



HAL
open science

Influence de la stœchiométrie sur les propriétés physiques du multiferroïque BiFeO₃

Romain Jarrier

► **To cite this version:**

Romain Jarrier. Influence de la stœchiométrie sur les propriétés physiques du multiferroïque BiFeO₃. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112013 . tel-00676879

HAL Id: tel-00676879

<https://theses.hal.science/tel-00676879>

Submitted on 6 Mar 2012

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.



UNIVERSITÉ DE PARIS SUD XI

Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide

Thèse pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS SUD XI

Spécialité : Chimie des Matériaux

présentée publiquement et soutenue par

Romain JARRIER

Influence de la stœchiométrie sur les propriétés physiques du multiferroïque BiFeO_3

Thèse dirigée par Raphaël HAUMONT et Patrick BERTHET

Soutenue le 6 février 2012 devant la commission d'examen composée de :

Mme.	Dorothée COLSON	Examineur
Mme.	Maryline GUILLOUX-VIRY	Président de jury, Rapporteur
Mme.	Christine MARTIN	Rapporteur
M.	Patrick BERTHET	Directeur de thèse
M.	Raphaël HAUMONT	Examineur
M.	Grégory GENESTE	Examineur

Table des matières

Introduction	1
I Introduction sur le matériau multiferroïque BiFeO₃	4
1 Les matériaux multiferroïques	5
1.1 Généralités	5
1.1.1 Matériaux magnétoélectriques et multiferroïques	5
1.1.2 Approche thermodynamique	8
1.2 Origines des propriétés ferroïques	9
1.2.1 Ferroélectricité	10
1.2.2 Ferromagnétisme	11
1.3 Les matériaux multiferroïques connus	14
2 Le composé BiFeO₃	19
2.1 Caractéristiques structurales	19
2.1.1 Structure à basse température : phase α , $T < T_C$	21
2.1.2 Phase haute température β , $T > T_C$	25
2.1.3 Phase haute température γ	26
2.2 Propriétés physiques	28
2.2.1 Propriétés magnétiques	28
2.2.2 Propriétés électriques	31
2.2.3 Couplage magnétoélectrique	32
2.2.4 Anomalies basses températures	33
2.2.5 Evolution finale des phases de BiFeO ₃	37
2.3 Substitution chimique des cations de BiFeO ₃	38
2.3.1 Substitution sur le site A	38
2.3.2 Substitution sur le site B	42
2.4 Applications	43
II Influence des écarts à la stœchiométrie sur les propriétés physiques de BiFeO₃	48
3 Etude structurale de BiFeO₃ non stœchiométrique	49
3.1 Préparation des échantillons	49
3.1.1 Echantillons céramiques	49
3.1.2 Observations microscopiques	57
3.1.3 Echantillons monocristallins	57
3.2 Nature des transitions haute température	61
3.2.1 Phase α	62
3.2.2 Transition α/β , phase β	63

3.2.3	Phase γ	70
3.2.4	Etude cinétique	72
3.3	Etude en présence d'excès en bismuth	74
3.4	Conclusion sur l'étude structurale de BiFeO_3 à haute température	76
4	Evolution des propriétés physiques de BiFeO_3 non stœchiométrique	77
4.1	Températures de fin d'ordre à longue portée	77
4.1.1	Température de Néel	77
4.1.2	Température de Curie	78
4.1.3	Conclusion sur les températures de fin d'ordre à longue portée	79
4.2	Autres propriétés physiques	79
4.2.1	Conductivité électrique	79
4.2.2	Mesures diélectriques	83
4.2.3	Mesures magnétiques	86
4.3	Conclusion	89
5	Dopage au zirconium du site B de BiFeO_3	91
5.1	Préparation et mise en forme des échantillons	91
5.2	Symétrie et étude des transitions de phases	92
5.2.1	Phase à température ambiante	92
5.2.2	Evolution des phases de $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ en température	93
5.3	Propriétés physiques du composé $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$	98
5.3.1	Ferroélectricité	98
5.3.2	Magnétisme	98
5.4	Conclusion sur la substitution au zirconium de BiFeO_3	99
6	Calculs théoriques	101
6.1	Détails des simulations numériques	101
6.2	Systèmes lacunaires en oxygène	104
6.2.1	Structure atomique	104
6.2.2	Structure électronique	105
6.2.3	Conclusion sur les lacunes anioniques	106
6.3	Systèmes lacunaires en bismuth	107
6.3.1	Structure atomique	108
6.3.2	Structure électronique	108
6.3.3	Conclusion sur les lacunes cationiques	111
6.4	Conclusion sur les simulations numériques	112
III	Anomalies basses températures de BiFeO_3	116
7	Etude structurale	118
7.1	Analyse thermique	118
7.2	Analyse structurale par diffraction des rayons X	119
7.3	Anomalie des modes de vibration par spectroscopie RAMAN	120
7.4	Mesure d'élasticité par spectroscopie de résonance ultrasons	123
7.5	Etude structurale sous champ électrique	125
7.6	Conclusion de l'étude structurale à basses températures	127

8 Propriétés physiques à basse température	129
8.1 Etude des propriétés magnétiques	129
8.1.1 Courbe d'aimantation	129
8.1.2 Cycle d'aimantation	130
8.1.3 Conclusion de l'étude magnétique	131
8.2 Etude des propriétés électriques	131
8.2.1 Mesure d'impédance	131
8.2.2 Mesure de résonance paramagnétique électronique	135
8.2.3 Mise en évidence structurale d'un effet de surface	136
8.3 Conclusion sur l'étude des propriétés physiques à basse température	136
Conclusion	139
Bibliographie	145
IV Annexes	I
A Précurseurs, appareils de synthèse et de mesure	II
A.1 Précurseurs utilisés	II
A.2 Appareils de synthèse	II
A.3 Appareils de mesure	II
B Extrait des fiches JCPDS	IV
B.1 BiFeO ₃ - Phase α	IV
B.2 Bi ₂ Fe ₄ O ₉	V
B.3 Bi ₁₂ (Bi _{0,5} Fe _{0,5})O _{19,5}	VI
B.4 Bi ₂₄ Fe ₂ O ₃₉	VII
B.5 Bi ₂₅ FeO ₄₀	VIII
B.6 Bi ₃₆ Fe ₂ O ₅₇	IX
B.7 Bi ₄₆ Fe ₂ O ₇₂	X
C Synthèse des nanotubes de BiFeO₃ pour analyse RPE	XII
D Articles	XIV
D.1 Article publié	XIV
D.2 Articles en soumission	XVIII
D.2.1 Observation of high-temperature ferroic phase transitions and paraelectric cubic phase in multiferroic Bi _{0.95+δ} Fe _{0.9} Zr _{0.1} O ₃	XVIII
D.2.2 Surface phase transitions in BiFeO ₃ below room temperature	XXIV
Table des figures	XXXIV
Liste des tableaux	XLII

Introduction

De très nombreuses études sont réalisées sur les composés multiferroïques, autant d'un point de vue applicatif - grâce aux nombreuses utilisations potentielles - qu'académique afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de leurs propriétés. Les synthèses de ce type de matériau sont de diverses natures : nanomatériaux, céramiques, monocristaux ou encore sous forme de couches minces. Des calculs sur leurs propriétés physiques (comme les différents couplages existants, le magnétisme, la polarisation électrique, leurs structures cristallographiques, courbes de densité d'états, *etc.*...) aident à prévoir ou comprendre la physique sous-jacente des matériaux multiferroïques.

Concernant les applications, nous pouvons citer la réalisation de nouveaux types de plots mémoires pour les systèmes informatiques. Nous pouvons pour ce dernier exemple imaginer des plots à 4 états au lieu de 2 (un bit de type électrique, un second de type magnétique) ou bien une écriture (lecture) de type électrique avec lecture (écriture) magnétique. La recherche académique présente deux aspects :

1. L'origine de la présence de deux ordres à longues portées dans une seule phase, qui sont parfois incompatibles selon certaines théories actuelles.
2. La nature et la compréhension des couplages entre ces ordres à longues distances.

