.1	Les codes ab initio . . . . .	41
2.1.2	Étude des propriétés physiques à 0K . . . . .	45
2.1.3	L'Hamiltonien effectif (Heff) . . . . .	49
2.1.4	La méthode de Monte Carlo . . . . .	53
2.2	Fabrication des échantillons . . . . .	55
2.2.1	Principe de l'ablation laser (PLD) . . . . .	55
2.2.2	Les paramètres critiques . . . . .	56
2.3	Les outils de caractérisations expérimentaux . . . . .	57
2.3.1	La diffraction . . . . .	57

2.3.2	Le microscope à force atomique . . . . .	60
<b>II</b>	<b>Une approche théorique et expérimentale</b>	<b>65</b>
<b>3</b>	<b>Effets de la déformation épitaxiale à T=0K</b>	<b>69</b>
3.1	Études préliminaire sur BFO massif . . . . .	69
3.1.1	Structure . . . . .	70
3.1.2	discussion des positions atomiques . . . . .	71
3.1.3	Densité d'états de BFO sous forme massive . . . . .	71
3.1.4	Les propriétés diélectriques . . . . .	73
3.1.5	Charges effectives . . . . .	75
3.1.6	Les propriétés magnétiques . . . . .	76
3.1.7	Couplage magnétoélectrique . . . . .	78
3.2	Effet de la déformation épitaxiale sur BFO couche mince . . .	83
3.2.1	Rappel des phases observées sur BFO en couches minces	83
3.2.2	Modification des codes . . . . .	84
3.2.3	BFO couche mince . . . . .	85
3.3	La phase de BFO en couche mince . . . . .	86
3.3.1	Propriétés structurales . . . . .	86
3.3.2	Propriétés physiques . . . . .	87
3.3.3	BFO a forte déformation . . . . .	91
3.4	Vérification expérimentale . . . . .	91
3.4.1	Préparation des échantillons . . . . .	91
3.4.2	Étude de la polarisation . . . . .	93
3.4.3	La tétragonalité . . . . .	94
3.4.4	Le PFM . . . . .	94
3.4.5	Mesure de raies de surstructures . . . . .	95
<b>4</b>	<b>Étude en température</b>	<b>97</b>
4.1	Étude préliminaire . . . . .	98
4.1.1	Étude en température de BFO massif . . . . .	98
4.1.2	BFO couche mince $\eta = 0\%$ . . . . .	98
4.1.3	Étude de BFO en fonction de la déformation . . . . .	105
4.1.4	Méthodologie . . . . .	105
4.2	Diagramme de phase calculé . . . . .	106
4.2.1	Étude de $T_c$ . . . . .	107
4.2.2	Couplage polarisation tilts . . . . .	108
4.2.3	Couplage magnétostrictif . . . . .	108
4.3	Méthode d'étude expérimentale . . . . .	109
4.3.1	Étude de $T_c$ : exemple de BFO(70 nm)//STO . . . . .	109
4.3.2	Étude de $T_n$ par spectroscopie Mössbauer . . . . .	113
4.3.3	Étude de $T_n$ par diffraction de Neutron . . . . .	115
4.4	Généralisation et validité du diagramme de phase . . . . .	116

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	5
<b>III Conclusions</b>	<b>119</b>
<b>A Liste des abréviations</b>	<b>123</b>
<b>B Détails des substrats utilisés</b>	<b>125</b>
<b>C effet de <math>\lambda</math> sur <math>m</math> et <math>P</math></b>	<b>127</b>
C.1 mode A1(TO1) . . . . .	128
C.2 mode A1(TO2) . . . . .	129
C.3 mode E(TO1) . . . . .	130
<b>Bibliographie</b>	<b>131</b>

## Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier Jens Kreisel et Philippe Ghosez qui ont accepté d'être rapporteurs de ma thèse, de la relire et de la corriger. Je souhaite les remercier pour leurs conseils et leurs remarques lors de la soutenance qui m'ont été très précieux.

J'ai commencé à travailler dans le domaine de l'électronique de spin à l'UMR CNRS/Thales sous la direction d'Agnes Barthélémy et le commandement de Manuel Bibes avec Hélène Béa. C'est avec beaucoup de plaisir que j'ai travaillé au sein de ce groupe pendant trois mois. J'ai été ravi de continuer cette collaboration pendant trois ans et demi. Même si je l'ai moins croisé pendant ma thèse que pendant mon stage, j'aimerais remercier Karim Bouzehouane et Stéphane Fusil pour l'affectueux surnom qu'ils m'ont très vite donné.

Une petite pensée pour Pierre Becker qui, malgré son âge avancé, a su garder toute sa sagesse. Merci Pierre de m'avoir emmener dans une conférence dont je garderai un excellent souvenir. J'ai apprécié la nourriture raffinée de l'Europe de l'Est. Merci Pierre de m'avoir montrer comment danser un rock endiablé.

Bien sûr, après le stage, il y a la thèse... J'ai passé trois années scientifiques et personnelles extraordinaires. Je les dois largement à la bonne humeur de Brahim Dkhil et Grégory Geneste les encadrants de ma thèse. Grâce à leurs conseils éclairés, subtils, leurs discussions lettrées et pleine de culture, j'ai appris beaucoup de science mais aussi d'art de vivre : Des relaxeurs aux Berruriers Noirs en passant par Georges Brassens, Abba. Je tiens à remercier tout particulièrement l'équipe de l'Université D'Arkansas notamment Laurent Bellaïche pour sa gentillesse. Merci Inna et Sergey L. de m'avoir supporté et aidé à résoudre tout mes problèmes de codes. Merci Sergey P. de m'avoir montré Fayetteville, de la piscine à la brasserie et pour toutes ces discussions scientifiques autour d'un café.

Merci à Pierre Eyméric pour les massages que tu prodigues quand tu es seul dans mon bureau. Je n'oublierai pas l'attention particulière que tu me portais. Merci Ingrid d'avoir été là quand je ne comprenais plus rien, merci pour ta bonne humeur et de toujours vouloir aller au fond des problèmes.

Je souhaite aussi remercier mes directeurs officiels de thèse. Le premier, Jean-Michel Kiat, démissionnaire de ma direction de thèse au bout de deux ans, m'a appris à apprécier l'Asie et à rédiger des comptes rendus bref mais précis. Je remercie sa franchise et les nombreuses discussions introductrice à la psychologie. Jean-Michel, je peux te le dire maintenant, je rêverai de toi encore longtemps. Je remercie Igor Kornev mon directeur de thèse pour sa gentillesse, pour la confiance qu'il me porte. J'espère que nous aurons le temps et l'opportunité de réaliser tout nos projets de modélisation dans les années à venir.

Une petite pensée pour les collègues de bureau successifs, Maud, Marc



David et Sandrine qui ont eu beaucoup de patience... (surtout Maud). Ils ne m'ont jamais insulté parce que je parlais trop ou que je pestais devant mon ordinateur ou parce que mes pieds ne sentaient pas bon.

La vie scientifique au SPMS est très dynamique et agréable. Je remercie Michel, Agnes (pour avoir tué l'Archidémon deux fois aussi), Obadias, Gille (pour me remettre les idées en place si nécessaire), Guilhem (pour ta bonne et ta mauvaise humeur, ta franchise), Johann (pour tes cours de tennis), Thierry, Pascale, Christine, Fabienne, Pietro, Jean Michel et Claire. Merci à Jacques et à Nicolas pour toutes les cannes qu'ils ont réalisé à 16h30 et leur aide précieuse lors des manips de diffraction X.

Enfin, un remerciement particulier aux filles de la Direction de la Recherche, Marion, Caroline et Lydie et Catherine de l'École Doctorale avec qui j'ai partagé beaucoup de moments de joie et de tristesse. Au cours de mon travail à l'Ued3c (comprendre UJ2CP), vous n'avez jamais craqué (moi oui mais pas à cause de vous), vous vous êtes montrés compréhensives et justes dans toutes les situations. Vous avez su distiller des conseils sages sur tous les problèmes. Un grand merci à J.H. Schmidt pour la gouvernance éclairée qu'il a exercé sur l'École Doctorale toute la durée de ma thèse.

Je garde la meilleure pour la fin : Merci beaucoup Géraldine. Merci pour le soutien que tu m'as apporté, pour tes conseils et critiques toujours constructives. Merci beaucoup pour l'écoute que tu m'as accordé même lorsque tu étais débordée. Je n'oublierai pas tes conseils professionnels et personnels qui ont été déterminant pendant ces trois années de travail.

## 0.1 Introduction

Les composés multiferroïques sont des matériaux qui présentent plusieurs paramètres d'ordres. Les valeurs prises par ces paramètres sont révélatrices de la phase du composé. Les principaux ordres se nomment ferromagnétisme, ferroélasticité et ferroélectricité. Les composés présentant simultanément ces trois propriétés (ferros) étant rares, le terme de multiferroïque englobe aussi les ordres antiferros (antiferromagnétique, antiferroélectrique et antiferro-distortif). C'est le cas de  $\text{BiFeO}_3$  qui présente à la fois ferroélectricité et antiferromagnétisme.

Les matériaux cristallins ou amorphes qui présentent des paramètres d'ordre sont des candidats possibles au stockage d'information sous forme de bit de données, c'est-à-dire de 0 ou de 1 qui correspondent à une valeur positive ou négative du paramètre d'ordre par exemple. Dire qu'un paramètre d'ordre caractérise la phase du matériau implique que si cette phase est modifiée avec diverses sollicitations extérieures (température, champ, contrainte, etc), alors le paramètre d'ordre qui la caractérise change aussi. Si nous sommes capables de mesurer et d'anticiper la modification de ce paramètre d'ordre, alors le stockage d'information est possible. Ces applications potentielles font généralement intervenir le matériau sous forme de couche mince épitaxiée sur un substrat. Il est donc crucial de comprendre en profondeur la physique de ces systèmes en couche mince afin de maîtriser leur élaboration et leur utilisation en microélectronique.

Mon travail se place dans la continuité de la thèse d'Hélène Béa à l'UMR CNRS/Thales avec qui j'ai effectué mon stage de fin d'étude. Lors de ce stage j'ai eu l'occasion d'étudier un phénomène bien connu de l'électronique de spin : le couplage d'échange ou *Exchange bias*. Si l'utilisation de l'électronique de spin est bien comprise dans les têtes de lecture et d'écriture des disques durs, elle reste un champ de recherche fondamental pour diverses applications dans les mémoires vives par exemple.

L'utilisation des matériaux multiferroïques et notamment des ferroélectriques est déjà effective comme matériau de base des mémoires vives chez Toshiba notamment. Les matériaux magnétiques sont plus durs à utiliser car ils nécessitent l'application de courants électriques qui font chauffer les structures.

Une autre problématique de la microélectronique est la nécessité de sans cesse augmenter l'espace de stockage de nos ordinateurs, ce qui requiert la diminution de la taille des mémoires. Sous prétexte que la loi dite de Moore <sup>1</sup> devrait être éternelle et universelle, les industriels sont désormais contraints de créer des dispositifs de taille nanométrique. À ces échelles, des phénomènes physico-chimiques quantiques nouveaux apparaissent (comme l'électronique de spin par exemple) qui nécessitent des études plus fondamentales.

---

<sup>1</sup>La capacité de stockage des mémoires doit doubler tout les dix ans

Au démarrage de mon travail de thèse au laboratoire SPMS, les questions posées sur BFO étaient notamment de comprendre pourquoi les mesures de couplage d'échange des échantillons de  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) en fonction de la contrainte épitaxiale donnaient des résultats différents. Le couplage d'échange est lié à l'ordre magnétique dans BFO. Quelle est la stabilité de cet ordre magnétique en fonction de la température et à quelle température cet ordre sera détruit ? Comment le couplage d'échange évolue en fonction de la température ? etc...

Nous n'avons évidemment pas répondu à toutes les questions mais nous avons utilisé des techniques théoriques et expérimentales qui ont permis d'affiner nos connaissances des matériaux multiferroïques et de bien comprendre leur physique lorsqu'ils sont épitaxiés sur un substrat. En particulier, nous avons mis en évidence le rôle fondamental joué par les tilts des octaèdres d'oxygène lorsque la déformation épitaxiale est amplifiée, dont le fort couplage avec la polarisation conduit à une simple rotation de celle-ci (sous déformation compressive) et à une diminution tout à fait inattendue de la température de Curie. En outre, une nouvelle phase à forte tétragonalité a été mise en évidence sous forte déformation épitaxiale compressive.

Ce manuscrit est divisé en deux parties. Dans la première partie, après un chapitre où un état de l'art sera dressé, le chapitre deux présentera succinctement les outils théoriques et expérimentaux développés ou utilisés dans ce travail de thèse. La seconde partie présente les résultats obtenus pendant la thèse. D'abord, les résultats de l'effet de contrainte épitaxiale à 0K à l'aide d'outils *ab initio* puis dans un deuxième temps, les résultats à température variable à partir d'une simulation Monte Carlo basée sur les premiers principes. Dans les deux cas notre étude théorique est complétée par une étude expérimentale.



Première partie

Généralités



# Chapitre 1

## État de l'art

### 1.1 Les transitions de phase

La symétrie d'un cristal est définie par son groupe d'espace. Lorsque le cristal subit une transformation en fonction de la température, il change généralement de groupe d'espace. Il existe différents types de transitions de phase qui peuvent être classées de différentes manières : premier et second ordre, ordre-désordre et displacive.

*Les transitions du premier ordre* lors desquelles les deux phases cristallines coexistent à la température de transition. On trouve ce mécanisme dans des ferroélectriques modèles comme  $\text{BaTiO}_3$ .

*Les transitions du second ordre* lors desquelles le passage d'une phase à l'autre se fait de manière continue. Il n'y a jamais coexistence des deux phases. On trouve cette transition de phase dans les systèmes magnétiques par exemple.

La théorie générale des transitions de phase est la théorie de Landau. Cette théorie suppose qu'il existe une grandeur macroscopique mesurable qui peut être moyennée sur tout le système. Parmi ces paramètres d'ordres on distingue les paramètres d'ordres faciles à mesurer (comme la polarisation ou l'aimantation) et ceux plus durs à mesurer comme les rotations des octaèdres d'oxygènes ou le vecteur antiferromagnétique. Le paramètre associé à cette grandeur doit permettre de caractériser la phase du cristal à différentes températures. Il est appelé *paramètre d'ordre*.

#### 1.1.1 La théorie de Landau

Il existe de nombreux ouvrages traitant de ce sujet [1, 2]. Je ne ferai ici qu'un bref rappel.

Landau a énoncé une théorie phénoménologique en supposant que la phase d'un système physique est définie par un paramètre que l'on appelle paramètre d'ordre. Lors d'une transition de phase, ce paramètre passe d'une

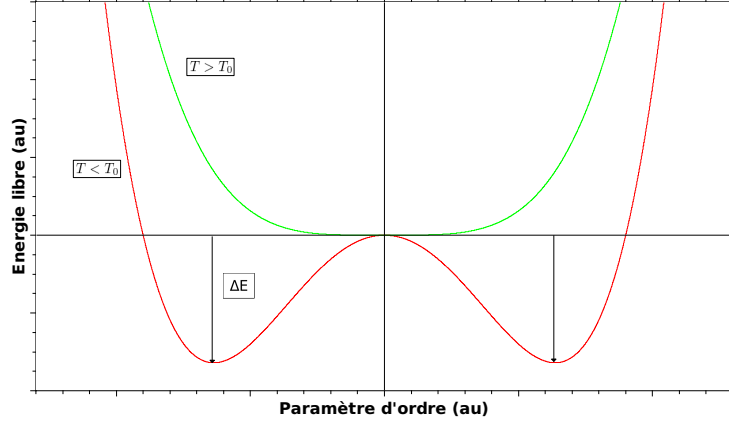


FIG. 1.1 – forme de l'énergie libre  $\mathcal{F}$  en fonction d'un paramètre d'ordre  $\eta$  quelconque. On constate que l'état stable du système décrit par  $\mathcal{F}$  est obtenu pour  $\eta \neq 0$  pour  $T < T_0$ . Lorsque  $T > T_0$  l'état stable correspond à  $\eta = 0$ .

valeur non nulle à une valeur nulle, ce qui a pour effet de modifier la symétrie du cristal.

L'énergie libre  $\mathcal{F}$  (respectivement l'enthalpie libre  $\mathcal{G}$ ) d'un cristal dépend de la température  $T$ , du volume  $V$  (respectivement de la pression  $P$ ) et de paramètres d'ordres internes  $\eta_i$  relatifs à la phase du cristal. Lorsque les fluctuations thermiques sont petites devant l'énergie nécessaire pour changer de phase ( $\Delta E$  comme représenté figure 1.1),  $\mathcal{F}$  s'écrit comme un développement limité des paramètres internes  $\eta_i$ . Dans la pratique, on développe plutôt la densité de d'énergie libre  $F$  :

$$F(T, V, \{\eta_i\}_{i \in \mathbb{N}}) = F_0 + \sum_{i,j} \frac{a_{i,j}}{j} \eta_i^j \quad (1.1)$$

Les coefficients  $a_{i,j}$  dépendent de la température et du volume. Par définition, lors d'une transition de phase, le paramètre  $\eta_i$ , appelé paramètre d'ordre, passe d'une valeur non nulle dans la phase de basse symétrie à 0 dans la phase de haute symétrie. Cette transition s'effectue à une température que l'on appelle température critique  $T_c$ . Pour un système ferroélectrique (FE), le paramètre d'ordre  $\eta_i$  est la polarisation. Dans ce cas, si l'on considère le champ conjugué  $E_{el}$  de  $P$  alors la densité d'énergie libre s'écrit  $\Phi = F - E_{el}P$ . Dans le cas d'un système FE modèle dont la polarisation est isotrope,  $\Phi$  s'écrit alors :

$$\Phi = \frac{1}{2}aP^2 + \frac{1}{4}bP^4 + \frac{1}{6}cP^6 - E_{el}P \quad (1.2)$$



si l'on s'arrête à la sixième puissance en  $P$ . Le terme  $E_{el}$  est le champ électrique appliqué (terme conjugué de  $P$ ). La polarisation à l'équilibre vérifie alors

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0 \quad (1.3)$$

On a alors accès à la susceptibilité diélectrique linéaire

$$\chi = \lim_{E \rightarrow 0} \frac{\partial P}{\partial E} = \frac{1}{a} \quad (1.4)$$

En général, seul  $a$  dépend sensiblement de  $T$  selon  $a = a_0(T - T_0)$ . La température  $T_0$  est aussi appelée température de *Curie-Weiss*. On obtient alors une expression générale du développement en série de  $\mathcal{F}$

$$\Phi = \frac{1}{2}a_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}bP^4 + \frac{1}{6}cP^6 - EP \quad (1.5)$$

Les transitions de phase sont classées suivant le signe de  $b$  en deux types.

### 1.1.2 Types de transitions

Les transitions de phases sont classées en fonction de la continuité des dérivées de la densité d'énergie libre par rapport aux paramètres d'ordres.

**Lorsque  $b > 0$ , la transition de phase est du second ordre**,  $c$  est négligeable dans l'énergie libre, le système évolue de manière continue vers la transition de phase. Lors de celle-ci la polarisation diminue de manière continue comme

$$P = \sqrt{\frac{a_0}{b}(T_0 - T)} \quad (1.6)$$

Lors d'une telle transition de phase, la polarisation, donc le paramètre d'ordre, diminue continuellement vers 0. La constante diélectrique s'écrit alors

$$\chi = \frac{1}{a_0(T - T_0)} \quad (1.7)$$

La constante diélectrique tend vers l'infini à  $T_0$  et est symétrique par rapport à l'axe  $T = T_0$  comme représenté dans la figure 1.2.

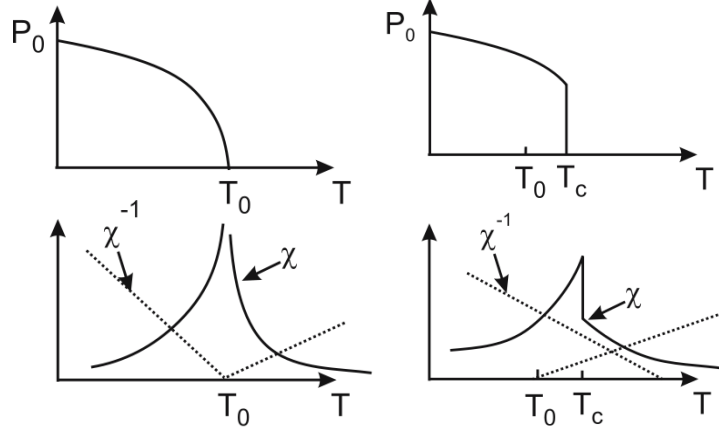


FIG. 1.2 – Comportement de la polarisation et de la constante diélectrique lors d'une transition de phase du deuxième ordre (à gauche), lors d'une transition de phase du premier ordre (à droite). À première vue, un moyen simple de les différencier est de remarquer la diminution continue du paramètre d'ordre vers 0 (transition de second ordre) ou la diminution discontinue (transition de premier ordre).

**Lorsque  $b < 0$ , la transition de phase est du premier ordre** et la polarisation ne s'annule plus en  $T_0$  mais varie comme

$$P_0 = \frac{|b| + \sqrt{b^2 - 4a_0c(T_0 - T)}}{2c} \quad (1.8)$$

La nouvelle température de transition est donc

$$T_c = T_0 + \frac{b^2}{2ac} \quad (1.9)$$

La polarisation, par extension le paramètre d'ordre, diminue continuellement jusqu'à la température de Curie  $T_C$  puis passe brutalement à 0. Lors de cette transition de phase, la constante diélectrique s'écrit comme :

$$\chi = \frac{1}{a_0(T - T_C)} \quad (1.10)$$

Le décalage de la température de Curie  $T_C$  par rapport à  $T_0$  provoque une assymétrie dans la réponse diélectrique comme le montre la figure 1.2.

Nous verrons plus tard que ces différentes remarques nous permettront d'identifier l'ordre des différentes transitions de phase.

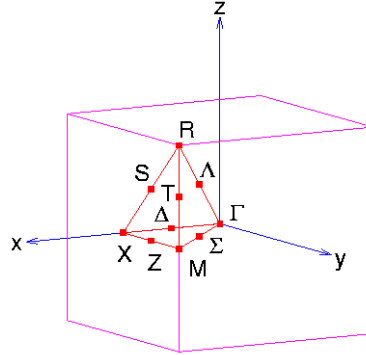


FIG. 1.3 – Schéma de la première zone de Brillouin d'une structure cubique simple.

### 1.1.3 Choix des paramètres d'ordres

Le paramètre d'ordre doit être une grandeur macroscopique c'est à dire une grandeur que l'on peut moyenner sur chaque site du réseau. Le fait que l'on ne puisse pas mesurer cette grandeur ne veut pas dire que le solide est désordonné. Dans les matériaux multiferroïques, on distingue donc les paramètres d'ordre *ferroïques et antiferroïques*.

#### Les paramètres d'ordres ferroïques

Les paramètres d'ordres ferroïques sont des grandeurs macroscopiques mesurables comme par exemple, la déformation, la polarisation ou l'aimantation. Ces grandeurs correspondent à une instabilité au centre de la zone de Brioullin ou point  $\Gamma$ , comme défini sur la figure 1.3.

**Un cristal ferroélectrique** est un cristal qui possède une polarisation macroscopique  $\vec{P}$  rémanente. Cette polarisation doit aussi pouvoir être retourné par l'application d'un champ électrique externe. La présence de cette polarisation implique que la structure cristallographique du cristal doit être non centrosymétrique. Le déplacement de l'atome central associé à cette brisure de symétrie est créé, dans la plupart des cas par la modification de liaisons qui minimisent l'énergie.

La plupart des ferroélectriques sont considérés comme provenant de structures prototypiques cubiques. Dans une vision simple et dans le cas d'un oxyde de structure pérovskite, le cation au centre de l'octaèdre d'oxygène, qui forme une cage négative, se déplace par rapport au centre de cet octaèdre (figure 1.4). Ce déplacement est à l'origine de la création d'un dipôle électrique. La stabilité de ce déplacement atomique est issue de la compétition entre les interactions longues portées dipôle–dipôle et les interactions à courte portée. On trouve la ferroélectricité dans deux types de composés.

Le premier type est la stabilisation d'un ordre ferroélectrique créé par le déplacement d'un atome de métaux de transitions (cation) au centre de la cage d'oxygène (anion). Dans un schéma classique de type  $BaTiO_3$ , la ferroélectricité provient de l'hybridation entre les orbitales de métaux de transitions et celles de l'oxygène. Les ions qui participent à l'hybridation avec l'oxygène ( $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$  et  $Ta^{5+}$ ) sont dans une structure électronique  $d^0$ . Ainsi ce sont les états  $d$  qui s'hybrident avec les orbitales  $2p$  de l'oxygène.

Le deuxième type est associé à l'activité chimique la paire seule  $ns^2$ . C'est le cas du multiferroïque  $BiFeO_3$ , où le cation central n'est pas dans l'état  $d^0$ . La ferroélectricité provient alors de l'interaction entre la paire  $6s^2$  du bismuth et les orbitales  $p$  et  $d$  de l'Oxygène et du Fer respectivement comme montré par Ravindran *et al* [3]. D'autres ferroélectriques ont le même comportement comme  $GeTe$  de la famille des Chalcogénoïdes [4].

Dans certains cas, les deux mécanismes sont présents comme dans  $PbTiO_3$  où l'ion Plomb tend à stabiliser la phase tétragonale par rapport à la phase rhomboédrique de  $BaTiO_3$  [5].

Pour le cristal ferroélastique, la situation est analogue puisque les dipôles électriques s'alignent pour former un ordre polaire.

Les mécanismes à l'origine de la ferroélectricité sont différents de ceux à l'origine du magnétisme.

**Un cristal ferromagnétique** est un cristal dans lequel tous les moments de spin  $\vec{S}$  sont alignés (figure 1.4) dans la même direction et le même sens. Il résulte de cet alignement un champ magnétique macroscopique. Alors que dans les matériaux ferroélectriques, les dipôles microscopiques sont généralement créés par des déplacements atomiques, les matériaux ferromagnétiques ne sont pas nécessairement associés à des déplacements atomiques.

On distingue deux familles de matériaux ferromagnétiques : Ceux dont les moments magnétiques sont créés par des spins délocalisés et ceux dont le moment magnétique est créé par des spins localisés. Dans le premier cas, L'aimantation est créée par une différence de densité d'état au niveau de Fermi ( $E_F$ ) entre les électrons de spin up, par exemple et les électrons de spin down. Ce magnétisme est dit délocalisé car les électrons mis en jeu dans ce type de matériau sont dits de conduction ou itinérants. C'est le cas par exemple de  $Fe_2O_3$ . Dans la deuxième où les moments sont localisés, on trouve par exemple des Terres Rares comme le Gadolinium où un électron de la couche  $f$  portent un moment de spin. Le dipôle magnétique peut aussi provenir du couplage spin-orbite. C'est le cas de  $BiFeO_3$  dans lequel le couplage spin-orbite créé un faible moment magnétique. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 1.3.2 page 34.

Dans les deux cas énoncés précédemment, c'est la violation de l'inversion temporelle et non l'inversion de symétrie spatiale (comme dans les ferroélectriques) qui est responsable de l'ordre ferroïque.

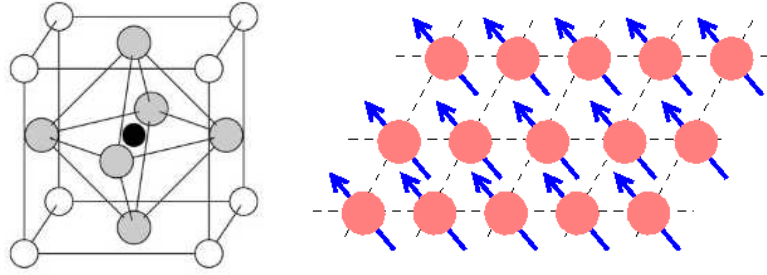


FIG. 1.4 – à gauche, une pérovskite avec son cation central (noir) et la cage d'oxygène (gris). A droite, l'arrangement ferromagnétique dans une vision simple.

### Les paramètres d'ordres antiferroïques

Contrairement aux paramètres d'ordres ferroïques, les ordres antiferroïques n'ont pas de propriétés macroscopiques associées c'est à dire qu'ils ne présentent pas de polarisation ou d'aimantation macroscopique par exemple. Cela ne veut pas dire que l'on ne peut pas mesurer la grandeur du paramètre d'ordre.

**un cristal antiferromagnétique (AF)** n'a pas de moment magnétique macroscopique  $\vec{M}$  associé mais l'ordre magnétique donne lieu à un doublement de la maille magnétique dont le paramètre d'ordre associé est  $\vec{L} = \vec{m}_1 - \vec{m}_2$  où les indices 1 et 2 correspondent au moment magnétique des spins *up* du sous réseau 1 et *down* du sous réseau 2.

Cet ordre magnétique peut être dû à plusieurs types d'interactions. Le résultat est un couplage d'échange entre premiers voisins  $J_{ij}$  représenté par l'énergie  $\mathcal{H} = - \sum J_{ij} S_i S_j$ . Lorsque  $J_{ij}$  est positif (négatif) l'état de spin le plus stable est parallèle (antiparallèle). Un des mécanismes pouvant créer un couplage d'échange négatif est le *superéchange*.

Une interaction de type superéchange (figure 1.5) est une interaction entre deux atomes magnétiques par l'intermédiaire d'un troisième. Dans l'exemple représenté, l'atome d'oxygène qui a des liaisons covalentes avec les deux ions Mn, situé entre les ions  $Mn^{2+}$  qui a des orbitales *d* pleines, favorise la stabilisation d'un état de spin antiparallèle. Cette interaction favorise un état ordonné de spin différent suivant l'angle  $Mn - \widehat{O} - Mn$ . Cette interaction est responsable de l'ordre magnétique dans BFO.

La grandeur  $\vec{L}$  appelée *vecteur antiferromagnétique* peut être mesurée par diffraction des neutrons (sensible à l'ordre magnétique). Il existe plusieurs AF qui sont classés suivant la position du centre de symétrie du paramètre d'ordre dans la zone de Brillouin.

Les paramètres d'ordres ferroïques sont tous symétriques en  $\Gamma$ , donc au

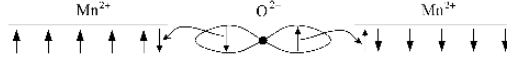


FIG. 1.5 – Vision schématique du superéchange dans MnO. L'énergie est diminuée si des liaisons covalentes sont formées entre les ions Mn et O

centre de zone. Dans le cas des paramètres d'ordres antiferroïques, la maille est doublée. Le centre de symétrie du paramètre d'ordre n'est donc plus le centre de zone mais l'un des bords de zone définis par les points  $R$  suivant (111),  $M$  suivant (110) ou  $X$  suivant (100).

Il existe plusieurs formes de réseau AF [6]. Trois exemples d'ordre AF sont représentés figure 1.6. Dans le cas (a), les plans [111] sont FM et sont orientés antiferromagnétiquement selon la direction (111) ce qui provoque un doublement de la maille dans cette direction. Ce type d'arrangement est appelé AF de *type G* que l'on retrouve dans BFO par exemple. Les différentes structures magnétiques sont classées en fonction du centre de symétrie du vecteur antiferromagnétique. Si la structure magnétique est symétrique par rapport à  $X$  (voir figure 1.6) alors on parlera d'AF de type  $B$  et par rapport à  $M$ , d'AF de type  $M$ .

**L'antiferrodistortion**, que l'on retrouve dans BFO, qui est la rotation  $\omega$  des octaèdres d'oxygène en antiphase d'une maille à l'autre. Comme cette rotation se fait en antiphase, le vecteur de rotation macroscopique  $\vec{R} = \sum \vec{\omega}$  est nulle. Le paramètre d'ordre est donc  $\vec{\Omega} = 1/V \sum \vec{\omega}_{ijk} \cdot (-1)^{i+j+k}$ .

Le cas particulier de l'antiferrodistortion selon l'axe [111] est représenté figure 1.6. Sur cette figure, l'axe [111] est perpendiculaire au plan de la feuille. Lorsque l'on passe d'une maille à l'autre selon cette direction alors les octaèdres d'Oxygènes apparaissent non alignés. L'angle  $\omega$  est alors facilement visible.

### Autres types d'ordres

Il existe d'autres types d'ordre pour lesquels les paramètres d'ordre sont plus complexes c'est à dire ne sont ni symétriques par rapport au centre de zone ni en bord de zone.

On peut citer par exemple les ordres en cycloïde à longue portée ou en vortex [7]. Ces paramètres d'ordres sont appelés *ferrotoroïdiques* ou *antiferrotoroïdiques*, noté  $T$  pour *toroïdicité*. Ils ont été introduits par Tugushev *et al* [8] et Spaldin [9].

L'énergie libre s'écrit alors sous la forme

$$\mathcal{F}_{cyclo} = -\lambda \vec{T} \cdot \vec{G} \quad (1.11)$$

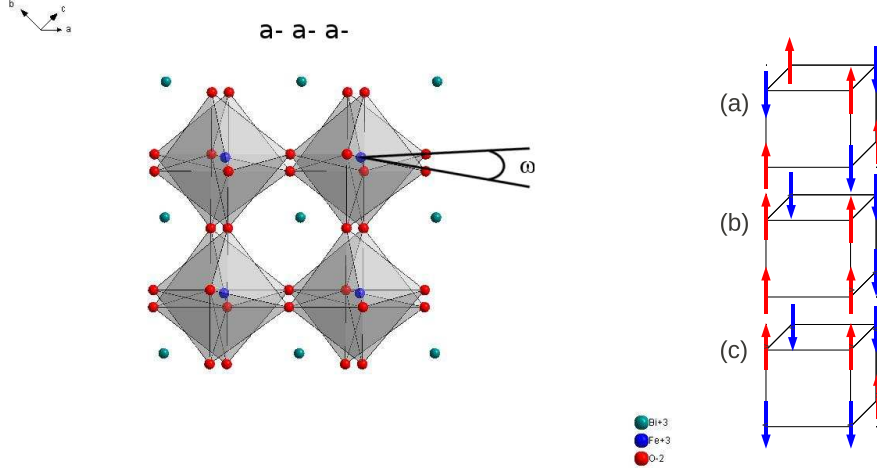


FIG. 1.6 – À gauche : antiferrodistortions dans BFO. À droite : différents arrangements AF : (a) AF de type G, le plan ferromagnétique sont perpendiculaire à (111); (b) AF de type B, les plans FM sont perpendiculaires à (010); (c) AF de type C, les plans FM sont perpendiculaire à (110).

où  $\lambda$  est l'amplitude du couplage,  $\vec{T}$  est le paramètre d'ordre toroïdique,  $\vec{G}$  est le champ qui crée  $\vec{T}$ . Dans le cas d'un cristal purement magnétique ou ferroélectrique,  $\vec{T}$  et  $\vec{G}$  ne dépendent que des moments magnétiques ou des moments dipolaires respectivement et  $\vec{T}$  est de la forme :

$$\vec{T} = \vec{P} \times \vec{r} \quad (1.12)$$

où  $\vec{P}$  est la polarisation par exemple et  $\vec{r}$  est la position.

On retrouve un arrangement en spirale BiFeO<sub>3</sub><sup>1</sup>, Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ou TbMnO<sub>3</sub> par exemple. Dans ces systèmes où la polarisation et l'aimantation sont couplées, l'énergie libre prend la forme :

$$\mathcal{F}_{cyclo} = -\lambda \vec{T} \cdot (\vec{P} \times \vec{M}) \quad (1.13)$$

où  $\lambda$  est l'amplitude du couplage,  $\vec{T}$  est le paramètre d'ordre toroïdique,  $\vec{P}$  est la polarisation et  $\vec{M}$  est l'aimantation. Ce type d'ordre lie l'ordre en cycloïde, la polarisation et l'aimantation ce qui est une autre possibilité pour obtenir un couplage magnétoélectrique.

#### 1.1.4 Le couplage magnétoélectrique (ME)

En 1888, Röntgen [10] a observé l'apparition d'une aimantation dans un matériau diélectrique en mouvement sous l'effet d'un champ électrique. 17

<sup>1</sup>Les spins portés par les Fer présentent une modulation en cycloïde de période 62nm

ans plus tard, le contraire est observé par Wilson [11]. Ces phénomènes sont maintenant bien connus sous le nom d'électrodynamique. En considérant les équations de Maxwell, imaginer recréer la même chose en statique n'est pas possible. En effet, si le champ est statique ou s'il n'y a pas de variation de flux, il est impossible de créer un champ magnétique à partir d'un champ électrique et vice versa. Le couplage magnétoélectrique ne peut donc exister qu'à partir de phénomènes quantiques.

Pierre Curie [12], en 1894, exprime pour la première fois l'idée que l'effet magnétoélectrique puisse être intrinsèque à un matériau avec les conditions de symétries adéquates. Bien plus tard Landau *et al* [13] ont montré que cette effet était possible si l'inversion de symétrie spatiale et temporelle étaient violées simultanément dans le matériau.

En 1959, Dzyaloshinskii [14] prédit un effet magnétoélectrique linéaire dans  $Cr_2O_3$ , un matériau antiferromagnétique paraélectrique dit effet *Dzyaloshinskii-moriya* (DM). Ce couplage permet la présence d'un effet ferromagnétique faible ou d'une faible ferroélectricité suivant la position relative des atomes d'oxygène par rapport aux cations du site  $B$ .

Ce couplage, illustré dans la figure 1.7, permet de créer un faible moment magnétique lorsque les chaînes d'oxygènes de cations  $B$   $Cu^{2+}$  se croisent comme dans  $LaCu_2O_4$ . Au contraire lorsque les chaînes d'oxygènes et de cations  $B$   $Mn^{2+}$  sont parallèles, un faible moment dipolaire apparaît comme dans  $RMnO_3$ .

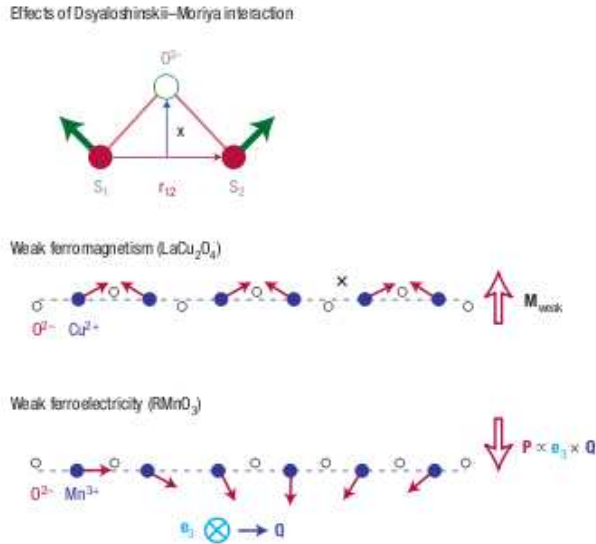


FIG. 1.7 – Effet de l'interaction DM antisymétrique qui a pour énergie  $\mathcal{H}_{DM} = \vec{D}_{12} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2)$ . Le vecteur Dzyaloshinskii  $\vec{D}_{12}$  est proportionnel de l'amplitude du couplage spin-orbite, de la position des oxygènes (cercles vides) entre deux ions magnétiques (cercles pleins) [15].



L'effet magnétoélectrique linéaire est mesuré par Astrov [16] puis par Rado [17].

Ce phénomène est encore mal connu car les effets qui en découlent sont de très faibles intensités.

### Définition

L'énergie libre d'un cristal ferroélectrique et magnétique s'obtient à partir de la transformation de Legendre

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 - \vec{P} \cdot \vec{E} - \vec{M} \vec{H} \quad (1.14)$$

où  $\vec{E}$  est le champ électrique appliqué,  $\vec{H}$  est le champ magnétique. Ces champs vont créer un ordre dans le cristal, respectivement électrique et magnétique. La polarisation et l'aimantation peuvent donc s'écrire au delà de l'approximation linéaire :

$$P_i = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial E_i} = P_i^s + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \dots \quad (1.15)$$

$$M_i = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial H_i} = M_i^s + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \dots \quad (1.16)$$

où le terme  $\alpha_{ij}$  est le couplage magnétoélectrique linéaire. Le terme  $\beta_{ijk}$  est un exemple de terme de couplage magnétoélectrique d'ordre supérieur. En dérivant l'énergie libre  $\mathcal{F}$  par rapport aux composantes des champs, on obtient

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial E_i \partial H_j} \quad (1.17)$$

Le tenseur  $\alpha_{ij}$  ainsi obtenu est symétrique. Le problème de l'effet magnétoélectrique est qu'il est limité par la constante diélectrique  $\epsilon_{ij}$  et la perméabilité magnétique  $\mu_{ij}$  des cristaux. Brown *et al* [18] ont montré que l'effet magnétoélectrique était majoré comme

$$\alpha_{ij} < \sqrt{\epsilon_{ij} \mu_{ij}} \quad (1.18)$$

Dans un cristal, plusieurs ordres ferroïques peuvent coexister. Si c'est le cas, ces matériaux sont appelés multiferroïques [19].