Parmi les multiferroïques, notre travail ne concerne que l'étude de l'oxyde BiFeO_3 , dont nous avons également modifié la stoechiométrie. Parmi tous les travaux de la littérature, nous n'en avons trouvé que deux concernant la variation du taux d'oxygène [1, 2], sans dopage par un cation possédant un degré d'oxydation différent de la structure d'origine. Un des objectifs principaux de la thèse a donc été de tenter une modification du taux anionique sans avoir recours à un dopage. En effet le taux d'oxygène au sein de la maille est susceptible d'influencer le réseau magnétique, ainsi que les propriétés électriques de BiFeO_3 . Le magnétisme étant régi par le réseau des liaisons Fe-O-Fe, lorsque des lacunes anioniques sont créées dans le composé, certaines de ces liaisons seront alors brisées avec pour conséquence une modification au niveau magnétique du matériau. De plus, de la valence mixte au sein de BiFeO_3 peut apparaître suite à l'apparition de ces lacunes ; si tel est le cas, la variation des degrés d'oxydation la plus probable serait alors la modification de la valence du fer. Celui-ci pourrait diminuer sa charge de Fe^{3+} vers Fe^{2+} . En plus d'un impact sur le magnétisme, cela aurait pour effet de modifier la conductivité électronique du matériau, et sa polarisation par cette variation de charge. L'autre possibilité est que la création de lacunes d'oxygène soit accompagnée d'une perte de bismuth pour compenser le déficit en terme de charge, et ainsi conserver l'électro-neutralité du matériau. La ferro-électricité provenant de façon majoritaire de l'action de la pair libre $6s^2$ du bismuth, il en résulterait une variation de la polarisation du matériau. En raison du couplage magnéto-électrique quadratique de BiFeO_3 , nous pouvons aussi suspecter une conséquence sur le magnétisme.

Nous avons donc observé les variations de différentes propriétés physiques comme la conductivité, la polarisation électrique, le magnétisme ou encore la ferroélectricité. Ce matériau possède de nombreux avantages : en plus de conserver ses ordres à longues distances (antiferromagnétisme et ferroélectricité) à température ambiante, sa synthèse sous forme d'échantillon polycristallin est aisée, et ne nécessite pas de four à haute pression comme BiMnO_3 ou YMnO_3 . Quant à la synthèse de monocristaux, la mise en pratique est relativement simple car nous utilisons une méthode par flux. Par contre, le résultat est rarement à la hauteur des espérances : les échantillons sont très souvent de faible volume ($\sim 1 \times 1 \times 1$ mm). Ces dimensions rendent très difficiles de nombreuses caractérisations physiques sur ces échantillons, particulièrement lorsque celles-ci requièrent des mises en forme de type pastille, ou le dépôt d'électrodes de contact.

Cette thèse vise aussi d'autres objectifs concernant cet oxyde :

- Déterminer la nature des phases hautes températures de BiFeO_3 qui sont encore sujettes à de nombreuses controverses entre les différentes équipes travaillant sur ce matériau. Il existe en effet deux phases pour ce matériau. Une phase α à température ambiante, largement acceptée comme étant de type $R3c$, et β au dessus de la transition ferroélectrique (820°C), dont la nature est incertaine : de nombreuses structures ont été proposées pour cette phase par les équipes de recherche travaillant sur le sujet. L'existence d'une troisième phase, γ , reste une question ouverte et débattue par différentes équipes de recherche. Le problème majeur de BiFeO_3 réside dans son instabilité à haute température souvent liée à une perte du bismuth. Nous avons réussi à limiter celle-ci en réalisant des composites Bi_2O_3 - BiFeO_3 . En plus de ce travail sur la stœchiométrie en bismuth, une étude sur le dopage de la pérovskite BiFeO_3 est réalisée en substituant le fer par du zirconium. Grâce à ce dopage, nous avons tenté de stabiliser et déterminer les structures haute température β et γ , ainsi que de comprendre différents mécanismes du matériau, particulièrement le rôle du bismuth.
- Réaliser une étude théorique sur les différentes variations stœchiométriques possibles de BiFeO_3 suite aux traitements thermiques subis, c'est-à-dire la formation de lacunes anioniques et de bismuth. Nous nous sommes penchés particulièrement sur les courbes de densité d'états, la structure cristallographique et électronique. Nous avons analysé dans cette partie les différents systèmes lacunaires les plus probables quant à la nature des atomes de notre matériau. En premier lieu, les lacunes d'oxygène, celles nous intéressant le plus directement, avec toutes les charges possibles : V_{O}^{\times} , V_{O}° et $V_{\text{O}}^{\circ\circ}$. Ensuite celles de bismuth, qui est l'élément le plus volatil de la structure, avec encore une fois toutes les charges possibles que nous avons noté de la manière suivante : V_{Bi}^{\times} , V_{Bi}^{\prime} , $V_{\text{Bi}}^{\prime\prime}$ et $V_{\text{Bi}}^{\prime\prime\prime}$. La possibilité de lacunes de fer a été écartée au regard de la forte stabilité de cet élément au sein de la structure.
- Comprendre les anomalies de nature magnétique, électrique et élastique observées à basse température. De nombreuses températures ont ainsi été notées dont les plus remarquables sont à environ 140 et 200 K. Mais diverses équipes ont pu remarquer un comportement anormal de certaines propriétés à 30, 50, 90 et 240 K. La nature et l'origine de ces variations sont aussi sujettes à discussion, et chaque équipe de recherche possède son propre point de vue sur la question. Les explications font généralement référence à des comportements de type verre de spin, des réorientations magnétiques, du couplage magnétoélastique, ou du super-paramagnétisme.

Première partie

Introduction sur le matériau multiferroïque BiFeO_3

Chapitre 1

Les matériaux multiferroïques

Dans ce chapitre introductif, les différentes propriétés de ce type de matériaux, leurs origines, ainsi que les grandes familles de composés multiferroïques seront présentées. Ceci doit permettre d'avoir une vue d'ensemble du vaste sujet que représente cette classe de matériau.

1.1 Généralités

1.1.1 Matériaux magnétoélectriques et multiferroïques

Les matériaux magnétoélectriques ont connu un essor considérable depuis les années 1990, tant du point de vue de la recherche académique concernant la nature et les origines de leurs propriétés, que l'étude des applications dans l'industrie. Pour la recherche fondamentale, les propriétés ferromagnétiques et ferroélectriques semblent s'exclure mutuellement. Il est donc logique d'étudier ces matériaux afin de comprendre l'origine même de ces dernières, ainsi que la nature des interactions pouvant exister entre elles. Concernant les applications, nous pouvons particulièrement citer un nouveau type de plot mémoire où l'information serait inscrite de manière électrique, mais lue de manière magnétique. Un plot mémoire à 4 états serait aussi envisageable : 2 états de polarisation et 2 états magnétiques. Le regain d'intérêt pour ce type de matériau est clairement visible sur le nombre de publications par an référencées avec le terme "magnetoelectric", où nous pouvons observer une courbe exponentielle qui débute aux alentours de 1995, comme le montre la figure 1.1.

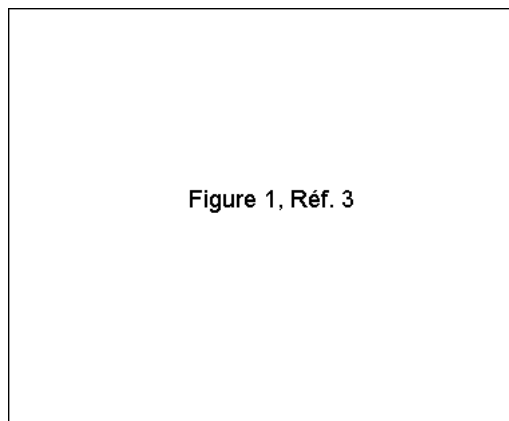


FIGURE 1.1 – Nombre de publications par an référencé avec le terme "magnetoelectric" [3]

Les matériaux multiferroïques sont une classe particulière des matériaux à propriétés remarquables, dans le sens où ils possèdent au moins deux ordres ferroïques établis à longue distance. Ces ordres peuvent être de 3 types : ferroélastique, ferroélectrique, ou ferromagnétique. Ces trois propriétés ont un point commun : l'existence d'un cycle d'hystérésis (voir figure 1.2) : la valeur du champ appliqué qui peut être de différentes natures (la contrainte, le champ électrique ou champ magnétique) est représentée sur l'axe des abscisses, et la réponse du matériau (déformation, polarisation ou aimantation respectivement) sur l'axe des ordonnées. Un des intérêts majeurs de ce comportement apparaît en particulier lorsque ce champ est coupé ; la réponse du matériau ne s'annule pas : c'est la valeur rémanente. Cette propriété est très importante car elle permet de conserver un état au sein du matériau, et est la base de certains des systèmes de mémoires informatiques actuelles. Nous avons une seconde valeur particulière, où la réponse change de signe, appelée champ coercitif.

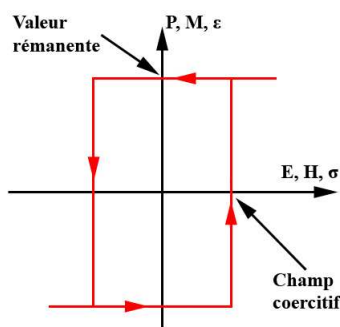


FIGURE 1.2 – Cycle d'hystérésis

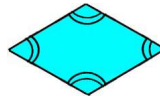
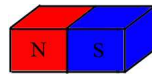
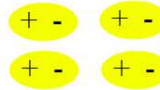
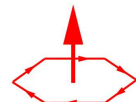
		TEMPS	
		INVARIANT	MODIFIÉ
ESPACE	INVARIANT	Ferroélastique 	Ferromagnétique 
	MODIFIÉ	Ferroélectrique 	Ferrotoroïdique 

TABLEAU 1.1 – Influence des inversions de symétrie spatiale et temporelle sur les ordres ferroïques

La première de ces propriétés, la ferroélasticité, est le fait qu'un matériau puisse se déformer de manière irréversible et contrôlée sous l'effet d'une contrainte mécanique. La ferroélectricité (ferromagnétisme) est le même effet suite à l'application d'un champ électrique (magnétique). Nous pouvons classer ces 3 propriétés ferroïques selon leur réaction face à l'inversion temporelle et spatiale, ainsi que le montre le tableau 1.1. L'inversion temporelle (où $t \rightarrow -t$) est une opération de symétrie ne modifiant pas la position des électrons mais leur sens de rotation (il en résulte donc l'inversion du moment magnétique). Finalement :

- l'ordre ferroélastique est invariant selon l'inversion de l'espace et du temps
- la polarisation électrique est invariante à l'inversion du temps ; mais pas pour celle de l'espace : car la structure cristalline ne doit pas être centrosymétrique, dans le cas contraire, les moments dipolaires s'annuleraient.
- l'ordre ferromagnétique est invariant face à l'inversion spatiale (une structure centrosymétrique n'est pas une barrière pour le magnétisme), mais est modifié avec l'inversion temporelle.

Il semble donc nous manquer un ordre ferroïque, celui-ci doit être sensible aux deux inversions. L'ordre ferrotoroïdique a été proposé pour combler cette lacune [4]. Cette propriété est associée à un moment toroïdal (distribution circulaire des moments magnétiques). Bien que l'ordre ferrotoroïdique réponde à la dernière demande au niveau des inversions spatiale et temporelle, quelques points remettent en cause son appartenance au domaine des ordres ferroïques.

- Nous n'avons pas de champ propre capable d'induire une variation de cet ordre. Ce problème pourrait éventuellement être surmonté en utilisant une fonction des champs électrique et magnétique (comme $\vec{E} \otimes \vec{B}$ ou $\vec{E} \wedge \vec{B}$)
- Aucune grandeur physique n'est à l'heure actuelle capable de quantifier ce moment
- Nous n'avons pas de matériau connu où le paramètre d'ordre primaire serait torroïdique ($\vec{\tau}$) pour une transition.

Chacune de ces propriétés peut se coupler avec une seconde : figure 1.3, et chacun de ces couplages possède deux aspects, en fonction de la nature du paramètre d'ordre primaire :

- La ferroélasticité et la ferroélectricité : appelée piézoélectricité dans le cas où le paramètre d'ordre primaire est la contrainte, et électrostriction lorsque le paramètre d'ordre primaire est la ferroélectricité. Dans ces matériaux, une contrainte mécanique permet l'apparition d'une polarisation aux bornes de ce dernier, et l'application d'un champ électrique crée une déformation de la maille. Le matériau piézoélectrique typique est BaTiO_3 .
- La ferroélasticité et le ferromagnétisme : appelé piézomagnétisme lorsque le paramètre d'ordre est la contrainte, et magnétostriction dans le cas où le paramètre d'ordre est le ferromagnétisme. Tout comme le premier couplage, une pression mécanique sur le matériau a pour effet l'apparition d'une aimantation spontanée au sein de celui-ci. Cette propriété est elle aussi réciproque : l'application d'un champ magnétique déformera le matériau.
- Le troisième type de couplage est celui nous intéressant pour notre thèse : celui entre le réseau magnétique et électrique : couplage magnétoélectrique. Celui-ci est encore mal compris et sujet à de nombreuses discussions au sein de la communauté scientifique. Il peut être direct ou indirect selon les matériaux.

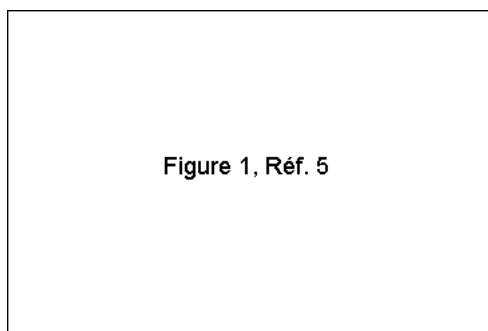


FIGURE 1.3 – Couplage multiferroïque [5]

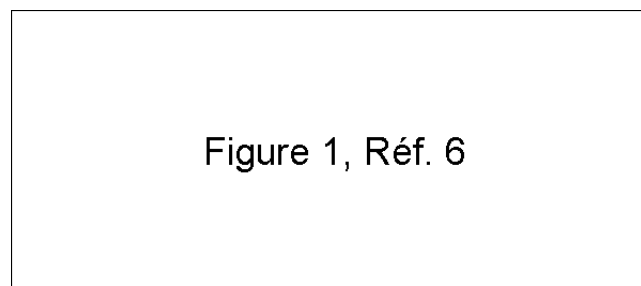


FIGURE 1.4 – Les différents couplages magnétoélectriques [6]

Lorsque celui-ci est direct, cela implique que les deux ordres à longue portée sont intrinsèques au matériau et liés entres eux. Il en résulte alors que la modification de l'un affectera l'autre. Nous pouvons alors, dans ce cas, mesurer l'aimantation en fonction d'un champ électrique ou le contraire : la polarisation en fonction d'un champ magnétique. Il est aussi possible qu'un matériau possède ces deux ordres à longue portée sans qu'ils soient couplés entre eux, ce type de matériau est aussi appelé multiferroïque, bien qu'il ne soit pas magnétoélectrique, voir figure 1.4.

1.1.2 Approche thermodynamique

L'expression de l'énergie libre permet de caractériser le couplage magnétoélectrique, et a pour expression [3] :

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \quad (1.1)$$

Où \vec{E} et \vec{H} sont respectivement les champs électrique et magnétique. Leurs dérivées nous amènent aux valeurs de polarisation et d'aimantation :

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = \frac{\delta F}{\delta E_i} = P_i^S + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots \quad (1.2)$$

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = \frac{\delta F}{\delta H_i} = M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j H_k + \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots \quad (1.3)$$

\vec{P}^S et \vec{M}^S étant les polarisations et aimantations spontanées ; ϵ_{ij} et μ_{ij} sont des éléments des tenseurs de la permittivité électrique et de la perméabilité magnétique respectivement. Le terme $\frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j$ caractérise la réponse en polarisation suite à l'application d'un champ électrique au matériau. De la même manière, le terme $\frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j$ est la contribution de l'aimantation lorsque le matériau est soumis à un champ magnétique. Ce sont les tenseurs $\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}$ et $\hat{\gamma}$ qui sont relatifs à l'effet magnétoélectrique d'un matériau multiferroïque. Le terme $\hat{\alpha}$ correspond à l'induction d'une polarisation par un champ magnétique, ou au contraire à une aimantation par un champ électrique. Il caractérise l'effet magnétoélectrique linéaire du matériau. Les tenseurs $\hat{\beta}$ et $\hat{\gamma}$ sont d'ordre supérieur, dits quadratiques. La grande majorité de la recherche actuelle sur les matériaux magnétoélectriques porte sur le couplage linéaire ; mais ce dernier peut être très faible et les termes quadratiques prennent alors le pas sur le couplage. C'est particulièrement dans le cas de matériau comportant de très faibles susceptibilités magnétique et électrique, car nous avons la relation suivante où le terme α est limité [7] :

$$\alpha_{ij}^2 \leq \epsilon_{ij} \mu_{ij} \quad (1.4)$$

Ou de manière plus rigoureuse [8] :

$$\left(\frac{\alpha_{ij}}{4\pi} \right)^2 \leq \chi_{ij}^e \chi_{ij}^m \quad (1.5)$$

Avec χ_{ij}^e et χ_{ij}^m respectivement les tenseurs diagonalisés des susceptibilités électrique et magnétique.