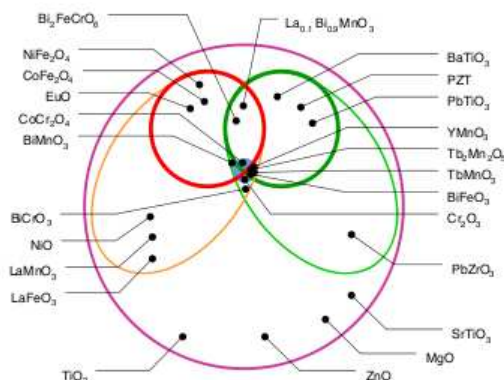


FIG. 1.8 – classification de quelques oxydes isolants. Le grand cercle représente tout les oxydes isolants. En verre, quelques exemples d'oxydes polaires. En orange, des oxydes magnétiques. Les multiferroïques correspondent à l'intersection des cercles et des ellipses [23].

## 1.2 Les multiferroïques

Le vocable de multiferroïque est désigné la présence dans un composé de plusieurs paramètres ferroïques [19], couplés ou non. Les composés multiferroïques sont très rares car les origines de la ferroélectricité et du ferromagnétisme sont difficilement compatibles comme montré par Hill [20, 21]. Cependant, il existe quelques exceptions telles que  $La_{0.1}Bi_{0.9}MnO_3$  qui est ferroélectrique en dessous de 770K et ferromagnétique en dessous de 105K [22] par exemple. La définition de multiferroïque a donc été élargie aux matériaux présentant des ordres antiferroïques telles que  $BiFeO_3$  qui est ferroélectrique et antiferromagnétique.

Béa *et al* ont référencé de nombreux oxydes multiferroïques [23] représentés sur le diagramme 1.8. Sur ce schéma, on constate qu'un cristal peut être ferroélectrique et magnétique sans être magnétoélectrique : polarisation et aimantation ne sont pas couplés. Notons aussi que le couplage magnétoélectrique peut être induit par le magnétisme ou la ferroélectricité. En effet, le couplage ME peut apparaitre par une interaction type Dyaloziinskii Moria. Cependant, les cristaux multiferroïques qui sont aussi magnétoélectriques restent rares.

### 1.2.1 Historique

La première référence à un magnétoélectrique a été faite dans les années 60 à propos de  $Cr_2O_3$  [17] qui est antiferromagnétique et dont la polarisation est induite lorsque un champ magnétique est appliqué. Cependant  $Cr_2O_3$  n'a pas de polarisation rémanente, puisque celle-ci disparaît lorsque le champ magnétique est coupé.

Cependant pour qu'un cristal de type  $ABO_3$  soit ferroélectrique, le cation central B doit être dans une configuration électronique de  $d^0$  pour permettre l'hybridation avec les orbitales  $p$  de l'oxygène. Cette configuration électronique interdit la présence de magnétisme qui nécessite des orbitales  $d$  non vides sur le site B.

Une solution a été apportée par une équipe russe dans les années 60 [24] a été de substituer une partie des ions  $d^0$  par des ions avec une configuration  $d^n$  de types Fe. Ainsi, le composé  $PbWO_3$  qui est ferroélectrique est présenté un moment magnétique par ajout de Fe sur le site B pour former  $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ . Dans les années 70 beaucoup de multiferroïques sont synthétisés sous forme massive. En 1973, Schmid écrit une première revue [25] et répertorie 80 composés multiferroïques. Cependant, le couplage magnéto-électrique dans les multiferroïques reste faible.

Dans les années 90, l'apparition de nouvelles méthodes de croissance en particulier sous forme de couche mince et la possibilité de travailler plus facilement à basse température relancent les recherches sur les systèmes multiferroïques.

Depuis les années 2000, la littérature est abondante sur les études de multiferroïques. Une étape est franchie avec la publication en 2003 par l'équipe de Ramesh de l'apparition d'une forte polarisation ainsi que d'un moment magnétique significatif dans des couches minces de BFO [26].

### 1.2.2 Coexistence des ordres ferroïques

La règle énoncée par Smolenskii a été complétée par Hill [20] qui, à son tour, a expliqué pourquoi les multiferroïques étaient si rares dans la nature. Comme on l'a vu précédemment, dans le modèle simple d'un déplacement cationique qui crée la ferroélectricité dans les pérovskite, le cation doit être dans une configuration électronique  $d^0$ . Le magnétisme est quand à lui créé par des couches  $d^n$  partiellement remplies.

Plusieurs solutions ont été proposées pour satisfaire à cette incompatibilité dans les pérovskites  $ABO_3$  :

- Le cation B n'est plus responsable de la ferroélectricité mais du magnétisme. Dans ce cas, la ferroélectricité est créée par le cation A via les orbitales  $s^2$  et sa paire libre d'électrons. Le couplage des électrons  $s$  et des électrons  $p$  de l'oxygène crée l'ordre ferroélectrique. C'est le cas des composés au  $Bi^{3+}$  ( $6s^2$ ) tels que BFO et  $BiMnO_3$ . L'ordre magnétique est alors créé par les ions B, ici  $Fe^{3+}$  et  $Mn^{3+}$ .
- Une brisure de symétrie spatio temporelle peut avoir lieu dans les pérovskites hexagonales [27]. Ce type de multiferroïque présente des arrangements magnétiques en spirale ou cycloïde qui vont pouvoir générer une polarisation très faible de l'ordre de  $\mu C.cm^{-2}$ . C'est le cas de  $TbMnO_3$ .
- Des effets de surface (ou non compensation) dans des systèmes de

très faible dimension. C'est le cas de  $\text{BaTiO}_3$  [28] où à la surface le changement d'oxydation de l'atome de titane (qui devient  $\text{Ti}^{3+}$ ) par manque d'atome d'oxygène crée un état ferromagnétique.

- Une autre solution consiste à créer des multiferroïques multiphasiques [29, 30]. La modulation des propriétés ferroïques se fait par l'intermédiaire de la contrainte à l'interface des différentes phases. Deux solutions sont possibles pour mélanger les phases ; Soit mélanger les phases au sein céramique soit les arranger périodiquement sous forme d'empilement de couches minces ou de structurations comme des nanopiliers ou des nanodots.

### 1.2.3 Les applications des multiferroïques magnétoélectriques

Les transistors à effet de champ (FET) sont dans la plupart des technologies que nous utilisons quotidiennement. Environ  $10^{18}$  de FET sont produits chaque année pour être utilisés dans les ordinateurs, les téléphones portables, les voitures... Ces dispositifs utilisent un champ électrique pour moduler la densité de charges dans une électrode et donc sa résistance. Les cristaux ferroélectriques de part leur sensibilité au champ électrique (retournement de la polarisation) sont des candidats idéaux pour améliorer ce type de technologie.

#### Électronique de spin

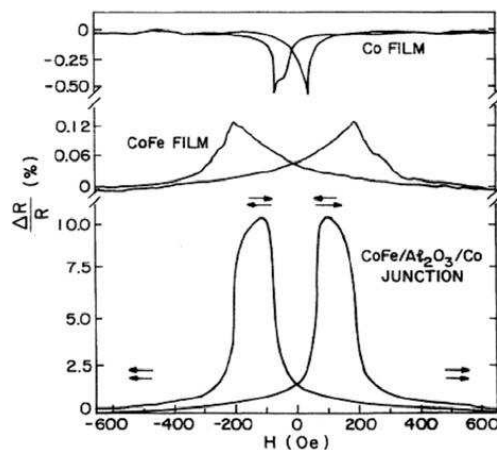


FIG. 1.9 – Dépendance en champ magnétique de la résistance de la jonction tunnel de  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$ . L'effet de TMR est d'environ 10%. La résistance intrinsèque de chaque électrode est représentée à titre de comparaison [31].

L'électronique de spin est une nouvelle électronique qui exploite non seulement la charge mais aussi le spin des porteurs au sein d'hétérostruc-

tures magnétiques. Elle est née en 1988 [32, 33], lors de l'observation d'une forte variation de résistance par application d'un champ magnétique à des multicouches magnétiques métalliques. Cet effet est appelé *GMR* pour *magnéto-résistance géante*. Dans ces hétérostructures entièrement métalliques, dans lesquelles des matériaux magnétiques et non magnétiques alternent, l'application d'un champ magnétique casse le couplage antiferromagnétique naturel entre les couches ferromagnétiques et aligne leurs aimantations parallèles à la direction du champ ce qui induit une nette diminution de la résistance. Ce phénomène, très étudié dans les années 90, est maintenant bien compris et conduit à des applications comme les têtes de lecture des disques durs et les détecteurs de champ magnétique [34, 35, 36].

Des recherches plus avancées sur le transport dépendant du spin des nanostructures magnétiques ont permis de mettre en évidence de nombreux nouveaux effets. Un des effets les plus importants est la *magnéto-résistance tunnel* (TMR) observée dans des jonctions tunnels magnétiques (MTJ). Dans ces jonctions, deux électrodes ferromagnétiques conductrices sont séparées par une fine barrière isolante permettant une conduction par effet tunnel. Un changement de résistance en fonction de la configuration de l'aimantation des électrodes (parallèle - p - antiparallèle - ap) est alors produit dans un tel dispositif. La première expérience de TMR (à basse température) date de 1975 [37] mais c'est seulement en 1995 [38, 31] avec les observations de TMR larges et reproductibles à température ambiante dans  $Fe/Al_2O_3/Fe$  et  $Co/Al_2O_3/CoFe$  (fig 1.9) respectivement, qu'un effort de recherche important a été consacré à ce domaine. Les *non volatile Magnetic Random Access Memories* (MRAM's) basées sur l'effet de TMR, c.à.d. qui provient de MTJs ont déjà été commercialisées [39], ce qui montre encore une fois le potentiel de la spintronique à donner lieu à des applications.

### Les magnétoélectriques pour l'électronique de spin

Binek et Doudin [40] ont proposé deux types d'application qui combinent la magnéto-résistance et les matériaux multiferroïques.

La première est une *jonction tunnel multiferroïque*. Elle est basée sur la TMR et a déjà été réalisée à l'UMR CNRS-Thales [41] avec une TMR de 30% à 6K.

Un second dispositif envisagé est une *vanne de spin* auquel je me suis plus particulièrement intéressé dans le cas de mon stage de M2. Dans ce dispositif (fig 1.10) une couche de matériau multiferroïque<sup>2</sup> est utilisée afin de bloquer l'aimantation d'une des couches ferromagnétiques (FM). Cette utilisation du matériau multiferroïque est indirecte car elle nécessite une interaction d'échange entre le matériau FM et la couche multiferroïque.

---

<sup>2</sup>BFO dans notre cas

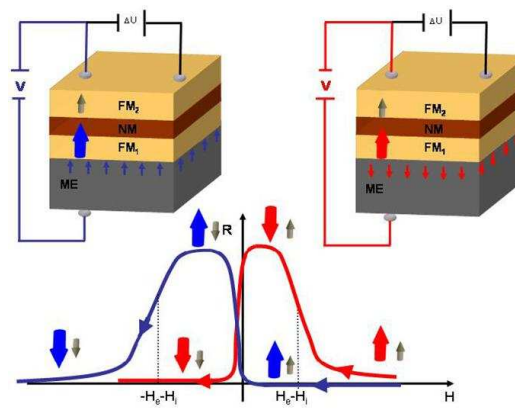


FIG. 1.10 – Schéma d'une courbe de GMR dont le dispositif intègre un matériau multiferroïque. La tension de bias  $\Delta U$  mesure la variation de résistance du dispositif dans le plan. Les flèches rouges et bleues dans la couche ME représentent le sens de la polarisation du matériau multiferroïque. La moitié des cycles hystérésis est représentée et le changement de couleur montre l'influence de la polarisation sur la TMR. Le changement de polarité de la couche ME par application de la tension  $V$  change la direction du champ d'échange. La couche d'aimantation bloquée FM1 se retourne premièrement à un fort champ positif (en rouge), ou à un fort champ négatif (en bleu). La configuration en champ faible est soit antiparallèle (rouge) soit parallèle (bleu), contrôlée par le voltage  $V$  [40].

### 1.3 BFO, le multiferroïque à température ambiante

$\text{BiFeO}_3$  est un des matériaux multiferroïques les plus étudiés depuis 2003. Il est un des seuls multiferroïques magnétoélectriques à température ambiante. BFO a été synthétisé pour la première fois sous forme massive en 1957 par Royen et Swars [42]. Il existe de très nombreuses revues sur le sujet. La dernière en date est celle de Catalan et Scott [43] et a servi de base pour faire cet état de l'art.

Actuellement BFO est synthétisé sous forme massive, sous forme de couches minces, sous forme de nano colonnes et de nano cubes. Nous commencerons ici par décrire sa structure massive ainsi que ses propriétés. Nous verrons ensuite comment évoluent ces propriétés en couche mince. Enfin, nous verrons les outils théoriques qui permettent d'étudier BFO.

#### 1.3.1 BFO massif

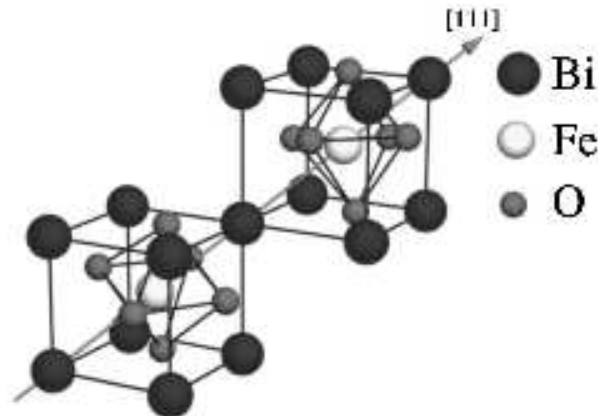


FIG. 1.11 – Schéma de la maille pérovskite de BFO en représentation pseudocubique [44]. On remarque le déplacements des octaèdres d'oxygènes en antiphase suivant la direction  $[111]_{rh}$ .

A température ambiante, BFO a une structure cristalline de type rhombohédrique de groupe d'espace  $R3c$  [45, 46]<sup>3</sup>. Le paramètre de maille rhombohédrique est  $a_{rh} = 3.965\text{\AA}$  et l'angle rhombohédrique est  $\alpha_{rh} = 89.3^\circ - 89.4^\circ$  [48]. Dans la représentation figure 1.11 l'atome de fer est situé au centre de la maille. Il est entouré par 6 atomes d'oxygènes. Les atomes de Bismuth sont situés aux sommets de la maille. Contrairement aux ferroélectriques standard de type  $\text{BaTiO}_3$ , les octaèdres d'oxygènes tournent en antiphase d'une maille à l'autre suivant l'axe  $[111]_c$  ce qui correspond à un système de tilt ( $a^-a^-a^-$ ) dans les notations de Glazer. L'angle de rotation

<sup>3</sup>Le diagramme de phase de BFO a été publié dans par Palai *et al* [47]

vaut  $\omega = 11^\circ - 14^\circ$  [48]. Cet angle serait 0 si le facteur de Goldschmitt  $(r_{Bi} + r_O)/(r_{Fe} + R_O)$ , où  $r_{Bi}$  et  $r_O$  sont les rayons ioniques des ions Bi et O respectivement et  $l$  est la longueur d'une arête de l'octaèdre, est de 1. En revanche si ce rapport est inférieur à 1 les octaèdres d'oxygènes tournent ou "tiltent" afin de minimiser dans une perovskite opur laquelle le facteur de Goldschmitt est inférieur à 1. Dans BFO ce rapport est  $t = 0.88$ .

### Propriétés structurales

La polarisation est orientée selon l'axe  $[111]_c$ . Elle est créée par l'hybridation entre les électrons  $6s^2$  du bismuth et les orbitales  $2p^6$  de l'oxygène [3]. La valeur de la polarisation à saturation mesurée par PFM est d'environ  $90\mu C.cm^{-2}$  [49].

La température de Curie de BFO est de 1100K [50]. Alors que la phase paraélectrique (au dessus de 1100K) avait toujours été considérée comme cubique, des travaux récents montrent plutôt une phase de plus basse symétrie. Cependant, il n'existe pas encore de consensus quant à la symétrie réelle de cette phase haute température. Lors de cette transition de phase du premier ordre, BFO passe d'une phase  $R3c$  à une phase monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/m$  selon [50]. La phase de BFO à haute température est caractérisée par un tilt des octaèdres d'oxygène mais cette phase est centrosymétrique donc paraélectrique.

Les travaux de Arnold *et al* [51] ont mis en évidence une transition de phase du premier ordre de  $R3c$  vers une phase orthorhombique  $Pbnm$  de type  $TbFe_3$ . Cette transition de phase se caractérise en plus de la perte de la polarisation par un changement de tilts ( $a^-a^-a^-$ ) de la phase  $R3c$  à ( $a^-a^-b^+$ ) dans la phase  $Pbnm$ .

L'étude de Selbach *et al* [52] a aussi montré une transition de phase du premier ordre entre une phase  $R3c$  et  $R\bar{3}c$  à 1100K. Cependant cette phase est peu probable car non compatible avec le dédoublement du paramètre de maille communément observé à ces températures.

Au-delà de cette première transition de phase, Redfern *et al* [47] observent l'apparition d'une phase cubique de type  $Pm\bar{3}m$ . Cette affirmation doit être prise avec prudence car BFO est très instable à ces températures et les phases parasites  $Fe_2O_3$  et  $Bi_2Fe_4O_9$  semblent être plus stable chimiquement <sup>4</sup>.

Au delà du débat sur les phases à haute température, la difficulté de synthétiser du BFO monophasique fait que plusieurs groupes ont observé jusqu'à 9 anomalies dans la constante diélectrique entre  $130^\circ C$  et  $900^\circ C$  [53] attribuées à un changement de comportement des propriétés physiques de BFO.

---

<sup>4</sup>Cette affirmation est basée sur les travaux de Romain Jarrier non publiés



Température de transition (en K)	nature de la transition
55	transition verre de spin [43]
140	réorientation de spin [54]
215	compétition entre état FM et AFM [54] changement de structure couplé à P et L [55]

FIG. 1.12 – Anomalies diélectriques et interprétations dans les monocristaux de BFO.

### Propriétés diélectriques

La résistance des échantillons de BFO massif dépasse les  $10^{10}\text{Ohm.cm}$  [47]. Au fur et à mesure que la température augmente, la résistivité diminue comme l'on peut s'y attendre d'un semi conducteur à grand gap. Autour de  $T_N$ , il n'y a pas de changement de la résistivité mais l'énergie d'activation diminue de 1.3eV à 0.6eV. Une anomalie dans la résistivité de BFO a été observée par Selbach *et al* [52] qui augmente avec l'ordre AF.

Krainik *et al* [53] ont mesuré la constante diélectrique (dans le domaine des micro-ondes) de BFO en fonction de la température entre la température ambiante et 1150K. Ils observent un accroissement linéaire de la constante diélectrique de  $\epsilon \approx 45$  à température ambiante jusqu'à 150 à 1150K. Dans toute cette gamme les pertes diélectriques restent constante. La température de transition FE-PE est évaluée à 1120K.

Depuis de nombreuses études ont été faites [56, 57]. La constante diélectrique intrinsèque a été mesuré à hautes fréquences et à basse température et vaut entre 50 et 300 suivant les études. La plupart des expériences révèlent une forte dépendance de la constante diélectrique en fonction de la fréquence ce qui laisse entendre une forte contribution de type Maxwell-Wagner qui résulte d'une contribution non négligeable de la conductivité provenant des contacts ou des défauts. Ces effets parasites internes ou externes sont à l'origine d'une forte augmentation de la constante diélectrique [58].

Redfern *et al* [55] ont observé trois anomalies dans la constante diélectrique de BFO à 50, 140 et 200K interprétées comme des anomalies dues à l'ordre magnétique (réorientation ou verre de spin) et structurales.

Les différentes anomalies dans la constantes diélectrique de BFO et leurs causes probables sont répertoriées dans le tableau 1.12

### Propriétés magnétiques

L'ordre magnétique de BFO est de type G [45] ce qui signifie que les plans ferromagnétiques sont perpendiculaires à  $[111]_{rh}$  et sont arrangés dans un ordre antiferromagnétique selon cet axe. Sa température de Néel est de 640K. Superposé à cet ordre magnétique, dans sa forme massive, BFO présente un

ordre magnétique en cycloïde de période  $64 \text{ nm}$ . Il a été mis en évidence pour la première fois par Sosnowska *et al* [59] en 1982. Cette expérience a été refaite en Mössbauer par Lebeugle *et al* [49] en 2007. Sa direction de propagation est selon une des directions  $\langle 110 \rangle$ .

En présence de cette cycloïde, le couplage magnétoélectrique est quadratique. La destruction de la cycloïde fait apparaître un couplage magnétoélectrique linéaire.

Cette modulation en spirale peut être détruite par un champ magnétique fort de  $18T$  [60].

Il apparaît alors, au delà de ce champ critique  $H_c = 18T$ , un canting de spin de faible intensité. Ce canting de spin a été déterminé théoriquement par l'équipe de Spaldin [44] et vaut  $0.01\mu_B/Fe$ .

### 1.3.2 BFO couche mince

Depuis que l'équipe du Pr. Ramesh a affirmé en 2003 que la contrainte épitaxiale augmentait les propriétés ferroélectriques et modifiait l'ordre magnétique de antiferromagnétique à faiblement ferromagnétique [26], de nombreuses études ont été faites sur les multiferroïques en couche mince. Béa *et al* ont montré que les phases parasites de  $Fe_2O_3$  pouvaient être responsables du caractère ferromagnétique de BFO [61]. La contrainte épitaxiale n'a qu'un faible effet sur la polarisation comme montré par Spaldin [62] et quelques années plus tard Lebeugle *et al* [49], qui ont réussi à synthétiser BFO massif avec une polarisation importante de  $90 \mu C.cm^{-2}$ .

#### Propriétés structurales

Rabe, Ahn et Triscone ont répertorié [63] La plupart des substrats utilisés pour des dépôts de BFO ainsi que les différentes phases de BFO associées.

Le substrat le plus commun pour y déposer BFO est  $SrTiO_3$  (STO) car leurs paramètres de mailles respectifs sont assez proche et STO est un substrat cubique sans aucune transition de phase à delà de  $300K$ . La structure de ces couches selon les différents auteurs est soit rhomboédrique soit monoclinique [64] lorsque le STO est orienté selon  $[001]$ .

La grande diversité des phases observées dans les couches de BFO, même à faible contrainte montre la difficulté d'obtenir une croissance épitaxiale c'est à dire une couche mince dont les paramètres de maille, perpendiculairement à la direction de croissance, sont exactement ceux du substrat.

Dans une vision simple, lorsque l'on épitaxie BFO massif en phase R3c sur des substrats cubique, on s'attend à obtenir une phase de BFO dans laquelle  $a_x = a_y$  avec ou sans tilt. On aura donc une phase monoclinique ou tétragonale.

Un phase de forte tétragonalité a été observée par Ricinchi *et al* [65] a été observée lorsque l'on dépose BFO sur STO dopé  $La$  avec un  $c/a$  d'environ

1.26. BFO se trouve alors dans la phase P4mm et sa polarisation à saturation calculée par abinit vaut  $150\mu C.cm^{-2}$  en accord avec la polarisation mesurée à 90K<sup>5</sup>.

La structure de BFO est la même pour des contraintes allant de +2% à -4% environ. À 4% de contrainte environ, obtenue en déposant BFO sur  $LaAlO_3(LAO)$ , la structure de BFO devient fortement tétragonale avec un  $c/a \approx 1.25$  [66]. La phase prédite par la théorie est alors P4mm. Cette phase est observée par l'équipe de Ramesh [67] qui montre une évolution quadratique du  $c/a$  en augmentant la contrainte de 0% à -4% puis une saturation de  $c/a \approx 1.25$  lorsque BFO est déposé sur LAO. Sur le même type d'échantillons, Béa *et al* observent sur BFO(70 nm) sur LAO une phase monoclinique [68] de type Cc ou Cm.

### Propriétés diélectriques

La polarisation de BFO en couche mince est de  $90\mu C.cm^{-2}$ . Elle est contenue dans les plans  $\langle 110 \rangle_c$  et reste très proche de l'axe  $[111]_c$  pour des déformations inférieures à 4%. Les courants de fuites sont importants dans BFO ce qui rend difficile une mesure propre de la polarisation. Afin d'améliorer les propriétés diélectriques, BFO est communément dopé au Mn à 8% [69, 70, 71].

Des mesures diélectriques ont été réalisées dès 2002 par Palkar *et al* [72] sur des couches minces granulaires déposées par laser pulsé (PLD). Le système  $BFO/(200nm)/Pt/TiO_2/SiO_2/Si$  montre une constante diélectrique de  $\epsilon \approx 105$  entre  $0^\circ C$  et  $400^\circ C$ . Une anomalie diélectrique est détectée à la température de Néel.

Des mesures d'impédance dans le plan de la couche<sup>6</sup> ont aussi été réalisées par Schmidt *et al* [73]. Les couches sont d'épaisseurs 50, 100 et 200nm sur des substrats de STO(001) dopé au Nb qui utilisé comme électrode inférieure<sup>7</sup>. La constante diélectrique de BFO est extraite à l'ambiante, malgré une grande résistance de contact, et vaut  $\epsilon \approx 300$ . Des mesures similaires ont été réalisées par Zhang *et al* [74] sur des couches de BFO déposées par PLD sur LAO. Les mesures diélectriques sont réalisées entre  $0.5Hz$  et  $10GHz$  à l'ambiante et montrent une constante diélectrique  $\epsilon \approx 300$ .

Bien que BFO soit considéré comme un matériau isolant, l'équipe de Ramesh [75] a remarqué à partir de la différence de contraste obtenue par Microscopie à Force Piézoélectrique (PFM) que les parois de domaines ferroélectriques de BFO étaient conductrices. Des calculs ont été réalisées par le groupe de Spaldin qui ont montré que BFO est un semi conducteur à petit gap et pouvait devenir conducteur aux parois de domaine.

<sup>5</sup>mesuré sur substrat  $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$

<sup>6</sup>La mesure donne accès à la constante diélectrique dans le plan

<sup>7</sup>STO(001) est isolant alors que STO(001) dopé Nb est conducteur

### Propriétés magnétiques

Dans sa forme massive, BFO est un antiferromagnétique de type G c'est à dire que les plans  $\langle 111 \rangle_c$  sont ferromagnétiques et les spins de ces plans s'arrangent antiparallèlement suivant les direction  $[111]_c$ .

Lorsque l'on dépose BFO sous forme de couche mince, la contrainte épitaxiale due à la différence de maille entre BFO massif et le substrat peut changer le couplages d'échange i.e. les distances  $Fe - O$  et les angles  $Fe - O - Fe$  entre les atomes de Fer. Le changement de ces paramètres peut modifier l'état magnétique de la couche mince.

Sous forme de couches minces, BFO a toujours un ordre magnétique de type G ce qui montre que ces paramètres varient peu en fonction de la contrainte épitaxiale.

Cependant, Béa *et al* [76] ont montré que dans des couches minces de 300nm, la cycloïde de spin disparaissait. Dans BFO massif, cette cycloïde de période 62nm interdit l'effet magnétoélectrique linéaire. C'est seulement après application d'un fort magnétique que le couplage ME linéaire apparaît. La destruction de la cycloïde permet l'apparition d'un degré de liberté supplémentaire pour les moments magnétiques portés par les atomes de Fer. En effet le couplage spin-orbite des atomes de Fer permet l'apparition d'un faible moment magnétique. Ce moment magnétique d'intensité  $0.01\mu_B/Fe$  est autorisé par symétrie d'une direction orthogonale à la polarisation et au vecteur antiferromagnétique.

La caractérisation de cette ordre magnétique ne peut être faite que par diffraction de neutron ou spectroscopie Mössbauer. Ces expériences sont difficiles à réaliser en fonction de la température ce qui explique encore l'absence de température de Néel dans la littérature.

## 1.4 Les résultats et prédictions théoriques

Les multiferroïques sont étudiés à l'aide de nombreux outils théoriques. L'outil le plus courant est le calcul ab initio. Les codes ab initio permettent de donner des résultats à 0K. Récemment, l'équipe de L. Bellaïche [77] a développé un Hamiltonien Effectif qui décrit très bien le comportement de BFO sous forme massive en fonction de la température. D'autres approches plus phénoménologiques ont aussi données des résultats intéressants. Ainsi les différentes approches sont complémentaires.

### 1.4.1 Prédiction à 0K.

Une revue détaillée des études ab initio des multiferroïques a été réalisée par Picozzi *et al* [78]. Ici, nous ne verrons que les études ab initio sur BFO massif.

FIG. 1.13 – Caractéristique de BFO avec différents codes et modèles pour l'échange et corrélation notée EXC ici.

Phase	Expérience [49]			caractéristiques
R3c	diffraction X sur cristaux			$a_{rh} = 5.571(5)\text{\AA}$ $\alpha_{rh} = 60^\circ$ $\Omega = 122.36\text{\AA}^3$
Phase	code	pseudopotentiel	EXC	caractéristiques
R3c [79]	VASP	PAW	LDA +0eV	$a_{rh} = 5.46\text{\AA}$ $\alpha_{rh} = 60.36^\circ$ $\Omega = 115.98\text{\AA}^3$
			LDA +2eV	$a_{rh} = 5.50\text{\AA}$ $\alpha_{rh} = 59.99^\circ$ $\Omega = 117.86\text{\AA}^3$
			LDA +4eV	$a_{rh} = 5.52\text{\AA}$ $\alpha_{rh} = 59.84^\circ$ $\Omega = 118.34\text{\AA}^3$
R3c [80]	ABINIT	TM	LSDA	$a_{rh} = 5.50\text{\AA}$ $\alpha_{rh} = 60.13^\circ$ $\Omega = 117.99\text{\AA}^3$
R3c [81]	PWSCF	US Vanderbilt [82]	LSDA	$a_{rh} = 5.66\text{\AA}$ $\alpha_{rh} = 57.32^\circ$ $\Omega = 120.43\text{\AA}^3$
R3c [26]	VASP	PAW	LSDA	$a_{rh} = 5.459\text{\AA}$ $\alpha_{rh} = 60.36^\circ$ $\Omega = 115.98\text{\AA}^3$
R3c [3]	VASP	PAW	GGA-PBE	$a_{rh} = 5.697\text{\AA}$ $\alpha_{rh} = 59.235^\circ$ $\Omega = 128.48\text{\AA}^3$
R3c [83]	CRYSTAL06	Hay-Wadt [84]	PW91 (LDA)	$a_{rh} = 5.499\text{\AA}$ $\alpha_{rh} = 60.18^\circ$ $\Omega = 118.06\text{\AA}^3$
			WC (GGA)	$a_{rh} = 5.584\text{\AA}$ $\alpha_{rh} = 59.80^\circ$ $\Omega = 122.55\text{\AA}^3$
			B3LYP (hybrid)	$a_{rh} = 5.808\text{\AA}$ $\alpha_{rh} = 58.27^\circ$ $\Omega = 133.01\text{\AA}^3$
			B1-WC (hybrid)	$a_{rh} = 5.609\text{\AA}$ $\alpha_{rh} = 59.37^\circ$ $\Omega = 122.99\text{\AA}^3$

**Sous forme massive,** la symétrie de l'état stable de BFO a été déterminée expérimentalement dans les années 60. Les caractéristiques structurales déterminées théoriquement sont résumées tableau 1.13. Quel que soit le code utilisé ou l'approximation, il y a un bon accord avec l'expérience. Le choix d'un code ou d'une approximation est surtout utilisé pour modifier les propriétés électroniques de BFO afin d'influer sur le moment magnétique porté par le fer par exemple. Il faut toutefois remarquer que le code le plus utilisé est VASP dans l'approximation LDA+U. La phase la plus proche de R3c en énergie est Pnma [3] et son énergie est  $0.13\text{eV}/fu$  supérieure à celle de la phase R3c.

**En couche mince,** la phase P4mm de BFO [26] a été identifiée sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  (STO) orienté (001). Des calculs de Spaldin viennent valider cette hypothèse en comparant la valeur de la polarisation à tétragonalité fixée  $c/a = 1.016$  obtenue expérimentalement par l'équipe de Ramesh. La différence constatée entre les propriétés de BFO massif et de BFO couche mince est alors attribuée à la déformation épitaxiale.

Cependant de nombreuses phases cristallographiques sont observées en couche mince allant de monoclinique à tétragonale comme répertorié dans [63]. Schlom [85] a émis l'hypothèse que les propriétés multiferroïques des cristaux pouvaient être modulées par la déformation épitaxiale. La difficulté à stabiliser BFO en couche mince ainsi que la difficulté à déterminer la structure rendent le problème complexe.

**La structure électronique** de BFO a été calculée par différentes méthodes [3, 79, 81, 86] en ab initio.

Malgré la difficulté pour la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) à prédire l'énergie de gap dans les structures de bande électroniques, ces études néanmoins s'accordent sur le fait que BFO est un isolant à petit gap. La valeur calculée en LDA+6eV avec VASP est d'environ 2.5eV en bon accord avec l'expérience. La figure 1.14 montre la densité d'états sur toute la zone de Brillouin de BFO R3c. La densité d'états dépendant du spin projetée montre que la bande de valence provient de l'hybridation entre les états  $3d$  du fer et les états  $2p$  de l'oxygène.

### 1.4.2 Études des propriétés physique à 0K

#### Polarisation

**La polarisation calculée pour BFO bulk** a été publiée pour la première fois par Spaldin [26]. La valeur de la polarisation en LSDA selon la direction  $[111]_{rh}$  est de  $6.61\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  dans la phase R3c avec tilt et de  $90\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  dans la phase P4mm tétragonale non titlée. Cette valeur de polarisation a

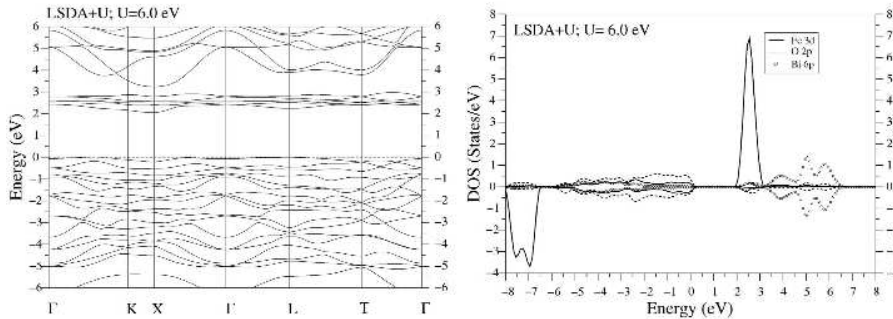


FIG. 1.14 – Gauche : structure de bande de BFO R3c. Droite : densité électronique dépendant du spin projetée sur différents états [81]

été reprise par les auteurs [79] et rapportée valant  $90\mu C.cm^{-2}$  selon la direction  $[111]_c$ . Les mécanismes de la ferroélectricité ont été très bien décrits par Ravindran *et al* [3]. La ferroélectricité est liée dans la plupart des pérovskites à l'hybridation des orbitales  $d$  vides du métal de transition et les orbitales  $p$  remplies de l'oxygène. Dans le cas de BFO, les orbitales  $3d$  du Fer ne sont pas vides donc leur hybridation aux orbitales  $2p$  de l'oxygène ne permet pas de stabiliser un ordre ferroélectrique. BFO est particulier de ce point de vue car la ferroélectricité est créée par l'hybridation des orbitales *non liantes*  $6s^2$  du Bismuth avec les orbitales  $2p$  de l'oxygène. Ce comportement est représenté figure 1.15. La paire d'électrons  $6s^2$  de  $Bi^{3+}$  n'est pas isotrope ce qui montre le caractère covalent des liaisons Bi–O. Cette anisotropie va repousser les nuages électroniques de  $Bi^{3+}$  ce qui crée un dipôle selon la direction  $[111]_c$ . Ce comportement n'est pas unique puisque le même processus crée la ferroélectricité dans  $BiMnO_3$ .

**En couche mince** les mécanismes de la polarisation sont identiques à ceux du bulk. La polarisation de BFO a été calculée pour la première fois par Spaldin dans la phase R3c et P4mm[26, 62] . Ces calculs sont faits en contraignant le paramètre de maille du cristal dans deux directions du plan et en imposant que la contrainte de cisaillement dans le plan ( $xy$ ) reste nulle. Les conditions aux limites périodiques sont conservées dans les trois directions. Ainsi, l'effet d'un champ dépolarisant n'est pas pris en compte. Dans cette configuration, la structure ne peut relaxer que suivant la direction  $z$  qui reste perpendiculaire aux directions  $x$  et  $y$ .

Ces même auteurs ont alors étudié l'effet de la contrainte epitaxiale sur la polarisation des principales phases possible de BFO en couche mince [62, 88]. Leur résultat est présenté figure 1.16 Contrairement aux observation de Wang [26], la polarisation de la phase R3c est de  $90\mu C.cm^{-2}$  et d'environ  $150\mu C.cm^{-2}$  dans la phase P4mm.

Lorsque la contrainte est augmentée sur BFO [62], la polarisation de BFO

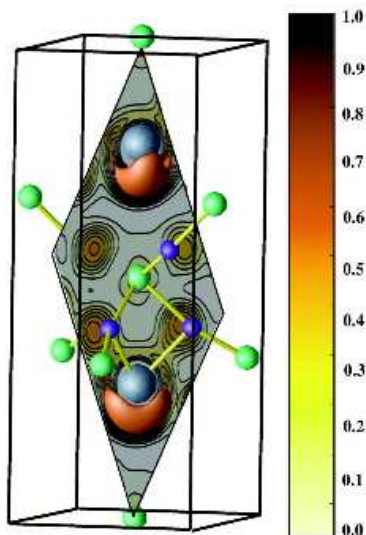


FIG. 1.15 – Isosurface (valeur 0.75) de la fonction de localisation des électrons (ELF) de valence dans la phase R3c de BFO avec TBLMTO [87]. L'axe  $[111]_{rh}$  est parallèle aux arêtes du pavé [3]

varie peu en fonction de la contrainte contrairement aux ferroélectriques classiques tels que  $BaTiO_3$  ou  $PbTiO_3$  ce qui laisse penser que les mécanismes responsables de l'ordre polaire sont plus complexes qu'un simple déplacement polaire. En effet, une des différences entre les phase R3c et P4mm citées plus haut est la présence ou non des tilts d'octaèdres d'oxygènes.

## Magnétisme

Les propriétés magnétiques de BFO en couche mince ont été calculées par plusieurs groupes. Elles sont identiques sous forme massive et sous forme de couche mince. L'antiferromagnétisme est bien reproduit par les codes ab initio en  $LDA + U$  et  $GGA + U$ . Il faut cependant noter que le moment magnétique porté par le fer dépend fortement de la valeur de  $U$ .

Les tentatives de calculer la cycloïde de spin dans BFO n'ont pour l'instant pas abouti [89] du fait sa longue période ( $640\text{\AA}$ ) comparée aux dimensions des structures étudiées en ab initio.

Cependant, le canting de spin a pu être reproduit par le groupe de Spaldin [44] avec VASP en  $LDA+U$ . Dans ce calcul le couplage spin-orbite a été introduit. Un moment magnétique de  $0.01\mu_B/Fe$  est alors observé dans le plan (111).



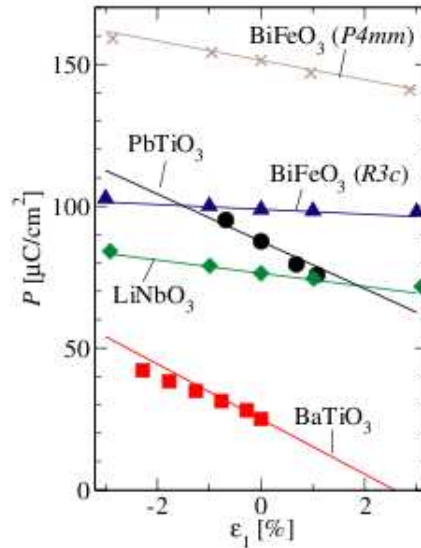


FIG. 1.16 – Évolution de la polarisation en fonction de la contrainte sur quelques ferroélectriques [62].

### 1.4.3 Étude en température

Les calculs *ab initio* ne permettent pas de modéliser le comportement de BFO en température. Ainsi, l'équipe de Laurent Bellaïche à l'Université d'Arkansas a développé sur la base des premiers principes un Hamiltonien Effectif capable de reproduire le comportement de BFO en fonction de la température [77]. Les résultats obtenus sur BFO massif sont présentés figure 1.17. Les auteurs constatent que la polarisation, les moments magnétiques, et la valeur des tilts des octaèdres d'oxygène correspondent à  $T = 0K$  aux calculs *ab initio*. La symétrie de l'état fondamental est bien R3c à basse température. La température de transition magnétique est de  $660K$ , en accord avec l'expérience.

Ces calculs montrent aussi que BFO passe d'une phase R3c ferroélectrique à une phase paraélectrique avec un tilt d'octaèdre d'oxygène à  $1100K$  en accord avec l'expérience. La phase déterminée théoriquement est tétragonale de symétrie  $I_4/mcm$ . Cette transition est du premier ordre comme le montre la discontinuité de la polarisation. La valeur de la constante diélectrique à  $0K$  est d'environ 20 en accord, là aussi, avec l'expérience. La phase haute température est cubique de groupe d'espace  $Pm - 3m$ .