Il est aussi possible d'avoir un couplage indirect : c'est le cas des hétéro-structures (figure 1.5). Dans ces matériaux, élaborés en strates, nous avons un empilement alterné de couches piézoélectriques et piézo-magnétiques. Ainsi, l'application d'un champ magnétique (ou électrique) entraîne la dilatation ou la contraction des couches piézo-magnétiques (ou piézoélectriques). Cette modification de volume est alors transmise aux couches piézo-électriques (ou piézo-magnétiques), permettant l'apparition d'une polarisation (ou d'une aimantation) au sein du matériau. Le couplage est alors indirect, car nous passons par une troisième propriété pour relier les réseaux magnétique et électrique : le sous réseau élastique.

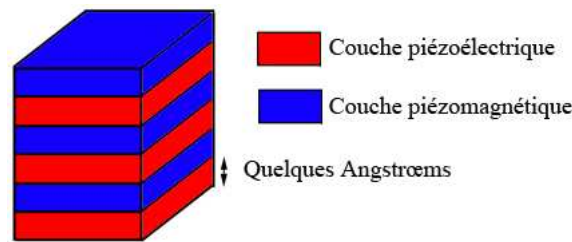


FIGURE 1.5 – Hétérostructure magnéto-électrique

1.2 Origines des propriétés ferroïques

Il n'existe que peu de matériaux présentant simultanément des propriétés ferromagnétiques et ferroélectriques au sein d'une seule phase structurale. Ceci est principalement dû au fait de facteurs limitants, qui sont de plusieurs natures [9, 10] :

Symétrie : Sur les 122 groupes de symétrie de Shubnikov (groupes d'espace magnétiques contenant l'inversion temporelle ; systématiquement couplée au produit de plusieurs opérations de symétrie présentes dans la structure [11]), il n'existe que 31 groupes permettant la présence d'une polarisation électrique, et 31 pour une aimantation. En les recoupant, nous ne retrouvons que 13 groupes acceptant simultanément une polarisation et une aimantation (1, 2, 2', m , m' , 3, $3m'$, 4, $4m'm'$, $m'm'2'$, $m'm'2'$, 6 et $6m'm'$)

Propriétés électriques : Un matériau ferroélectrique est, par définition, un isolant électrique. Dans le cas contraire, une polarisation ne pourrait apparaître, car nous aurions alors une simple conduction électrique. Les composés ferromagnétiques n'ont pas de restriction quant à cette propriété, mais sont souvent des conducteurs électroniques. Cela empêche l'apparition de la ferroélectricité. C'est le cas des métaux magnétiques tels Fe, Co ou Ni, que leur forte densité électronique à l'énergie de Fermi rend ferromagnétiques. Par contre, les structures ferrimagnétiques ou ferromagnétiques faibles apparaissent souvent dans des isolants électriques, et peuvent donc coexister avec la ferroélectricité.

Propriétés chimiques : Dans la plupart des pérovskites ABO_3 ferroélectriques, l'atome B possède des orbitales d vides (d^0) afin de permettre un décalage du centre de l'octaèdre BO_6 et ainsi induire la polarisation du matériau grâce à l'absence d'une symétrie centrale (ce raisonnement n'est pas valide pour $BiFeO_3$, où le cation Fe^{3+} possède une couche d^5). Or un système magnétique requiert des orbitales d partiellement remplies afin qu'un moment de spin puisse exister et s'ordonner en anti-, ferri- ou ferromagnétisme [12]. Nous pouvons aussi nous demander si la taille du cation central B est un facteur limitant : un volume trop important serait-il un frein à un décalage du centre ? Les ions métalliques de pérovskites ferroélectriques avec une orbitale d vide, tels Ti^{4+} , Nb^{5+} ou Zr^{4+} possèdent un rayon ionique de Shannon de 74,5 ; 78 et 86 pm respectivement. Pour des pérovskites non polaires, nous avons : Mn^{3+} (d^4), Ti^{3+} (d^1) et V^{4+} (d^1) possédant des rayons de 78,5 ; 81 et 72 pm respectivement, soit peu de différence avec les atomes de configuration électronique d^0 . De manière générale, les cations dont l'orbitale d est partiellement remplie, ne possèdent pas de rayons ioniques plus grands qu'une configuration de type d^0 . Ce facteur n'est donc pas limitant quant à la création d'une quelconque polarisation de la structure.

Distorsions structurales : Lorsque les atomes B possèdent une orbitale d à moitié remplie et sont situés dans un octaèdre BO_6 , dans de nombreux cas, ces derniers subissent

une distorsion Jahn-Teller afin de stabiliser l'énergie totale du système (la conséquence de cet effet est l'élongation des liaisons B-O parallèles à l'axe c). Une autre condition est nécessaire pour un tel comportement : l'absence d'un autre type de distorsion plus stabilisante que Jahn-Teller, ou bien qui lève au préalable la dégénérescence des orbitales e_g . Or, cette distorsion (Jahn-Teller) est un frein à un décalage du centre pour le cation central et donc à une possible polarisation de la structure, et finalement à la coexistence des propriétés électrique et magnétique. Deux exemples de ce phénomène sont LaMnO_3 (d^4) et YTiO_3 (d^1) : ces matériaux possèdent un effet Jahn-Teller, sont centrosymétriques, et ne présentent donc pas de polarité.

Certains composés devraient présenter une configuration Jahn-Teller suite à leur configuration électronique et structurale (octaèdre BO_6), ils ne devraient donc pas présenter de ferroélectricité : tel que BiMnO_3 et TbMnO_3 . Dans ce cas, la ferroélectricité possède alors une autre origine qu'un décalage de l'atome B du centre de l'octaèdre.

1.2.1 Ferroélectricité

Pour la majorité des matériaux, l'origine de la ferroélectricité est un déplacement de certains atomes : le centre de gravité des charges négatives et/ou positives est alors déplacé. Il s'ensuit donc la création de dipôles électriques entre les barycentres de charges positives et négatives de la structure. Ces dipôles électriques peuvent s'ordonner entre eux, et le matériau sera alors dit ferroélectrique si ces derniers sont tous alignés dans le même sens au sein du composé (exemple de BaTiO_3 en figure 1.6), leur somme est alors non nulle : une polarisation électrique macroscopique apparaît ; ou antiferroélectrique s'ils sont de sens alternés d'une maille à l'autre.

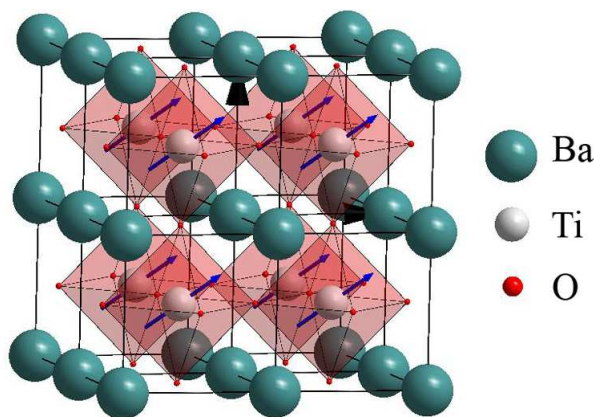


FIGURE 1.6 – Cas d'un matériau ferroélectrique : pérovskite BaTiO_3 : polarisation selon l'axe $[111]_{p.c.}$.