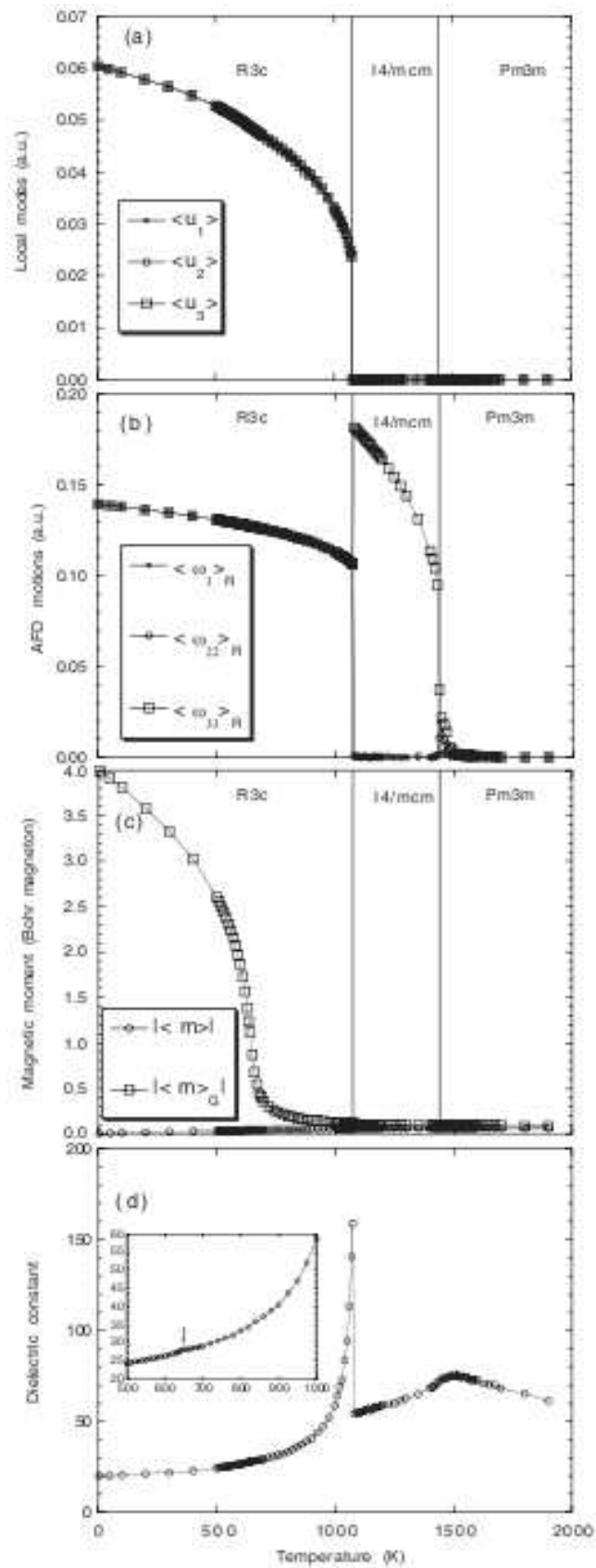


FIG. 1.17 – (a) modes locaux, (b) Antiferro distortions, (c)  $|L|$  et  $|M|$  et (d)  $\epsilon_{bfo}$  en fonction de la température [77].

## Chapitre 2

# Les outils théoriques et expérimentaux

### 2.1 Les outils numériques

Durant les deux dernières décennies, d'importants progrès ont été réalisés dans la modélisation atomistique des matériaux. L'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs a permis d'étudier les propriétés des matériaux directement à partir des lois de la mécanique quantique et de l'électrostatique. L'étude de ces systèmes nécessite bien entendu des approximations mais ne contient aucune donnée empirique. Ces méthodes sont appelées par conséquent *first-principles*, ou *ab initio*, ou calculs de structure électronique. Depuis les années 1990, les oxydes ferroélectriques ont été largement étudiés à l'aide de ces techniques. Le nombre de variables à prendre en compte et la longueur des calculs qui en découle limitent leur utilisation à la température de  $0K$ . En 1995, les codes *ab initio* sont utilisés pour la première fois pour calculer les termes d'un *Hamiltonien effectif* [90]. Dans cette technique, seuls les paramètres les plus pertinents<sup>1</sup> sont conservés. Le nombre de variable est donc considérablement réduit, ce qui permet d'utiliser les méthodes de la physique statistique (Monte Carlo par exemple) et ainsi de réaliser une étude du cristal à température finie.

#### 2.1.1 Les codes ab initio

La description des propriétés physiques des solides est basée sur la recherche de la fonction d'onde des noyaux et des électrons le composant dans leur état fondamental. Nous sommes dans une situation d'un problème à  $N$  corps.

---

<sup>1</sup>Les modes de phonons de plus basse énergie et qui portent une charge effective non nulle par exemple

La masse des électrons étant bien inférieure à celle des noyaux, leurs mouvements peuvent être découplés en première approximation <sup>2</sup>. Le problème se réduit donc à l'étude d'interactions électroniques et d'interactions ions-électrons, dans lesquelles la position des atomes  $\vec{R}_k$  est considérée comme un paramètre. Malgré cette simplification, le problème reste complexe à cause de l'interaction électrons-électrons. La *théorie de la fonctionnelle densité (DFT)* proposée dans les années 60 par Hohenberg et Kohn [91] et Kohn et Sham [92] permet néanmoins d'approcher l'énergie de l'état fondamental du gaz d'électrons.

Au lieu de calculer la fonction d'onde à  $N$  corps du gaz d'électrons, Hohenberg et Kohn [91] ont montré que l'énergie de l'état fondamental était une fonctionnelle uniquement de la répartition spatiale des électrons, c'est-à-dire de la densité électronique  $n(\vec{r})$ . L'état fondamental n'est donc plus décrit par une fonction d'onde à  $3N$  variables <sup>3</sup> mais par une fonction à 3 variables d'espace : la densité électronique.

Un pas supplémentaire a été ensuite franchi par Kohn et Sham [92], qui ont supposé que l'interaction électrostatique entre les électrons pouvait se ramener, *sans changer l'énergie de l'état fondamental ni sa densité électronique*, à l'interaction entre un électron et un potentiel effectif appelé *potentiel de Kohn-Sham*. Cette dernière simplification nous permet de séparer le Hamiltonien en une somme de Hamiltoniens de  $N$  électrons sans interaction plongés dans un potentiel effectif. Malheureusement, la forme algébrique du potentiel créé par le gaz d'électrons n'est a priori pas connue mais peut être approximée.

### Théorie de la fonctionnelle densité (DFT)

**La fonctionnelle énergie de Kohn-Sham** dans les approximations déjà citées s'écrit :

$$E_{i+e}(\vec{R}_k, \Psi_i) = E_{ion}(\vec{R}_k) + E_{el}(\vec{R}_k, \Psi_i) \quad (2.1)$$

L'énergie potentielle des ions,  $E_{ion}$ , se déduit facilement de la position des ions  $\vec{R}_k$ . Dans le modèle de Kohn et Sham, l'énergie électronique  $E_{el}$  s'écrit

$$E_{el}(\vec{R}_k, \Psi_i) = \sum_{i \text{ occ}} \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_i \right\rangle + \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[n] \quad (2.2)$$

<sup>2</sup>Approximation dite de Born-Oppenheimer

<sup>3</sup>pour un système à  $N$  électrons

où les termes successifs représentent l'énergie cinétique des électrons, l'énergie d'interaction électrostatique entre les électrons et les noyaux, l'énergie de répulsion électrostatique entre les électrons ou énergie de Hartree (c'est l'énergie électrostatique que posséderait une distribution de charge *classique* décrite par  $n(\vec{r})$ ), et l'énergie d'échange et corrélation.

L'énergie de l'état fondamental est alors obtenue en minimisant l'équation 2.2 par rapport aux fonctions d'onde de Kohn-Sham, sous contrainte d'orthonormalisation entre les fonctions d'onde.

On aboutit au système d'équations auto-cohérentes de Kohn et Sham

$$\begin{cases} [-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s] | \Psi_i \rangle = \epsilon_i | \Psi_i \rangle, \\ v_s(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}|} d\vec{r}_1 + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}, \\ n(\vec{r}) = \sum_i occ \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \end{cases} \quad (2.3)$$

dans lequel les électrons sont traités comme des particules indépendantes en interaction avec un potentiel  $v_s$  produit par les ions et les autres électrons. La résolution de l'équation 2.3 permet d'obtenir les fonctions d'onde  $| \Psi_i \rangle$ , et donc la densité  $n(\vec{r})$ , les énergies propres  $\epsilon_i$  et l'énergie de l'état fondamental. Cependant la fonctionnelle d'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}$  n'est pas connue et doit être donc approximée. La théorie de Kohn et Sham [92] permet de définir  $E_{xc}$  comme une fonctionnelle de la densité électronique.

**L'Approximation de la Densité Locale (LDA)** est l'approximation la plus couramment utilisée [92]. Cette méthode suppose que (i) l'énergie d'échange et corrélation par particule au point  $\vec{r}$ ,  $\epsilon_{xc}(\vec{r})$ , dépend uniquement de la densité électronique en ce point et que (ii) cette énergie est égale à l'énergie par électron d'un gaz d'électrons homogène parfaitement écranté à l'infini <sup>4</sup>.

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] d\vec{r} = \int n(\vec{r}) (\epsilon_x[n(\vec{r})] + \epsilon_c[n(\vec{r})]) d\vec{r} \quad (2.4)$$

où  $\epsilon_x$  est la fonctionnelle d'énergie d'échange et  $\epsilon_c$  est la fonctionnelle d'énergie de corrélation.  $\epsilon_x$  se détermine en résolvant l'équation de Hartree-Fock pour un gaz d'électron homogène

$$\epsilon_x^{LDA}[n] = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} n^{1/3} \quad (2.5)$$

La partie énergie de corrélation est obtenue numériquement à partir de simulations de type Monte-Carlo quantique (Ceperly et Alder [93]).

<sup>4</sup>voir l'ouvrage *Quantum Chemistry of solids* pour plus de détails

L'approximation LDA est très simple. Elle permet une assez bonne détermination des propriétés dynamiques et structurales des solides avec une sous-estimation de l'ordre de 1% dans la valeur du paramètre de maille et des erreurs d'environ 5% sur la fréquence des phonons. Par contre la LDA prédit très mal l'énergie de gap, la susceptibilité optique et les énergies de liaison et de cohésion (la LDA surestime systématiquement la cohésion).

**L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)** va au-delà de la LDA en supposant que  $E_{xc}$  ne dépend pas seulement de  $n(\vec{r})$  mais aussi du gradient de  $n(\vec{r})$ ,  $\vec{\nabla}n(\vec{r})$ , ou des termes d'ordres supérieurs. La GGA est basée sur des fonctionnelles du type [94, 95]

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{GGA} \left[ n(\vec{r}); |\vec{\nabla}n(\vec{r})|; \nabla^2 n(\vec{r}) \right] d\vec{r} \quad (2.6)$$

Cette approximation améliore l'énergie de cohésion et le paramètre de maille mais dans la plupart des cas le surestime. Cette approximation a peu d'effet sur la constante diélectrique car elle reste quasi locale et ne prend pas en compte les interactions à longue portée.

Ces différentes méthodes sont comparées dans le cas de oxydes ferroélectriques dans [96].

### Traitement des électrons de coeur

Les cristaux sont formés d'atomes répartis de manière périodique. Le grand nombre d'électrons qui les entourent et le fait que seuls les électrons de valence interviennent réellement dans la liaison chimique nous incite à ne traiter explicitement que ces derniers par le biais de *pseudo-potentiels*. En ab initio, aucun paramètre expérimental n'est utilisé. L'interaction électron de valence – ion <sup>5</sup> est modélisée sous forme de *pseudo-potentiels* <sup>6</sup>. Leur rôle est de reproduire l'interaction avec les noyaux et les électrons de coeur tout en respectant le principe d'exclusion de Pauli. Leur utilisation permet en outre d'abaisser le nombre d'ondes planes nécessaire à la représentation de la fonction d'onde en éliminant les oscillations rapides de ces dernières à proximité du noyau.

Plusieurs stratégies peuvent alors être adoptées. Nous ne verrons ici que deux de ces stratégies, qui sont celles qui ont été utilisées dans ce travail.

**La méthode de Troullier et Martins** a été développée en 1991 [97].

Cette méthode est dite à norme conservée. Dans cette méthode la pseudo-fonction d'onde  $|\psi_{PS}\rangle$  coïncide, pour l'atome isolé, avec la fonction d'onde tous-électrons au-delà d'un rayon de coupure, choisi pour chaque moment

<sup>5</sup>les ions sont les noyaux plus les électrons de coeur

<sup>6</sup>créés par Herring en 1940

angulaire  $l$ . En deçà du rayon de coupure la pseudo-fonction d'onde ne présente pas les oscillations rapides de la fonction d'onde tous électrons  $|\psi_{AE}|$  mais l'intégrale de  $|\psi_{PS}|^2$  est la même que  $|\psi_{AE}|^2$ .

**La méthode Projector Augmented Wave (PAW)** a été développée par Blöchl en 1994 [98]. En PAW, on ne travaille pas directement avec les fonctions d'onde all-electron  $\Psi_{n\vec{k}}$  mais avec des fonctions "adoucies",  $\tilde{\Psi}_{n\vec{k}}$ , obtenues à partir des  $\Psi_{n\vec{k}}$  par une transformation appelée transformation PAW (de ce fait, il est toujours possible en inversant cette transformation de remonter à la fonction d'onde all-electron). Cette transformation est définie à travers la donnée de trois types de fonctions : (i) les ondes partielles  $\phi_i^a$  (associées à chaque type d'atome), (ii) les ondes partielles pseudisées,  $\tilde{\phi}_i^a$ , et (iii) les fonctions duales de ces dernières, appelées projecteurs  $\tilde{p}_i^a$ . Les  $\phi_i^a$  forment une base d'orbitales atomiques pour l'atome  $a$ , et la relation entre les  $\Psi_{n\vec{k}}$  et les  $\tilde{\Psi}_{n\vec{k}}$  s'écrit :

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \tilde{\Psi}_{n\vec{k}}(\vec{r}) + \sum_{a,i} [\phi_i^a(\vec{r} - \vec{R}_a) - \tilde{\phi}_i^a(\vec{r} - \vec{R}_a)] \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_{n\vec{k}} \rangle, \quad (2.7)$$

expression dans laquelle  $\vec{R}_a$  désigne la position de l'atome  $a$ . Les ondes partielles  $\phi_i^a$  coïncident avec les ondes partielles pseudisées  $\tilde{\phi}_i^a$  au-delà du rayon de coupure  $r_c^a$ , tandis que les projecteurs s'annulent au-delà de  $r_c^a$ . L'avantage principal de cette méthode est de pouvoir travailler avec des fonctions douces  $\tilde{\Psi}_{n\vec{k}}$ , qui nécessitent donc beaucoup moins de fonctions de base dans leur décomposition sur une base d'ondes planes qu'il n'en faut dans les méthodes utilisant des pseudopotentiels à norme conservée.

Une fois les données atomiques calculées, et la maille du système à étudier constituée, nous avons calculé des grandeurs macroscopiques mesurables telles que la polarisation et l'aimantation.

### 2.1.2 Étude des propriétés physiques à 0K

#### La polarisation

La polarisation correspond à un déplacement de charges localisées ou délocalisées dans un environnement périodique. Dans une vision simple, on peut dire que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident plus. Il y a plusieurs manières de la calculer.

**Une méthode approchée** consiste à calculer la polarisation comme somme de contributions associées aux déplacements des atomes par rapport à une configuration non polaire ( $\vec{P} = \vec{0}$ ). En d'autres termes, la polarisation est développée au premier ordre par rapport aux déplacements atomiques autour de la configuration non polaire (centrosymétrique). Les dérivées premières

de la polarisation par rapport aux déplacements atomiques  $\partial P_\alpha / \partial x_{i\beta}$ , intervenant dans ce développement, s'appellent les charges effectives de Born ( $Z_{\alpha\beta}^{*(i)}$ ). Elles sont habituellement calculées dans la configuration centrosymétrique.

La polarisation est alors calculée par

$$P_\alpha = \frac{1}{\Omega} \sum_{i\beta} Z_{\alpha\beta}^{*(i)} \delta x_{i\beta} \quad (2.8)$$

où  $\Omega$  est le volume de la maille élémentaire. Dans la somme, l'indice  $i$  parcourt les atomes de la maille élémentaire.  $Z_{\alpha\beta}^{*(i)}$  est le tenseur de charge effective de Born de l'atome  $i$ .

L'approximation réside dans le fait qu'il s'agit d'un développement au premier ordre.

**La théorie moderne de la polarisation** a été introduite dans les années 90 par Resta [99] et Vanderbilt [100]. La formulation de cette théorie découle du fait que la polarisation calculée en intégrant la densité de charge ( $\vec{P} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \vec{r} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ ) est mal définie, car cette quantité dépend étroitement du choix de l'origine de la cellule élémentaire. En réalité, seules des variations de cette quantité (finies ou infinitésimales) portent un sens. Une différence de polarisation entre un état initial et un état final, qui peut être vue comme découlant d'un courant de charge

$$\Delta \vec{P} = \int dt \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (2.9)$$

où  $\Omega$  est le volume de la cellule et  $\vec{j}$  la densité de courant, est une grandeur pertinente.

La différence de polarisation entre deux configurations se décompose en une contribution ionique et une contribution électronique

$$\Delta \vec{P} = \Delta \vec{P}_{ionique} + \left( \vec{P}_{el}(1) - \vec{P}_{el}(0) \right) \quad (2.10)$$

Dans ce modèle, la différence de polarisation (pour la contribution électronique) entre la configuration initiale et la configuration finale est calculée comme une phase de Berry des fonctions d'onde de valence. On prend généralement comme phase initiale une phase centrosymétrique (donc de polarisation nulle) et comme configuration finale la phase ferroélectrique qui nous intéresse. On envisage alors un passage continu, décrit par un paramètre  $\lambda$ , entre la phase initiale ( $\lambda = 0$ ) et la phase finale ( $\lambda = 1$ ). La différence de



polarisation (pour la contribution électronique) entre l'état initial et l'état final  $\vec{P}_{el}(1) - \vec{P}_{el}(0) = \int_0^1 \frac{\partial \vec{P}_{el}}{\partial \lambda} d\lambda$  se calcule alors par

$$\vec{P}_{el}(\lambda) = -\frac{ife}{8\pi^3} \sum_{n \text{ occ}} \int_{BZ} \langle u_{n\vec{k}}^{(\lambda)} | \vec{\nabla}_{\vec{k}} | u_{n\vec{k}}^{(\lambda)} \rangle d\vec{k}, \quad (2.11)$$

équation dans laquelle  $u_{n\vec{k}}^{(\lambda)}$  désigne la partie périodique de la fonction d'onde de Bloch  $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$  associée au point  $\vec{k}$  de la Première Zone de Brillouin du cristal et à la bande (occupée)  $n$ .  $f$  désigne le nombre d'occupation des états.

Sous cette forme, la polarisation est connue à un quantum près qui correspond au déplacement d'une charge élémentaire d'un vecteur du réseau  $\frac{fe\vec{R}}{\Omega}$ . Cette définition de la polarisation modulo le quantum de polarisation est la conséquence directe de la périodicité du milieu.

Jusqu'à présent nous nous sommes intéressés au formalisme *ab initio* sans considérer le spin des électrons. Nous allons reprendre brièvement ce formalisme pour prendre en compte le spin.

### L'aimantation

Rappelons en quelques mots l'origine du magnétisme. En mécanique classique, les particules sont décrites par la donnée de leurs positions et de leurs impulsions uniquement. En mécanique quantique, un degré de liberté additionnel doit être pris en compte : le spin, sorte de moment cinétique intrinsèque. Le magnétisme dans la matière est essentiellement la conséquence de l'existence du spin de l'électron.

Pour un atome seul (dans une approximation d'électrons indépendants et sans prise en compte du spin), trois nombres quantiques sont nécessaires pour décrire les orbitales électroniques  $n$ ,  $l$  et  $m_l$  pour le nombre quantique principal, le nombre quantique secondaire et le nombre quantique magnétique. Si l'on prend en compte le spin de l'électron, il nous faut considérer cinq nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $S$  et  $m_s$ <sup>7</sup> où  $S$  quantifie carré du spin et  $m_s$  sa projection sur l'axe de quantification. Les fonction propres de l'hamiltonien d'un électron autour d'un atome peuvent alors s'écrire

$$\phi(\vec{r}, s) = \Psi(\vec{r})\chi(m_s) \quad (2.12)$$

où  $\Psi(\vec{r})$  est la partie orbitale de la fonction d'onde et  $\chi(m_s)$  est la partie de spin.

Il est donc évident que la prise en compte du spin, nécessaire à la compréhension du magnétisme, engendre une complexification du formalisme de la

<sup>7</sup>Ici, on ne considèrera pas l'interaction spin orbite

DFT. Néanmoins, dans une approximation de magnétisme colinéaire (l'énergie ne dépend pas de la direction de l'aimantation), l'aimantation  $M$  peut se ramener à une grandeur scalaire définie par

$$M = \frac{\mu_B}{\Omega} \int_{\Omega} [n_{\uparrow}(\vec{r}) - n_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.13)$$

où  $n_{\uparrow}$  est la densité électronique de spin up,  $n_{\downarrow}$  est la densité électronique de spin down et  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr.

Nous avons accès à une approximation scalaire de l'aimantation. Dans ce formalisme les états de spins up et down dépendent fortement des conditions initiales de calcul. Il est donc nécessaire au début du calcul d'imposer un moment magnétique afin de modifier la différence de population entre spin up et down et forcer le système à aller plus rapidement dans l'état fondamental ou à demeurer dans la configuration magnétique souhaitée. La prise en compte des degrés de liberté de spin dans la LDA s'appelle la LSDA.

Dans le cas de systèmes où les électrons sont fortement corrélés (typiquement lorsqu'ils occupent des orbitales *d* ou *f*), la LSDA prédit souvent des matériaux conducteurs au lieu d'isolants. Il est alors nécessaire de rajouter au formalisme une énergie d'interaction répulsive (terme dit de Hubbard) entre les électrons occupant des orbitales fortement corrélés sur un même atome, afin d'atteindre une valeur de gap et de moment magnétique cohérents avec l'expérience. Cette méthode est communément appelée *LDA+U*.

**Dans le modèle de Dudarev** [101] que nous avons utilisé, l'intensité de l'interaction entre les électrons des différents états est pris en compte sous la forme  $\bar{U} - \bar{J}$  où  $\bar{U}$  est le terme de Hubbard, qui caractérise la répulsion coulombienne sur site, et  $\bar{J}$  est la constante d'échange. Dans cette méthode l'énergie  $E_{eff} = \bar{U} - \bar{J}$  est imposée sans considérer les paramètres  $\bar{U}$  et  $\bar{J}$  séparément. L'Hamiltonien s'écrit alors comme la somme

$$\hat{H} = \frac{\bar{U}}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \cdot \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{E_{eff}}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \cdot \hat{n}_{m',\sigma} \quad (2.14)$$

où le premier terme correspond à l'énergie due à l'occupation d'orbitales de spins opposés, et le second terme correspond à l'énergie due à l'occupation d'orbitales de mêmes spins. La correction de l'énergie LSDA est alors

$$E_{LSDA+U} = E_{LSDA}[\{\epsilon_i\}] + \frac{\bar{U} - \bar{J}}{2} \sum_{l,j,\sigma} \rho_{lj}^{\sigma} \rho_{jl}^{\sigma} \quad (2.15)$$

où  $\rho_{lj}^{\sigma}$  représentent les matrices densité des orbitales corrélées. Dans la pratique, le terme  $\bar{U} - \bar{J}$  est donnée par l'utilisateur. Le résultat du calcul dépend beaucoup de sa valeur.

### Les codes utilisés

**ABINIT** est un programme qui permet de calculer l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique d'un système formé par des électrons et des noyaux (des molécules ou des solides périodiques) à l'aide de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), de pseudopotentiels et d'une base d'ondes planes. ABINIT inclut aussi un algorithme d'optimisation de géométrie qui utilise les forces et les contraintes calculées en DFT. Il permet de faire de la dynamique moléculaire, de générer des matrices dynamiques, de calculer les charges effectives et le tenseur diélectrique (dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbative, ou DFPT). La méthode PAW a récemment été introduite dans ABINIT et comprend les mêmes fonctionnalités que dans VASP.

**VASP** est un package de programmes qui permettent de faire des calculs ab initio et de Monte Carlo quantique (MC) en utilisant des pseudopotentiels et une base d'ondes plane. L'approche implémentée dans Vasp est basée sur l'approximation de la densité locale à température finie (l'énergie libre est la quantité recherchée) et une évaluation exacte de la densité électronique de l'état fondamental à chaque pas de MC. Les interactions entre les ions et les électrons sont modélisées par des pseudopotentiels ultra doux de type Vanderbilt ou de type PAW. Les deux techniques permettent une réduction considérable du nombre d'ondes planes utilisées pour les métaux de transition et les éléments de la première colonne du tableau périodique. Les forces et les contraintes peuvent être facilement calculées et utilisées pour relaxer les structures dans leur état fondamental.

**SIESTA** est une méthode de calcul et son implémentation dans un programme de DFT et de dynamique moléculaire ab initio dans les molécules et les solides. Ce programme est capable de calculer des structures électroniques dépendant du spin ou non. Il permet de relaxer la structure, de calculer des structures de bande, la polarisation et des diagrammes de phonon dans les cristaux.

Ces codes nous permettent de modéliser la structure et les propriétés d'un cristal à  $T = OK$ . Pour modéliser le comportement à haute température, nous avons utilisé la technique de l'Hamiltonien Effectif couplé à des simulations Monte Carlo.

#### 2.1.3 L'Hamiltonien effectif (Heff)

Les cristaux ferroïques subissent en température des transitions de phase allotropiques. Un des enjeux importants des théoriciens est de réussir à prédire les températures de transition qui y correspondent et la nature des

phases. Cet intérêt n'est pas seulement académique car ces températures correspondent à la disparition ou à l'apparition d'une propriété (polarisation, aimantation...). Ces propriétés macroscopiques des matériaux sont utilisées dans l'industrie et sont fortement dépendantes de la température autour de la température de transition. Il est donc important de prédire les températures de transition et de reproduire la séquence correcte des phases et des transitions de phase.

Il est possible de faire de la dynamique moléculaire avec les codes *ab initio* et d'accéder ainsi au comportement à température non nulle. Cette approche est cependant très gourmande en temps de calcul, ce qui la limite à des calculs sur des systèmes très petits. Or, l'instabilité ferroélectrique étant créée par l'interaction longue portée entre dipôles, il est important de considérer des simulations de quelques milliers d'atomes pour accéder à des prédictions réalistes. La dynamique moléculaire *ab initio* n'est donc pas envisageable dans le cas qui nous préoccupe. Une méthode envisagée est alors de construire un hamiltonien simplifié, fonction d'un nombre restreint de variables (les paramètres pertinents qui génèrent les propriétés macroscopiques), et qui puisse être numériquement utilisé pour calculer rapidement l'énergie d'une configuration microscopique d'un système comportant un grand nombre d'atomes. Un tel hamiltonien est appelé hamiltonien effectif.

### Heff pour les ferroélectriques

Au niveau microscopique, le premier Hamiltonien Effectif pour des systèmes ferroélectriques a été proposé dans les années 80 par Rabe *et al* pour le composé GeTe [102, 103]. Leur approche a été (i) d'identifier les degrés de liberté microscopiques importants qui interviennent dans la transition de phase dans l'approximation des modes locaux proposés par Lines [104], et (ii) de faire un développement de Taylor autour de la configuration centrosymétrique de l'énergie associée à ces paramètres, dont les coefficients sont calculés directement par DFT sur des configurations bien choisies. Ce modèle a été généralisé pour les oxydes ferroélectriques de structure pérovskite dans les années 90 [105, 90].

**De manière générale,** l'Heff est établi en supposant que la (ou les) transition(s) de phase est (sont) créée(s) par un nombre limité de degrés de liberté. Dans un ferroélectrique simple comme  $BaTiO_3$ , la distortion ferroélectrique qui apparaît à  $T_c$  correspond au gel d'un mode de phonon optique au point  $\Gamma$ <sup>8</sup> et à une déformation de la maille. Cette transition de phase peut donc être modélisée en ne considérant que (i) le degré de liberté associé au mode de phonon optique (la branche correspondant au mode mou) et (ii) la déformation de la cellule. Cette dernière peut être homogène ou/et inhomogène.

---

<sup>8</sup>communément appelée mode mou

Cela revient à dire que seuls les modes de phonons de plus basses énergies sont à l'origine de cette transition de phase. L'amplitude de la distorsion par rapport à la configuration centrosymétrique est relativement faible, donc l'énergie peut s'écrire comme un développement de Taylor en fonction des modes locaux  $\vec{u}_i$  ( $i$  est l'indice qui parcourt les cellules unités) et de la déformation  $\eta_i$ .

**Les modes locaux** sont obtenus à partir du calcul ab initio des phonons au centre de zone. Le mode instable au point  $\Gamma$ , qui porte une charge effective non nulle est alors décomposé en un ensemble de déplacements atomiques locaux élémentaires  $u_i$  à l'intérieur de chaque maille  $i$ . L'énergie liée à ce mode propre s'écrit alors comme une série de Taylor en  $u_i$ . Certains groupes utilisent plutôt des fonctions de Wannier, qui sont plus rigoureuses pour la construction des modes locaux, mais qui donnent des résultats très proches. Ce modèle peut être généralisé aux autres degrés de libertés tels que l'antiferrodistorsion, l'aimantation...

### L'Heff des matériaux massifs

L'Hamiltonien Effectif utilisé dans ce travail est construit de la même manière que celui créé par Rabe et Vanderbilt [90] pour  $\text{BaTiO}_3$ . Cet hamiltonien a ensuite été modifié afin d'inclure les antiferrodistorsions [106], et les moments magnétiques [77].

**L'Hamiltonien Effectif de Rabe et Vanderbilt** est obtenu sous la forme :

$$H_{van} = H_{SR}(u_i) + H_{dpl}(u_i) + H_{elas}(\eta_I, \eta_H) + H_{int}(u_i, \eta_I, \eta_H) + H_{onsite}(u_i) \quad (2.16)$$

où  $H_{SR}$  est l'énergie d'interaction entre modes locaux à courte distance (jusqu'au troisième voisin),  $H_{dpl}$  est l'énergie d'interaction électrostatique (dipôle-dipôle) entre les modes locaux (à longue portée),  $H_{elas}$  est l'énergie élastique associée à la déformation,  $H_{int}$  est l'énergie d'interaction entre le mode local et la déformation et  $H_{onsite}$  est un terme local anharmonique. Plus de détails peuvent être trouvés dans [90]. Les variables de cet hamiltonien sont donc les modes locaux  $u_i$ , la déformation homogène  $\eta_H$  et la déformation inhomogène  $\eta_I$ . Le point important est ici que cet hamiltonien inclut l'interaction dipôle-dipôle à longue portée, fondamental pour une description correcte de l'instabilité ferroélectrique.

**L'Hamiltonien prenant en compte les antiferrodistorsions (AFD)** a été construit par l'équipe de Laurent Bellaïche [106] en 2006. Il a permis

d'obtenir le diagramme de phase de  $Pb(Zr, Ti)O_3$  proche de la concentration morphotropique. La partie AFD de cet Hamiltonien correspondant aux rotations  $\omega_i$  des octaèdres d'oxygène a été faite de la même manière que celle des modes locaux. L'énergie de  $Pb(Zr, Ti)O_3$  s'écrit alors

$$H_{tot} = H_{FE}(u_i, \eta_I, \eta_H) + H_{AFD}(u_i, \omega_i, \eta_I, \eta_H) \quad (2.17)$$

où  $H_{AFD}$  est la partie de l'Hamiltonien qui inclut le couplage entre les antiferrodistortions et les modes locaux, la déformation homogène et inhomogène.  $H_{AFD}$  a été construit de la même manière que  $H_{FE}$ .

**L'Hamiltonien magnétique**  $H_{mag}$  a été construit par l'équipe de L. Bellaïche en 2007 pour  $BiFeO_3$  [77]. Le Hamiltonien total devient alors

$$H_{tot} = H_{FE} + H_{AFD} + H_{mag}(m_i, u_i, \omega_i, \eta_I, \eta_H) \quad (2.18)$$

où  $m_i$  sont les moments magnétiques portés par les atomes de fer. La méthodologie est identique et est décrite précisément dans l'article de Rabe et Vanderbilt [90].

### L'utilisation de l'Heff pour les couches minces

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés dans cette étude à la modélisation de couches minces. Les matériaux massifs impliquent des conditions aux limites périodiques dans les trois directions, ce qui n'est pas le cas des couches minces. L'absence de ces conditions dans une direction apportent des effets de taille finie.

**La déformation liée au substrat** doit être prise en compte dans nos simulations. D'un point de vue expérimental les couches minces sont épitaxiées sur substrats par différentes techniques de dépôt comme PLD, MOCVD ou pulvérisation cathodique. La différence d'épaisseur entre le substrat ( $\sim 500\mu m$ ) et le matériau déposé ( $\sim 70nm$ ) fait que l'on peut considérer le paramètre de maille dans le plan des couches comme égal à celui des substrats. Ces couches sont alors comme entièrement contraintes.

Pour des couches de faible épaisseur, le gradient de contrainte créé par la déformation à l'interface avec le substrat n'est pas suffisant pour que le paramètre de maille atteigne la valeur de celui du massif. Cette hypothèse n'est vraie que pour des couches minces de faible épaisseur ( $t \leq 300nm$  pour BFO). Au delà d'une valeur critique, qui dépend de la contrainte et du matériau déposé, les couches minces relaxent et ont un comportement identique à celui du massif. Cette relaxation de la contrainte épitaxiale peut impliquer l'apparition de dislocations à l'interface.

Pour modéliser la contrainte, nous avons fixé trois valeurs du tenseur de déformation. La différence entre le paramètre de maille du matériau massif et celui du substrat (ou misfit strain, ou désaccord paramétrique) est calculé comme

$$\eta_{xx} = \eta_{yy} = \frac{a_{film} - a_{cubique}}{a_{cubique}} \quad (2.19)$$

Afin d'assurer l'absence de cisaillement (substrat cubique), la valeur de  $\eta_{xy}$  est fixée à 0. La contrainte imposée dans l'Heff ne permet donc pas de modéliser une relaxation du matériau déposé en fonction de l'épaisseur.

**Le vide et le champ dépolarisant** font aussi partie des effets de tailles finies. Notre Heff ne modélise pas les effets de surface liés à la présence ou à l'absence de molécules adsorbées. Le terme vide signifie que les interactions entre voisins ne sont pas prises en compte à la surface.

Ainsi lorsqu'une polarisation est présente dans la couche mince et perpendiculaire au plan du substrat, une accumulation de charge  $\sigma$  va apparaître à la surface de l'échantillon. Ces charge vont créer un champ dépolarisant dont l'intensité dépend de la présence ou non d'écrantage à la surface<sup>9</sup>. La valeur de la polarisation est modifiée comme [107]

$$E = E_{Heff} + \beta \sum_i \langle \vec{E}_d \rangle \times Z^* \vec{u}_i \quad (2.20)$$

La valeur  $\beta$  varie entre 0 et 1 pour simuler un circuit ouvert et un court circuit parfait respectivement.

#### 2.1.4 La méthode de Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo est standard pour calculer numériquement des intégrales complexes. Elle est basée sur une méthode de tirage au sort. Elle est couramment utilisée en biologie, en sciences humaines, en mathématiques...

Dans les programmes que nous avons utilisés, un microétat est caractérisé par son énergie  $\epsilon_H$  obtenue à partir de l'Heff sus-cité. L'intégrale de configuration s'écrit

$$\mathcal{Z} = \int e^{-\beta \epsilon_H(\vec{u}, \vec{m}, \vec{\omega}, \eta)} d\vec{u} \cdot d\vec{m} \cdot d\vec{\omega} \cdot d\eta \quad (2.21)$$

---

<sup>9</sup>La surface de la couche mince peut être conductrice pour deux raisons. Soit le matériau est conducteur en surface (BFO en est bon exemple) soit des électrodes métalliques sont déposées sur et sous la couche.

où  $\beta = 1/k_B T$  et  $k_B$  est la constante de Boltzman. À partir de cette fonction, la valeur moyenne d'un paramètre  $A$ <sup>10</sup> de paramètre conjugué  $B$  est donnée par

$$\langle A(\vec{u}, \vec{m}, \vec{\omega}, \eta) \rangle = -k_B T \frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial B} \quad (2.22)$$

Dans le cas d'une supercellule de taille  $12 \times 12 \times 12$ , cette intégrale est une intégrale typiquement à  $12 \times 12 \times 12 \times 9 = 15552$  dimensions par conséquent, elle n'est pas accessible directement, même numériquement.

Nous avons donc utilisé la méthode de *Metropolis* [108]. Lorsque l'intégrale 2.21 est calculée sur tout l'espace des configurations, toutes les configurations d'énergie  $\epsilon_H$  sont prises en compte indépendamment de leur densité de probabilité  $\exp(-\beta\epsilon_{H_{eff}})$  (leur poids dans l'intégrale). Le calcul direct de cette intégrale est donc très inefficace. Au lieu de cela, le système est placé dans une configuration microscopique initiale, dont on calcule l'énergie  $\epsilon_1$ . On modifie alors un des paramètres du système  $X$  tel que

$$X \Rightarrow X + \alpha \zeta_x \quad (2.23)$$

où  $\alpha$  est le pas maximum du mouvement de  $X$  et  $\zeta$  est un nombre aléatoire compris entre  $-1$  et  $1$ . La différence d'énergie entre les différentes configurations est alors  $\Delta E$ . Si  $\Delta E < 0$  alors le mouvement vers la nouvelle configuration microscopique est accepté. Si  $\Delta E > 0$  alors le mouvement est accepté avec une probabilité  $\exp(-\beta\Delta E)$ <sup>11</sup>.

La valeur moyenne de la grandeur  $A$  au bout de  $M$  essais est alors

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_i \quad (2.24)$$

Cette procédure est répétée pour chaque particule et chaque degré de liberté indépendant. Pour un grand nombre d'essais, cette méthode converge vers la valeur exacte de  $\langle A \rangle$  donnée par 2.22. Elle fournit un calcul numérique de la moyenne d'ensemble de la grandeur  $A$ .

<sup>10</sup>L'aimantation, l'AFD

<sup>11</sup>dans la pratique, on prend un nombre aléatoire  $\zeta_t$  entre 0 et 1 que l'on compare à  $\exp(-\beta\Delta E)$



## 2.2 Fabrication des échantillons

### 2.2.1 Principe de l'ablation laser (PLD)

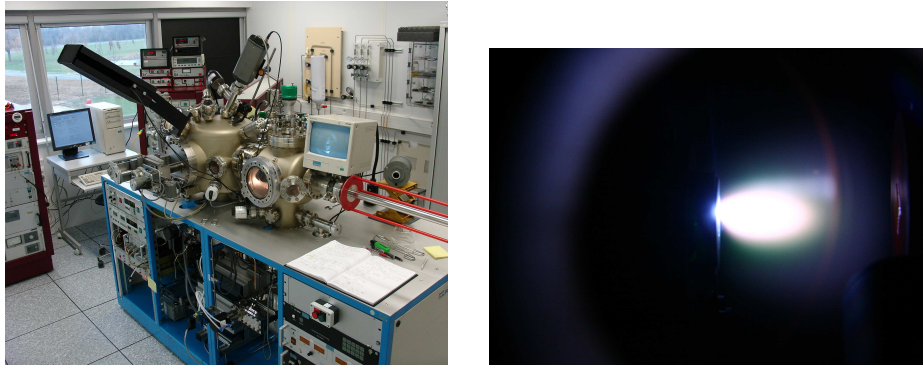


FIG. 2.1 – A gauche, la PLD de l'UMR. A droite, la "plume" matérialisant l'éjection de matière ionisée entre la cible à gauche et le substrat à droite

La technique de dépôt employée au cours de ce travail est l'ablation laser pulsée (ou PLD pour Pulsed Laser Deposition) représentée fig. 2.1 qui fut appliquée pour la première fois aux oxydes supraconducteurs par Dijkkamp *et al* [109]. Le principe de cette technique est relativement simple. La cible du matériau à déposer est éclairée à l'aide d'un faisceau laser de forte énergie qui la fait fondre. Il se forme alors un plasma qui se détend. La matière de ce plasma est recueillie sur un substrat chauffé placé face à la cible. Dans le cas du BFO, le dépôt se fait dans une atmosphère d'oxygène moléculaire ( $10^{-3}$  Torr typiquement) à une température de  $580^{\circ}\text{C}$  et la couche se dépose directement sous forme cristalline (croissance dite *in situ*). La qualité des couches minces ainsi obtenues dépend de nombreux paramètres tels que la température du substrat, la pression d'oxygène, la distance cible-substrat ou encore les paramètres du laser.