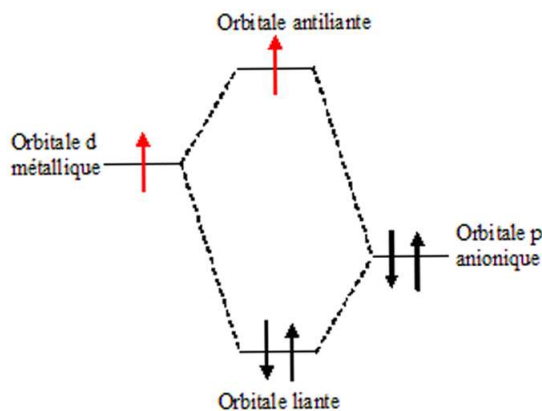


FIGURE 1.7 – Schéma d'orbitale moléculaire lors du déplacement du cation B vers certains oxygènes de l'octaèdre

Dans certains cas, la structure du matériau permet (ou force) un décalage de l'ion central de la pérovskite. Ce décalage se traduit au niveau énergétique par l'hybridation d'orbitales métalliques (e_g) pointant vers les oxygènes (orbitale $2p$) pour créer des liaisons covalentes [9, 12, 13]. L'octaèdre est alors déformé car l'ion central est décalé vers certains des oxygènes de la maille. Ainsi le barycentre de charges positives ne coïncide plus avec celui des charges négatives : une polarisation apparaît, pouvant induire, selon le matériau, la ferroélectricité. Cet effet est stabilisant lorsque l'atome B ne possède pas d'électron dans les niveaux e_g (cas noir, figure 1.7) : les électrons se positionnent dans des orbitales liantes. Cependant, lorsque l'atome central possède ces niveaux énergétiques partiellement remplis

(cas rouge, figure 1.7), cette distorsion est défavorisée car les électrons se placent alors dans des orbitales antiliantes. Ce raisonnement n'est pas toujours respecté, car il existe des matériaux possédant des atomes avec des orbitales e_g vides ne sont pas ferroélectriques, alors qu'ils devraient être soumis à cette règle (cas de SrTiO_3 ou ReCrO_3). Dans ce cas, il est possible que la taille des atomes A interdisent un quelconque déplacement de l'atome B.

La polarisation est sensible au champ électrique extérieur, c'est-à-dire qu'elle aura tendance à s'orienter selon le sens du champ appliqué. Chaque matériau aura sa réponse propre au champ électrique : plus ou moins forte, cette propriété est physiquement représentée par le tenseur $\hat{\sigma}_{ij}$, nommé polarisabilité, celle-ci est fonction du champ électrique E_j appliqué. Cette propriété peut être non linéaire : les courbes obtenues lors de la croissance et la décroissance du champ ne se superposent pas. Nous réalisons ainsi une hystérésis de polarisation (montrée en figure 1.8) en faisant varier le sens et l'intensité du champ électrique. Chaque état de forte polarisation est stable : car, en coupant le champ électrique, nous avons une polarisation rémanente (P_r), dont la stabilité avec le temps dépend du matériau. Pour effectuer le reversement de la polarisation, il nous faut appliquer un champ électrique minimal, dont l'intensité est variable selon le matériau étudié, nommé champ coercitif (E_c)

Ce phénomène peut être utilisé pour réaliser des mémoires informatiques (FeRAM). Les deux états rémanents correspondent aux états de mémoire 0 et 1, soit le système binaire, base du langage informatique. Ce type de mémoire a l'avantage d'être non volatile : lorsque l'on éteint l'ordinateur, les plots mémoires ne sont plus soumis à un champ électrique, mais contiennent toujours les informations.

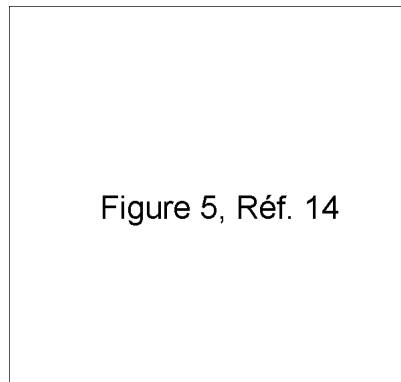


FIGURE 1.8 – Hystérésis de polarisation de nano composite BiFeO_3 [14]

Cette propriété prend fin à la température de Curie : l'agitation thermique devient suffisante pour détruire cet ordre à longue portée. La distribution des polarisations est alors aléatoire, et leur somme est ramenée à une valeur nulle. Le matériau est alors dans l'état paraélectrique.

1.2.2 Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est la propriété d'un matériau à posséder une aimantation mesurable à l'échelle macroscopique en absence de champ magnétique extérieur. Pour avoir un tel comportement, il faut généralement que le composé comporte un métal de transition

afin qu'au moins un atome de la structure possède une couche d partiellement remplie [15] pour porter des moments de spins. Pour cela, ces moments de spins doivent s'ordonner à longue distance, tout comme la ferroélectricité. Il est possible que cet ordre soit réalisé dans le même sens entre voisins de même type c'est le ferromagnétisme, mais aussi dans le sens contraire, c'est l'antiferromagnétisme (de la même manière que l'antiferroélectricité). Les matériaux antiferromagnétiques de structure cubique (ou pseudo-cubique) appartiennent à différentes classes selon l'enchaînement des moments de spins portés par les atomes magnétiques, dont certaines sont illustrées en figure 1.9. Par exemple, le type C possède des rangées de spins orientées dans le même sens, mais antiparallèles d'une ligne sur l'autre ; le type A, ce sont des plans ferromagnétiques qui sont antiferromagnétiques entre deux plans consécutifs. Alors que pour le type G, chaque moment de spin est antiparallèle avec tous ses voisins.

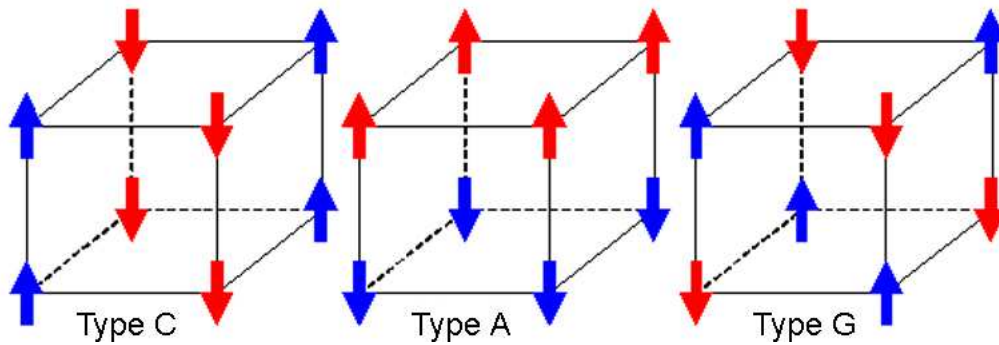


FIGURE 1.9 – Différents types d'antiferromagnétisme

Certains matériaux possèdent deux sous réseaux magnétiques, portés chacun par un atome différent, ou de même nature. Chaque sous-réseau pris individuellement est ferromagnétique, mais sont antiferromagnétiques entre eux, et ne se compensent pas : c'est le ferrimagnétisme.

De la même manière que la ferroélectricité, l'ordre magnétique prend fin à la température de Curie (pour les matériaux ferromagnétiques), ou Néel (pour les matériaux antiferromagnétiques). L'agitation thermique est alors suffisante pour détruire l'ordre à longue portée. La distribution des moments des spins est alors aléatoire, et leur somme est ramenée à une valeur nulle en l'absence de champ magnétique. Le matériau est alors dit dans l'état "paramagnétique".

Dans les pérovskites, la nature du couplage magnétique entre les sites différents dépend des angles Me-O-Me, ce sont les acteurs principaux de l'interaction d'échange entre les sites métalliques. Ceci principalement à travers de deux types d'interaction entre les atomes porteurs de spin : le super échange et le double échange.

L'interaction de super échange

Cette interaction est décrite par la formule suivante :

$$e_{i,j} = -\mu_0 J_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad \text{Interaction d'Heisenberg} \quad (1.6)$$

\vec{S}_x : Spin de l'atome x

$J_{i,j}$: Intégrale d'échange, si $J_{i,j} < 0$: antiferromagnétisme, si $J_{i,j} > 0$: ferromagnétisme

μ_0 : perméabilité magnétique du vide

Dans l'échange direct, $J_{i,j}$ ne dépend que des orbitales des atomes magnétiques, tandis que dans le super échange $J_{i,j}$ fait intervenir les orbitales d'un atome intermédiaire. En effet, entre les deux centres métalliques (Me) d'une pérovskite, la plus courte distance passe par un atome d'oxygène (O), cette interaction se réalise par le biais de cet atome, et plus particulièrement par les orbitales $2p$. Les orbitales magnétiques seront considérées comme les orbitales d du centre métallique, celles-ci doivent être vides ou à moitié remplies. Les spins sont orientés selon une configuration antiparallèle lorsqu'ils sont très proches afin de respecter la règle d'exclusion de Pauli (figure 1.10). Nous ne présentons ici que les orbitales d_{z^2} , mais il pourrait s'agir d'une autre orbitale pointant vers l'oxygène pour avoir un recouvrement orbitalaire ($d_{x^2-y^2}$ par exemple).

Un outil puissant permet de déterminer de manière simple le type d'interaction magnétique du au couplage entre les orbitales métalliques et anionique, et donc de prévoir la structure magnétique du cristal : les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson [16, 17]. Si l'angle Me-O-Me est de 180° avec des orbitales d à moitié remplies, alors nous avons de l'antiferromagnétisme fort, cas 1. Si l'angle Me-O-Me est de 180° avec des orbitales d de type e_g vides (et t_{2g} non vides), alors nous avons de l'antiferromagnétisme faible car les électrons de l'oxygène sont placés en configuration antiparallèle, cas 2. Si l'angle Me-O-Me est de 180° avec une orbitale $d(e_g)$ vide et une seconde à demi remplie, alors nous avons du ferromagnétisme faible, cas 3. Tout comme le cas 2, ce dernier cas nécessite la présence d'électrons dans les autres orbitales $d(t_{2g})$.

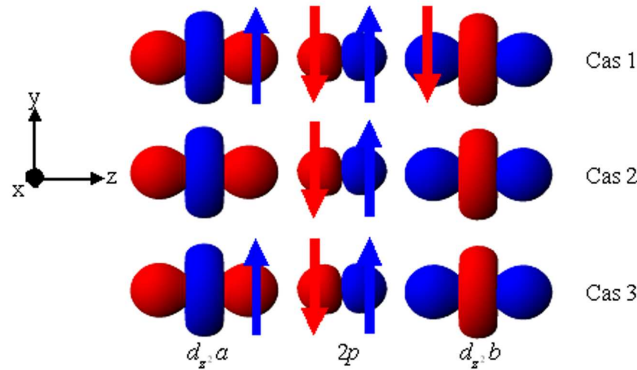


FIGURE 1.10 – Interactions magnétiques de super échange entre les orbitales d_{z^2}

L'interaction de double échange

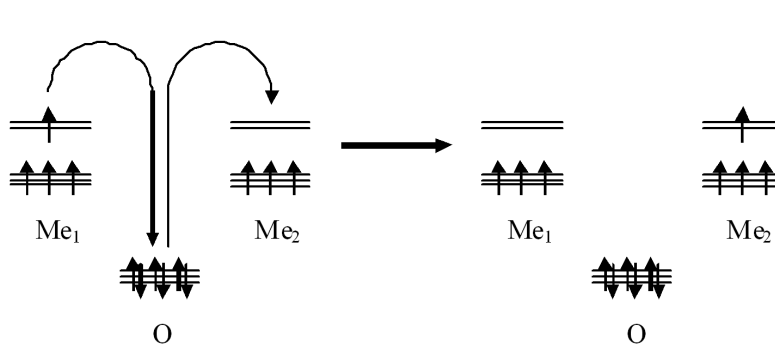


FIGURE 1.11 – Interaction magnétique du double échange

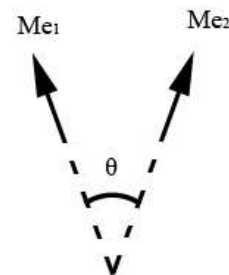


FIGURE 1.12 – Influence de l'angle sur l'interaction de double échange

Dans ce cas, il s'agit d'un transfert électronique d'un centre métallique vers son voisin par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, ce qui nécessite de la valence mixte sur le site métallique concerné et la présence d'au moins un électron sur les orbitales pointant vers les oxygènes (ici de type e_g). Nous avons ici un double transfert simultané : un électron de Me_1 vers l'oxygène, et de l'oxygène vers Me_2 , illustré en figure 1.11. Le spin de ces deux électrons transférés reste le même, car énergétiquement, il serait très coûteux de le modifier ; nous avons donc affaire à une interaction fortement ferromagnétique. Mais celle-ci est affectée par l'angle que forment les deux spins consécutifs, et donc à l'agitation thermique (figure 1.12).

Ainsi, il faut que l'un des deux spins s'aligne avec son voisin pour permettre cet échange, et la probabilité de transfert suit alors la formule :

$$t_{ij} = b \cdot \cos(\theta_{ij}/2) \quad (1.7)$$

θ_{ij} : angle formé par les spins i et j

b : constante propre au matériau

Le double échange permet une stabilisation du système, car nous avons ici une dégénérescence : les deux états sont à la même énergie. Cette propriété explique aussi la magnétorésistance au voisinage de T_C : car si nous appliquons un champ magnétique sur le système, alors nous alignons les spins des atomes métallique, augmentant la probabilité de transfert électronique, donc nous augmentons la conductivité du matériau.

Lorsque le super échange et le double échange sont présents au sein d'un matériau, la force et le nombre de chacune de ces interactions conditionne la nature ferro- ou antiferromagnétique du composé.

1.3 Les matériaux multiferroïques connus

Concernant l'histoire de l'effet magnétoélectrique, Wilhelm Conrad Röntgen découvre en 1888, qu'un matériau diélectrique placé dans un champ électrique peut devenir magnétique [18]. Wilson *et al* [19] observent ensuite, 17 ans plus tard, l'effet inverse : l'apparition d'une polarisation d'un diélectrique dans un champ magnétique. En 1894, Pierre Curie, démontre la possibilité d'un effet magnétoélectrique intrinsèque par la symétrie du cristal [20]. Mais c'est Peter Debye, qui, le premier, utilise le terme "magnétoélectrique" en 1926, après avoir tenté expérimentalement de mesurer l'effet statique. Bien que la recherche de nouveaux matériaux magnétoélectriques se base sur des considérations de symétrie, il a fallu plusieurs décennies avant de se rendre compte de la nécessité d'un support permettant l'inversion temporelle pour posséder cet effet. En 1959, Dzyaloshinskii [21, 22] confirme cette inversion temporelle de manière théorique sur le matériau antiferromagnétique Cr_2O_3 , et Astrov le démontre expérimentalement en mesurant la polarisation induite par un champ magnétique [23, 24], ainsi que l'effet inverse [25, 26] (une aimantation induite par un champ électrique), tous deux linéaires, donc dépendants des champs appliqués.

Cette expérience sur Cr_2O_3 donne une nouvelle direction dans la recherche de matériaux magnétoélectriques. Un problème majeur réside dans le fait de la faible aimantation ou polarisation induite, rendant les mesures difficiles. Cela met aussi en évidence l'importance d'obtenir des matériaux ne possédant qu'un seul domaine magnétique afin d'empêcher les

effets de compensation. Par la suite, il a été démontré que plusieurs matériaux possèdent des propriétés magnétoélectriques : Ti_2O_3 en 1963 [27], GaFeO_3 en 1964 [28], des boracites [29] et des phosphates en 1966 [30], des composés de structure grenat en 1967 [31], et des solutions solides tels $\text{PbFe}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$ en 1989 [32]. Environ 80 composés sont clairement identifiés comme étant magnétoélectriques en 1973. Dans les années 1980-90, de nouvelles familles de magnétoélectriques sont obtenues et possèdent de forts coefficients magnétoélectriques comme TbPO_4 [33] (1984), des films de type fer-yttrium-grenats [34] (1989), ou encore LiCoPO_4 [35] (1993).

Pour pallier le problème de la réponse magnétoélectrique faible, la recherche s'est appuyée sur l'équation 1.5, avec la réflexion suivante : de fortes perméabilités électrique et magnétique seraient à même d'augmenter le couplage. Or nous trouvons les susceptibilités magnétiques (électriques) les plus fortes dans les matériaux ferromagnétiques (ferroélectriques). Les composés possédant ces deux ordres (ferro- et non antiferro-) furent donc des candidats idéaux pour posséder un couplage magnétoélectrique colossal [3]. Les premiers multiferroïques sont apparus en 1958 lorsque des atomes de configuration électronique de type gaz rares furent substitués par des métaux possédant une couche $3d$ partiellement remplie [36, 37]. Le but de ce raisonnement est d'introduire du magnétisme dans un matériau ferroélectrique, mais contrairement au but initial, le magnétisme apparaît être antiferromagnétique. Cela conduit à l'apparition de multiferroïques ferroélectriques antiferromagnétiques comme $\text{PbFe}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$ ou $\text{PbFe}_{1/2}^{3+}\text{Ta}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$ en 1959 [38]. Il en résultera finalement 80 multiferroïques monophasés, dont seuls deux existent à l'état naturel [36] (deux boracites, de formule $\text{Fe}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ et $\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$).