Le processus qui conduit au dépôt de matière sur le substrat se décompose en quatre étapes [110] :

- interaction du faisceau laser avec la cible
- formation du plasma
- expansion adiabatique du plasma sous forme d'une plume
- interaction plasma-substrat

**Lors de l'interaction du laser avec la cible** l'énergie du faisceau incident est absorbée, convertie en excitations électroniques, puis en énergie thermique, chimique et même mécanique [111]. Ce transfert d'énergie est conditionné par plusieurs paramètres importants liés aux propriétés du laser et du matériau de la cible, notamment, la longueur d'onde du rayonnement, la durée et la densité d'énergie de l'impulsion laser, la densité, la conducti-

vité thermique et le coefficient d'absorption de la surface. Pour qu'il y ait ablation, il faut dépasser un seuil de puissance. Alors, la température de la surface de la cible dépasse la température de fusion (environ  $1400 \pm ^\circ C$ ) et il se forme un film liquide qui se vaporise.

**Lors de la deuxième étape** , la matière éjectée interagit avec le faisceau laser, et par photo ionisation se forme un plasma isotherme. Ce plasma est un mélange complexe d'ions, de molécules, d'atomes et d'agrégats, les ions étant minoritaires par rapport aux espèces neutres.

**Pendant la troisième étape** , il y a expansion du plasma dans l'enceinte par détente adiabatique et anisotrope perpendiculairement à la surface de la cible. La désexcitation d'espèces du plasma et les interactions du plasma avec les molécules d'oxygène dans l'enceinte produisent une plume lumineuse (fig.2.1) qui matérialise le transfert de matière. La composition du plasma et la vitesse des espèces au sein du plasma (et donc l'énergie cinétique des espèces arrivant sur le substrat) sont fortement dépendantes de la pression partielle d'oxygène pendant le dépôt et des caractéristiques du faisceau laser (fluence, longueur d'onde, cadence). Des vitesses atteignant  $10^6 cm.s^{-1}$  ont été mesurées, les vitesses maximales correspondant au mouvement des ions [112, 113, 114].

**La quatrième étape** est l'étape de croissance du film, lorsque les espèces du plasma arrivent à la surface du substrat. On peut modifier facilement certains paramètres qui vont conditionner la qualité cristalline et la morphologie du film. Il s'agit principalement de :

- la fluence du laser, la distance cible-substrat et la pression partielle d'oxygène dont dépend la sursaturation et l'énergie cinétique des différents éléments arrivant à la surface.
- la température du substrat qui conditionne la sursaturation et la mobilité de surface des espèces par activation thermique.

## 2.2.2 Les paramètres critiques

Des couches de 35, 70, 100 et 200 nm d'épaisseur sont déposées sur des substrats commerciaux de  $SrTiO_3$ <sup>12</sup> orientées de différentes façon : selon l'axe (001), (110) et (111) ainsi que des substrats de  $LaAlO_3$ <sup>13</sup>, de  $GaScO_3$ ,  $NdScO_3$ ,  $DyScO_3$ ,  $SmScO_3$  ,  $LaSrTiO_3$  à l'aide d'un laser triplé en fréquence ( $\lambda = 355nm$ ) Nd :YAG à une fréquence de  $2.5Hz$ .

<sup>12</sup>de structure cubique, de type pérovskite avec un paramètre de maille de  $3,905\text{Å}$  pour la face (100)

<sup>13</sup>une structure aussi pérovskite. Il est rhomboédrique jusqu'à  $500^\circ C$  et cubique au delà. La face pseudo (100) a un paramètre de maille de  $3,79\text{Å}$  avec  $\alpha = 90,5^\circ$

Afin de compenser la volatilité élevée de Bi et pour empêcher la déficience de Bi dans le film, une cible de composition nominale  $Bi_{1.15}FeO_3$  est utilisée. La température de l'échantillon avant et pendant le dépôt a été mesurée par un pyromètre pointé vers la surface. Après le dépôt, les films sont refroidis à température ambiante à une pression d'oxygène de 300mbar.

Les substrats étant isolants, il est nécessaire de déposer une électrode de  $LaSrMnO_3$  (LSMO) ou de  $SrRuO_3$  (SRO) d'une épaisseur de 30nm afin de polariser  $BiFeO_3$ . Ces couches sont déposées dans le même bâti.

La pression d'oxygène pendant la croissance a été réglée de  $10^{-4}$  à  $10^{-1}$  Torr suivant le matériau déposé. La vitesse de croissance pour chaque couche est comprise entre  $\sim 0.4\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $\sim 0.6\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## 2.3 Les outils de caractérisations expérimentaux

Les résultats des simulations ont été vérifiés avec différentes techniques de caractérisation. Les propriétés structurales ont été étudiées par diffraction X à l'anode tournante de SPMS et sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL.

### 2.3.1 La diffraction

Les mesures par diffraction des rayons X ont été effectuées au laboratoire SPMS sur des goniomètres haute précision (1 pas= $2.10^{-4}$  ° en  $2\theta$ ), utilisant la géométrie Bragg-Brentano pour laquelle la forme de nos couches minces était bien adaptée. Il est possible de réaliser différents enregistrements suivant chacun des quatre moteurs (voir Fig.(2.2)) pour une illustration des enregistrements en  $\theta/2\theta$  et *rocking curve*), ainsi que des cartographies en deux dimensions ( $\omega/2\theta$  par exemple). Ces goniomètres supportent différents équipements (cryostat, cryofour et four) permettant de réaliser des diagrammes en température de 10 K environ à plus de 1500 K. Le générateur de rayons X d'une puissance de 18 kW est équipé d'une anode tournante en cuivre. Les longueurs d'onde possibles sont donc  $\lambda_{Cu_{K\alpha_1}}=1,540562 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{Cu_{K\alpha_2}}=1,54433 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{Cu_{K\beta}}=1,39223 \text{ \AA}$ <sup>14</sup>.

### Méthodologie

La faible épaisseur des couches minces implique, d'une part, un élargissement des pics en  $2\theta$  et la présence possible d'oscillations de Laüe<sup>15</sup>, et,

<sup>14</sup>Pour plus de précisions on pourra consulter le site internet du laboratoire SPMS : <http://www.spms.ecp.fr>

<sup>15</sup>Les oscillations de Laüe proviennent de la taille finie de la couche mince dans la direction perpendiculaire à l'interface. Leur présence souligne également la très bonne qualité cristalline de la couche mince. En mesurant l'espacement entre les maxima, il est possible de déterminer l'épaisseur de la couche mince.

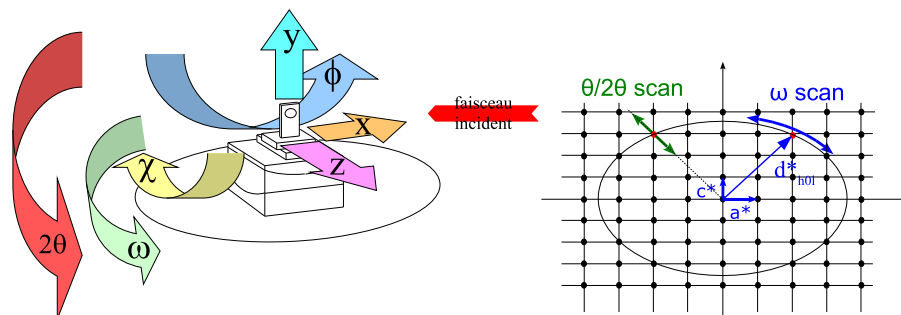


FIG. 2.2 – Gauche : Définition des angles et translations possibles sur les goniomètres du laboratoire SPMS. Droite : Représentation dans l'espace réciproque des enregistrements en  $\theta/2\theta$  et *rocking curve* ou  $\omega$  scan.

d'autre part, une intensité plus faible que celle des pics du substrat. Par ailleurs un diagramme classique (en  $\theta/2\theta$ ) ne permet d'accéder qu'au paramètre de maille hors-plan de la couche et du substrat. Pour l'obtenir de façon précise dans le cas d'un film orienté  $[00l]$ , il faut enregistrer les différents ordres des réflexions de type  $\langle 00l \rangle$  et corriger un éventuel mauvais alignement de l'échantillon par rapport au faisceau incident. Par contre, pour obtenir les paramètres de maille dans le plan, il faut amener des plans non parallèles à la surface, *i.e.* de type  $(hkl)$  avec  $(h,l) \neq (0,0)$ , en position de diffraction. Il est ainsi possible d'obtenir la distance interréticulaire correspondante,  $d_{hkl}$ , qui fait intervenir les paramètres de maille hors et dans le plan. La connaissance du paramètre de maille hors-plan permettra ainsi de déterminer les paramètres de maille dans le plan.

### Exemple du système tétragonal

Dans le système tétragonal, la distance inter-réticulaire pour un plan  $(hkl)$  s'écrit :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2.25)$$

Si le film est orienté  $c$ , c'est-à-dire avec l'axe  $c$  perpendiculaire à l'interface avec le substrat, alors les axes  $a$  sont dans un plan parallèle à cette interface. Il est alors possible d'amener certains plans  $(h0l)$  et  $(0kl)$  en position de diffraction.

La figure 2.3 illustre la situation dans l'espace réel, où  $(00l)$ ,  $(h0l)$  et  $(\bar{h}0l)$  sont des plans réticulaires de l'espace direct,  $[00l]$  et  $[h00]$  définissent des rangées dans l'espace réciproque,  $\pm\alpha$  est l'angle entre les plans  $(h0l)/(\bar{h}0l)$  et  $(00l)$ ,  $2\theta$  est l'angle de Bragg du plan  $(h0l)$ , et  $\omega$  est l'angle entre le faisceau incident et les plans  $(00l)$ . Si les plans  $(00l)$  sont parallèles à la surface alors  $\omega$  est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur l'échantillon.

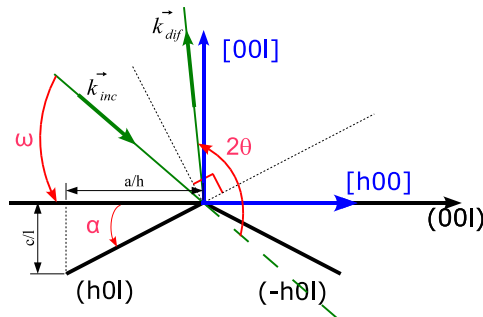


FIG. 2.3 – Définition des angles et directions dans le réseau direct lorsqu'un plan  $(h0l)$  est en condition de diffraction.

En s'appuyant sur la figure 2.3, on détermine l'expression d' $\omega$  suivante :

$$\omega = \frac{2\theta}{2} \pm \alpha$$

avec

$$\tan(\alpha) = \frac{c/l}{a/h} \Leftrightarrow \alpha = \arctan\left(\frac{hc}{la}\right) \quad (2.26)$$

soit

$$\omega = \frac{2\theta}{2} \pm \arctan\left(\frac{hc}{la}\right) \quad (2.27)$$

La figure 2.4 illustre la situation dans l'espace réciproque. Le réseau réciproque d'un réseau tétragonal est un réseau tétragonal dont les vecteurs unitaires sont  $\vec{a}^* = 1/\vec{a}$  et  $\vec{c}^* = 1/\vec{c}$ . Et on a  $\vec{d}_{h0l}^* = h.\vec{a}^* + l.\vec{c}^*$ <sup>16</sup>.

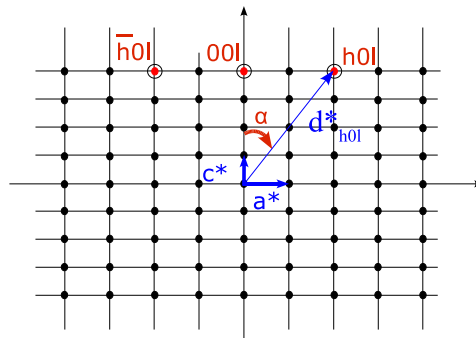


FIG. 2.4 – Définition des angles et directions dans le réseau réciproque lorsqu'un plan  $(h0l)$  est en condition de diffraction.

Sur la figure 2.4,  $00l$ ,  $h0l$  et  $\bar{h}0l$  sont des noeuds du réseau réciproque,  $\alpha$  est l'angle entre les plans  $(h0l)$  et  $(00l)$ , et  $d_{h0l}^*$  représente la distance interréticulaire au plan  $(h0l)$  dans le réseau réciproque.

<sup>16</sup>le vecteur d'onde est pris ici tel que  $|k| = \frac{1}{\lambda}$ , si bien que  $a^* = \frac{1}{a}$  au lieu de  $a^* = \frac{2\pi}{a}$ .

On retrouve l'angle  $\alpha$  entre les vecteurs  $\vec{d}_{h0l}^*$  et  $\vec{d}_{00l}^*$  avec :

$$\tan(\alpha) = \frac{ha^*}{lc^*} = \frac{h/a}{l/c} \Leftrightarrow \alpha = \arctan\left(\frac{hc}{la}\right) \quad (2.28)$$

On aboutit bien ainsi à l'expression vue en (2.26).

La figure 2.4 illustre également le fait que les angles entre les plans  $(00l)$  et resp.  $(h0l)/(\bar{h}0l)$  sont égaux dans le cas tétragonal.

Il est ainsi possible d'obtenir trois évaluations du paramètre de maille dans le plan à partir de deux enregistrements : deux par les angles  $2\theta_{h0l}$  et  $2\theta_{\bar{h}0l}$  et la troisième se fait dans le triangle défini par les points du réseau réciproque :  $000$ ,  $h0l$  et  $\bar{h}0l$  dans lequel deux des trois côtés ( $d_{h0l}^*$  et  $d_{\bar{h}0l}^*$ ), et l'angle  $(\vec{d}_{h0l}^*, \vec{d}_{\bar{h}0l}^*) = \omega_{h0l} - \omega_{\bar{h}0l} = 2\alpha$  sont connus. Le troisième côté,  $(2ha^*)$ , s'obtient aisément par la relation 2.29 :

$$(2.h.a^*)^2 = d_{h0l}^{*2} + d_{\bar{h}0l}^{*2} - 2.d_{h0l}^*.d_{\bar{h}0l}^*.\cos(\vec{d}_{h0l}^*, \vec{d}_{\bar{h}0l}^*) \quad (2.29)$$

De plus cette équation est valable même lorsque l'angle entre les directions des axes  $a$  et  $c$  est différent de  $\frac{\pi}{2}$ . Elle permet ainsi de valider l'hypothèse de l'orthogonalité des directions  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  lorsque l'incertitude sur les mesures est inférieure à l'écart à l'orthogonalité.

## En fonction de la température

Afin de mesurer la paramètre de maille hors plan de BFO, nous avons suivi l'évolution d'un pic de diffraction de coordonnées  $(00h)$  en fonction de la température.

Comme le montre la figure 2.5, la dilatation thermique provoque un déplacement des pics. Lorsque l'on observe le pic du substrat, qui ne subit aucune transition de phase, seule la dilatation thermique et par conséquent l'augmentation du paramètre de maille hors plan provoque un déplacement du pic vers les angles  $2\theta$  plus petit.

Si l'on observe la pic de BFO, on constate que le premier effet, en dessous de  $1100K$  est celui de la dilatation thermique. À la transition de phase, le pic se déplace brusquement vers les angles  $2\theta$  plus grand. La transition de phase est donc synonyme de diminution brutale du paramètre de maille hors plan.

### 2.3.2 Le microscope à force atomique

Les mesures de PFM obtenues lors de ce travail de thèse ont été réalisées en collaboration avec Ingrid Infante Caniero, Stéphane Fusil et Karime Bouzehouane de l'UMR CNRS/Thales. Nous allons décrire cette technique qui a eu de l'importance dans l'étude de la phase de BFO en couche mince.

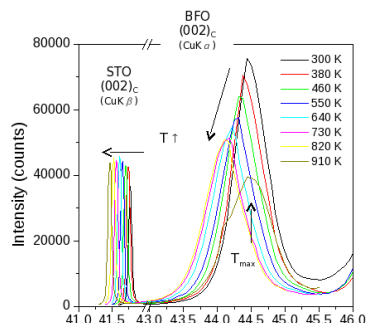


FIG. 2.5 – Exemple de diffraction en température. À gauche le pic STO(002) et à droite le pic de BFO.

### Principe général

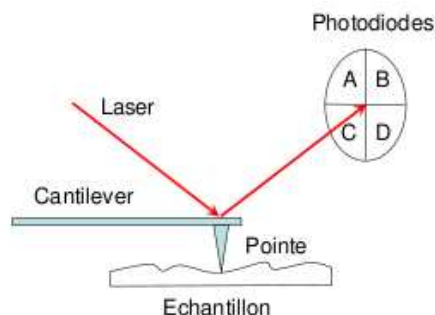


FIG. 2.6 – Principe du microscope à force atomique (AFM).

L'AFM ou Microscopie à Force Atomique est une technique de sonde locale permettant de visualiser les propriétés (topographie, magnétisme, chimie ...) d'une surface avec une résolution latérale de quelques nm et verticale de quelques  $\text{\AA}$ , dont le principe est représenté sur la figure 2.6. Une pointe très fine (5-50 nm de rayon de courbure) est montée sur un bras appelé cantilever et parcourt la surface de l'échantillon. La face supérieure du cantilever réfléchit un faisceau laser. La déviation du faisceau est détectée par des photodiodes réparties en cadran ABCD. La déflexion du cantilever est mesurée par les mouvements du laser sur les photodiodes.

L'AFM peut aussi être utilisé pour mesurer des réponses piézoélectriques et des champs électriques. Il est alors utilisé en mode PFM.

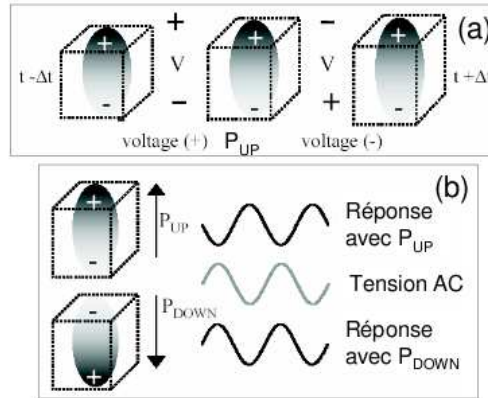


FIG. 2.7 – Principe du PFM : (a) l’effet piézoélectrique inverse déforme le film sous champ électrique (b) la réponse à une excitation AC est en phase ou en opposition de phase.

### Microscopie à Réponse Piézoélectrique (PFM)

Le Microscope à Réponse Piézoélectrique (PFM) est un mode de l’AFM qui permet de caractériser la piézoélectricité d’un film. On utilise l’AFM en mode contact <sup>17</sup> avec une pointe conductrice dans laquelle on applique une différence de tension. Le schéma du principe du PFM est donné figure 2.7.

Il se base sur la propriété piézoélectrique d’un matériau ferroélectrique. Lorsque qu’une tension est appliquée sur un film ferroélectrique, celui-ci va se déformer par un effet piezoélectrique inverse, ce qui va dévier le cantilever. Si la tension appliquée est alternative, le film va donc se déformer avec la même fréquence.

Si le film est ferroélectrique avec sa polarisation vers le haut par exemple, alors quand on applique une tension positive, le matériau va donc être en opposition de phase par rapport à la tension excitatrice. Dans le cas d’une polarisation vers le bas, sa déformation va, elle, être en phase.

L’injection du signal mesuré (déplacement du cantilever) dans un amplificateur à détection synchrone permettra alors d’extraire la phase et l’amplitude du signal, comme représenté sur les figures 2.8a et b. Lorsque la pointe balaie une surface du film, il est donc possible de mesurer simultanément la topographie, le signal hors du plan et le signal dans le plan et ainsi connaître la direction du vecteur polarisation  $\vec{P}$ . On peut mesurer la polarisation hors plan (OP) et dans le plan (IP).

Sur une image de phase, un contraste (variation de phase de  $180^\circ$ ) va donc correspondre à une projection de la polarisation OP ou IP dans des

<sup>17</sup>c’est à dire que la pointe reste en contact avec l’échantillon.



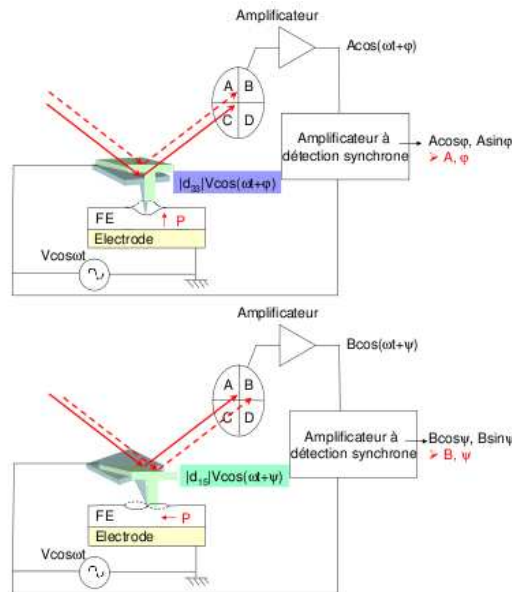


FIG. 2.8 – Schéma du PFM : (a) Cas d'une polarisation hors plan et (b) cas d'une polarisation dans le plan.

sens opposés.

Pour montrer qu'un matériau est ferroélectrique, il ne suffit pas de voir des domaines, il faut également réussir à retourner la polarisation. Pour cela on peut appliquer une tension supérieure au champ coercitif tout en balayant la surface, puis mesurer une image de phase sur cette même zone pour vérifier que la polarisation a bien été retournée.

Il faut cependant faire attention aux charges électrostatiques qu'on a pu déposer sur la surface pendant l'écriture des domaines ferroélectriques. En effet, si des charges sont présentes en surface, elles vont interagir électrostatiquement avec la pointe chargée. Ainsi, sur un film non-ferroélectrique comme du STO ou de l'alumine, on peut observer un contraste de phase qui n'est dû qu'à la présence de charges électrostatiques à la surface du film, on fait alors de la Microscopie à Force Électrostatique (EFM). Un contraste induit par le dépôt de charges sur la surface disparaîtra en quelques heures du fait de leur étalement sur la surface et de leur neutralisation par l'environnement. Au contraire si un contraste bien défini est encore présent après plusieurs jours, il s'agit bien de réponse PFM.

On voit sur les figures 2.8a et b que l'amplitude A (respectivement B) du signal est reliée au coefficient piezoélectrique  $d_{33}$  (respectivement  $d_{15}$ ) par des termes dépendant du montage. Un étalonnage est possible pour connaître la valeur du coefficient piezoélectrique  $d_{33}$ . Pour cela, une courbe de force est effectuée pour relier l'amplitude mesurée à la sortie de l'amplificateur à

détection synchrone au déplacement vertical du cantilever.

Dans le but d'observer le retournement de la polarisation en un point précis du film, donc en arrêtant le balayage, on peut appliquer un champ électrique  $V_{tot}$

$$V_{tot} = V_{DC} + V_{AC} \times \cos(\omega t) \quad (2.30)$$

La partie alternative sert à mesurer le signal PFM et la partie continue sert à appliquer un champ pour étudier ce retournement de polarisation. Il faut, dans ce cas, mais généralement lors de l'imagerie, s'attacher à ce que le champ alternatif  $V_{AC}$  ne soit pas plus grand que les champs coercitifs afin de ne pas modifier la configuration électrique lors de la mesure du signal PFM. À l'aide du champ DC, on peut décrire un cycle d'hysteresis du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$ . En effet, le coefficient  $d_{33}$  est relié à la polarisation hors du plan  $P_3$  par la relation [115] :

$$d_{33} = \epsilon_{33} Q P_3 \quad (2.31)$$

où  $\epsilon_{33}$  est la constante diélectrique du film et  $Q$  le coefficient électrostrictif. Ainsi, un cycle d'hysteresis de  $d_{33}$  est une image d'un cycle de polarisation. La présence d'un cycle d'hysteresis est une preuve supplémentaire de la ferroélectricité du film.

Deuxième partie

Une approche théorique et  
expérimentale



Notre approche des multiferroïques est double.

Notre étude porte d'abord sur des systèmes à  $T=0$  K. Les méthodes utilisées sont alors les méthodes dites *ab initio*. Ces techniques permettent une grande précision dans l'évaluation des propriétés physico-chimiques des systèmes étudiés à  $T=0$  K. En effet, on ne s'intéresse dans ce cas qu'à des systèmes sans agitation thermique et la solution des équations de Kohn et Sham 2.3 correspond aux propriétés du système figé. Ce type d'étude est très puissant et permet de trouver les mécanismes électroniques responsable de la physico-chimie des cristaux. Dans un second temps, nous avons étudié l'évolution en température de ces systèmes pour comprendre le comportement de leur propriétés physico-chimiques. Cette deuxième étape est réalisée à partir de la méthode de Monte Carlo (MC).

Notre approche des multiferroïques est aussi multiéchelle. Ainsi nous avons réalisé des calculs *ab initio* et en Hamiltonien Effectif en parallèle afin de modéliser des systèmes de différentes tailles. L'approche la plus répandue est l'étude *ab initio* des différentes phases d'un cristal à  $0K$ . Ces études consistent à faire varier certains paramètres structuraux (position des atomes) ou fonctionnels (aimantation) afin de comparer les énergies des différentes configurations. En revanche l'évolution des propriétés physico-chimiques en fonction de la température est difficile à obtenir par les méthodes *ab initio*, les transitions de phase étant principalement gouvernées par les fluctuations thermiques.

Ainsi, la combinaison de ces deux méthodes nous a permis d'identifier les variations des propriétés physico-chimiques en fonction de différents stimuli extérieurs comme la température ou la déformation. Ces deux approches se complètent parfaitement.

Dans un premier temps, nous verrons que les résultats obtenus pour la structure de BFO massif sont conformes à la littérature. Nous verrons ensuite comment modéliser une couche mince avec ABINIT et VASP et comment, à partir de ces codes, nous avons étudié l'effet de la déformation épitaxiale sur BFO. Une transition de phase a été observée à forte déformation compressive. Nous avons pu vérifier nos résultats à l'aide de différentes techniques expérimentales (AFM-PFM, diffraction)

Pour finir, nous avons calculé le diagramme de phase de BFO en fonction de la contrainte et comparé ce diagramme avec les propriétés physiques de différentes couches de BFO.



## Chapitre 3

# Effets de la déformation épitaxiale à $T=0K$

### 3.1 Études préliminaire sur BFO massif

Dans ce chapitre nous avons réalisé une étude préliminaire de BFO sous forme massive à 0 Kelvin afin de valider les méthodes de calcul utilisées. Les trois codes de calcul utilisés (ABINIT, VASP, SIESTA) sont complémentaires. Ainsi, on choisira VASP pour les études magnétiques dans l'approximation LSDA et SIESTA pour les propriétés structurales et diélectriques.

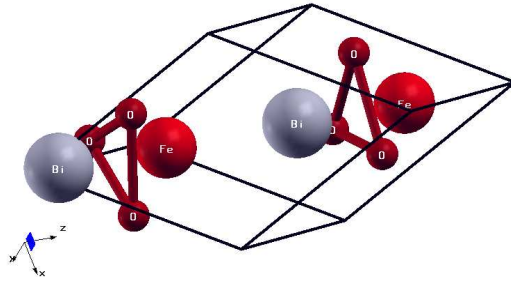


FIG. 3.1 – cellule rhomboédrique élémentaire utilisé pour l'optimisation de la structure  $R3c$ .

Pour modéliser BFO sous forme massive avec ABINIT, c'est à dire dans la phase  $R3c$ , nous avons dû doubler la maille élémentaire à 5 atomes afin de prendre en compte les antiferrodistorsions et l'antiferromagnétisme de type G. Cette maille est représentée figure 3.1. Les pseudopotentiels utilisés sont à norme conservée de type Troullier Martins [97]. La structure est relaxée avec un maillage de la Première Zone de Brillouin  $4 \times 4 \times 4$  et un cutoff de  $25Ha$ . La dépendance des paramètres de la structure a été étudiée en fonction de ce maillage et du cutoff.

### 3.1.1 Structure

**La structure optimisée avec ABINIT** en LSDA a un paramètre de maille  $a_{rh} = 5.57\text{\AA}$ . Cette valeur est en très bon accord avec la valeur expérimentale  $a_{rh} = 5.60\text{\AA}$ . Notons que le pseudopotential du Fe que nous avons utilisé pour ce calcul traitait les électrons  $3s$  et  $3p$  comme des électrons de coeur. Le volume de la maille est de  $122.73\text{\AA}^3$ . L'angle de distorsion rhomboédrique est de  $\alpha_{rh} = 60.107^\circ$ .

La configuration magnétique initiale est antiferromagnétique de type G. Le moment magnétique, une fois relaxé, porté par l'atome de fer est de  $4.15\mu_B/\text{Fe}$ . Elle est imposée en début de calcul en initialisant les moments magnétiques antiparrallèles dans la direction  $[111]_{rh}$ . Notre calcul prend en compte uniquement le magnétisme collinéaire sans couplage spin orbite. Les moments magnétiques peuvent donc être initialisés selon n'importe quelle direction sans changer l'énergie de la configuration.

**Avec VASP**, la structure a été optimisée en LDA, LSDA+U et en GGA. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.2. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les calculs précédents et la littérature. L'introduction du magnétisme dans les calculs modifie le volume de la maille d'environ 10%.

approximation	$a_{rh}$ (en $\text{\AA}^3$ )	$\alpha_{rh}$ (en $^\circ$ )	$\Omega$ (en $\text{\AA}^3$ )	$m$ (en $\mu_B/\text{Fe}$ )
LDA	5.24	61.584	105.43	SO
LSDA	5.45	60.388	115.63	3.304
LSDA+2	5.51	59.924	118.05	3.840
LSDA+4	5.52	59.779	118.52	4.067
GGA	5.41	60.772	114.07	SO

FIG. 3.2 – Paramètres structuraux et magnétiques de BFO massif dans la phase R3c.

Nous avons fait varier le paramètre  $U$  afin d'ajuster la structure et le moment magnétique porté par le fer dans BFO. On constate que la valeur de  $U$  qui correspond le mieux à l'expérience est  $U = 4eV$ . C'est cette valeur que nous avons utilisé pour la suite des calculs.

**Avec SIESTA**, la structure a été optimisée en LSDA et en SGGA. SIESTA n'utilise pas d'ondes planes comme les codes précédents mais des orbitales atomiques numériques<sup>1</sup>. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.3. Les structures sont optimisées avec comme critère sur les forces  $0.01eV.\text{\AA}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les calculs précédents et la littérature.

<sup>1</sup>Les orbitales atomiques sont calculés sur l'atome isolé dans la même approximation puis sont utilisées comme base dans le calcul de la densité de charge du cristal



approximation	$a_{rh}$ (en $\text{\AA}^3$ )	$\alpha_{rh}$ (en $^\circ$ )	$\Omega$ (en $\text{\AA}^3$ )	$m$ (en $\mu_B/Fe$ )
LSDA	5.52	60.24	119.42	3.86
SGGA	5.70	59.63	129.82	4.02

FIG. 3.3 – Paramètres structuraux et magnétiques de BFO massif dans la phase  $R3c$ .

### 3.1.2 discussion des positions atomiques

Toutes les structures ont été optimisées dans le groupe d'espace  $R3c$ . Dans cette structure, les Bismuths et les Fers occupent chacun, dans la maille rhomboédrique, une position de Wyckoff  $a$  de multiplicité 2 et les oxygènes occupent une position de type  $b$  de multiplicité 6. Les résultats pour les différentes structures sont représentées figure 3.4. Les positions relatives des atomes sont données dans les axes rhomboédriques.

	VASP LDA	VASP LSDA	VASP LDA+2	VASP LDA+4	VASP GGA
$x_{Bi}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$x_{Fe}$	0.23720	0.23720	0.22747	0.2261	0.23074
$x_O$	-0.08354	-0.10139	-0.10452	-0.10330	-0.09350
$y_O$	0.4601	0.44322	0.44138	0.44199	0.45367
$z_O$	0.05252	0.04248	0.04067	0.04020	0.04729
		ABINIT LSDA			
$x_{Bi}$		-0.04326			
$x_{Fe}$		-0.26831			
$x_O$		-0.08839			
$y_O$		-0.48102			
$z_O$		0.06632			

FIG. 3.4 – Positions relatives des atomes de  $\text{BiFeO}_3$  dans la maille  $R3c$  calculés avec différentes fonctionnelles.

Les positions atomiques montrent un bon accord entre les différentes approximations utilisées.

### 3.1.3 Densité d'états de BFO sous forme massive

La figure 3.5 représente la densité d'états autour l'énergie de gap projeté sur les orbitales  $6s$  du Bismuth,  $2p$  de l'Oxygène et  $3d$  du Fer au sein d'une cellule unité à 5 atomes. Sur ces figures sont représentées les densités d'états autour du niveau de Fermi pour les spins up (la densité est positive) et les

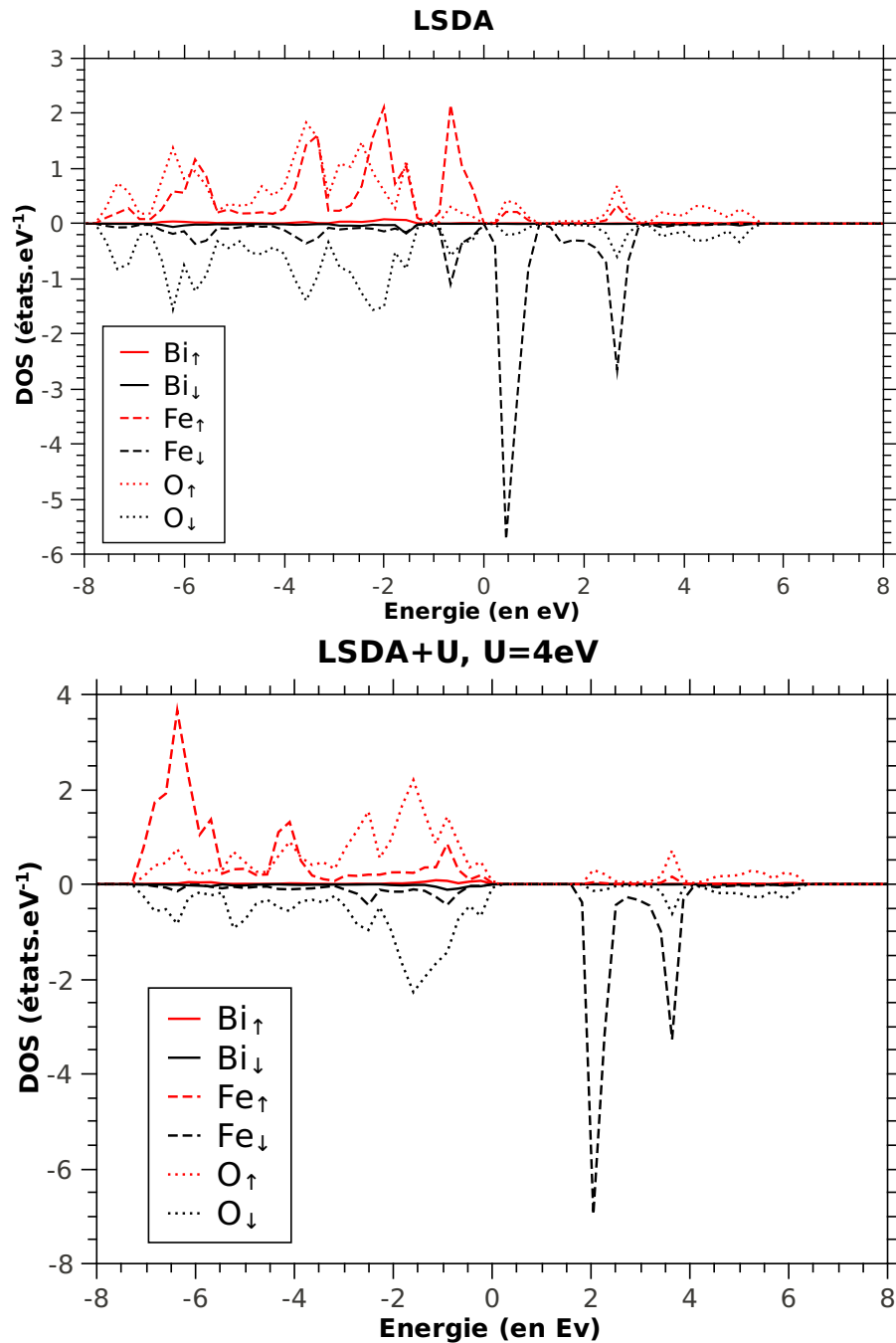


FIG. 3.5 – Densité d'états de BFO. Les lignes rouges correspondent à la densité de spin up et les lignes noires à la densité de spin down. En haut, la DOS est calculée en LSDA, en bas, en LDA+4 eV pour une cellule à 5 atomes de  $\text{BiFeO}_3$ . Le pas en énergie utilisé ne permet pas de voir le faible gap de 0.4 eV obtenu en LSDA. La densité d'états est tracée pour une cellule à 5 atomes, ce qui explique la différence entre spin up et spin down alors que le système est antiferromagnétique.

spin down (la densité est alors négative). De plus, pour une cellule unité de  $\text{BiFeO}_3$ , sont représentés les états  $s$  du Bismuth (traits pleins), les états  $d$  du Fer (traits pointillés long) et la somme des états  $p$  des trois Oxygènes (traits pointillés fins).

Les résultats LSDA suggèrent que les bandes de valence sont principalement composées des états  $3d$  du Fer, hybridés avec les orbitales  $2p$  de l'Oxygène. Les états de conduction proche du niveau de Fermi sont composés des états  $3d$  du Fer hybridés avec les états  $2p$  de l'Oxygène.

La modification du paramètre  $U$  modifie principalement les états  $3d$  du Fer. La modification des états est représentée figure 3.5. Les états non occupés  $3d$  du Fer sont déplacés vers des énergies plus hautes ce qui a pour effet d'agrandir le gap. En LSDA le gap est non nul et vaut  $0.4\text{eV}$  en accord avec les résultats de Tütüncü *et al* [81]. En LDA+U avec  $U = 4\text{eV}$ , l'énergie de Gap est de  $1.8\text{eV}$  en accord avec la littérature [81]. La valeur expérimentale de l'énergie de gap est  $2.5\text{eV}$  [116, 117]. L'énergie de Gap calculée en LSDA est systématiquement sous-estimée.

Le magnétisme de BFO provient des électrons sur les orbitales  $3d$  du Fer. La modification du paramètre  $U$  entraîne non seulement une modification de l'énergie de gap mais aussi une modification des moments magnétiques. La différence entre la densité d'état de spin up et down au delà du niveau de Fermi explique le comportement AF de BFO.

### 3.1.4 Les propriétés diélectriques

La polarisation de BFO a été calculée avec ABINIT en LSDA dans la phase  $R3c$  selon la méthode des phases de Berry. Le maillage utilisé est  $4 \times 4 \times 4$  et le cutoff est de 40 Ha. La polarisation calculée vaut  $90\mu\text{C.cm}^{-2}$  selon la direction  $[111]_{rh}$  en accord avec la littérature. Le mode de phonon qui crée le déplacement polaire est le mode  $A1(TO1)$ . L'activation de ce mode entraîne le déplacement des atomes de Fer et d'Oxygène dans la direction  $[111]$ . Les atomes de Bismuth ont alors un mouvement contraire aux atomes de Fer. Le centre de masse du système est donc fixe (c'est un mode de phonon optique au point  $\Gamma$ ). On constate que les modes de vibration au point  $\Gamma$  couplent déplacements polaires et antiferrodistorsions.

#### Les phonons en $\Gamma$

Les fréquences des phonons au centre de zone ont été calculées avec ABINIT. Le maillage utilisé pour ce calcul est de  $4 \times 4 \times 4$  et le cutoff est de 40 Ha. Les résultats de ce calcul sont résumés dans le tableau 3.6.

On constate tout d'abord que les résultats théoriques et expérimentaux sont en très bon accord <sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup>Les différences entre le présent travail et la littérature sont attribuées à la différence entre les schémas numériques et théoriques utilisés.

Modes	Présent travail	Hermet <i>et al</i> [80]	expérience [118]
E(TO1)	93	102	75
E(TO2)	150	152	132
A1(TO1)	166	167	167
E(TO3)	250	237	240
A1(TO2)	264	266	?
E(TO4)	277	263	264
E(TO5)	287	274	288
A1(TO3)	305	318	304
E(TO6)	320	335	347
E(TO7)	369	378	369
E(TO8)	439	409	437
E(TO9)	532	509	523
A1(TO4)	533	517	557

FIG. 3.6 – Nombres d’onde en  $cm^{-1}$  des modes de phonon au point  $\Gamma$ .

Une analyse plus fine des modes de phonon réalisée avec ABINIT en LSDA montre que le mode de phonon qui crée le déplacement polaire est principalement le mode  $A1(TO1)$  comme représenté sur la figure 3.7. Sur ce diagramme, les flèches représentent la direction de déplacement des atomes sous l’effet de l’activation du mode de phonon (leur longueur est proportionnelle au déplacement propre du mode de phonon sur l’atome considéré). Pour le mode  $A1(TO1)$ , les déplacements du cation Fe s’accompagnent du déplacement des octaèdres d’oxygènes dans la même direction et le même sens alors que le cation Bi se déplace dans le sens opposé.