Quatre types de multiferroïques ont ainsi pu être identifiés :

La famille des boracites [29] : dont la formule générale est $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ (où $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$ et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) qui sont ferroélectriques, ferroélastiques et antiferromagnétiques, avec parfois un faible ferromagnétisme. Au vu de la formule générale, de nombreuses possibilités s'offrent quant à la composition finale de ces matériaux. Leur température de Curie ferroélectrique est aux environs de la température ambiante alors que la fin d'ordre magnétique intervient à plus basse température (100 K maximum [39]). Au niveau cristallographique, la structure de la phase ferroélectrique est de type orthorhombique avec une transition vers une phase paraélectrique possédant une structure cubique [40, 41].

Dans le cas de $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$, le renversement de la polarisation par un champ électrique a pour conséquence la rotation du moment \vec{M} (du faible ferromagnétisme) de 90° [29]. L'effet inverse a aussi été démontré : la rotation de \vec{M} induite par un champ magnétique renverse la polarisation. C'est la première observation d'un effet magnétoélectrique géant.

La famille des fluorures : leur formule générale est BaMF_4 (avec $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) [42, 43]. Ils possèdent des ordres ferroélectriques et ferroélastiques avec un magnétisme de type antiferromagnétique colinéaire, ou faible ferromagnétisme [39]. Leurs températures de Néel se situent sur une gamme de basses températures comprises entre 25 et 70 K ; tandis que leurs températures de Curie ferroélectrique sont elles extrapolées vers des températures où le composé a dépassé sa gamme de stabilité. Leur structure est orthorhombique à haute température.

Pour le cas de BaMnF_4 , la présence d'un effet magnétoélectrique spontané a été reporté : le champ électrique crée par la polarisation intrinsèque du matériau est assez puissante pour créer le faible magnétisme de la structure. Le spin des ions Mn^{2+} est alors dévié de $0,17^\circ$. Ceci a été vérifié par une substitution au cobalt, qui annule cet effet en induisant une rotation des spins de 90° . Cette propriété n'a pas pour origine l'interaction de type

Dzyaloshinskii-Moriya (propriété provenant du couplage spin-orbite, qui consiste en un décalage du spin suite à la présence d'un ordre incommensurable, et donc à l'apparition du faible ferromagnétisme au sein du matériau [44, 45, 46, 47, 48]) qui est du même ordre de grandeur [49].

Les composés de structure pérovskite : ce sont les multiferroïques les plus anciens et les plus étudiés. Leur formule est du type ABO_3 , $A_2BB'O_6$ ou $AA'BB'O_6$ (perovskite double) [36], ce qui offre une large gamme de composés, fortement étendue avec les substitutions du site A ($A_{1-x}A'_xBO_3$) et B ($AB_{1-x}B'_xO_3$). La plupart de ces composés ne possèdent pas la structure cubique idéale, mais légèrement déformée, ramenant à des phases de type rhomboédrique ou orthorhombique.

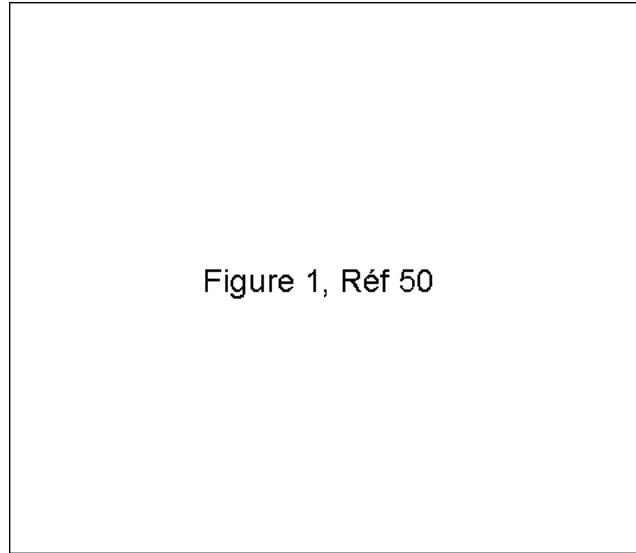


FIGURE 1.13 – Evolution de l'aimantation et de la chaleur spécifique divisée par la température en fonction de la température (a), et la polarisation en fonction de la température selon les axes principaux (b) pour le matériau $TbMnO_3$ [50]

Dans le cas de $TbMnO_3$ [50], nous avons un ordre antiferromagnétique incommensurable des ions Mn^{3+} qui apparaît en dessous de 42 K. Un effet magnétoélastique sinusoïdale de ces mêmes ions provoque un déplacement le long de l'axe c . Au dessous de 27 K, ce déplacement se gèle, provoquant l'apparition d'une polarisation, comme le montre la figure 1.13. Le matériau transite alors vers une phase ferroélectrique par une transition du premier ordre, dont la polarisation se réalise selon l'axe c . L'effet magnétoélectrique est vérifié lors d'une mesure de la polarisation sous champ magnétique appliqué selon l'axe b : à partir d'un champ critique de 5 T, le réseau de spin se réarrange et la polarisation subit une rotation de 90° pour s'aligner dans la direction de l'axe b ; celle du champ magnétique appliqué. Pour ce type de composé, la ferroélectricité provient donc du réseau magnétique. Une autre classe de pérovskite est à noter : celles à base de bismuth et de plomb sur le site A. Dans ce cas, nous avons deux sous réseaux indépendants : l'un pour la ferroélectricité (site A) grâce notamment à leurs déplacements atomiques induits par l'activité stéréochimique de la paire libre $6s^2$. Le résultat est une hybridation entre les orbitales $6s/6p$ de l'atome A et $2p$ de l'oxygène [10, 51], dont une liaison liante forte de type σ pour l'hybridation $A(6p)-O(6p)$. Le second sous-réseau concerne le métal de transition sur le site B : ce dernier possédant un moment de spin qui s'ordonne afin de donner les propriétés magnétique de la structure. L'atome B s'hybride lui aussi avec les atomes d'oxygène par le biais des orbitales $3d$ (site B) et $2p$ (O), créant des liaisons liantes/antiliantes qui peuvent être perturbées selon les matériaux par les hybridations entre le site A et les oxygènes environnants. La ferroélectricité des composées $Bi/PbBO_3$ provient alors de la paire libre

du site A.

Les composés de structure hexagonale : lorsque les rayons cationiques des ions A sont assez faibles, ils permettent au composé de s'ordonner dans une structure de type hexagonale, plutôt que dans une pérovskite, avec une formule identique, de type ABO_3 ou $A_2B'B''O_6$ [52, 53, 54]. Les plus connues et étudiées de cette famille sont les composés $RMnO_3$ (où $R = Sc, Y, In, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) [55]. Ces matériaux possèdent quatre températures critiques : une forte température de Curie (560-990 K) mettant fin à l'ordre ferroélectrique, et trois faibles températures de Néel : 70-130 K pour le sous réseau magnétique des ions Mn^{3+} qui s'ordonnent de manière antiferromagnétique, et ~ 5 K pour les deux sous réseaux magnétiques de l'atome R^{3+} . Contrairement aux pérovskites, peu d'exemples de substitution ont été rapportés [56, 57, 58].

$HoMnO_3$ [59] possède une structure hexagonale et une température de Néel de 75 K pour le sous réseau Mn^{3+} , qui s'ordonne de manière antiferromagnétique frustrée (schéma triangulaire [60, 61] : figure 1.14), et une température de 4,6 K pour le sous réseau Ho^{3+} qui est aussi antiferromagnétique [55]. Lors de l'application d'un champ électrique, nous avons apparition d'une distorsion ferroélectrique de la maille cristalline, amenant à une modification de l'interaction de super échange des ions $Ho^{3+}-Mn^{3+}$. La conséquence magnétique est une réorientation du système de spins du sous réseau manganèse en-dessous de T_N , et un passage d'anti- à ferromagnétique du sous réseau holmium avant 4,6 K.