Au contraire, l’activation du mode  $A1(TO2)$  provoque le déplacement des octaèdres d’oxygènes dans un plan perpendiculaire à  $(111)_{rh}$ . Ce mouvement est principalement un mouvement de rotation autour de  $(111)_{rh}$  comme le montre la figure 3.7. Il s’accompagne d’un fort déplacement en antiphase des atomes de Bismuth et des atomes de Fer. Donc c’est ce mode qui est principalement responsable du couplage entre la ferroélectricité et l’antiferrodistorsion des octaèdres d’oxygènes.

Lors de l’application d’un champ électrique ces deux modes sont activés simultanément, provoquant déplacements polaires et antiferrodistorsion. L’activation de ces modes entraîne l’apparition des dipôles électriques responsables de la polarisation macroscopique induite dans BFO. Afin de quantifier ces dipôles, il est nécessaire de calculer les charges effectives dues à ces déplacements.

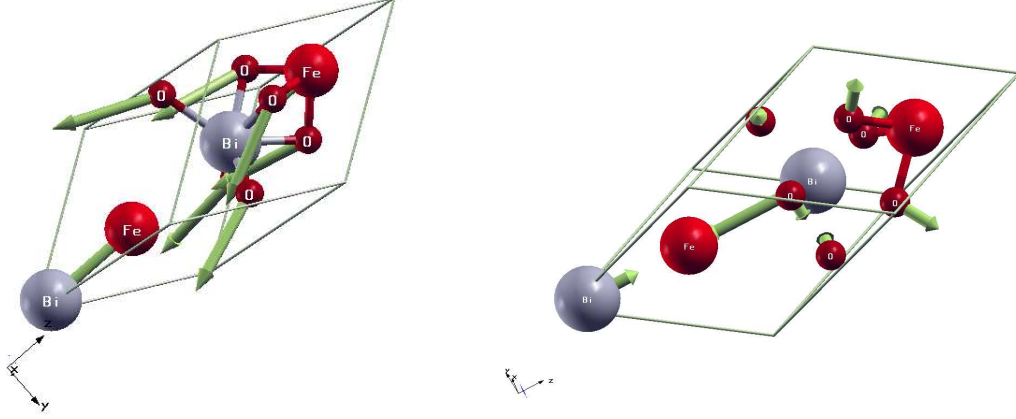


FIG. 3.7 – À gauche : mode de phonon responsable du déplacement polaire  $A1(TO1)$ . À droite : mode de phonon qui couple la polarisation et les tilts  $A1(TO2)$ .

### 3.1.5 Charges effectives

Nous avons calculé les charges effectives de tous les modes de phonon au centre de zone. Je ne détaillerai que ceux qui portent une polarisation effective significative.

Le tenseur diélectrique statique peut s'écrire sous la forme

$$\epsilon_{S\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\beta}^{\infty} + \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\text{modes } \tau} \frac{S_{\alpha\beta}^{\tau}}{\omega_{\tau}^2} \quad (3.1)$$

où  $\epsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$  est le tenseur diélectrique électronique et le deuxième terme est la contribution de chaque mode. La contribution de chaque mode à la polarisation est donnée par le tableau 3.8. Le système d'axe est alors hexagonal, c'est à dire que la direction  $[111]_c$  est suivant la direction  $[001]_{hex}$ . À partir de ces résultats, nous avons évalué le tenseur diélectrique de BFO massif dans la phase  $R3c$ .

$$\epsilon_{S\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 45.9 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 45.9 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 25.4 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Ces données nous ont permis d'étudier le couplage entre les modes de phonon et l'aimantation et d'évaluer le couplage magnétoélectrique dans la section 3.1.7 page 78.

Mode	xx	yy	zz	xy	xz	yz
E(TO1)	2.45	6.43	0.0	3.97	0.0	0.0
E(TO1)	6.43	2.45	0.0	-3.97	0.0	0.0
E(TO2)	1.79	12.45	0.0	-4.72	0.0	0.0
E(TO2)	12.45	1.79	0.0	4.72	0.0	0.0
A1(TO1)	0.0	0.0	7.25	0.0	0.0	0.0
A1(TO2)	0.0	0.0	7.03	0.0	0.0	0.0
E(TO4)	5.35	0.50	0.0	1.63	0.0	0.0
E(TO4)	0.49	5.36	0.0	-1.63	0.0	0.01

FIG. 3.8 – Contributions des modes de phonon à la constante diélectrique, données dans la base hexagonale.

### 3.1.6 Les propriétés magnétiques

#### rappel de la Loi de Curie

On va tout d'abord rappeler l'expression de la température de transition dans l'approximation de champ moyen dans le modèle d'Ising. Pour un système de  $N$  spins sans interaction plongé dans un champ  $H$ , on obtient

$$\exp^{-\beta\mathcal{F}} = \left( \sum_{S_z=-S}^S \exp -\beta g \mu_B H S_z \right)^N \quad (3.3)$$

où  $\beta = 1/k_B T$  avec  $k_B = 8.617 \times 10^{-5} eV.K^{-1}$  la constante de Boltzman,  $\mathcal{F}$  est l'énergie libre,  $g$  est le facteur gyromagnétique,  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr,  $H$  est le champ magnétique appliqué. L'aimantation s'écrit alors en fonction du volume  $V$  :

$$M = -\frac{N}{V} S \mathcal{B}_S(\beta g S H) \quad (3.4)$$

avec en prenant  $\beta g S H = x$  :

$$\mathcal{B}_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{2S+1}{2S} x - \frac{1}{2S} \coth \frac{1}{2S} x \quad (3.5)$$

où  $\mathcal{B}_S(x)$  est appelé la *fonction de Brillouin* et  $M_O = N/V S$ . Si l'on se place dans une approximation dite de champ moyen ou champ moléculaire l'énergie du spin  $i$  dû aux interactions magnétiques des spins  $\vec{S}_j$  s'écrit

$$\mathcal{E}_{ech} = - \sum_j J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j = -J n_{vois} \vec{S}_i \langle \vec{S} \rangle \quad (3.6)$$

où  $J_{ij}$  est la constante d'échange. Si  $J_{ij}$  est positif alors l'état la plus stable est FM et si  $J_{ij}$  est négatif alors l'état stable est AF. Tout se passe comme si à l'équilibre les spin  $S_j$  exerçaient un champ moyen  $H_{eff}$  sur le spin  $i$ . en l'absence de champ magnétique extérieur, l'aimantation s'écrit alors

$$M(T) = M_0 \mathcal{B}_S \left( \frac{\lambda M}{T} \right) \quad (3.7)$$

où  $\lambda M$  est l'aimantation interne. En posant  $J_{ij} = N/V(g\mu_B)^2\lambda$  (on ne considère que le couplage d'échange avec les premiers voisins), la solution de cette équation s'écrit

$$T_c = \frac{n_{vois} S(S+1)}{3k_B} J_{ij} \quad (3.8)$$

où  $n_{vois}$  est le nombre de voisin du spin  $S_i$ . La température de Néel s'exprime de la même manière (mais est négative car  $J_{ij}$  est négatif).

### Stabilité de l'état antiferromagnétique

L'état fondamental de BFO massif dans la phase  $R3c$  est a symétrie magnétique de type G. En LDA+4 eV, l'état de la maille  $R3c$  AFM a une énergie plus basse que celle de l'état ferromagnétique (de 0.562 eV).

son énergie est de  $E_{AFM} = -70.138eV$  alors que, l'état ferromagnétique de BFO a une énergie de  $E_{FM} = -69.576eV$ . La différence d'énergie entre ces deux états peut nous permettre d'évaluer la stabilité de l'ordre AF de l'état fondamental.

Si l'on se place dans l'approximation de champ moyen, la différence d'énergie entre les états FM et AF s'écrit comme

$$E_{AFM} - E_{FM} = \sum_{\text{premiers voisins}} J_{ij} S_i^\uparrow S_j^\downarrow - J_{ij} S_i^\uparrow S_j^\uparrow = 12J_{ij} S^2 \quad (3.9)$$

Ici le Fer est supposé en interaction avec ses six premiers voisins uniquement. À partir des énergies des états FM et AF calculées en ab initio, on peut évaluer la constante d'échange  $J_{ij}$  nécessaire dans l'équation 3.8. La valeur de  $S$  est calculé par ab initio dans la phase  $R3c$  avec  $U = 4eV$  et correspond au moment magnétique porté par un atome de Fer. Le résultat de l'équation 3.8 est alors  $T_n = 1359K$ . Cette méthode est connue pour surestimer les températures de transitions de phase qui dépendent fortement des fluctuations.

### Le canting de spin

Du fait du couplage spin-orbite, BFO présente un faible moment magnétique [44], principalement porté par les orbitales  $d$  du Fer. Nos calculs sur BFO  $R3c$  en LDA-PAW avec un maillage de  $6 \times 6 \times 6$  avec couplage spin-orbite et magnétisme non collinéaire vérifie la présence de ce faible moment magnétique  $M = 0.04\mu_B$ . La figure 3.9 représente la densité d'aimantation ( $M = n^\uparrow - n^\downarrow$ ) suivant les directions  $x$  et  $z$  à gauche et suivant la direction  $y$  à droite. Sur la figure de gauche qui représente la densité d'aimantation selon les axes  $x$  et  $z$ , on constate deux couleurs différentes pour les deux densités de spin up et down. Les atomes de Fer situés sur l'axe  $(111)_{rh}$  présentent donc un moment magnétique de  $-4.076\mu_B$  et  $+4.076\mu_B$  (le moment magnétique résultant est donc nul) suivant la direction  $\vec{x} + \vec{z}$  isotrope. La densité d'aimantation selon l'axe  $y$  n'est pas isotrope et prend la forme d'une orbitale du type  $d_{xy}$ .

L'aimantation de BFO est directement dû aux rotations des octaèdres d'oxygènes selon la direction  $(111)_{rh}$ . En l'absence de ces rotations, le canting de spin est nul. On peut y voir ici une conséquence directe de l'interaction DM.

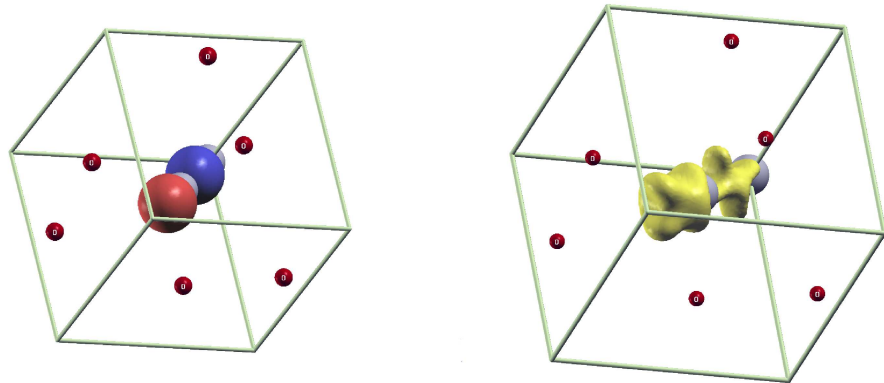


FIG. 3.9 – Densité d'aimantation (L'axe  $[111]_c$  sort du plan) : À gauche selon les direction  $x$  et  $z$ ; Le cercle bleu correspond à la densité de spin down et le cercle rouge à la densité de spin up. À droite selon la direction  $y$ . Les orbitales du type  $d_{xy}$  de couleur jaune portée par les deux atomes de fer montre qu'une seule densité de spin est présente selon l'axe  $y$ .

#### 3.1.7 Couplage magnétoélectrique

Lorsqu'on déplace les atomes de BFO massif dans la structure  $R3c$  suivant les modes de phonon  $A1(TO1)$  et  $A1(TO2)$  et  $E(TO1)$ , on modifie le moment magnétique porté par le fer comme le montre la figure 3.11 tout



en restant dans la bonne structure magnétique. Le couplage magnétoélectrique n'est pas le même suivant les modes de phonon activés par le champ électrique.

### Rappel sur le couplage ME

Le couplage magnétoélectrique est donné par la transformée de Legendre

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 - \epsilon_{ij} E_i E_j - \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j \quad (3.10)$$

Les variables champ électrique, magnétique et polarisation, aimantation respectivement étant conjuguées, le tenseur magnétoélectrique linéaire peut s'écrire sous la forme :

$$\alpha_{ij} = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial P_i \partial M_j} = \frac{\partial M_j}{\partial P_i} \quad (3.11)$$

Dans la pratique, le couplage magnétoélectrique est mesuré en appliquant un champ électrique et en mesurant un champ magnétique et réciproquement comme le montre l'expression 3.10. le terme  $\alpha_{ij}$  peut alors s'écrire sous la forme de puissance de la polarisation  $P$  et l'aimantation  $H$ . D'un point de vue microscopique, appliquer un champ électrique revient à modifier un ou plusieurs mode de phonons. La modification de ce mode de phonon dans la phase FE va avoir pour effet de modifier l'amplitude des différents modes activés dans la phase FE et donc de la polarisation. En ab initio, l'application d'un champ électrique est donc similaire à la modification de l'amplitude d'un mode de phonon appelé ici  $\lambda$ . Nous n'avons pas cherché à appliquer un champ magnétique dans abinit donc le couplage magnétoélectrique peut donc s'écrire comme puissance de  $P$  :

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{11} + \alpha_{ijk}^{21} P_k + \alpha_{ijkl}^{31} P_k P_l + \alpha_{ijklm}^{41} P_k P_l P_m + \dots \quad (3.12)$$

où  $\alpha_{ij}^{11}$  est le couplage magnétoélectrique linéaire,  $\alpha_{ijk}$ ,  $\alpha_{ijkl}$  et  $\alpha_{ijklm}$  sont des couplages d'ordre 2, 3, 4 en  $P$  respectivement.

### Étude du tenseur magnétoélectrique dans BFO R3c

Nous avons donc calculé avec ABINIT par la méthode des phases de Berry la modification de la polarisation et de l'aimantation en fonction de  $\lambda$ . Ces graphiques sont représentés en annexe C page 127. Ces calculs ont été fait en LSDA, c'est à dire sans couplage spin orbite. La modification de l'aimantation est donc le fait des mouvements atomiques et de la réorganisation électronique qu'ils induisent. La polarisation est portée par l'axe  $(111)_{rh}$ . Le

système est donc complètement isotrope et le tenseur magnétoélectrique 3.11 se simplifie

$$M = \alpha P = \alpha^0 + \alpha^{11}P + \alpha^{21}P^2 + \alpha^{31}P^3 + \alpha^{41}P^4 \quad (3.13)$$

où  $\alpha^0$  est une constante qui correspond au couplage magnétoélectrique statique. Ce terme est uniquement nécessaire pour le fit mais n'a pas de signification physique. La fonction 3.13 a été ajustée aux données expérimentales par la méthode des moindres carrés. Cette méthode est implémentée dans le logiciel libre *qtiplot* qui nous a servi à faire les ajustements.

**l'activation du mode  $A1(TO1)$**  (à gauche figure 3.7) représente un déplacement polaire de l'atome central en phase avec un déplacement rectiligne des octaèdres d'oxygènes dans la même direction. L'effet de la modification de l'amplitude de ce mode est représenté en haut figure 3.11.

L'effet de ce couplage n'est pas symétrique par rapport à  $x = 0$  car dans la phase FE de BFO, le mode  $A1(TO1)$  prolonge la brisure de l'inversion de symétrie spatiale par la ferroélectricité. La position  $x = 0$  correspond donc à la position des atomes dans la phase  $R3c$ . La courbe rouge représente le fit de la fonction 3.13 de  $P$ .

**l'activation du mode  $A1(TO2)$**  privilégie la rotation des octaèdres d'oxygène en antiphase. Lors de ce déplacement les atomes de Bismuth se déplacent suivant l'axe  $(111)_{rh}$ . Ce mouvement s'accompagne d'une rotation des octaèdres d'oxygènes en antiphase autour de l'axe  $(111)_{rh}$ .

**l'activation du mode  $E(TO1)$**  représente un déplacement perpendiculaire à l'axe de la polarisation. Les atomes de Fer étant situés sur l'axe  $(111)_{rh}$ , l'amplitude  $\lambda = 0$  (et donc  $P = 0$ ) correspond à la position de l'atome de fer exactement sur l'axe  $(111)_{rh}$ . Ce mode sera donc symétrique par rapport à  $P = 0$ .

**Les coefficients des fits** sont donnés dans le tableau 3.10 en unité arbitraire. La ligne rouge en sur-brillance représente le tenseur magnétoélectrique linéaire.

On constate que le couplage magnétoélectrique linéaire vient principalement du mode  $A1(TO2)$  c'est à dire de la rotation autour de l'axe  $(111)_{rh}$  des octaèdres d'oxygènes couplé au mouvement des atomes des Bismuth sur l'axe  $(111)_{rh}$ . Cet effet a été observé avec les mêmes conclusions par J. Iñiguez [119] dans les composés BFO,  $Bi_2FeCrO_6$  et  $BiCrO_3$ . Cet effet est divisé par 10 lorsque les atomes de Fer sont déplacés perpendiculairement à l'axe  $(111)_{rh}$ .

	A1(TO1)	A1(TO2)	E(TO1)
$\alpha^0$	$4.2 \pm 5.0 \cdot 10^{-03}$	$4.240 \pm 4.0 \cdot 10^{-03}$	$4.241 \pm 1.4 \cdot 10^{-03}$
$\alpha^{11}$	$(-28 \pm 10)10^{-5}$	$(-78 \pm 9.0) \cdot 10^{-05}$	$(-3.5 \pm 5.6) \cdot 10^{-05}$
$\alpha^{21}$	$(-6.9 \pm 1.5) \cdot 10^{-06}$	$(-35 \pm 56) \cdot 10^{-06}$	$(-12.7 \pm 2.8) \cdot 10^{-06}$
$\alpha^{31}$	$(-130 \pm 11) \cdot 10^{-09}$	$(191 \pm 9.5) \cdot 10^{-09}$	$(-25 \pm 25)10^{-09}$
$\alpha^{41}$	$(-11 \pm 1)10^{-10}$	$(-8.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-10}$	$(-25.1 \pm 9.2) \cdot 10^{-10}$
$\chi^2$	0.99595	0.99822	0.99512

FIG. 3.10 – coefficient du fit de la fonction 3.13. La ligne rouge correspond aux couplages ME linéaire.

Le couplage ME provient aussi du terme  $\alpha^{21}$  qui correspond au terme de couplage  $\alpha_{ijk}^{21} P_i P_j M_k$  qui est de l'ordre de grandeur du couplage magnéto-électrique linéaire. Encore une fois ce terme est très fort dans le cas du mode A1(TO2). Le couplage ME est donc principalement créé par la translation du Bismuth le long de l'axe  $(111)_{rh}$  qui s'accompagne d'une rotation des octaèdres d'oxygènes autour de l'axe  $(111)_{rh}$ . Leur translation en phase avec les atomes de Fer n'a qu'un effet d'ordre supérieur.

L'effet ME est donc particulièrement fort lors de l'activation de mode de phonon à basse énergie dominé par les déplacements du Bismuth comme A1(TO2). Les modes de phonons de plus haute énergie dominé par les déplacement du Fer, A1(TO1) et E(TO2) ont un effet secondaire.

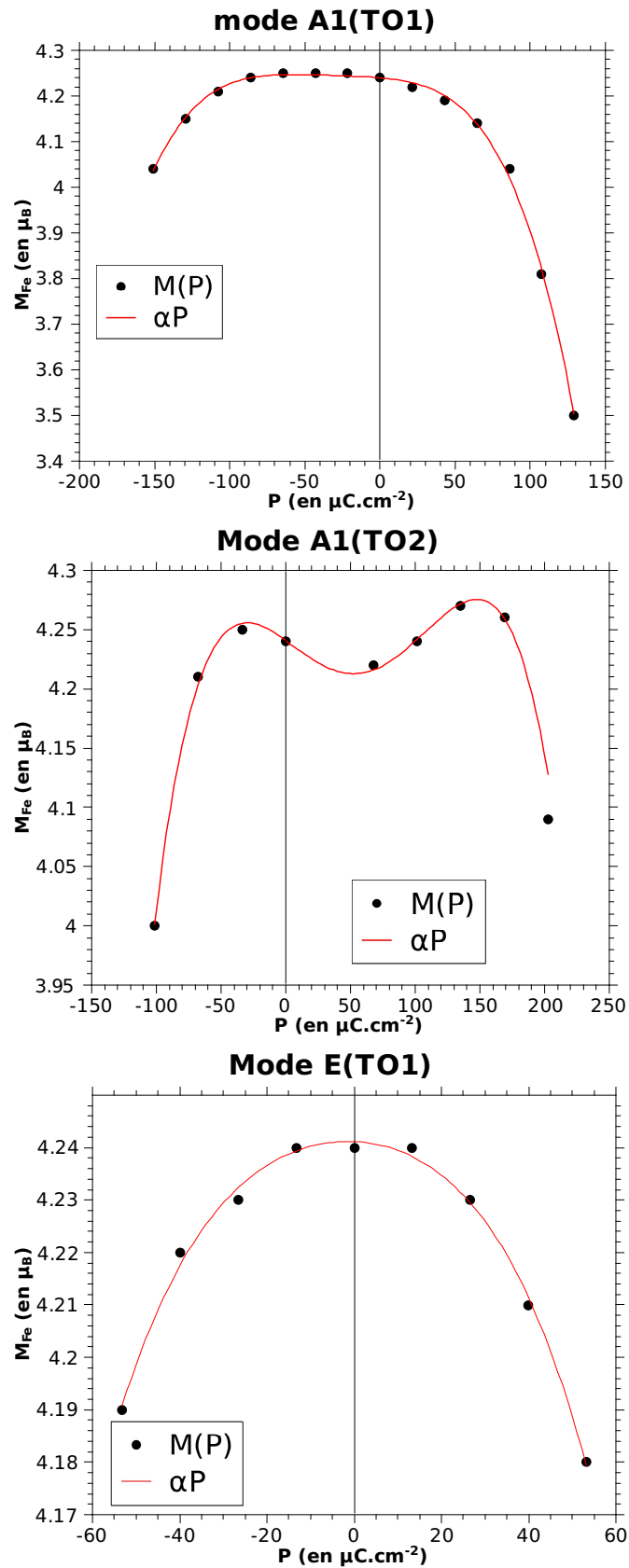


FIG. 3.11 – Couplage entre les modes de phonon et le moment magnétique de l'atome de Fer dans BFO massif R3c.

### 3.2 Effet de la déformation épitaxiale sur BFO couche mince

Les codes ab initio modélisent des structures avec des conditions aux limites périodiques <sup>3</sup>. Une couche mince est un système bidimensionnel dans lequel la périodicité est brisée suivant la direction de croissance. La modélisation ab initio de ces structures est donc difficile. Nous avons ici fait le choix d'une approximation.

Ici, nous ne considérons que des films dans la direction de croissance (001) c'est à dire que l'axe  $z$  pseudo cubique est perpendiculaire au substrat comme le montre la figure 3.12. Le terme déformation désigne ici uniquement la *déformation compressive* et par conséquent les valeurs des déformations seront exprimées en valeur absolue.

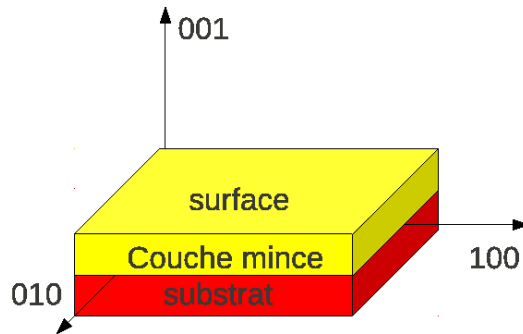


FIG. 3.12 – couche mince orientée dans la direction de croissance (001). La surface est le dernier plan atomique orientée selon l'axe (001).

#### 3.2.1 Rappel des phases observées sur BFO en couches minces

BFO a été déposé pour la première fois sur STO(001) en 2003 par l'équipe du professeur Ramesh à Berkeley [26]. La phase observée alors est P4mm avec un  $c/a \approx 1.02$ . La polarisation dans BFO mesurée alors de  $90 \mu C.cm^{-2}$  selon la direction  $(111)_{rh}$ . Très vite l'intérêt de déposer BFO en couche mince afin de moduler sa polarisation et son moment magnétique est remarqué. Suite à cette étude novatrice, de nombreuses tentatives d'obtenir des couches minces de BFO et de nombreuses phases ont été observées. Le tableau 3 de l'appendice B de [63] montre que les phases rapportées de BFO sont nombreuses. Les observations vont des phases tétraogonales type P4mm à monoclinique de type  $M_A$  en passant par rhomboédrique de type R3c.

La forte polarisation de BFO et sa stabilité en température sont très intéressantes pour des applications industrielles de type FeRAM. Un dispositif

<sup>3</sup>dites de Born Von Karman

de jonction tunnel à quatre états a été réalisé en couche mince par Gajek *et al* en combinant des manganites ferromagnétiques ferroélectriques ( $\text{LaBiMnO}_3$ ) et un semi métal magnétique  $\text{LaSrMnO}_3$  [120].

En couche mince, les propriétés magnétiques de BFO sont changées. L'équipe de Ramesh a d'abord observé une faible aimantation dans BFO [26] due principalement à des phases parasites de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , comme montré par Béa *et al* [61, 121]. L'équipe d'Agnes Barthélémy a aussi mis en évidence la disparition de la cycloïde dans les couches minces de BFO [76, 122] ce qui peut permettre l'apparition du couplage magnétoélectrique linéaire.

Notre première approche a donc été de déterminer la phase la plus stable de BFO en couche mince et d'étudier l'effet de la déformation épitaxiale sur celle-ci.

### 3.2.2 Modification des codes

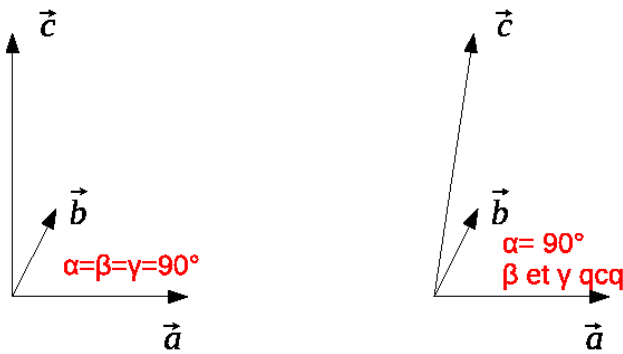


FIG. 3.13 – à gauche : relaxation dans abinit 5.6. Le vecteur  $\vec{c}$  doit rester perpendiculaire à  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ . A droite : Dans VASP la modification de la procédure de calcul des contraintes a permis de relaxer la structure et l'angle entre  $\vec{c}$  et les autres vecteurs de base.

La première des choses à faire pour modéliser une couche mince en ab initio est de modéliser la déformation épitaxiale. Pour cela la structure est bloquée dans le plan (xy) c'est à dire le plan (001) de la figure 3.12. Dans ce plan le paramètre de maille du film est maintenu égal à celui du substrat. Les conditions périodiques sont donc maintenues. Ce que nous appelons donc modélisation en couche mince est en fait une structure massive dans laquelle les mouvements dans le plan (xy) sont impossibles.

Dans les codes ab initio que nous avons utilisés, il est possible de relaxer une structure tout en contraignant son paramètre de maille dans le plan donc  $|\vec{a}| = |\vec{b}| = cte$  dans le cas d'un substrat cubique. De plus, le cisaillement dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  est interdit, ce qui correspond à  $\vec{a}\vec{b} = \gamma = 90^\circ$ . L'axe  $\vec{c}$  ne peut relaxer alors que perpendiculairement au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  comme le montre la

### 3.2. EFFET DE LA DÉFORMATION ÉPITAXIALE SUR BFO COUCHE MINCE<sup>85</sup>

figure 3.13.

Nous avons vu que la structure de BFO sous forme massive est de type R3c avec une faible distorsion et que certaines structures de BFO en couche mince étaient monocliniques. Il était donc probable qu'en couche mince, BFO soit dans une phase monoclinique ou triclinique et que les angles  $\beta$  et  $\gamma$  ne soient pas égaux à  $90^\circ$ .

Le code VASP a été modifié en conséquence afin de permettre la relaxation de l'angle monoclinique. La modélisation de la déformation épitaxiale dans Vasp conserve  $\alpha = 90^\circ$  et  $|\vec{a}| = |\vec{b}| = cte$  mais les angles  $\widehat{b\vec{c}} = \alpha$  et  $\widehat{c\vec{a}} = \beta$  peuvent maintenant relaxer librement.

#### 3.2.3 BFO couche mince

Comme nous l'avons déjà signalé, il apparaît assez naturel que la phase de BFO sous déformation épitaxiale donne lieu à une symétrie monoclinique. La phase R3c devrait devenir la phase Cc dans l'hypothèse où la polarisation, les tilts et l'AF de type G sont conservés.

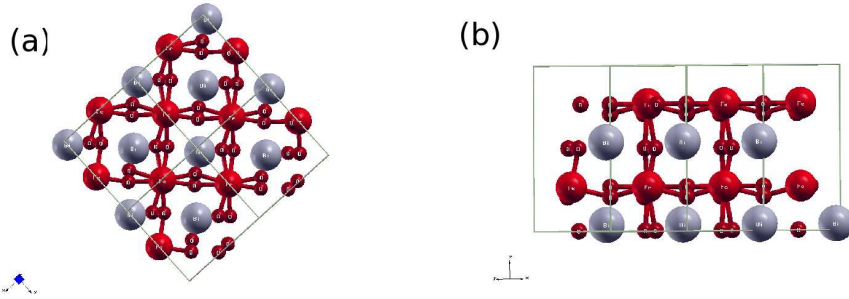


FIG. 3.14 – Cellule à 20 atomes utilisée pour modéliser la phase Cc.

modèle	Énergie (en meV/f.u.)
Cc $\vec{c} \perp (\vec{a}, \vec{b})$	124
Cc $\vec{c} \angle (\vec{a}, \vec{b})$	63
Cc bulk like	0.0
P4mm	210
Cm $\vec{c} \perp (\vec{a}, \vec{b})$	64

FIG. 3.15 – Différence d'énergie entre les différentes modélisations de BFO en couche mince avec une déformation de  $-4.8\%$ .

Afin de modéliser cette phase, nous avons utilisé une cellule à 20 atomes comme représentée figure 3.14.

Une étude similaire de BFO en couche mince par ab initio a été faite par Hatt *et al* [123] et a été publiée en parallèle de nos travaux [124]. Le

tableau 3.15 montre la différence d'énergie entre les différentes modélisations à travers l'exemple de BFO en phase Cc, Cm et P4mm contraint à 4.8% dans le plan. Pouvoir relaxer l'angle monoclinique à cette déformation est particulièrement important car la différence d'énergie entre la phase Cc et P4mm est très faible. Lorsque l'angle monoclinique est pris en compte dans la modélisation, la différence d'énergie est d'environ  $60meV/f.u.$  ce qui est suffisant pour conduire à une mauvaise évaluation de l'état stable en fonction de la déformation.

### 3.3 La phase de BFO en couche mince

#### 3.3.1 Propriétés structurales

Les propriétés structurales de BFO couche mince ont été publiées pour la première fois par Wang *et al* [26] sur  $STO(001)$  ce qui correspond à une déformation expérimentale d'environ 1.8%. Dans cet article, les calculs concluent sur la présence de la phase P4mm.

Nous avons étudié l'effet de la déformation épitaxiale de plusieurs phase afin de connaître la phase de plus basse énergie sous déformation. Les phases testées sont P4mm, Pnma, Cc, Cm, Fmm2 et I4cm. Seules trois phases ont été gardées par la suite pour montrer que la phase tétragonale n'était pas la plus stable sous déformation supérieure à 4.8% [124].

La phase monoclinique Cc, qui est la phase R3c sous déformation épitaxiale, présente des tilts d'octaèdres d'oxygène alors que la phase tétragonale P4mm et la phase monoclinique Cm sont deux phases qui ne présentent pas de tilts d'octaèdres d'oxygène. Alors que la phase tétragonale P4mm présente une polarisation selon la direction  $[001]_{pc}$  (hors plan), les phases monocliniques Cm et Cc présentent en plus une composante de la polarisation dans le plan. Les résultats de ces calculs sont présentés figure 3.16.

La déformation  $\eta = 0\%$  correspond à la maille Cc 20 atomes entièrement relaxée. Contrairement aux calculs faits en Hamiltonien Effectif, la phase de référence n'est pas la phase à haute température. En effet, les techniques ab initio que nous avons utilisées ne prennent pas en compte la température. Nous avons donc accès uniquement à la déformation épitaxiale qui est issue de la différence entre le paramètre de maille de BFO sous sa forme massive et du paramètre de maille du substrat.

La paramètre de maille de BFO sous forme massive dans la phase Cc est alors  $a_{rh}^{Cc} = 5.51\text{\AA}$  et le volume de la maille à 10 atomes associés est  $\Omega^{Cc} = 118.44\text{\AA}^3$ . En comparaison, la phase R3c relaxée en LDA+U a un paramètre de maille  $a_{rh}^{R3c} = 5.52\text{\AA}$  et un volume de  $\Omega^{R3c} = 118.52\text{\AA}^3$ . L'état de déformation nulle correspond donc quasiment à l'état relaxé de BFO sous forme massive. L'état de référence des déformation  $\eta$  est donc le paramètre de maille de BFO sous forme massive en phase R3c.



Lorsque l'on augmente la déformation, l'énergie de la phase de Cc de BFO augmente. Lorsque la déformation épitaxiale atteint une valeur critique de 4.8%, les tilts d'octaèdres d'oxygène disparaissent et une transition de phase de Cc vers Cm a lieu. Cette transition de phase s'accompagne d'une augmentation brutale du  $c/a$  comme le montre la figure 3.17. Au delà de 4.8%, la phase la plus stable quelque soit les approximations et les codes ab initio utilisés est la phase Cm.

Il est intéressant de remarquer que l'état relaxé de la phase tétragonale P4mm et de la phase monoclinique Cm correspondent à un état de déformation d'environ 5%. Ces phases ne sont donc pas celles de plus basses énergies sur des substrats tels que STO qui correspondent à une déformation de 1.8%.

L'équipe de Ramesh a observé une transition similaire de la phase Cc vers la phase P4mm [67] sur la base du rapport  $c/a$  qui devient fort et suggère une phase tétragonale.

L'étude de la tétragonalité de BFO en fonction de la déformation épitaxiale est représentée figure 3.17. À  $\eta = 0\%$ , lorsque BFO est dans la phase Cc, on vérifie bien que  $c/a = 1$ . Lorsque la déformation augmente, le rapport  $c/a$  augmente comme

$$\frac{c}{a} = (-33 \pm 2) \times 10^{-3}\eta + (0.99 \pm 0.01) \quad (3.14)$$

A travers l'évolution, nous retrouvons que la phase Cc doit passer par le point (1, 0) qui représente une tétragonalité de 1 à  $\eta = 0\%$ .

À la transition de phase 4.8%, l'apparition de la phase monoclinique Cm s'accompagne d'une augmentation brutale du  $c/a$  qui passe de 1.13 à 1.22. Les  $c/a$  de la phase monoclinique Cm et de la phase tétragonale P4mm sont très proches. Si l'on considère ces deux dernières phases et on étudie leur  $c/a$  en fonction de la déformation, on constate qu'il évolue linéairement comme

$$\frac{c}{a} = (-35.3 \pm 0.2) \times 10^{-3}\eta + (1.06 \pm 0.01) \quad (3.15)$$

Dans la phase monoclinique Cc,  $\eta = 0$  correspond bien à  $c/a = 1$  alors que pour la phase monoclinique Cm et la phase tétragonale P4mm qui ne présente pas de tilts d'octaèdre d'oxygène, la déformation  $\eta = 0\%$  correspond à  $c/a = 1.06$ . Les tilts d'oxygènes jouent donc un grand rôle dans la relaxation de la déformation. Alors que la variation de  $c/a$  est linéaire dans les deux cas la disparition des tilts entraîne une variation d'environ 9% de la tétragonalité.

### 3.3.2 Propriétés physiques

#### La polarisation

La variation de polarisation a été calculée dans les phases les plus stables Cc et Cm en fonction de la déformation. Ces résultats sont représentés figure

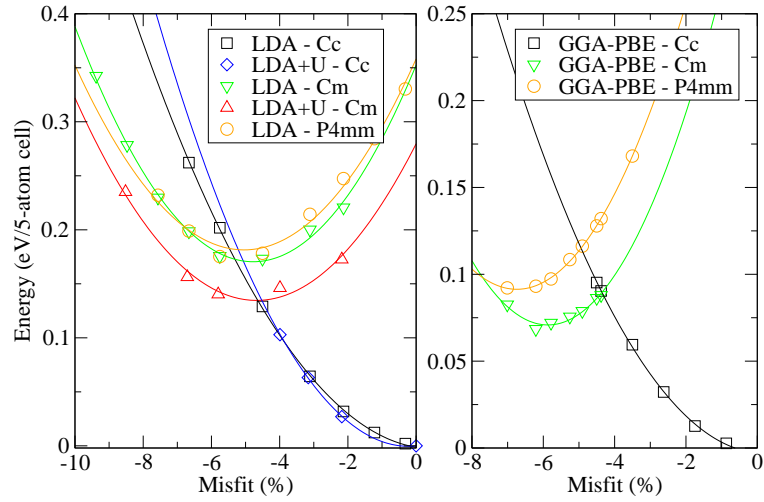


FIG. 3.16 – Énergie en fonction de la déformation pour différentes phases de BFO.

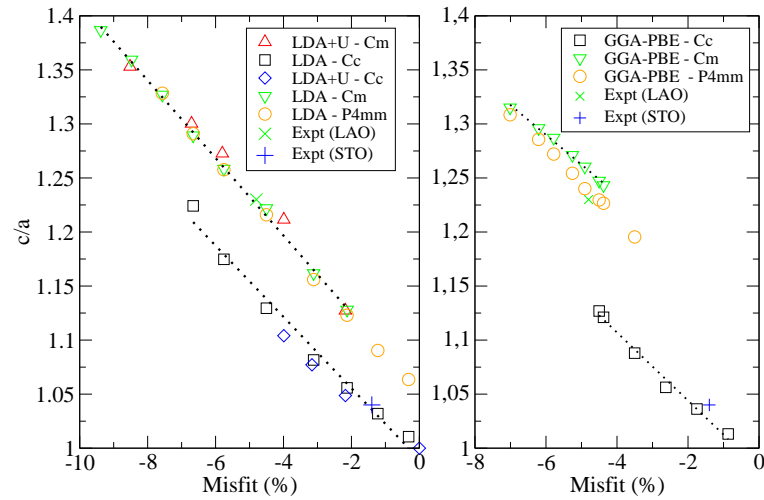


FIG. 3.17 – rapport  $c/a$  obtenu en fonction de la déformation pour les phase P4mm, Cm et Cc.

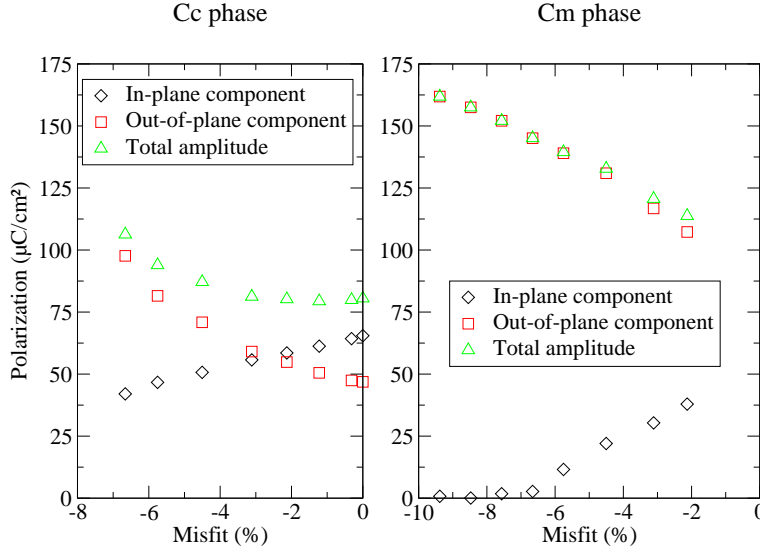


FIG. 3.18 – variation de la polarisation dans le plan, hors et total de BFO dans la phase cc et Cm.

3.18. Dans la phase Cc, l'amplitude de la polarisation reste constante pour des déformations faibles, inférieures à 2.6%. Dans cette gamme de déformations, elle vaut environ  $80\mu C.cm^{-2}$ . Cela est dû au fait que la polarisation dans le plan ( $\sqrt{P_x^2 + P_y^2}$ ) diminue alors que la polarisation hors plan ( $P_z$ ) augmente de manière linéaire sous l'effet de la déformation.

Au delà de 2.6%, l'augmentation de la polarisation hors plan devient quadratique alors que la diminution de la polarisation dans le plan reste linéaire ce qui a pour effet de faire augmenter l'amplitude de la polarisation.

Dans la phase Cc, la polarisation commence donc par tourner dans la plan (110) sous l'effet de la déformation puis augmente de manière quadratique pour des déformations supérieures à 2.6% comme le montre la figure 3.19. Tout se passe comme si la déformation épitaxiale induisait une pseudo tétragonalité.

Dans la phase Cm la composante de la polarisation diminue linéairement entre -2% et -7% c'est à dire de  $40\mu C.cm^{-2}$  à  $0\mu C.cm^{-2}$ . Pour des déformations supérieures à -7%, la polarisation dans le plan reste nulle. La composante de la polarisation dans le plan est toujours beaucoup plus faible dans la phase Cm que dans la Phase Cc.

Par contre, la composante hors plan de la polarisation dans la phase Cm est très forte et bien supérieure à la composante dans le plan. Elle vaut  $107\mu C.cm^{-2}$  à  $\eta = -2\%$  par exemple. Elle augmente linéairement avec la déformation.

Dans la phase Cm, la polarisation résultante augmente linéairement en fonction de la déformation et vaut environ  $130\mu C.cm^{-2}$  pour une déforma-

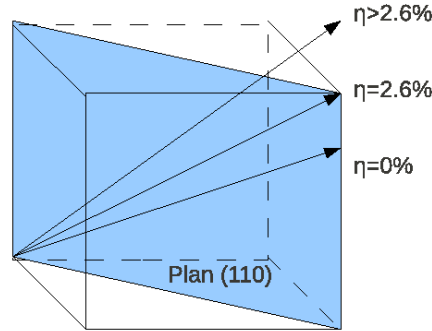


FIG. 3.19 – Rotation de la polarisation dans la phase Cc sous l'effet de la déformation. Lorsque  $0\% < \eta < 2.6\%$ ,  $P_{ip} > P_{op}$  et  $P = cte$ . A  $\eta = 2.6\%$ ,  $P_x = P_y = P_z$ . Lorsque  $\eta > 2.6\%$ ,  $P_{op} > P_{ip}$  et  $P$  augmente.

tion de  $-5\%$ .

### L'aimantation

Le moment magnétique de BFO dans les phases monoclinique Cc et Cm reste inchangé. Toutes les structures que nous avons calculé étaient AFM de type G. Les moments magnétiques portés par le Fer valent  $4.0\mu_B/Fe$  dans la gamme de déformations étudiée.

Nous nous sommes intéressés à la variation de la température de Néel dans la phase Cc en fonction de la déformation dans l'approximation de champ moyen avec interaction entre premiers voisins. D'après la méthode de la section 3.1.6 page 77, la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état ferromagnétique nous donne une approximation grossière de  $T_N$ . En fonction de la déformation cette différence varie peu et vaut environ  $\Delta E = 1.0eV$ .

Les résultats de ces calculs sont présentés tableau 3.20

$\eta$ en %	$T_n$ en °C
0.3	1348
-1.8	1392
-3.6	1345

FIG. 3.20 – Évolution de la température de Néel en fonction de la déformation.

La  $T_n$  de BFO dans cette phase est donc d'environ  $1350K$ . Bien que toujours largement surestimées, ces valeurs montrent que la déformation épitaxiale a donc peu d'effets sur l'ordre antiferromagnétique aux faibles déformations.

### 3.3.3 BFO a forte déformation

Comme nous venons de le voir, sous déformation épitaxiale, BFO subit une transition de la phase Cc à la phase Cm qui est monoclinique et proche de la phase P4mm qui est fortement tétragonale.

La phase Cm a un fort  $c/a$  de l'ordre de 1.24 sur LAO et ne montre aucun tilt comme le montre la figure 3.21. Cette particularité est importante car elle est détectable par diffraction X de forte brillance au synchrotron.

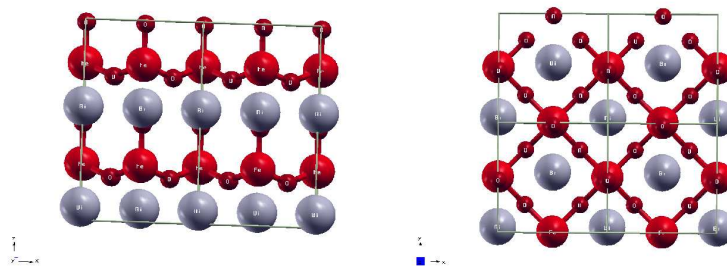


FIG. 3.21 – Structure de BFO dans la phase Cm. On remarque la forte tétragonalité de cette phase ainsi que l'absence de tilts.

Afin de valider les résultats théoriques surprenants dont nous avons parlé dans la section précédente, nous avons fait de la diffraction en température au laboratoire SPMS de couches de BFO sur différents substrats. La déformation dans le plan a été adaptée afin de parcourir le diagramme de phase.

## 3.4 Vérification expérimentale

D'un point de vue expérimental, nous avons trois propriétés pour identifier la phase Cm. La première est la présence de polarisation dans le plan et hors du plan, la seconde est l'absence de tilt que nous pouvons voir par diffraction X et la tétragonalité des échantillons.

Dans cette section nous allons présenter les résultats expérimentaux qui nous ont permis de caractériser les phases de BFO//LAO et BFO//STO.

### 3.4.1 Préparation des échantillons

La méthode générale d'élaboration des échantillons a été présentée section 2.2.2 page 56. Nous ne verrons ici qu'un bref rappel.

Les échantillons BFO//LAO ( $\eta = -4.8\%$ ) et BFO//STO ( $\eta = -1.8\%$ ) ont été réalisés par PLD à l'UMR CNRS/Thales. Afin de vérifier la qualité cristalline des échantillons, nous avons réalisé un diagramme de diffraction X présenté figure 3.22. Sur ces diagramme, on remarque qu'aucunes phases parasites de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ne sont présentes. On remarque de plus

que l'espacement des pics de BFO et des substrats ne sont pas égaux ce qui indique de la rapport  $c/a$  est modifié par la déformation épitaxiale.

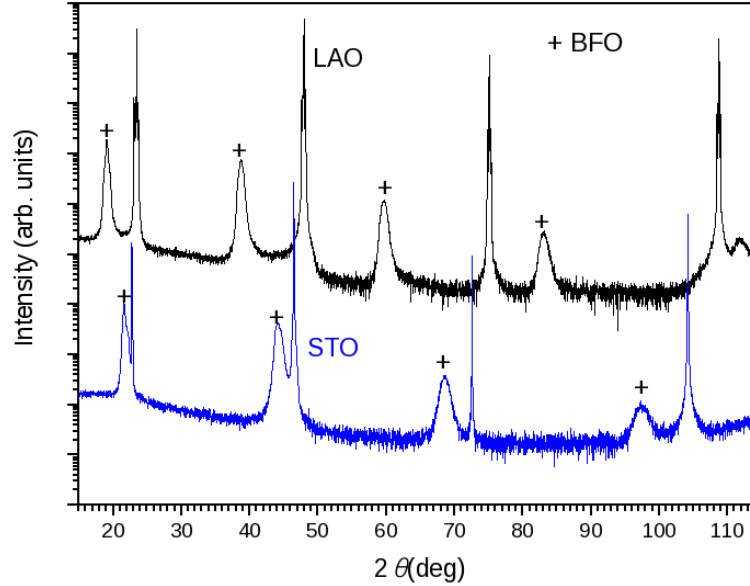


FIG. 3.22 –  $\theta 2\theta$  d'un échantillon de BFO//STO et BFO//LAO. Les pic à l'apic de \* sont les pics dûs à BFO. Les autres sont les pics des différents substrats.

Pour vérifier que les échantillons étaient bien épitaxiés, des images TEM ont été réalisées comme présenté sur la figure 3.23. À partir de ces images, on constate que les couches de BFO sur les substrats LAO et STO ne présentent pas de dislocation à l'interface couche/substrat.

D'après la section précédente, la valeur de la déformation à laquelle la transition de phase structurale entre les phases monocliniques Cc et Cm à lieu est  $\eta = -4.8\%$ . Cette déformation est exactement celle créé par le substrat LAO. En effet suivant les conditions de croissance (pression d'oxygène à l'intérieur de la chambre, vitesse de dépôt), les différentes phases monocliniques de BFO peuvent être épitaxiées sur LAO.

Cette constatation est générale dans la communauté. Ramesh et Young-Han Shin <sup>4</sup> à *l'Asian Meeting of ferroelectrics* ont présenté le processus de relaxation en fonction de l'épaisseur de couche de BFO//LAO. Les énergies de ces deux phases sont très proche. Pour des épaisseurs de l'ordre de  $35nm$  la phase de BFO est tétragonle puis devient monoclinique ou rhomboédrique à des épaisseurs supérieures.

<sup>4</sup>résultats non publiés

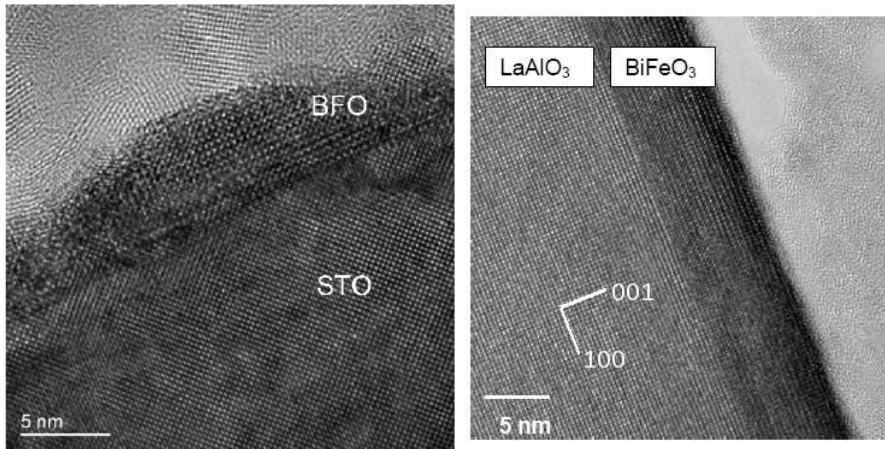


FIG. 3.23 – À gauche : Image de TEM d'un échantillon de BFO//STO. À droite : Image de TEM d'un échantillon BFO//LAO.

### 3.4.2 Étude de la polarisation

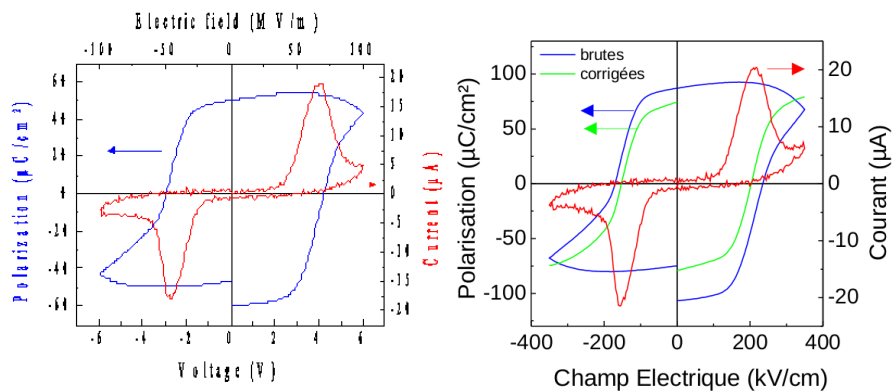


FIG. 3.24 – À gauche : Cycle d'hysteresis d'un échantillon de BFO//STO. À droite : Cycle d'hysteresis d'un échantillon de BFO//LAO.

Afin de vérifier que ces échantillons étaient ferroélectrique des cycles d'hystereses (Ploop) ont été réalisés (Fig. 3.24).

La polarisation observée sur des échantillons de BFO//LAO et de BFO//STO est de  $75\mu C.cm^{-2}$  dans la direction (001). Les cycles montrent que la polarisation est réversible et que les courants de fuites sont faibles.

Alors que la polarisation de BFO//STO est en bon accord avec la polarisation calculée dans la phase Cc, la polarisation calculée en ab initio dans la phase Cm est d'environ  $125\mu C.cm^{-2}$  selon la direction (001). Ces résultats

tendent à montrer que la phase de BFO//LAO serait Cc et non pas Cm. Néanmoins, cette différence de polarisation peut provenir du champ dépolarisant aux interfaces de la couche de BFO à ces déformations très fortes.

### 3.4.3 La tétragonalité

L'image TEM de BFO épitaxié sur LAO représenté figure 3.23 montre une très bonne qualité cristalline. À partir de cette image, nous avons pu évaluer la tétragonalité de cette phase de BFO. Le rapport  $c/a \approx 1.24$ . Si l'on observe l'image TEM de BFO//STO on constate que la tétragonalité est bien inférieure de l'ordre de  $c/a \approx 1.06$ .

Afin de comparer les valeurs théoriques et expérimentales, il convient de faire un petit aparté sur la notion de déformation épitaxiale. Dans les calculs, la référence des déformations est prise au paramètre de maille du matériau massif optimisé en LDA+U dans la phase Monoclinique Cc. D'un point de vue expérimental, la référence de la déformation est le paramètre de maille de BFO massif dans la phase R3c qui comme nous l'avons vu dans la section 3.3.1 page 86 est très proche du paramètre de maille de BFO massif dans la phase Cc optimisé en LDA+U. Les déformations épitaxiales expérimentales et théoriques peuvent donc être comparées.

La valeur du  $c/a = 1.24$  de BFO//LAO est en très bon accord avec celle calculée en abinitio  $c/a = 1.24$ . Malgré une faible polarisation comme présentée dans le paragraphe précédent, la forte tétragonalité de la phase de BFO//LAO c'est à dire soumis à une déformation de  $-4.8\%$  est en accord avec celle de la phase Cm.

### 3.4.4 Le PFM

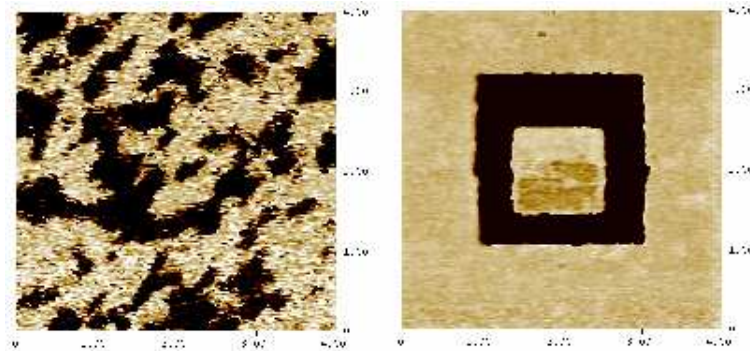


FIG. 3.25 – À gauche : phase dans le plan. À droite : Phase hors plan. Les différences de contrastes proviennent des contributions des différents domaines.



La polarisation dans les couches de BFO//STO a une composante dans le plan et hors plan comme observé par Béa *et al* [125]. La figure 2 montre la lecture de domaine ferroélectrique ce qui confirme que la polarisation peut être retournée dans des couches de  $2nm$ . Comme le suggère le PLOOP 3.24, le retournement de la polarisation est aussi possible dans des couches plus épaisses.

Les mesures des échantillons BFO//LAO sont représentées figure 3.25. La figure de droite montre que la polarisation hors plan peut être inversée par application d'une tension. L'image de la phase dans le plan montre une différence de contraste. Comme nous l'avons vu plus tôt, lorsque deux domaines ont des polarisations opposées, un changement de contraste est observé. Cette mesure montre que, dans les échantillons de BFO//LAO, la polarisation dans le plan est non nulle. Cette propriété interdit la phase de BFO//LAO d'être tétragonale donc à BFO d'être dans la phase  $P4mm$  et d'avoir une polarisation orientée selon l'axe  $(001)_{psc}$  exclusivement.

La phase de BFO//LAO est donc une phase à forte tétragonalité avec une polarisation dans la plan et hors plan ce qui exclut la phase  $P4mm$ .

### 3.4.5 Mesure de raies de surstructures

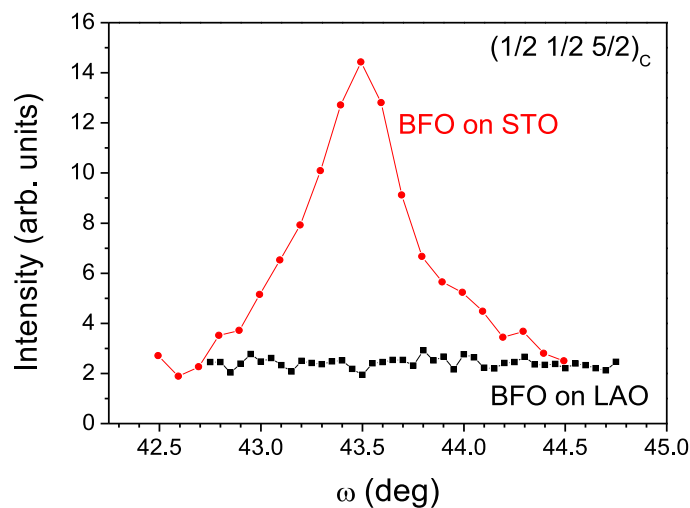


FIG. 3.26 –  $\omega$ -scan de deux pics de sur-structure de BFO, une sur STO et l'autre sur LAO. La longueur d'onde utilisée est  $\lambda = 1.54\text{\AA}$ .

Afin de vérifier si les tilts d'octaèdres étaient présents dans la phase de BFO//LAO et BFO//STO, nous avons étudié la structure d'un échantillon de BFO(70nm)//LAO et BFO(70nm)//STO sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL.

Nous nous sommes intéressés aux pics créés par les tilts d'octaèdres d'oxygène. Du fait de la rotation de ces octaèdres en antiphase, le diagramme de diffraction doit présenter des pics dits de structure, qui correspondent à un dédoublement de la maille [126, 127].

D'après Glazer [126] nous avons déterminé les pics de sur-structure possible de BFO dans la phase monoclinique Cc. Nous avons ensuite mesuré sur la ligne les raies de surstructures de BFO//STO et BFO//LAO sur les familles de pics  $(h/2, k/2, l/2)$ . La géométrie du diffractomètre ne nous a pas permis de prendre tous les pics. Nous avons mesuré une dizaine de pic de sur-structure.

Un résultat caractéristique de ces mesures est représenté figure 3.26 pour le pic  $(1/2, 1/2, 5/2)$ . Sur ce graphique, le pic de sur-structure associé à la phase Cc de BFO est bien présent (en rouge) alors que le pic de sur-structure de la phase BFO//LAO est absent (en noir).

A. Hatt *et al* [123] calculent que pour les films BFO//LAO, une transition iso-structurale a lieu. Le  $c/a$  augmente alors et les tilts d'octaèdres d'oxygène diminue de  $13^\circ$  pour le massif à  $5^\circ$  pour cette nouvelle phase. Cet angle de tilt est bien supérieur à la résolution de notre expérience et aucun tilt n'est observé sur nos échantillons.

Pour conclure la phase de BFO//LAO a donc un rapport  $c/a$  bien supérieur à la phase de BFO//STO qui suggère une phase tétragonale. Cependant la disparition de tilt dans les échantillons BFO//LAO n'impliquent la disparition de la polarisation dans le plan ce qui contredit la présence d'une phase tétragonale. Les échantillons BFO//LAO sont épitaxiés ce qui implique que  $U_x = U_y$  par symétrie. La phase de BFO//LAO doit donc être monoclinique avec une forte tétragonalité. La phase Cm nous apparaît donc être la meilleure candidate.

La polarisation des échantillons de BFO//LAO reste faible comparée au calcul *ab initio*. Cette incohérence peut provenir de plusieurs effet. Premièrement, nous avons modélisé les couches minces en *ab initio* comme des matériaux massif contraint dans le plan (001). Nous n'avons donc pas considéré l'effet du champ dépolarisant. Deuxièmement, la surface des échantillons de BFO//LAO n'est pas parfaite et un champ dépolarisant réduit la polarisation mesurée.

## Chapitre 4

# Étude en température

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les conséquences de la mise sous forme de couche mince de BFO. Cette étude théorique ne nous a permis de regarder que les conséquences à  $T = 0K$ . Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'effet de la température. Pour ce faire nous avons utilisé un Hamiltonien Effectif (Heff) et un code de calcul Monte Carlo (MC) afin de prédire les propriétés physiques en fonction de la température. Ces résultats théoriques seront aussi confrontés à nos données expérimentales.

Dans ce chapitre, comme dans le précédent, les couches minces de BFO sont orientées suivant la direction (001).

Les coefficients de l'Hamiltonien Effectif ont été obtenus avec VASP dans le formalisme LDA+U par le groupe du prof. L. Bellaïche. Le code dont nous disposons a déjà été utilisé afin de calculer les propriétés physiques de BFO massif [128, 129], les propriétés magnétiques des couches minces de BFO [130] et les conséquences de la mise en forme de nanodots de BFO [131].

Alors que les codes *ab initio* ne permettent pas d'effectuer dans un temps raisonnable des calculs sur de grosses super-cellules de tailles supérieures à 20 atomes, le code de MC nous permet de modéliser des super-cellules de plusieurs milliers d'atomes. Ce dernier code nous permet d'accéder des tailles de supercellules de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Les calculs Monte Carlo présentés sont obtenus à partir d'une procédure de *thermalisation*. Celle-ci consiste à commencer une simulation à haute température, typiquement  $2000K$ , puis à diminuer la température en appliquant un champ électrique très fort ( $10^{10}u.a.$ ) par pas de  $100K$  avec un nombre de pas Monte Carlo supérieur à 100000. Cette méthode permet d'obtenir une super-cellule mono-domaine à  $0K$ . Ainsi la valeur de la polarisation, des tilts d'octaèdres d'oxygènes et de l'aimantation à  $0K$  correspondent aux valeurs à saturation.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec L. Bellaïche à L'Université d'Arkansas (USA) où j'ai passé 6 mois à développer le code.

## 4.1 Étude préliminaire

### 4.1.1 Étude en température de BFO massif

Avant de modéliser les couches minces de BFO, nous avons tout d'abord réalisé des calculs afin de retrouver les résultats de Kornev *et al* [77] sur BFO massif.

Nous avons pu retrouver les propriétés à saturation de BFO à  $0K$ . La polarisation à saturation est de  $60\mu C.cm^{-2}$  suivant la direction (001). Elle vaut donc  $90\mu C.cm^{-2}$  suivant la direction  $(111)_{rh}$ . L'amplitude des AFD à  $0K$  vaut bien  $13^\circ$  suivant les trois directions. Le moment magnétique de BFO est nul à  $0K$  et le vecteur AF a bien une amplitude de  $4\mu_B/Fe$ .

Lorsque l'on regarde la variation des modes locaux et des AFD en fonction de la température, on constate que les trois directions de l'espace sont équivalentes ce qui correspond bien à la symétrie R3c. Sur ces deux graphiques entre  $0K$  et  $1100K$ , la valeur des AFD et des modes locaux (ML) diminuent. À la température de transition de phase FE  $1100K$ , une chute brutale d'amplitude des ML et des AFD dans les directions  $x$  et  $y$  est observée, ce qui correspond à une transition de phase du premier ordre.

Au delà de  $1100K$ ,  $\omega_x = \omega_y = 0$ ,  $\omega_z \neq 0$  et  $U_x = U_y = U_z = 0$  ce qui correspond bien à la phase  $I4/mcm$ . À  $1500K$  environ une autre transition de phase à lieu, du deuxième ordre cette fois, et BFO passe dans une phase  $Pm3m$ .

L'ordre magnétique de BFO est AF de type G. Le vecteur AF, paramètre d'ordre associé au magnétisme, décroît continuellement de  $0K$  à  $700K$ . Le changement de point d'inflexion, de cette courbe apparaît à  $650K$ , température de Néel de BFO massif. Au delà, BFO devient paramagnétique.

### 4.1.2 BFO couche mince $\eta = 0\%$

Pour modéliser une couche mince, il faut introduire des effets de tailles finies qui doivent modifier le comportement des différents paramètres d'ordres dans BFO.

Il y a plusieurs paramètres que l'on peut contrôler dans les simulations. Le premier est le champ dépolarisant, le second est la taille de la supercellule de simulation.

#### Le champ dépolarisant

**Le champ dépolarisant** est une donnée expérimentale. Il dépend de la qualité de la surface de l'échantillon ou des électrodes qui y sont déposées. Considérons un film FE idéal présentant une polarisation uniforme et entourée de deux électrodes métalliques parfaites court-circuitées (figure 4.2a). La polarisation induit la présence de charges à la surface du matériau FE. Si les électrodes sont parfaitement métalliques, ces charges de surface vont être

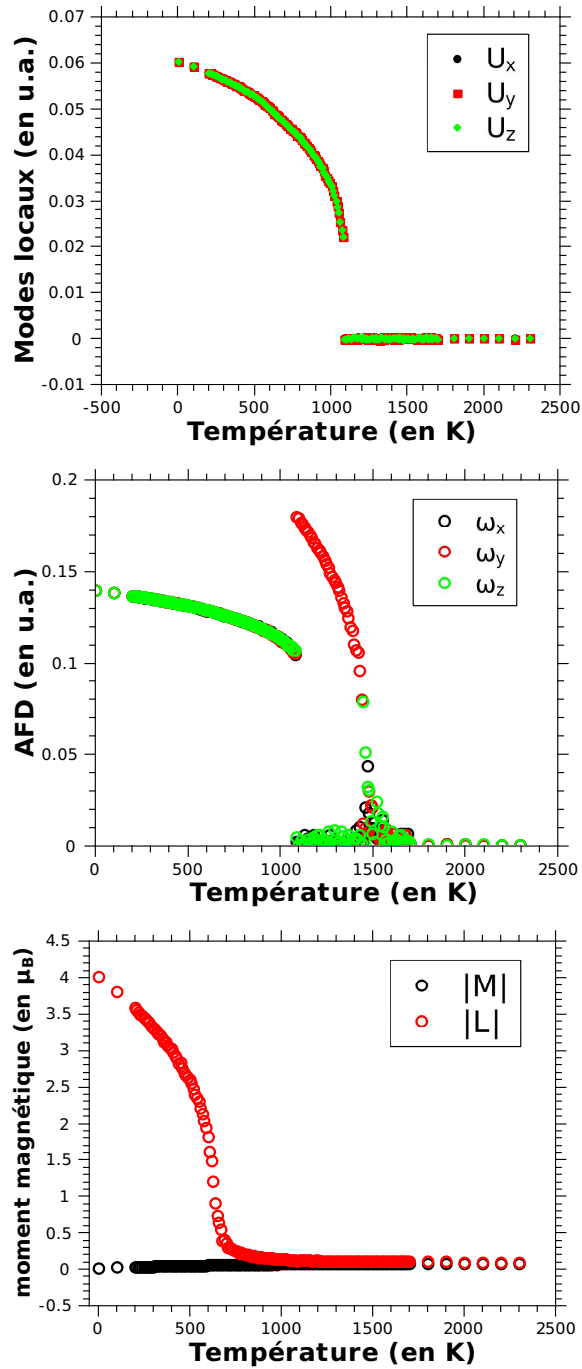


FIG. 4.1 – Résultats d'une simulation de BFO massif. De haut en bas : modes locaux, antiferrodistortion et moments magnétiques en fonction de la température.

écranées sur une distance infiniment petite, comme présenté dans la figure 4.2b.

Dans le cas d'électrodes réelles, la distance sur laquelle les charges de surface sont écranées est finie : c'est la longueur d'écranage appelée  $\lambda_{eff}$ , qui vaut environ 0.07 nm dans l'Au (typiquement des bons métaux) et 1 nm dans le LSMO (0.6 nm dans le SRO) par exemple [132]. Dans les électrodes, du fait de la compensation imparfaite des charges, des dipôles se forment, induisant l'apparition d'une tension et d'un champ électrique à travers la structure, comme indiqué dans les figures 4.2d et e. Ce champ appelé champ dépolarisant s'oppose à la polarisation et vaut

$$E_d = -2 \frac{\lambda_{eff}}{d\epsilon_0} P \quad (4.1)$$

où  $P$  est la polarisation du FE et  $d$  est son épaisseur. Le champ dépolarisant augmente quand la polarisation est plus grande, soit quand plus de charges de surface sont présentes, mais également quand l'écranage des électrodes est moins bon. De plus, lorsque l'épaisseur du film diminue, le champ dépolarisant augmente, d'où l'idée de l'existence d'une épaisseur critique en dessous de laquelle le champ dépolarisant déstabilise la polarisation. En effet, les calculs de Junquera et Ghosez [133] ont montré que la ferroélectricité disparaît pour une épaisseur de 6 cellules unité, soit 2.4 nm, pour un film de BaTiO<sub>3</sub> entre deux électrodes court-circuitées de SrRuO<sub>3</sub>. La disparition de la ferroélectricité est liée à la présence de ce champ dépolarisant dans le film qui déstabilise l'ordre FE.

**L'effet de ce champ** est résumé tableau 4.3. Lorsque  $\beta = 0$  l'échantillon est parfaitement écrané ce qui correspond à un circuit ouvert parfait. Lorsque  $\beta = 1$ , le circuit équivalent est un court circuit parfait.

Dans des domaines d'utilisation plus réalistes, le tableau 4.3 montre que le champ dépolarisant a un effet sur la valeur de  $T_c$  et sur la polarisation selon la direction de croissance. Plus le champ dépolarisant est fort et plus  $T_c$  sera faible. La valeur typique de  $\beta$  utilisé dans la suite est de 0.95.

### Taille de la supercellule

La taille de supercellule standard qui est utilisée pour étudier les propriétés de BFO en température est de  $14 \times 14 \times 14$  pour BFO massif. Dans le cas de la simulation de BFO en couche mince, pour gagner en temps de calcul, nous avons testé l'effet de la taille de la supercellule. Les résultats sont résumés tableau 4.4. On constate que les paramètres tels que  $T_c$ ,  $T_n$ ,  $|L|$  et  $U_z$  varient peu en fonction de la taille de la supercellule. La taille présentant le meilleur compromis est  $12 \times 12 \times 12$  car la longueur de corrélation à la

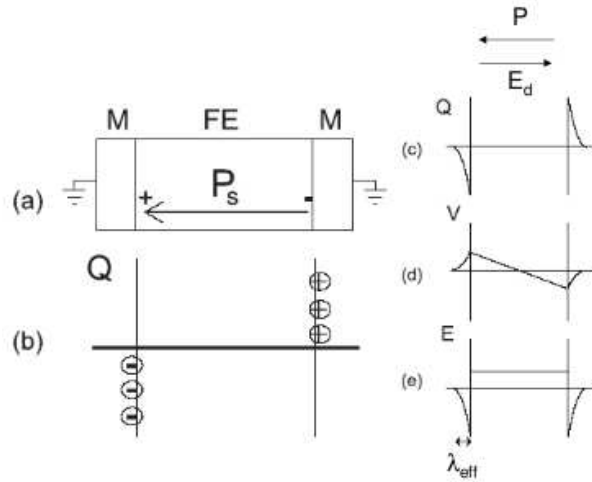


FIG. 4.2 – (a) schéma d'un FE ayant une polarisation homogène placé entre deux électrodes en court-circuit. Distribution des charges dans des électrodes idéales (b), et dans des électrodes réelles (c). Profil de tension (d) et de champ électrique (e) pour des électrodes réelles [134].

$\beta$	$T_n$ (en K)	$T_c$ (en K)	$U_z$ (en a.u.)	$ L $ (en $\mu_B$ )
1	620	850	0.67	3.99
0.98	620	810	0.65	3.99
0.95	620	750	0.64	3.99

FIG. 4.3 – Effet du champ dépolarisant  $(1 - \beta)\vec{E}_d$ . La supercellule est de  $12 \times 12 \times 12$  et la déformation est  $\eta \approx -2\%$ .

supercellule	$T_n$ (en K)	$T_c$ (en K)	$U_z$ (en a.u.)	$ L $ (en $\mu_B$ )
$12 \times 12 \times 5$	620	730	0.68	3.99
$12 \times 12 \times 7$	620	750	0.66	3.99
$12 \times 12 \times 9$	620	750	0.65	3.99
$12 \times 12 \times 12$	620	750	0.64	3.99

FIG. 4.4 – Effet de la taille de la supercellule de simulation sur les paramètres de BFO.  $\eta \approx -2\%$ ,  $\beta = 0.95$ .

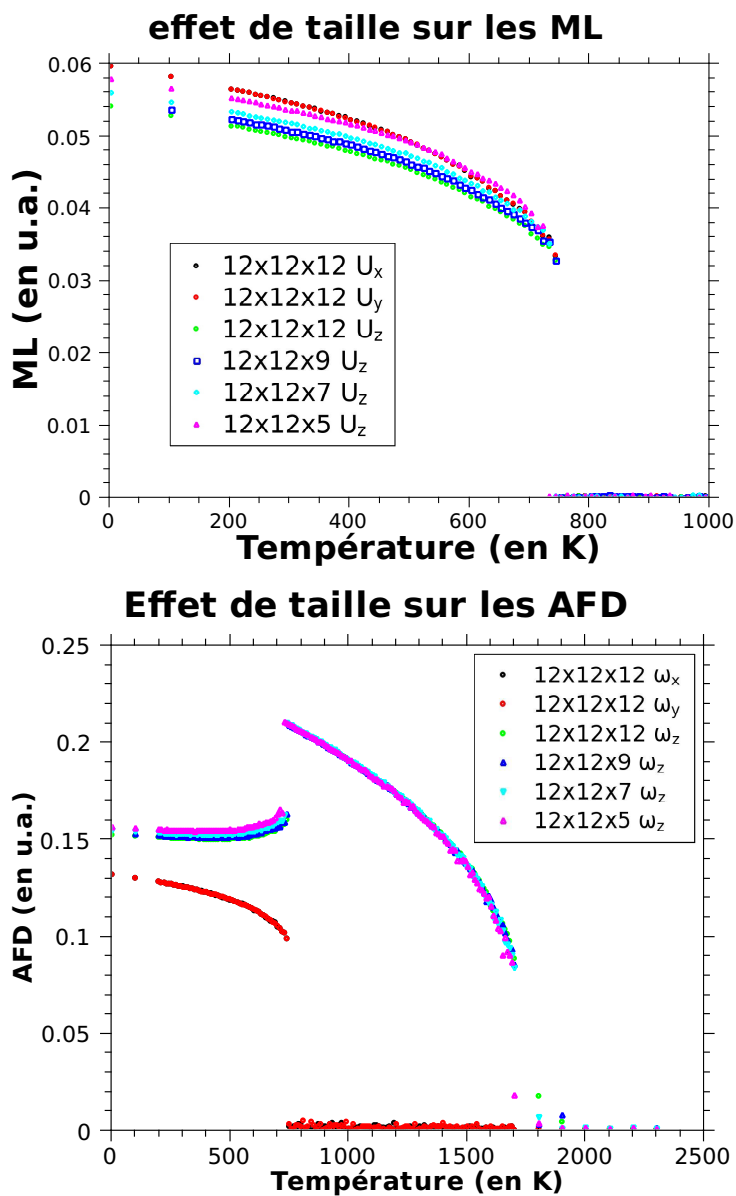


FIG. 4.5 – Effet de la variation de l'épaisseur de supercellule selon la direction (001) sur le ML et les AFD. Les ML et les AFD selon les directions (100) et (010) sont tracés comme référence et restent constants en fonction de cette même épaisseur. Ici  $\beta = 0.95$  et  $\eta \approx -2.5\%$ .



température de transition de phase de BFO est de 10 cellules unités [135] et le temps de calcul est raisonnable.

Lorsque l'on regarde les ML en fonction de la température plus attentivement, on constate que l'épaisseur a un effet sur la direction de la polarisation comme montré sur la figure 4.5. Sur cette figure, sont représentées les ML dans les trois directions de l'espace pour une supercellule de taille  $12 \times 12 \times 12$  et les ML selon la direction (001) pour des tailles de supercellule de  $12 \times 12 \times 9$ ,  $12 \times 12 \times 7$  et  $12 \times 12 \times 5$  respectivement. Les ML selon les directions (100) et (010) sont ici à titre de référence et restent inchangées en fonction de l'épaisseur de la supercellule.

Sur ce graphique, on constate que lorsque l'épaisseur de la cellule diminue la polarisation tend à sortir du plan. Lorsque la taille de la supercellule est  $12 \times 12 \times 12$  la polarisation est proche d'être le long de l'axe  $(111)_{rh}$ . Plus l'épaisseur de la supercellule diminue plus la polarisation tourne dans le plan monoclinique représentée figure 3.19. L'épaisseur de la supercellule de calcul peut donc introduire un pseudo tétragonalité.

Le même comportement est observé sur les AFD. On remarque sur la figure 4.5 qu'à  $0K$ , on retrouve bien un  $\omega_x = \omega_y = 13^\circ$ . Par contre l'effet de taille finie crée une augmentation de  $\omega_z$ . En fonction de la température, les AFD selon les trois directions diminuent comme dans le matériau massif. Cependant, lorsque l'épaisseur diminue, on constate que  $\omega_z$  augmente. La diminution de l'épaisseur favorise donc la rotation des octaèdres d'oxygènes dans la direction (001). Les ML et les AFD étant couplés, ces deux effets évoluent de manière identique avant la température de Curie  $T_c$ .

Par la suite les supercellules seront toujours prises telles que le nombre de cellules dans chaque direction soit égal de manière à modéliser les couches les plus épaisses possibles.

### Définition de la contrainte épitaxiale

Dans l'Heff, l'étude porte sur l'effet de la température sur les différents paramètres d'ordres. Dans cette approche, la phase de référence est la phase prototypique à haute température. Dans notre cas, la phase à haute température n'est pas cubique, car  $a_x$  et  $a_y$  sont fixés dans le plan à cause du substrat, mais tétragonale. On prendra néanmoins le paramètre de maille de BFO cubique pour les calculs. On définit donc la déformation épitaxiale, comme énoncé par Pertsev [136], par :

$$\eta_{xx} = \eta_{yy} = \frac{a_{film} - a_{BFO\ cubique}}{a_{film}}; \eta_{xy} = \eta_{yx} = 0 \quad (4.2)$$

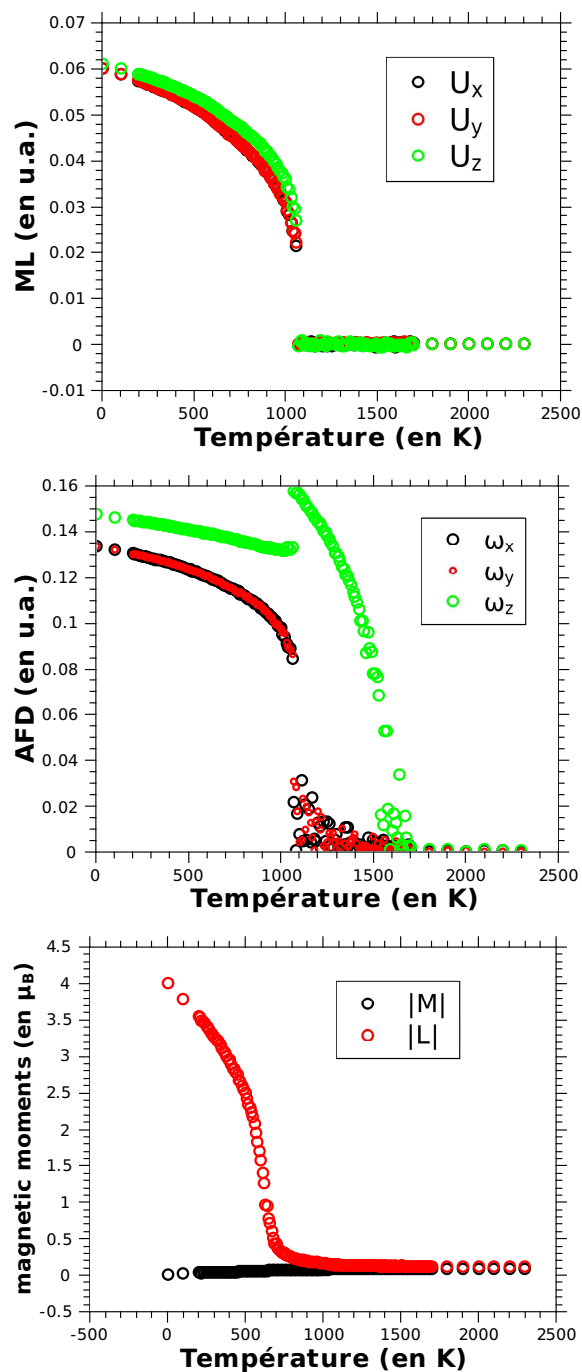


FIG. 4.6 – Résultats d’une simulation de BFO couche mince avec une déformation de 0%. De haut en bas : modes locaux, antiferrodistortion et moments magnétiques en fonction de la température.

**Résultats à  $\eta = 0\%$** 

Les calculs ont été faits dans une super cellule de  $14 \times 14 \times 14$ . Les résultats des simulations sont présentés figure 4.6. On vérifie que la polarisation à  $0K$  est bien d'environ  $60 \mu C.cm^{-2}$  selon les 3 directions ce qui correspond à une polarisation à saturation  $P_{111} = 90 \mu C.cm^{-2}$ . La valeur de la  $T_c$  est de  $1100K$  ce qui correspond à un état de  $\eta = 0\%$  de déformation. On retrouve donc la valeur de  $T_c$  de BFO massif.

En revanche  $U_z > U_y \approx U_x$  ce qui correspond bien à une rupture de symétrie selon la direction de croissance  $z$  et à un échantillon parfaitement écranté. L'effet du champ dépolarisant fait ici que la valeur des modes locaux n'est plus (uuu) comme dans R3c massif mais (uuv). Dans ce cas particulier, l'échantillon est parfaitement écranté, ce qui crée une augmentation de l'amplitude du mode local suivant la direction de croissance. Lorsque l'écrantage diminue, l'amplitude du mode local suivant  $z$  diminue jusqu'à s'annuler dans le cas d'un court circuit parfait.

La valeur des antiferrodistortions est bien de  $\omega = 13^\circ$  à  $0K$ . Lorsque la température augmente  $\omega_z > \omega_y \approx \omega_x$  par l'effet du champ dépolarisant. De la même manière que le mode local suivant,  $\omega_z$  est très sensible aux conditions aux limites et est plus fort dans le cas d'un écrantage parfait, soit détruit dans le cas d'un court circuit parfait.

La phase de BFO sous déformation épitaxiale présente une polarisation dans le plan et hors plan sous la forme (uuv). Cette phase est donc monoclinique.

Les propriétés magnétiques sont les mêmes que celles du massif. À  $0K$  le moment magnétique porté par l'atome de fer est de  $4\mu_B/Fe$ . La température de Néel est de  $660K$ .

**4.1.3 Étude de BFO en fonction de la déformation****4.1.4 Méthodologie**

Une série de simulations a été réalisée avec les paramètres  $\beta = 1$  et une déformation épitaxiale variable. On récupère les modes locaux, les antiferrodistortions et les moments magnétiques en fonction de la température. Tous les graphiques sont du type de la figure 4.6.

Lorsqu'on regarde l'évolution des modes locaux en fonction de la température, on constate que la transition de phase ferroélectrique est du premier ordre. La température de transition FE-PE est appelé  $T_c$  (température de Curie). Cette température est lue sur le graphique des modes locaux et correspond à la température où  $u = v = 0$ .

Le température de transition antiferromagnétique  $T_n$  est obtenue en déterminant le maximum de la dérivée première de  $L(T)$ .

Lorsque le système est en déformation compressive, à  $T_c$ , on remarque que  $\omega_x = \omega_y = 0$  mais  $\omega_z \neq 0$ . On passe alors d'une phase non centro-symétrique

à une phase centro-symétrique tiltée dans la direction  $z$ . En tension, c'est le contraire,  $\omega_x = \omega_y \neq 0$  mais  $\omega_z = 0$ . Dans chacun des cas, on passe d'une symétrie monoclinique à une symétrie cubique. La température de transition associée à ce changement de phase est appelée  $T_e$ . Dans les deux cas, cette transition de phase élastique est du second ordre et la température de transition est obtenue en affinant les paramètres de l'équation

$$\omega(T) = \omega_0 \cdot (T - T_e)^{1/2} \quad (4.3)$$

où  $\omega_0$  et  $T_e$  sont des paramètres de fits.

Les températures,  $T_c$ ,  $T_n$  et  $T_e$  sont les températures de transitions recherchées. Elles sont déterminées en fonction de la déformation épitaxiale.

## 4.2 Diagramme de phase calculé

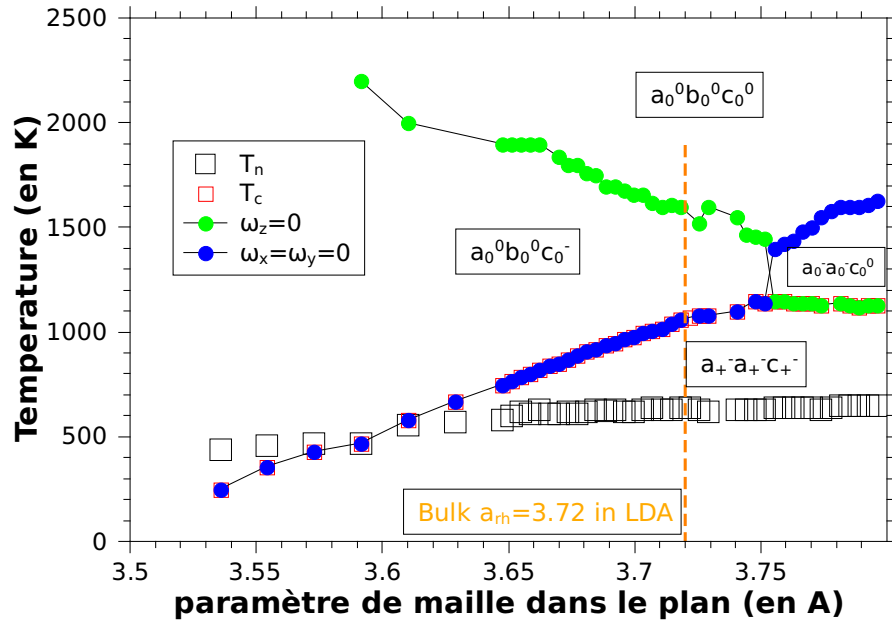


FIG. 4.7 – Diagramme de phase de BFO en fonction du paramètre de maille dans le plan.

D'après le chapitre précédent [124], le domaine de validité de ce diagramme de phase doit être restreint à des déformations épitaxiales comprises entre  $-3\%$  et  $+3\%$  au delà desquelles la phase de référence à  $0K$  change. Le diagramme de phase calculé dans la phase  $Cc$  comme phase de référence à basse température quelque soit le misfit, est représenté figure 4.7. Avant

de tracer un diagramme de phase en fonction de la déformation épitaxiale en %, il faut préciser la référence de l'état de déformation de l'Hamiltonien Effectif qui est prise au paramètre de maille de la structure R3c relaxée en LDA (VASP) avec  $a_{rh} = 3.72\text{\AA}$ .

### 4.2.1 Étude de $T_c$

Le diagramme de phase est annoté avec les notations de Glazer étendues [137]. Dans ces notations, le système de tilt de Glazer est noté avec des lettres pour les amplitudes et  $+$ ,  $-$  en exposant pour modéliser les AFD en phase ou en antiphase. Dans la notation étendue, sont ajoutés des indices correspondant à la présence de la polarisation ou non. Par exemple la notation  $a_+^- a_+^- c_+^-$  correspond à un système monoclinique ferroélectrique dans le plan (110). L'amplitude des AFD dans le plan selon  $x$  et  $y$  sont égales, et l'amplitude des AFD suivant  $z$  est différente des deux précédentes. Ces même AFD sont en antiphase selon les trois directions.

La température de Curie est représentée par les carré rouge. On constate qu'en dessous de  $T_c$ , la polarisation et les tilts d'octaèdres d'oxygènes sont toujours présents. La phase est du type (uuv) ce qui correspond à une phase monoclinique. Lorsque la température augmente et que l'on dépasse  $T_c$ , on constate deux comportements différents suivant une ligne médiane  $a_{rh} = 3.72\text{\AA}$ .

Pour des paramètres de mailles dans le plan plus petits, les tilts d'octaèdres d'oxygènes suivant les directions  $x$  et  $y$  disparaissent en même temps que la polarisation. De l'autre côté de cette ligne médiane, le couplage entre la polarisation et les tilts est identique jusqu'à une valeur de paramètre de maille dans le plan de  $a_{rh} = 3.75\text{\AA}$ . Au delà de cette valeur, lorsque la polarisation disparaît le tilt suivant  $z$  disparaît aussi. La valeur de la ligne médiane  $a_{rh} = 3.72\text{\AA}$  n'est pas située à l'intersection des domaines  $a_0^0 a_0^0 c_0^-$  et  $a_0^- a_0^- c_0^0$  car le paramètre de maille du substrat est fixé quelle que soit la température. Même si cette valeur est correcte à  $0K$ , BFO augmente de volume à cause de la dilatation thermique, mais le paramètre de maille dans le plan imposé reste constant.

Si l'on étudie plus attentivement  $T_c$  en fonction de la déformation, on constate qu'elle diminue. Ce comportement est surprenant et contraire au diagramme de phase des ferroélectriques classiques, dits "de Pertsev" [136, 138]. Avec ce type d'approche (phénoménologique), même quand les antiferrodistorsions sont prises en compte, la température de Curie augmente en fonction de la déformation. Néanmoins, les auteurs observent que la déformation épitaxiale modifie beaucoup les propriétés physiques de  $\text{SrTiO}_3$ .

Sichuga *et al* [139] ont observé sur des couches ultra minces de  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  un comportement similaire. Les auteurs soulignent la prise en compte des degrés de liberté antiferrodistortifs et de leur interaction avec la déformation créée par le substrat.

### 4.2.2 Couplage polarisation tilts

L'évolution en sens contraire des températures de transition FE et antiferrodistortive avec la déformation suggère la compétition entre les deux instabilités. Les instabilités FE et AFD interagissent principalement à travers un couplage direct et via une médiation de la déformation [140].

Dans  $\text{SrTiO}_3$ , le couplage entre ces deux ordres a pour effet d'annuler la présence des deux paramètres d'ordres simultanément. Le couplage avec la déformation a alors tendance à stabiliser une phase tétragonale.

Dans BFO, la polarisation et les AFD sont fortement couplés. Cependant, on ne retrouve pas le même comportement que celui de  $\text{SrTiO}_3$  dans [140]. Dans ce système, le couplage avec la déformation accroît la température de Curie alors que dans BFO, elle la diminue.

### 4.2.3 Couplage magnétostrictif

La température de Néel, représentée par des carrés noirs, est constante pour une déformation épitaxiale inférieure à 3% ce qui montre un faible effet magnétostrictif. Ces résultats sont en accord avec le comportement de la température de Néel estimée en *ab initio*. Lorsque la déformation dépasse 3% et que  $T_N$  croise  $T_c$ , on constate une diminution de la température de Néel et de la température de Curie simultanément. Bien que le chapitre précédent nous a montré que le diagramme de phase n'était pas pertinent dans ce domaine de déformation, le comportement similaire de  $T_N$  et  $T_c$  implique un fort couplage entre l'ordre FE et l'ordre AF. Il peut donc être intéressant pour des recherches ultérieures de chercher des multiferritiques dans lesquels  $T_c$  et  $T_N$  sont proches afin d'augmenter le couplage magnétoélectrique.

Bien que l'Hamiltonien ayant servi à faire ce diagramme de phase ne tienne pas compte du couplage spin orbite, l'introduction de celui-ci ne change pas ce comportement comme observé par Infante *et al* [141].

La modification de la température de Curie en fonction de la déformation ne modifie pas non plus la stabilité de l'ordre magnétique pour des déformations inférieures à 3%. Ce comportement indique un faible couplage magnétoélectrique dans les couches minces de BFO dans la phase monoclinique Cc. L'introduction du couplage magnétoélectrique de celui-ci ne change pas non plus ce comportement [128].

Afin de comparer nos températures critiques calculées avec les températures critiques expérimentales, nous avons mesuré les transformations structurales et fonctionnelles de couches minces de BFO en fonction de la température.

### 4.3 Méthode d'étude expérimentale

#### 4.3.1 Étude de $T_c$ : exemple de BFO(70 nm)//STO

Les premières mesures en température ont été faites sur des couches minces de BFO//STO(001) d'une épaisseur typique de 70nm. Nous avons mesuré le changement de paramètre de maille hors plan c'est à dire des raies du type (00 $l$ ). Afin de déterminer la composante dans le plan de BFO, nous avons fait l'approximation que les échantillons étaient épitaxiés sur toute la surface du substrat.

#### Détermination du paramètre de maille dans le plan

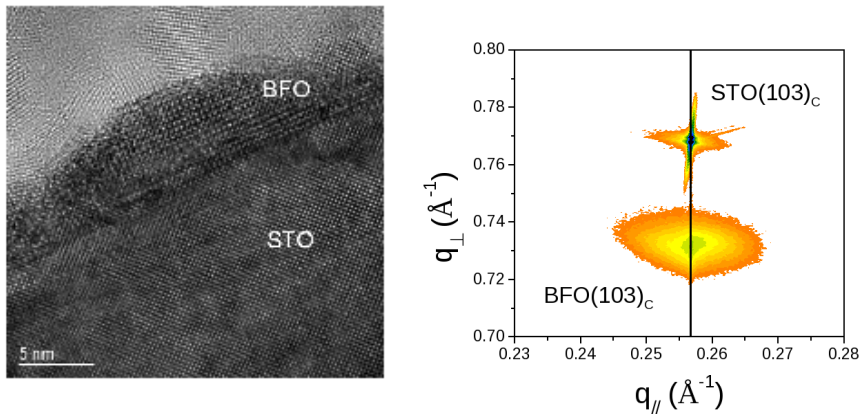


FIG. 4.8 – image TEM d'un échantillon BFO//STO. On constate que l'interface entre la couche de BFO et le substrat est presque invisible. Image de l'espace réciproque à proximité du pic (103) de BFO est STO.

STO est cubique et ne subit aucune transition de phase en fonction de la température au-dessus de 105K. Par conséquent les déplacements du pic sont dus exclusivement à la dilatation thermique. Dans le cas de ce substrat, les valeurs du paramètre de maille dans le plan et hors plan sont identiques.

Lorsque BFO est épitaxié la valeur du paramètre de maille hors plan doit être identique à celle du paramètre de maille dans le plan de BFO. La photo de TEM 4.8 montre que l'on a bien une couche mince monocristalline. Nos couches minces ne présentent pas de joints de grains, de dislocations ou autres défauts.

Nous pouvons déterminer le paramètre de maille dans le plan de la couche mince par rapport à celui du substrat. Pour cela, il faut imager un pic de bragg du type ( $h0l$ ) ou ( $0kl$ ) afin d'obtenir les distances inter réticulaires dans le plan qui dépendent de  $h$  ou  $l$ . Suivant la géométrie du diffractomètre,

on choisira l'une ou l'autre mais elles sont équivalentes pour des substrats cubiques. Un exemple de cette mesure est représentée figure 4.8. Sur cette figure, on constate que le pic du substrat et de la couche sont alignés par rapport à une droite  $q_{\parallel}$  ce qui indique que le paramètre dans le plan de BFO est égal au paramètre dans le plan du substrat.

Tout nos substrats sont considérés cubique donc le paramètre de maille dans le plan de BFO est donc égal à celui hors plan du substrat. Pour caractériser la maille de BFO nous devons donc mesurer les paramètres hors plan et dans le plan de BFO et du substrat.

Nous ferons l'approximation de substrat cubique pour tous les substrats qui suivront en les considérant pseudocubiques avec un erreur déterminée en appendice B page 125.

### Évolution des paramètres de mailles

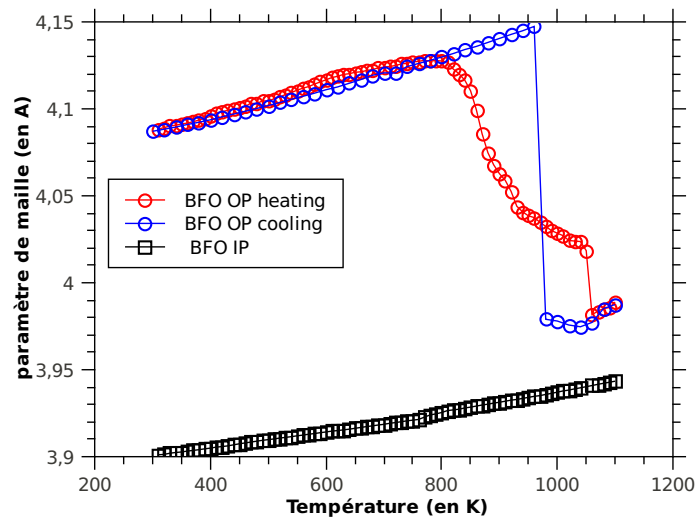


FIG. 4.9 – paramètre de maille dans le plan (IP) et hors plan de BFO (OP) sur STO pendant la phase de chauffage et de refroidissement.

Le diagramme 4.9 montre l'évolution du paramètre de maille en hors plan et dans le plan de BFO en fonction de la température. En rouge, la paramètre de maille est mesuré pendant la phase de chauffage et en bleu pendant la phase de refroidissement. La courbe noir représente la paramètre de maille dans le plan de BFO qui suit celui de STO et a donc un comportement linéaire dû à la dilatation thermique.

On constate tout d'abord deux forts changements du paramètre de maille à  $850K$  et à  $1100K$ , où l'on observe une chute brutale du paramètre de maille. Lors de la phase de chauffage, le changement autour  $850K$  correspond à la



température de Curie de BFO sur STO.

Le second changement à  $1100K$  correspond à la température de Curie de BFO massif. En effet, au-delà de la température de transition de phase, des défauts commencent à apparaître dans la couche mince ce qui crée des agrégats de BFO non contraints. D'après [50] la température de destruction de BFO massif est de  $1200K$  donc à cette température BFO n'est pas détruit.

Si regarde la courbe bleue qui correspond à la phase de refroidissement, on constate qu'elle est différente de la rouge autour de la transition de phase. Cependant, on observe toujours une transition de phase au alentour de  $1000K$ . La différence dans le type de transition correspond à l'apparition de défauts dont le comportement en température n'est pas réversible.

Lorsque l'on redescend en dessous de  $800K$ , on constate que le chemin est réversible et que nous n'avons pas détruit entièrement la couche. Naturellement après avoir chauffé à plus de  $1100K$  des phases parasites de  $Fe_2O_3$  sont apparues mais le pic de BFO est bien présent comme le montre la figure 4.11.

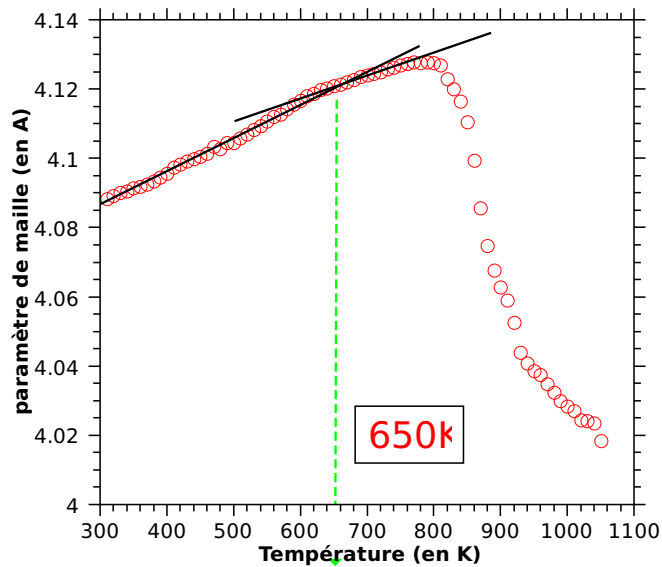


FIG. 4.10 – zoom sur la paramètre de maille hors plan de BFO à proximité de  $T_n$ .

Si l'on regarde de plus près, on observe une rupture de pente à environ  $650K$  comme le montre la figure 4.10. Cette température correspond à la température de Néel de BFO//STO mais aussi à celle de BFO massif.

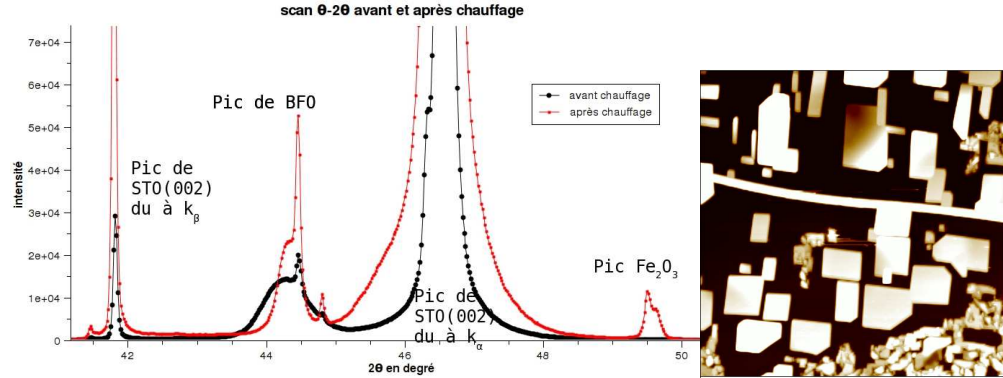


FIG. 4.11 – pic de BFO (002) avant et après chauffage. On constate l'apparition d'un pic caractéristique de  $Fe_2O_3$ . L'image AFM de droite montre la topographie de l'échantillon après chauffage.

### État de la couche mince après chauffage

Afin de vérifier l'intégrité de la couche après chauffage, nous avons imagé le pic (002) de BFO et de STO. Les résultats de cette mesure montre l'apparition de phase parasite de  $Fe_2O_3$  comme représenté sur la figure 4.11. Cette phase se forme à cause de la volatilité du Bismuth. Ce comportement a déjà été observé dans la synthèse de céramique de BFO [142]. Malgré l'apparition de phase parasite, on constate que le pic de BFO est bien présent avant et après chauffage.

L'image de topographie AFM de la figure 4.11 obtenue après chauffage de l'échantillon de BFO//STO(001) montre des reliefs dans le plan dont la forme est caractéristique des phases parasites de  $Fe_2O_3$  dans BFO [61].

### Détermination de $T_c$

La température de transition de phase à été approximée en déterminant le paramètre [141]

$$\Gamma = \frac{c_{mesure} - c_{para}}{c_{300K}} \quad (4.4)$$

où  $c_{mesure}$  est le paramètre de maille mesuré par diffraction X,  $c_{para}$  est le paramètre hors plan de la phase paraélectrique à la déformation considérée et  $c_{300K}$  est le paramètre de maille OP de BFO à 300K.

Dans cet exemple, on considère le paramètre de maille estimé dans la phase de cubique de BFO à partir de [50]. Dans cette étude, les paramètres structuraux de BFO sont mesurés jusqu'à 950°C mais la phase paraélectrique n'a jamais pu être mesurée. Nous avons donc extrapolé un paramètre de

maille dans la phase cubique afin d'évaluer la dilatation thermique de BFO cubique paraélectrique.

Avec l'évolution du volume dans la phase cubique en fonction de la température, nous avons déterminé l'évolution du volume de la phase tétragonale à une déformation épitaxiale fixée sous la condition que le volume dans les phases paraélectrique tétragonale et cubique soient égaux à température fixée.

On déduit du calcul précédent le paramètre de maille hors plan de la phase paraélectrique de BFO en couche mince.

Le paramètre  $\Gamma$  est alors fitté par une loi de Landau comme représentée dans Caniero *et al* [141]. Les résultats sont représentés sur la figure 4.12.

### 4.3.2 Étude de $T_n$ par spectroscopie Mössbauer

Cette partie a été rédigée à partir de la thèse de D. Lebeugle [143].

Les premières études complètes de BFO par spectroscopie Mössbauer ont été effectuées par C. Blaauw *et al* [144] puis par Gippius *et al* [145] afin d'étudier l'anisotropie du spectre.

Notre étude est la première étude Mössbauer réalisée sur couches minces de BFO. Cette étude a été réalisée en collaboration avec A. Courtial du laboratoire de physique des matériaux, UMR CNRS 6634 de l'Université de Rouen.

#### Quelques définitions

En résonance optique, il est possible d'exciter un atome à partir de l'état fondamental vers un état excité en irradiant avec de la lumière dont la fréquence correspond à l'énergie de la transition optique. En physique nucléaire, lorsqu'on effectue la même expérience à partir de rayon  $\gamma$  issus de transitions nucléaires, il faut tenir compte correctement de la largeur naturelle des raies et de l'énergie de recul du noyau. Si  $E_0$  est l'énergie de la transition nucléaire, lors de l'émission ou de l'absorption de photons, le noyau de masse  $M$  recule avec une énergie

$$E_R = \frac{p^2}{2M} \quad (4.5)$$

où  $p$  est la quantité de mouvement du noyau, dont le module vaut  $p = E_0/c$ . L'énergie de recul du noyau vaut alors

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} \sim 0.3 \times 10^{-3} eV \quad (4.6)$$

pour une énergie  $E_0$  de  $10^4 eV$  et un noyau de 100 nucléons. Par suite de la conservation de l'énergie, dans le cas de l'émission, le photon possède une énergie  $E_\gamma = E_0 - E_R$  et dans le cas de l'absorption  $E_\gamma = E_0 + E_R$ .

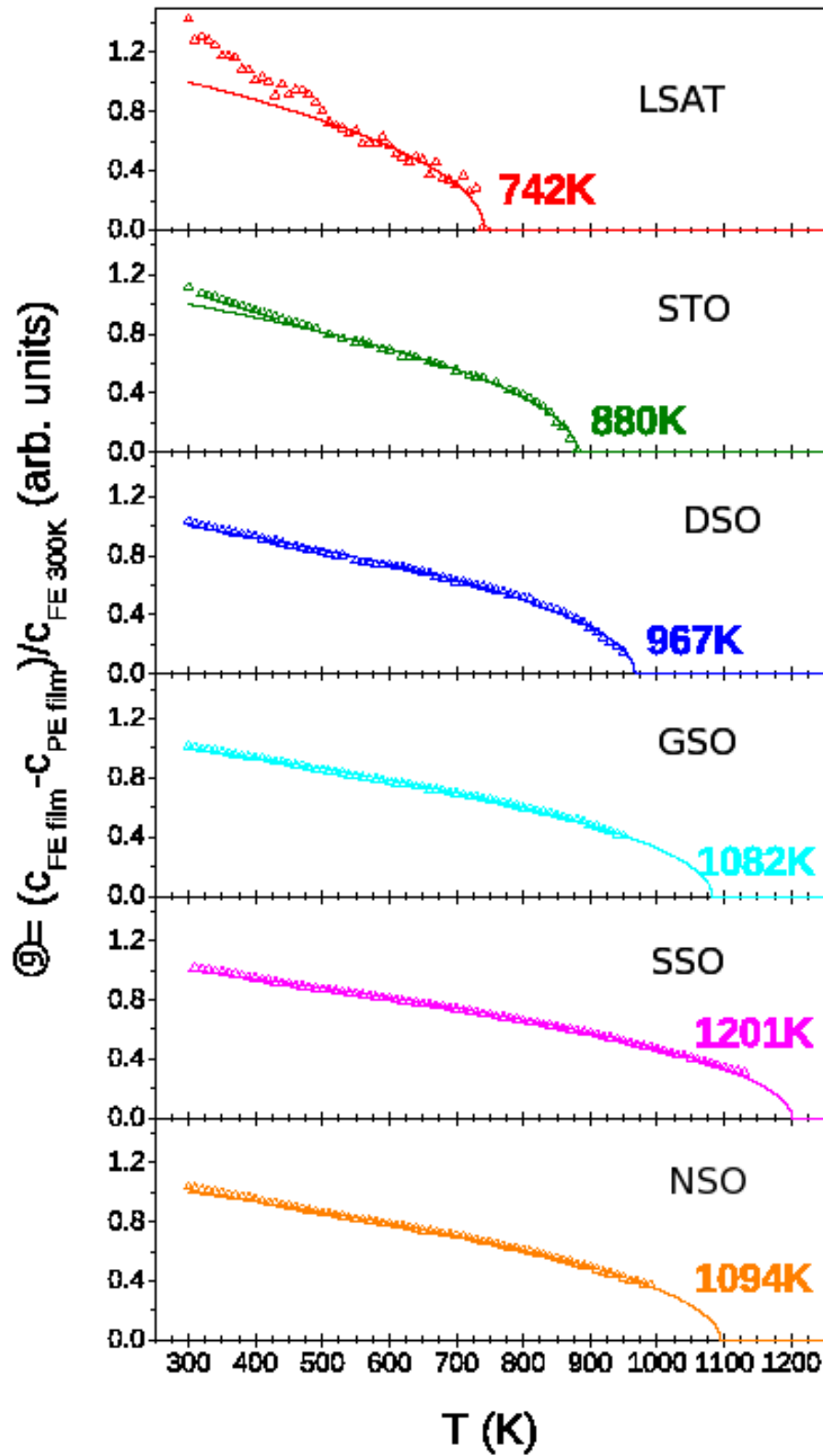


FIG. 4.12 – température de Curie associée aux différents substrats.

Pour les transition nucléaires, l'énergie de recul est bien plus grande que la largeur de raie, si bien que le recouvrement des pics d'émission et d'absorption est faible comme le montre la figure 4.13. Il n'y a donc presque pas d'absorption nucléaire résonante (zone hachurée sur la figure 4.13)

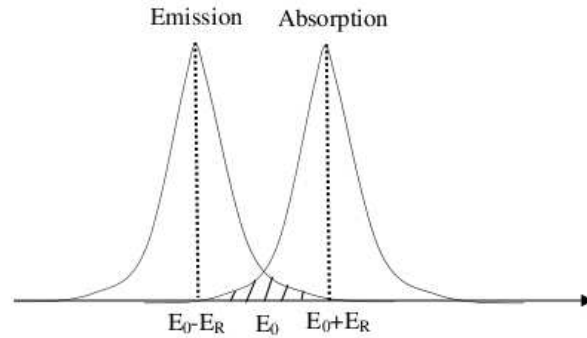


FIG. 4.13 – Raie d'émission, d'absorption et énergie de recul.

En résumé, l'effet Mössbauer est l'absorption (ou émission) résonante d'un photon entre deux niveaux nucléaires sans recul du noyau (l'énergie de recul est répartie sur tout le réseau). L'effet Mössbauer a ouvert la voie à une nouvelle spectroscopie qui permet de mesurer les énergies hyperfines qui résultent des interactions électrons-noyaux (elles sont de l'ordre de  $10^{-6}$ eV à  $10^{-7}$ eV avec une bonne résolution).

## Résultats

En fonction de la température, l'interaction hyperfine est modifiée [146]. Le champ hyperfin est déterminé pour chaque température. La figure 4.14 représente la variation du champ hyperfin de BFO(150)//GSO en fonction de la température. Cette couche de BFO a été faite à partir d'une cible spéciale contenant du  $^{57}\text{Fe}$ . Comme la Fer 57 est radioactif, il est possible en l'éclairant avec des photons de mesurer le décalage des raies d'absorption et d'émission due aux énergies hyperfines. La température de Néel est évaluée à  $640\text{K}$  pour cet échantillon.

### 4.3.3 Étude de $T_n$ par diffraction de Neutron

Un échantillon de BFO(300nm)//STO(001) a été étudié par diffraction de Neutron en fonction de la température au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) par Ingrid Cañiero et Sylvain Petit.

Les neutrons sont principalement sensible aux noyaux. Il est donc possible de faire de la diffraction de neutrons sur un cristal non magnétique. Le diagramme obtenu sera le même que celui obtenu par rayon X mais le temps

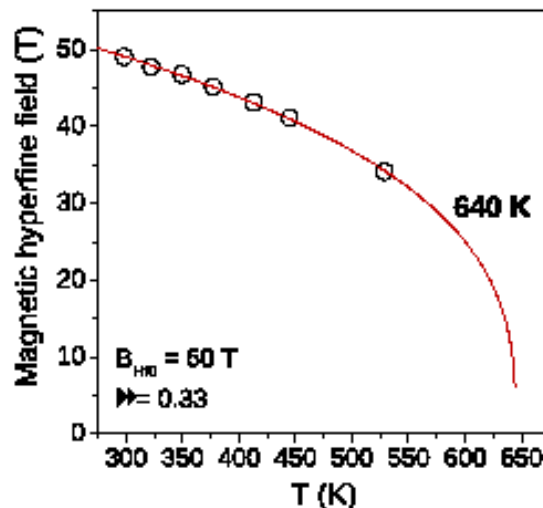


FIG. 4.14 – Champ hyperfin de BFO//GSO en fonction de la température.

d'acquisition est beaucoup plus long. Comme les neutrons possèdent un spin, ils sont de plus sensibles à la structure magnétique des cristaux. Comme BFO est un AF de type G, on s'attend à avoir des pic de sur structure comme dans le cas de tilts d'octaèdres d'oxygène en diffraction X présenté à la section 3.4.5 page 95.

Le pic de sur structure  $(1/2, 1/2, 1/2)_{psc}$  a été mesuré en fonction de la température. Lorsque la température augmente, le réseau magnétique devient de moins en moins périodique ce qui entraîne une diminution de l'amplitude du pic mesuré. À partir de cette variation, il est possible de déterminer une valeur approchée de  $T_N$  comme le montre la figure 4.15. La valeur de la  $T_n$  obtenue est  $540K$ .

#### 4.4 Généralisation et validité du diagramme de phase

La méthode présentée plus haut a été généralisée à tous les échantillons. Nous avons fait des cartographies de l'espace réciproque représentées figure 4.16. Cette figure montre que pour chaque échantillon  $q_{||}$  est le même pour le substrat et pour le film BFO, ce qui généralise l'hypothèse émise plus haut. Les température de transition de phase ont été déterminées comme décrit précédemment pour chaque substrat comme le montre la figure 4.12. Sur ce graphique, sont tracés les fits des coefficients  $\Gamma$  et les température de Curie associées à chaque substrat. Lorsque la déformation compressive augmente,  $T_c$  diminue ce qui confirme le comportement du diagramme de phase calculé.

#### 4.4. GÉNÉRALISATION ET VALIDITÉ DU DIAGRAMME DE PHASE 117

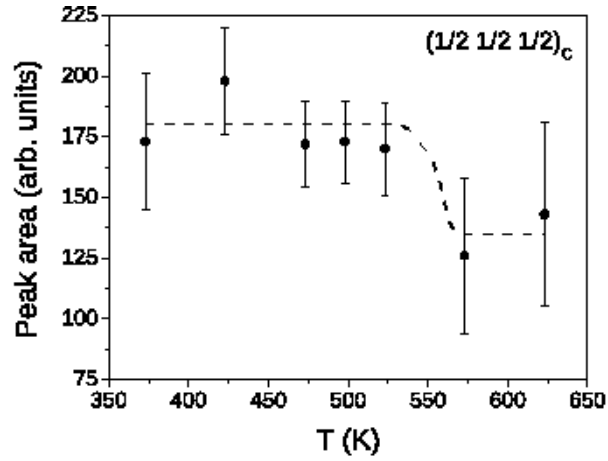


FIG. 4.15 – Variation de l'amplitude du pic de sur structure  $(1/2, 1/2, 1/2)_{psc}$  en fonction de la température.

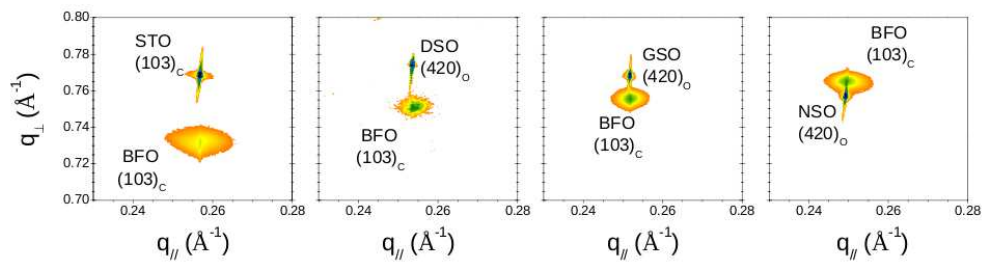


FIG. 4.16 – cartographie de l'espace réciproque sur différents échantillons à différents états de déformation.

On constate que l'accord est très bon. La ligne orange  $\eta = 0$  correspond au paramètre de maille de BFO massif dans la maille R3c calculé en LDA avec VASP. C'est la référence de déformation nulle pour l'Hamiltonien Effectif. La référence de la déformation des points expérimentaux est prise à la valeur du paramètre de maille BFO massif.

Les encadrés représentent les notations de Glazer généralisées. Contrairement à la littérature [147], la phase tétragonale n'apparaît pas en fonction de la déformation. La présence de cette monoclinique a été vérifiée expérimentalement.

De plus la température n'augmente pas en fonction de la déformation. Cette différence est due à la prise en compte dans notre modèles des antiferrodistorsions des octaèdres d'oxygènes ce qui n'est pas le cas dans le diagramme de phase de Ma *et al* [147].

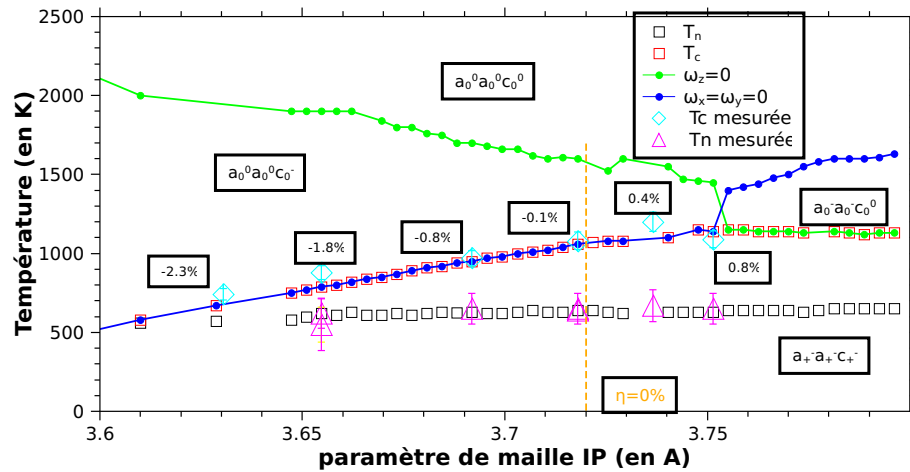


FIG. 4.17 – À gauche paramètre de maille dans le plan et hors plan des films de BFO sur différents substrats. À droite : température de Curie associée aux différents substrats.



Troisième partie

Conclusions



BFO est un matériau difficile à étudier. D'une part sa croissance sous forme de monocristal est encore mal maîtrisée et l'étude de ses propriétés physiques se révèle très compliquée.

Dans ce multiferroïque modèle, la polarisation a un comportement original et sa compréhension passe par une étude poussée des tilts d'octaèdres d'oxygènes. Sous contrainte épitaxiale compressive, on constate que BFO reste stable jusqu'à des misfits importants. Cela passe par l'apparition et la stabilisation d'une nouvelle phase de forte tétragonalité à fortes contraintes compressives, que nous avons mis en évidence sur le substrat LAO.

Son ordre ferroélectrique pour des contraintes compressives inférieures à 3% reste stable au-delà de la température ambiante, bien que notre étude ait mis en évidence une décroissance de la température de Curie lorsque la contrainte épitaxiale compressive s'accroît, un résultat inattendu qui va à l'encontre de ce qui est habituellement admis dans les couches minces ferroélectriques. Sous déformation épitaxiale compressive, une simple rotation de la polarisation a été mise en évidence, illustrant le fort couplage avec les tilts des octaèdres d'oxygène, couplage également à l'origine de la décroissance de la température de Curie avec la contrainte épitaxiale. La compréhension en profondeur de ce type de système ne peut donc pas se passer d'une prise en compte soigneuse de ces degrés de liberté, comme nous l'avons fait dans notre approche utilisant un Hamiltonien Effectif.

L'antiferromagnétisme n'est presque pas affecté par la contrainte épitaxiale, illustrant un couplage magnétoélectrique assez faible, ce qui en fait un bon matériau pour les applications utilisant le couplage d'échange. En revanche les applications proposées par Binek et Doudin nécessitent un couplage magnétoélectrique fort ce qui ne semble pas caractériser BFO.

La méthode principale utilisée pour cette étude est l'Hamiltonien Effectif couplé à la méthode de Monte Carlo. Nous avons prouvé que cette méthode était puissante et permettait de comprendre le comportement des matériaux en fonction de la température et de la contrainte épitaxiale. Cependant, le nombre restreint de paramètres pertinents nécessaires pour étudier les matériaux est une force mais aussi une faiblesse car l'hamiltonien utilisé ne décrit pas la phase de forte tétragonalité à forte déformation épitaxiale compressive, que nous avons donc étudiée au moyen de calculs *ab initio*. Cette faiblesse a en partie été compensée par l'ajout de nouveaux termes [130] qui permettent de modéliser la transition de phase monoclinique Cc tétragonale P4mm. Cependant les termes de l'Hamiltonien nécessaires à la modélisation de la transition de la phase monoclinique Cc à la phase monoclinique Cm restent à implémenter.

Il reste cependant de nombreux pans d'investigation pour compléter et enrichir ce travail : étude des phonons sur toute la zone de Brillouin, caractérisation plus fine du couplage magnétoélectrique, etc. Malgré toutes ces perspectives, ce travail de thèse a permis de mettre en avant la nécessité de considérer à l'avenir dans tout système de structure perovskite, et ce quelle

que soit sa propriété physique, les conséquences de la présence des octaèdres d'oxygènes qui comme nous l'avons montré ont un énorme impact sur ses propriétés.

# Annexe A

## Liste des abréviations

Dans cette annexe je rappelle les abréviations utilisées dans ce manuscrit.

AFD = Antiferrodistortion

AFM = Antiferromagnétique

BFO = BiFeO<sub>3</sub>

couplage ME = couplage magnétoélectrique

DFT = Théorie de la fonctionnelle densité

DM = Effet Dzyaloshinskii-Moriya

FE = Ferroélectrique

FM = Ferromagnétique

GGA = Generalized Gradient Approximation ou approximation du gradient généralisé

Heff = Hamiltonien Effectif

IP = In plane ou dans le plan

LDA = Local Density Approximation ou Approximation locale de la densité

LSDA = Local Spin Density Approximation ou Approximation locale de la densité de spin

LDA+U = LDA + énergie d'interaction intra-bande

LSAT = (LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>(Sr<sub>2</sub>AlTaO<sub>6</sub>)<sub>0.7</sub>

MC = Monte Carlo

ML = Modes Locaux

OP = out of plane ou hors plan

PAW = Projector Wave Augmented ou

PE = Paraélectrique

PFM = Piezo force microscopie ou microscopie à force piezoélectrique

PLD = Pulse Laser Deposition ou dépôt par laser pulsé

PM = Paramagnétique

PS = Pseudopotentiel

PWSCF = Quantum ESPRESSO

SIESTA = Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms

STO = SrTiO<sub>3</sub>

TBLMTO = Tight binding linear Muffin Tin Orbital

T<sub>c</sub> = Température de Curie

T<sub>n</sub> = Température de Néel

VASP = Vienna Simulation Package

## Annexe B

### Détails des substrats utilisés

Ici, je détail les caractéristiques des substrats utilisés.

$$d_{(1-10)} = \frac{\sqrt{a^2 + b^2}}{2} \quad (\text{B.1})$$

$$d_{(001)} = \frac{c}{2} \quad (\text{B.2})$$

substrats	structure	a en Å	b en Å	c en Å	$d_{(1-10)}$ en Å	$d_{(001)}$ en Å
NdSrO <sub>3</sub>	ortho (110)	5.58	5.77	8.00	4.013	4.006
SnScO <sub>3</sub>	ortho (110)	5.52	5.75	7.95	3.987	3.982
GdScO <sub>3</sub>	ortho (110)	5.45	5.75	7.93	3.963	3.961
DyScO <sub>3</sub>	ortho (110)	5.44	5.71	7.89	3.944	3.944
SrTiO <sub>3</sub>	cubique (001)	3.905	3.905	3.905	SO	SO
LSAT	cubique (001)	3.876	3.876	3.876	SO	SO
LaAlO <sub>3</sub>	cubique (001)	3.79	3.79	3.79	SO	SO

Nos substrats ne sont pas tous cubique ce qui donne lieu à une erreur qui est de la taille des points expérimentaux





## Annexe C

### effet de $\lambda$ sur $m$ et $P$

Dans cet annexe, je présente l'effet de l'amplitude du mode  $\lambda$  sur la polarisation et les moments magnétiques.

On remarque que pour chaque mode la dépendance de  $P$  est linéaire en  $\lambda$  ce qui nous permet d'extraire les coefficients ME avec un modèle simple.

## C.1 mode A1(TO1)

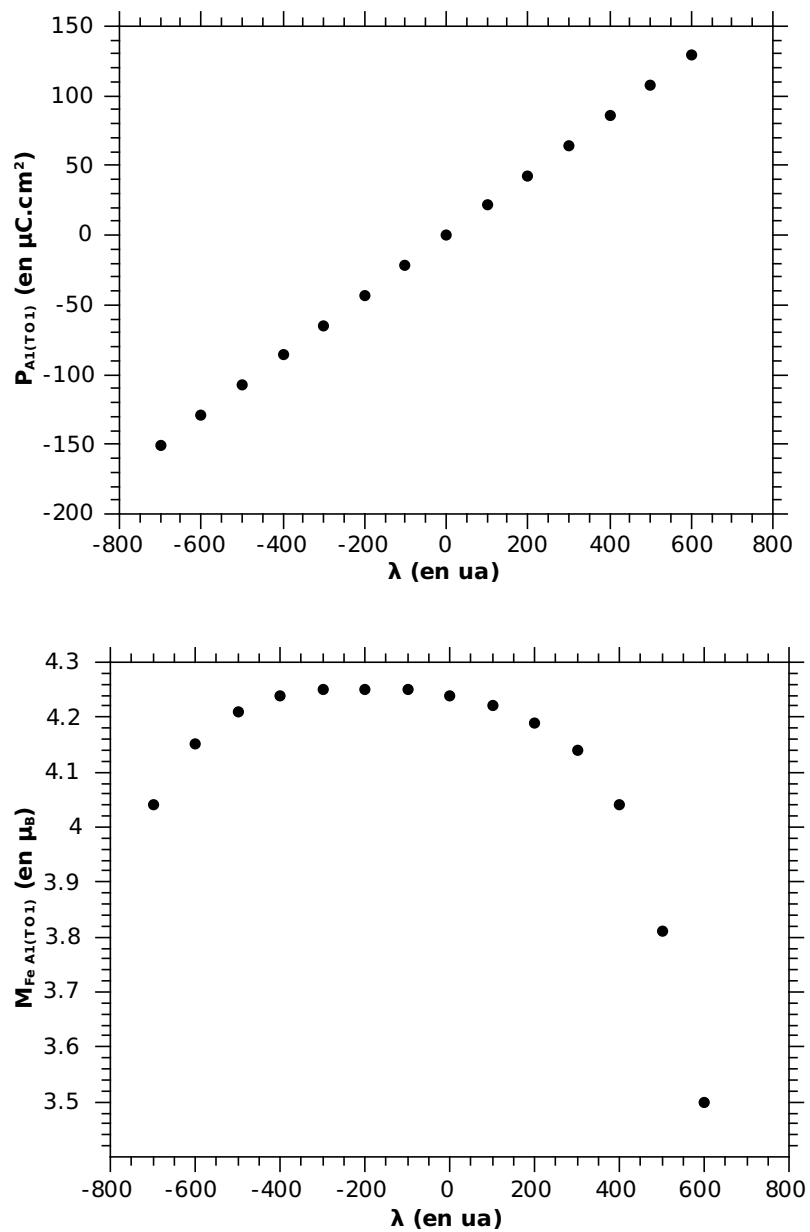


FIG. C.1 – effet de la modification de l'amplitude du mode A1(TO1) sur la polarisation et le moment magnétique du Fer.

## C.2 mode A1(TO2)

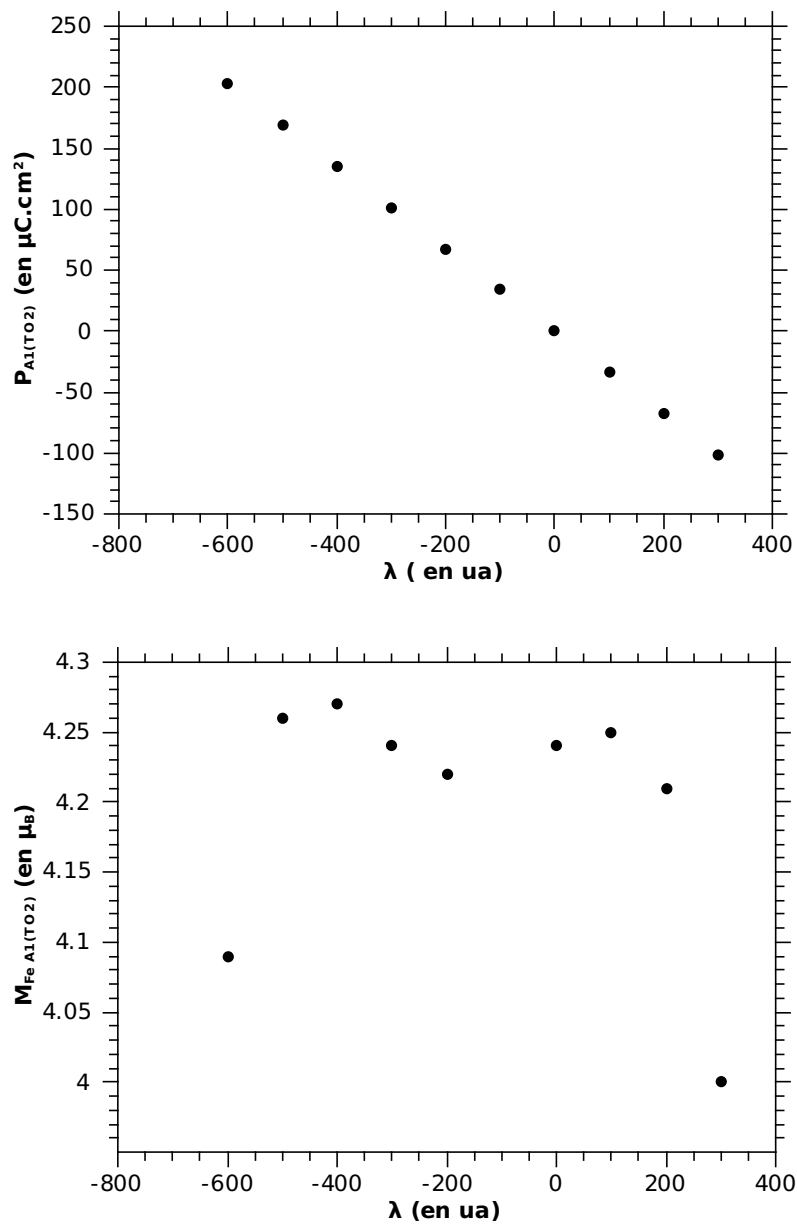


FIG. C.2 – effet de la modification de l'amplitude du mode A1(TO2) sur la polarisation et le moment magnétique du Fer.

## C.3 mode E(TO1)

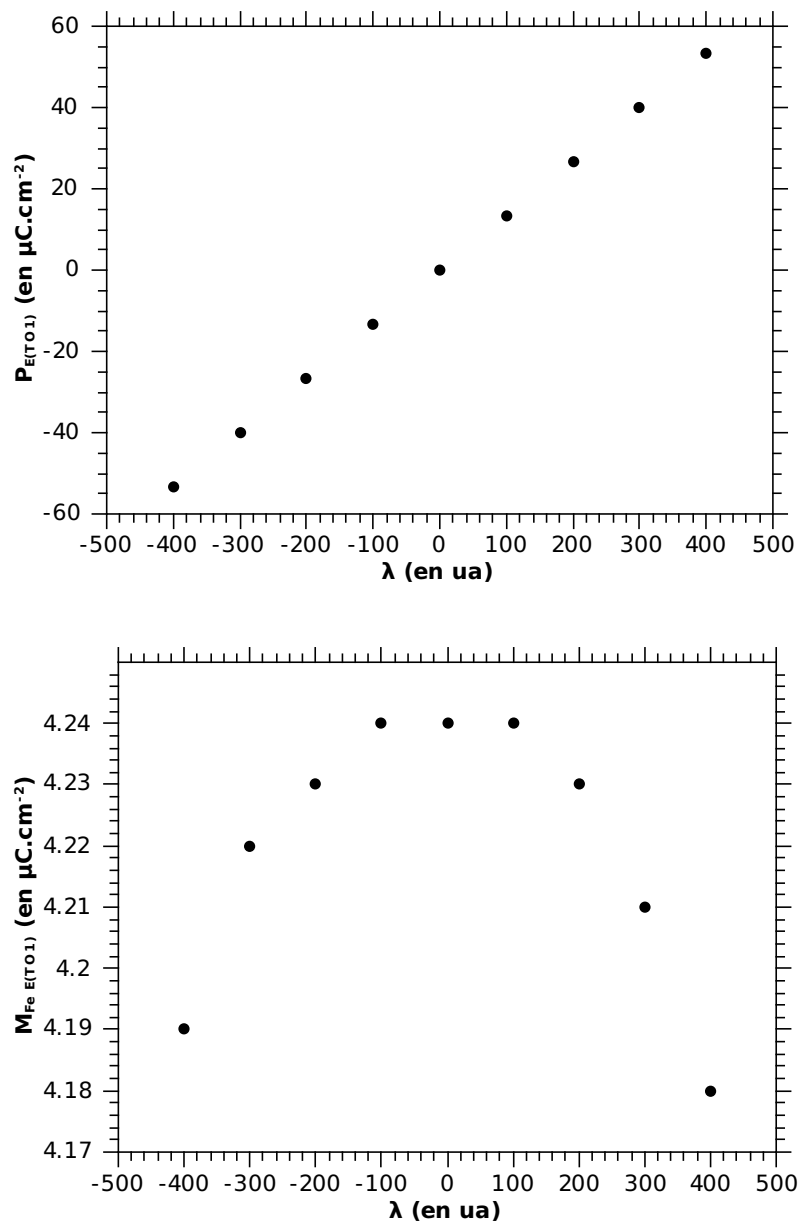


FIG. C.3 – effet de la modification de l'amplitude du mode E(TO1) sur la polarisation et le moment magnétique du Fer.

# Bibliographie

- [1] L. Landau and E. Lifchitz. *Physique théorique : Physique statistique*. Ellipses.
- [2] J. C. Toledano and P. Toledano. *The Landau theory of phase transitions*. World Scientific, 1987.
- [3] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, and O. Eriksson. Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 74(22) :224412, 2006.
- [4] U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, H. C. Kandpal, and Ram Seshadri. First-principles indicators of metallicity and cation off-centricity in the IV-VI rocksalt chalcogenides of divalent Ge, Sn, and Pb. *Phys. Rev. B*, 67(12) :125111, Mar 2003.
- [5] Yoshihiro Kuroiwa, Shinobu Aoyagi, Akikatsu Sawada, Jimpei Harada, Eiji Nishibori, Masaki Takata, and Makoto Sakata. Evidence for Pb-O covalency in tetragonal PbTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 87(21) :217601, Nov 2001.
- [6] Z. Fang, I. V. Solovyev, and K. Terakura. Phase diagram of tetragonal manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 84(14) :3169–3172, Apr 2000.
- [7] S. Prosandeev and L. Bellaïche. Order parameter in complex dipolar structures : Microscopic modeling. *Phys. Rev. B*, 77(6) :060101, Feb 2008.
- [8] V. M. Dubovik and V. V. Tugushev. Toroid moments in electrodynamics and solid-state physics. *Physics Reports*, 187(4) :145 – 202, 1990.
- [9] Nicola A Spaldin, Manfred Fiebig, and Maxim Mostovoy. The toroidal moment in condensed-matter physics and its relation to the magnetoelectric effect. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(43) :434203, 2008.
- [10] WC Röntgen. über die durch bewegung eines im homogenen elektrischen felde befindlichen dielektrikums hervorgerufene elektrodynamische kraft, ann. *Ann. Phys*, 35 :264–270, 1888.
- [11] H.A. Wilson. On the electric effect of rotating a dielectric in a magnetic field. *Phil. Trans. R. Soc.*, pages 121–137, 1905.

- [12] P. Curie. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *Journal de Physique Theorique et Appliquee*, 3(1) :393–415, 1894.
- [13] E.M. Lifshitz L. D. Landau, L. P. Pitaevskii. *Electrodynamics of Continuous Media, Second Edition : Volume 8*. elsevier, 1960.
- [14] IE Dzyaloshinskii. The magnetoelectric effect in antiferromagnetic materials. *Sov. Phys. JETP*, 10 :628–629, 1960.
- [15] S.W. Cheong and M. Mostovoy. Multiferroics : a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, 6(1) :13, 2007.
- [16] D.N. Astrov. The magnetoelectric effect in antiferromagnetics. *Sov. Phys. JETP*, 11 :708–709, 1960.
- [17] V. J. Folen, G. T. Rado, and E. W. Stalder. Anisotropy of the magnetoelectric effect in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . *Phys. Rev. Lett.*, 6(11) :607–608, Jun 1961.
- [18] W. F. Brown, R. M. Hornreich, and S. Shtrikman. Upper bound on the magnetoelectric susceptibility. *Phys. Rev.*, 168(2) :574–577, Apr 1968.
- [19] H. Schmid. Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, 162(1) :317–338, 1994.
- [20] N.A. Hill. Why are there so few magnetic ferroelectrics. *J. Phys. Chem. B*, 104(29) :6694–709, 2000.
- [21] N.A. Hill. Density functional studies of multiferroic magnetoelectrics. *Annual Reviews in Materials Research*, 32(1) :1–37, 2002.
- [22] A. Moreira dos Santos, A. K. Cheetham, T. Atou, Y. Syono, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, H. Chiba, and C. N. R. Rao. Orbital ordering as the determinant for ferromagnetism in biferroic  $\text{BiMnO}_3$ . *Phys. Rev. B*, 66(6) :064425, Aug 2002.
- [23] H Béa, M Gajek, M Bibes, and A Barthélémy. Spintronics with multiferroics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(43) :434221, 2008.
- [24] GA Smolenskii and IE Chupis. Ferroelectromagnets. *Physics-Uspeski*, 25(7) :475–493, 1982.
- [25] H. Schmid. Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20 :434201, 2008.
- [26] H. Zheng V. Nagarajan S. B. Ogale B. Liu D. Viehland V. Vaithyanathan D. G. Schlom U. V. Waghmare N. A. Spaldin K. M. Rabe M. Wuttig J. Wang, J. B. Neaton and R. Ramesh. Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 299(5613) :1719–1722, 2003.
- [27] A B Harris, Amnon Aharony, and Ora Entin-Wohlman. Order parameters and phase diagrams of multiferroics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(43) :434202, 2008.

- [28] Umesh V. Waghmare A. Sundaresan C.N.R. Rao R.V.K. Mangalam, Nirat Ray. Multiferroic properties of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>. *Solid State Communications*, 149(1-2) :1 – 5, 2009.
- [29] W. Eerenstein, ND Mathur, and JF Scott. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 442(7104) :759–65, 2006.
- [30] Ce-Wen Nan, M. I. Bichurin, Shuxiang Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan. Multiferroic magnetoelectric composites : Historical perspective, status, and future directions. *Journal of Applied Physics*, 103(3) :031101, 2008.
- [31] JS Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, and R. Meservey. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions. *Physical Review Letters*, 74(16) :3273–3276, 1995.
- [32] MN Baibich, JM Broto, A. Fert, F.N. Van Dau, F. Pétroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, 61(21) :2472–2475, 1988.
- [33] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B*, 39(7) :4828–4830, Mar 1989.
- [34] S. Maekawa and T. Shinjo. *Spin dependent transport in Magnetic Nanostructures*. Taylor and Francis, 2002.
- [35] F. Pétroff A. Fert, A. Barthélémy. *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science*, chapter Nanomagnetism, ultrathin films, multilayers and nanostructures, pages 153 – 226. Elsevier, 2006.
- [36] E. Tsymbal and D.G. Pettifort. *Solid State Physics*. Academic Press, 2001.
- [37] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A*, 54(3) :225 – 226, 1975.
- [38] T. Miyazaki and N. Tezuka. Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe junction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 139(3) :L231 – L234, 1995.
- [39] <http://www.freescale.com>.
- [40] C. Binek and B. Doudin. Magnetoelectronics with magnetoelectrics. *J. Phys. : Condens. Matter*, 17(2) :L39–L44, 2005.
- [41] H. Béa, M. Bibes, M. Sirena, G. Herranz, K. Bouzouhane, E. Jacquet, S. Fusil, P. Paruch, M. Dawber, J.P. Contour, et al. Combining half-metals and multiferroics into epitaxial heterostructures for spintronics. *Applied Physics Letters*, 88 :062502, 2006.
- [42] P. Royen and K. Swars. Das system wismutoxyd-eisenoxyd im bereich von 0 bis 55 mol-percent eisenoxyd. *angewandte chemie-international edition*, 69(24) :779, 1957.

- [43] James F. Scott Gustau Catalan. Physics and applications of bismuth ferrite. *Ad. Mat.*, 21 :1 – 23, may 2009.
- [44] C. Ederer and N.A. Spaldin. Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite. *Physical Review B*, 71(6) :60401, 2005.
- [45] R. P. Ozerov S. V. Kiselev and G. S. Zhdanov. Detection of magnetic order in ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> by neutron diffraction. *Soviet Physics Doklady*, 7 :742, 1963.
- [46] Y. Y. ; Venevtsev Y. N. ; Pétrov V. M. ; Zhdanov G. S. Roginskaya, Y. E. ; Tomashpol'Skii. The nature of the dielectric and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub>. *Soviet Physics JETP*, 23 :47, 1966.
- [47] R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan, and J. F. Scott. beta phase and gamma-beta metal-insulator transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 77(1) :014110, 2008.
- [48] JM Moreau, C. Michel, R. Gerson, and WJ James. Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> x-ray and neutron diffraction study. *J. Phys. Chem. Solids*, 32(9) :1315–1320, 1971.
- [49] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, and S. Fusil. Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO<sub>3</sub> single crystals. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 76(2) :024116, 2007.
- [50] R. Haumont, Igor A. Kornev, S. Lisenkov, L. Bellaiche, J. Kreisel, and B. Dkhil. Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 78(13) :134108, 2008.
- [51] Donna C. Arnold, Kevin S. Knight, Finlay D. Morrison, and Philip Lightfoot. Ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO<sub>3</sub> : Crystal structure of the orthorhombic beta phase. *Physical Review Letters*, 102(2) :027602, 2009.
- [52] T. ; Einarsrud M.-A. ; Grande T. Selbach, S. M. ;Tybell. The ferroic phase transitions of BiFeO<sub>3</sub>. *Advanced Materials*, 20(19) :3692–3696, 2008.
- [53] N.N. Krainik, N.P. Khuchua, V.V. Zhdanova, and V.A. Evseev. Phase transitions of BiFeO<sub>3</sub>. *Fiz. Tverd. Tela*, 8(3) :816–821, 1966.
- [54] M.K. Singh, R.S. Katiyar, and JF Scott. New magnetic phase transitions in BiFeO<sub>3</sub>. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20 :252203, 2008.
- [55] S.A.T. Redfern, C. Wang, J.W. Hong, G. Catalan, and J.F. Scott. Magnetoelastic-magnetoelectric phase transitions in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *J. Phys. : Cond. Mat.*, 20 :452205, 2008.



- [56] Sitchai Hunpratub, Prasit Thongbai, Teerapon Yamwong, Rattikorn Yimnirun, and Santi Maensiri. Dielectric relaxations and dielectric response in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics. *Applied Physics Letters*, 94(6) :062904, 2009.
- [57] J. Lu, A. Günther, F. Schrettle, F. Mayr, S. Krohns, P. Lunkenheimer, A. Pimenov, V. D. Travkin, A. A. Mukhin, and A. Loidl. On the room temperature multiferroic BiFeO<sub>3</sub> : magnetic, dielectric and thermal properties. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 75 :451–460, 2010. 10.1140/epjb/e2010-00170-x.
- [58] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov, and A. Loidl. Origin of apparent colossal dielectric constants. *Phys. Rev. B*, 66(5) :052105, Aug 2002.
- [59] I. Sosnowska, TP Neumaier, and E. Steichele. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 15(23) :4835–4846, 1982.
- [60] Y. F. Popov, A. K. Zvezdin, G. P. Vorobév, A. M. Kadomtseva, V. A. Murashev, and D. N. Rakov. Linear magnetoelectric effect and phase transitions in bismuth ferrite, BiFeO<sub>3</sub>. *JETP Letters*, 57 :69, 1993.
- [61] H. Béa, M. Bibes, A. Barthélémy, K. Bouzehouane, E. Jacquet, A. Khodan, J.P. Contour, S. Fusil, F. Wyczisk, A. Forget, et al. Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films. *Applied Physics Letters*, 87 :072508, 2005.
- [62] C. Ederer and N.A. Spaldin. Effect of epitaxial strain on the spontaneous polarization of thin film ferroelectrics. *Physical Review Letters*, 95(25) :257601, 2005.
- [63] K. Rabe, Ch. H. Ahn, and J. M. Triscone. *Physics of ferroelectrics : A modern perspective*. Springer, 2007.
- [64] J. Li, J. Wang, M. Wuttig, R. Ramesh, N. Wang, B. Ruetter, AP Pyatakov, AK Zvezdin, and D. Viehland. Dramatically enhanced polarization in (001),(101), and (111) BiFeO<sub>3</sub> thin films due to epitaxial-induced transitions. *Applied Physics Letters*, 84 :5261, 2004.
- [65] D. Ricinchi, K.Y. Yun, and M. Okuyama. A mechanism for the 150  $\mu\text{C.cm}^{-2}$  polarization of BiFeO<sub>3</sub> films based on first-principles calculations and new structural data. *J. Phys. : Condens. Matter*, 18(6) :L97–L105, 2006.
- [66] Kwi Young Yun, Dan Ricinchi, Takeshi Kanashima, and Masanori Okuyama. Enhancement of electrical properties in polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> thin films. *Applied Physics Letters*, 89(19) :192902, 2006.
- [67] J. X. Zhang A. J. Hatt Q. He C.-H. Yang A. Kumar C. H. Wang A. Melville C. Adamo G. Sheng Y.-H. Chu J. F. Ihlefeld R. Erni C. Ederer V. Gopalan L. Q. Chen D. G. Schlom N. A. Spaldin L. W. Martin

- R. Ramesh R. J. Zeches, M. D. Rossell. A strain-driven morphotropic phase boundary in  $\text{BiFeO}_3$ . *Science*, 326(5955) :977 – 980, may 2009.
- [68] H. Béa, B. Dupé, S. Fusil, R. Mattana, E. Jacquet, B. Warot-Fonrose, F. Wilhelm, A. Rogalev, S. Petit, V. Cros, A. Anane, F. Pétroff, K. Bouzehouane, G. Geneste, B. Dkhil, S. Lisenkov, I. Ponomareva, L. Bellaiche, M. Bibes, and A. Barthélémy. Evidence for room-temperature multiferroicity in a compound with a giant axial ratio. *Physical Review Letters*, 102(21) :217603, 2009.
- [69] Chin-Feng Chung, Jen-Po Lin, and Jenn-Ming Wu. Influence of Mn and Nb dopants on electric properties of chemical-solution-deposited  $\text{BiFeO}_3$  films. *Applied Physics Letters*, 88(24) :242909, 2006.
- [70] D. Kothari, V.R. Reddy, A. Gupta, DM Phase, N. Lakshmi, SK Deshpande, and AM Awasthi. Study of the effect of Mn doping on the  $\text{BiFeO}_3$  system. *Journal of Physics, Condensed Matter*, 19(13) :136202, 2007.
- [71] Ji-Zhou Huang, Yao Wang, Yuanhua Lin, Ming Li, and C. W. Nan. Effect of mn doping on electric and magnetic properties of  $\text{BiFeO}_3$  thin films by chemical solution deposition. *Journal of Applied Physics*, 106(6) :063911, 2009.
- [72] VR Palkar, J. John, and R. Pinto. Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric  $\text{BiFeO}_3$  thin films. *Applied Physics Letters*, 80 :1628, 2002.
- [73] R. Schmidt, W. Eerenstein, T. Winiecki, F.D. Morrison, and P.A. Midgley. Impedance spectroscopy of epitaxial multiferroic thin films. *Physical Review B*, 75(24) :245111, 2007.
- [74] Xiao-Yu Zhang, Qing Song, Feng Xu, and C. K. Ong. Dielectric dispersion of  $\text{BiFeO}_3$  thin film over a broad frequency range (100 Hz–10 GHz). *Applied Physics Letters*, 94(2) :022907, 2009.
- [75] L. W. ; He Q. ; Zhan Q. ; Chu Y.-H. ; Rother A. ; Hawkrige M. E. ; Maksymovych P. ; Yu P. ; Gajek M. ; Balke N. ; Kalinin S. V. ; Gemming S. ; Wang F. ; Catalan G. ; Scott J. F. ; Spaldin N. A. ; Orenstein J. ; Ramesh R. Seidel, J. ; Martin. Conduction at domain walls in oxide multiferroics. *Nat Mater*, 8(3) :229 – 234, February 2009.
- [76] X.-H. Zhu S. Fusil K. Bouzehouane S. Petit J. Kreisel H. Béa, M. Bibes and A. Barthélémy. Crystallographic, magnetic, and ferroelectric structures of bulklike  $\text{BiFeO}_3$  thin films. *Applied Physics Letters*, 93(7) :072901, 2008.
- [77] I.A. Kornev, S. Lisenkov, R. Haumont, B. Dkhil, and L. Bellaiche. Finite-temperature properties of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ . *Physical Review Letters*, 99(22) :227602, 2007.

- [78] Silvia Picozzi and Claude Ederer. First principles studies of multiferroic materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(30) :303201, 2009.
- [79] U. V. Waghmare N. A. Spaldin J. B. Neaton, C. Ederer and K. B. Rabe. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ . *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 71(1) :014113, 2005.
- [80] P. Hermet, M. Goffinet, J. Kreisel, and Ph. Ghosez. Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 75(22) :220102, 2007.
- [81] H. M. Tütüncü and G. P. Srivastava. Electronic structure and zone-center phonon modes in multiferroic bulk  $\text{BiFeO}_3$ . *Journal of Applied Physics*, 103(8) :083712, 2008.
- [82] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11) :7892–7895, Apr 1990.
- [83] M. Goffinet, P. Hermet, D. I. Bilc, and Ph. Ghosez. Hybrid functional study of prototypical multiferroic bismuth ferrite. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 79(1) :014403, 2009.
- [84] Willard R. Wadt and P. Jeffrey Hay. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. potentials for main group elements Na to Bi. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1) :284–298, 1985.
- [85] Darrell G. Schlom, Long-Qing Chen, Chang-Beom Eom, Karin M Rabe, Stephen K Streiffer, and Jean-Marc Triscone. Strain tuning of ferroelectric thin films\*. *Annual Review of Materials Research*, 37(1) :589–626, 2007.
- [86] H.J. Feng and F.M. Liu. First-principles prediction of coexistence of magnetism and ferroelectricity in rhombohedral  $\text{Bi}_2\text{FeTiO}_6$ . *Physics Letters A*, 372(11) :1904–1909, 2008.
- [87] O. K. Andersen and O. Jepsen. Explicit, first-principles tight-binding theory. *Phys. Rev. Lett.*, 53(27) :2571–2574, Dec 1984.
- [88] Claude Ederer and Nicola A. Spaldin. Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 71(22) :224103, 2005.
- [89] Claude Ederer and Nicola A. Spaldin. Towards a microscopic theory of toroidal moments in bulk periodic crystals. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 76(21) :214404, 2007.
- [90] W. Zhong, David Vanderbilt, and K. M. Rabe. First-principles theory of ferroelectric phase transitions for perovskites : The case of  $\text{BaTiO}_3$ . *Phys. Rev. B*, 52(9) :6301–6312, Sep 1995.

- [91] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864–B871, Nov 1964.
- [92] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A) :A1133–A1138, Nov 1965.
- [93] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45(7) :566–569, Aug 1980.
- [94] Andrea Dal Corso, Stefano Baroni, Raffaele Resta, and Stefano de Gironcoli. Ab initio calculation of phonon dispersions in ii-vi semiconductors. *Phys. Rev. B*, 47(7) :3588–3592, Feb 1993.
- [95] Alexander Khein, D. J. Singh, and C. J. Umrigar. All-electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems. *Phys. Rev. B*, 51(7) :4105–4109, Feb 1995.
- [96] Zhigang Wu, R. E. Cohen, and D. J. Singh. Comparing the weighted density approximation with the LDA and GGA for ground-state properties of ferroelectric perovskites. *Phys. Rev. B*, 70(10) :104112, Sep 2004.
- [97] N. Troullier and José Luriaas Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43(3) :1993–2006, Jan 1991.
- [98] P. E. Blochl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24) :17953–17979, Dec 1994.
- [99] R. Resta. Theory of the electric polarization in crystals. *Ferroelectrics*, 136(1) :51–55, 1992.
- [100] R. D. King-Smith and David Vanderbilt. Theory of polarization of crystalline solids. *Phys. Rev. B*, 47(3) :1651–1654, Jan 1993.
- [101] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study. *Phys. Rev. B*, 57(3) :1505–1509, Jan 1998.
- [102] K. M. Rabe and J. D. Joannopoulos. Theory of the structural phase transition of  $\text{GeTe}$ . *Phys. Rev. B*, 36(12) :6631–6639, Oct 1987.
- [103] K. M. Rabe and J. D. Joannopoulos. Ab initio determination of a structural phase transition temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 59(5) :570–573, Aug 1987.
- [104] M. E. Lines. Statistical theory for displacement ferroelectrics. *Phys. Rev.*, 177(2) :797–812, Jan 1969.
- [105] W. Zhong, David Vanderbilt, and K. M. Rabe. Phase transitions in  $\text{BaTiO}_3$  from first principles. *Phys. Rev. Lett.*, 73(13) :1861–1864, Sep 1994.
- [106] I.A. Kornev, L. Bellaiche, P.E. Janolin, B. Dkhil, and E. Suard. Phase diagram of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  solid solutions from first principles. *Physical Review Letters*, 97(15) :157601, 2006.

- [107] Bo-Kuai Lai, Inna Ponomareva, Igor Kornev, L. Bellaiche, and Greg Salamo. Thickness dependency of 180deg stripe domains in ferroelectric ultrathin films : A first-principles-based study. *Applied Physics Letters*, 91(15) :152909, 2007.
- [108] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, 21(6) :1087, 1953.
- [109] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, and M. Croft. Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high  $T_c$  bulk material. *Applied Physics Letters*, 51(8) :619–621, 1987.
- [110] R. K. Singh, O. W. Holland, and J. Narayan. Theoretical model for deposition of superconducting thin films using pulsed laser evaporation technique. *Journal of Applied Physics*, 68(1) :233–247, 1990.
- [111] C. L. Chan and J. Mazumder. One-dimensional steady-state model for damage by vaporization and liquid expulsion due to laser-material interaction. *Journal of Applied Physics*, 62(11) :4579–4586, 1987.
- [112] P. E. Dyer, A. Issa, and P. H. Key. Dynamics of excimer laser ablation of superconductors in an oxygen environment. *Applied Physics Letters*, 57(2) :186–188, 1990.
- [113] J. P. Zheng, Z. Q. Huang, D. T. Shaw, and H. S. Kwok. Generation of high-energy atomic beams in laser-superconducting target interactions. *Applied Physics Letters*, 54(3) :280–282, 1989.
- [114] A. Gupta, B. Braren, K. G. Casey, B. W. Hussey, and Roger Kelly. Direct imaging of the fragments produced during excimer laser ablation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Applied Physics Letters*, 59(11) :1302–1304, 1991.
- [115] M. Alexe D. Hesse U. Gösele C. Harnagea, A. Pignolet. Quantitative ferroelectric characterization of single submicron grains in Bi-layered perovskite thin films. *Appl. Phys. A*, 70(3) :261 – 267, mars 2000.
- [116] F. Gao, Y. Yuan, K. F. Wang, X. Y. Chen, F. Chen, J.-M. Liu, and Z. F. Ren. Preparation and photoabsorption characterization of  $\text{BiFeO}_3$  nanowires. *Applied Physics Letters*, 89(10) :102506, 2006.
- [117] T. Kanai, S. H. Ohkoshi, and K. Hashimoto. Magnetic, electric, and optical functionalities of  $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$  ferroelectric-ferromagnetic thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(3) :391 – 397, 2003.
- [118] S. Kamba, D. Nuzhnyy, M. Savinov, J. Šebek, J. Petzelt, J. Prokleška, R. Haumont, and J. Kreisel. Infrared and terahertz studies of polar phonons and magnetodielectric effect in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  ceramics. *Physical Review B*, 75(2) :024403, 2007.

- [119] Jacek C. Wojdel and Jorge Íñiguez. Magnetolectric response of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> and related materials from first-principles calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 103(26) :267205, Dec 2009.
- [120] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, and A. Fert. Tunnel junctions with multiferroic barriers. *Nature materials*, 6(4) :296–302, 2007.
- [121] H. Béa, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzouane, E. Jacquet, K. Rode, P. Bencok, and A. Barthélémy. Investigation on the origin of the magnetic moment of BiFeO<sub>3</sub> thin films by advanced x-ray characterizations. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 74(2) :020101, 2006.
- [122] H. Béa, M. Bibes, F. Ott, B. Dupé, X.-H. Zhu, S. Petit, S. Fusil, C. Deranlot, K. Bouzouane, and A. Barthélémy. Mechanisms of exchange bias with multiferroic BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films. *Physical Review Letters*, 100(1) :017204, 2008.
- [123] Alison J. Hatt, Nicola A. Spaldin, and Claude Ederer. Strain-induced isosymmetric phase transition in BiFeO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 81(5) :054109, Feb 2010.
- [124] B. Dupé, I. C. Infante, G. Geneste, P.-E. Janolin, M. Bibes, A. Barthélémy, S. Lisenkov, L. Bellaiche, S. Ravy, and B. Dkhil. Competing phases in BiFeO<sub>3</sub> thin films under compressive epitaxial strain. *Phys. Rev. B*, 81(14) :144128, Apr 2010.
- [125] H. Béa, S. Fusil, K. Bouzouane, M. Bibes, M. Sirena, G. Herranz, E. Jacquet, JP Contour, and A. Barthélémy. Ferroelectricity down to at least 2 nm in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(7) :L187–L189, 2006.
- [126] A. M. Glazer. Simple ways of determining perovskite structures. *Acta Cryst. A*, 31 :756, may 1975.
- [127] AM Glazer. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 567(11) :7408, 1972.
- [128] S. Lisenkov, D. Rahmedov, and L. Bellaiche. Electric-field-induced paths in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> from atomistic simulations. *Physical Review Letters*, 103(4) :047204, 2009.
- [129] S. Lisenkov, Igor A. Kornev, and L. Bellaiche. Properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> under high magnetic fields from first principles. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 79(1) :012101, 2009.
- [130] D. Albrecht, S. Lisenkov, Wei Ren, D. Rahmedov, Igor A. Kornev, and L. Bellaiche. Ferromagnetism in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films : A first-principles-based study. *Phys. Rev. B*, 81(14) :140401, Apr 2010.

- [131] David Sichuga, Wei Ren, Sergey Prosandeev, and L. Bellaïche. Chiral patterns of tilting of oxygen octahedra in zero-dimensional ferroelectrics and multiferroics : A first principle-based study. *Phys. Rev. Lett.*, 104(20) :207603, May 2010.
- [132] M. Ye. Zhuravlev, R. F. Sabirianov, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymbal. Giant electroresistance in ferroelectric tunnel junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 94(24) :246802, Jun 2005.
- [133] J. Junquera and P. Ghosez. Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films. *Nature*, 422(6931) :506–509, 2003.
- [134] M Dawber, P Chandra, P B Littlewood, and J F Scott. Depolarization corrections to the coercive field in thin-film ferroelectrics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(24) :L393, 2003.
- [135] Igor A. Kornev and L. Bellaïche. Nature of the ferroelectric phase transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> from first principles. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 79(10) :100105, 2009.
- [136] NA Pertsev, AG Zembilgotov, and AK Tagantsev. Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films. *Physical Review Letters*, 80(9) :1988–1991, 1998.
- [137] D. M. Hatch H. T. Stokes, E. H. Kisi and C. J. Howard. Group-theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites. *Acta Cryst. B*, 58 :934 – 938, 2002.
- [138] N. A. Pertsev, A. K. Tagantsev, and N. Setter. Phase transitions and strain-induced ferroelectricity in SrTiO<sub>3</sub> epitaxial thin films. *Phys. Rev. B*, 61(2) :R825–R829, Jan 2000.
- [139] David Sichuga, I. Ponomareva, and L. Bellaïche. Phase diagrams of epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ultrathin films from first principles. *Phys. Rev. B*, 80(13) :134116, Oct 2009.
- [140] W. Zhong and David Vanderbilt. Competing structural instabilities in cubic perovskites. *Phys. Rev. Lett.*, 74(13) :2587–2590, Mar 1995.
- [141] I. C. Infante, S. Lisenkov, B. Dupé, M. Bibes, S. Fusil, E. Jacquet, G. Geneste, S. Petit, A. Courtial, J. Juraszek, L. Bellaïche, A. Barthélemy, and B. Dkhil. Bridging multiferroic phase transitions by epitaxial strain in BiFeO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 105(5) :057601, Jul 2010.
- [142] M. Thrall, R. Freer, C. Martin, F. Azough, B. Patterson, and R.J. Cernik. An in situ study of the formation of multiferroic bismuth ferrite using high resolution synchrotron x-ray powder diffraction. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(13) :2567 – 2572, 2008.
- [143] D. Lebeugle. *Etude de la coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité dans les composés multiferroïques BiFeO<sub>3</sub> et Bi<sub>0.45</sub>Dy<sub>0.55</sub>FeO<sub>3</sub>*. PhD thesis, 2007.

- [144] C Blaauw and F van der Woude. Magnetic and structural properties of  $\text{BiFeO}_3$ . *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 6(8) :1422, 1973.
- [145] AA Gippius, DF Khozeev, EN Morozova, and AV Zalesky. Observation of spin modulated magnetic structure at Bi- and Fe-sites in  $\text{BiFeO}_3$  by nuclear magnetic resonance. *physica status solidi (a)*, 196(1) :221–224, 2003.
- [146] J. De Sitter, C. Dauwe, E. De Grave, and A. Govaert. On the mossbauer parameters in  $\text{BiFeO}_3$ . *Solid State Communications*, 18(5) :645 – 646, 1976.
- [147] Hua Ma, Lang Chen, Junling Wang, J. Ma, and F. Boey. Strain effects and thickness dependence of ferroelectric properties in epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  thin films. *Applied Physics Letters*, 92(18) :182902, 2008.