Le cas le plus étudié de manganite hexagonale est $YMnO_3$, où les ions manganèses sont au centre d'une bipyramide à base triangulaire (coordination 5) et l'yttrium en coordination 7. Pour les ions Mn^{3+} , nous ne sommes plus dans le cas de la levée de dégénérescence des orbitales $3d$ amenant à 2 niveaux énergétiques e_g et t_{2g} . Dans ce cas, cinq niveaux apparaissent : deux doublets de basse énergie et un singulet de plus haute énergie, et l'effet Jahn-Teller n'est pas possible contrairement au cas d'une coordination de type MnO_6 . L'origine de la ferroélectricité est ici plus subtile : les liaisons Y-O participent le plus activement à la polarisation du matériau [13], ainsi que le déplacement des ions manganèse au sein de leur bipyramide, mais de manière plus restreinte. L'origine des dipôles entre yttrium et oxygène provient du fait que la structure hexagonale minimise son énergie grâce aux tilts des groupements MnO_5 , ce qui a pour effet la perte du centre d'inversion de la maille. L'origine des propriétés ferroélectriques pour ces matériaux est la géométrie de sa structure.

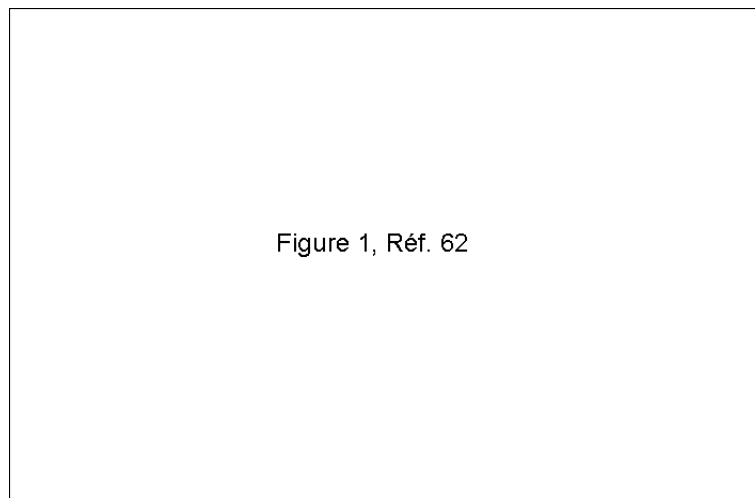


Figure 1, Réf. 62

FIGURE 1.14 – Orientation des spins dans la structure $HoMnO_3$ en l'absence de champs électrique (a), et sous champ électrique (b) [62]

Nous pouvons aussi citer l'exemple de la famille RFe_2O_4 ($\text{R} =$ de Dy à Lu, et Y), et plus particulièrement LuFe_2O_4 [63, 64]. Dans ce dernier cas, il y a présence de valence mixte sur le site du fer avec des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Au dessus de ~ 350 K, les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} ont tous un "demi électron" en défaut et en excès respectivement pour avoir un état d'oxydation moyen de 2,5 (figure 1.15). Au dessous de cette température, ces derniers s'ordonnent en deux couches différentes avec des ratios différents d'ions $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$, c'est-à-dire que la moitié de ces couches auront ce ratio de valeur 2 : 1 et alternent avec d'autres ayant un ratio 1 : 2. Des dipôles se créent alors entre les deux différents types de couches amenant à une polarisation macroscopique. C'est donc un ordre de charge qui permet ici l'apparition de la ferroélectricité.

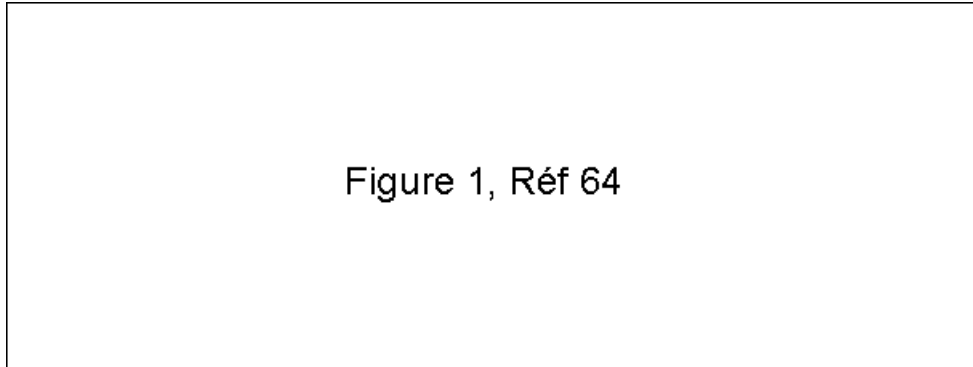


FIGURE 1.15 – Degrés d'oxydation du fer au dessus de 350 K (a) et au dessous (b) dans le composé LuFe_2O_4 [64]

Dans tous ces exemples de familles ou de composés, l'origine du magnétisme provient toujours de la présence d'un métal de transition possédant une orbitale de type d^n avec n non nul. Ainsi nous avons présence d'un moment de spin qui s'ordonnera pour faire apparaître le magnétisme dans le matériau. Par contre, la présence des propriétés ferroélectriques a différentes origines selon les matériaux, que nous pouvons récapituler ainsi (tableau 1.2) :

Origine de la ferroélectricité	Réseau magnétique	Paire libre	Géométrie	Ordre de charge et symétrie
Matériau (Famille)	TbMnO_3 (pérovskite)	Bi/PbBO_3 (pérovskite)	YMnO_3 (hexagonale)	LuFe_2O_4 (RFe_2O_4)

TABLEAU 1.2 – Les différentes origines de la ferroélectricité dans les matériaux multiferroïques

Chapitre 2

Le composé BiFeO_3

Après avoir brièvement parcouru les différentes familles de matériaux multiferroïques et/ou magnétoélectriques, ainsi que leur propriétés ; nous allons nous intéresser dans ce chapitre au matériau au cœur du sujet de thèse. Il est alors nécessaire de présenter ses caractéristiques structurales, ses propriétés physiques, ainsi que les applications potentielles de BiFeO_3 . Ce matériau a été découvert en 1958 par des chercheurs russes : Smolenskii *et al*, dont la première synthèse date de 1957 [65]. Les deux propriétés ont des températures de fin d'ordre à longue distance [66] :

- La température de Néel, 643 K, qui met fin à l'ordre antiferromagnétique
- La température de Curie, 1103 K, qui met fin à l'ordre ferroélectrique

Ces deux températures de fin d'ordre à longue portée font de ce matériau un candidat d'étude idéal pour les propriétés électriques et magnétiques, car à température ambiante celui n'est ni paramagnétique, ni paraélectrique : les deux ordres à longues distances sont stabilisés (figure 2.1). Un autre avantage de BiFeO_3 est la possibilité de synthèse sous forme de céramique à pression ambiante, contrairement à celle de BiMnO_3 qui doit être réalisée sous pression.

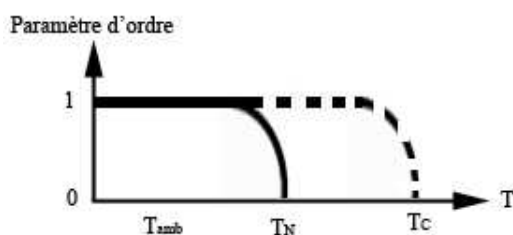


FIGURE 2.1 – Evolution des paramètres d'ordres magnétique et électrique en fonction de la température

L'étude de BiFeO_3 a été abandonnée jusqu'au milieu des années 90 avant que celui-ci ne devienne, avec BiMnO_3 , un des deux systèmes multiferroïques les plus étudiés, voire un modèle dans ce domaine.

2.1 Caractéristiques structurales

Le diagramme de phases binaire des oxydes Bi_2O_3 et Fe_2O_3 présenté en figure 2.2, est connu depuis les années 60 et n'a pas été modifié de façon notable depuis. De nombreuses incertitudes existent et sont sujettes à controverse entre les différentes équipes travaillant sur le sujet. Une des zones d'ombre de ce diagramme est la courbe de liquidus qui n'est

toujours pas bien définie dans ce système. Une seconde est la diversité des phases de bismuth et de fer mise en évidence dans la littérature lorsque les synthèses de BFO présentent des phases secondaires :

- 92,31 % en bismuth : $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ [67, 68, 69]
- 94,74 % en bismuth : $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ [70, 71, 72]
- 95,83 % en bismuth : $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$
- 96,15 % en bismuth : $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$ [66] et $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$

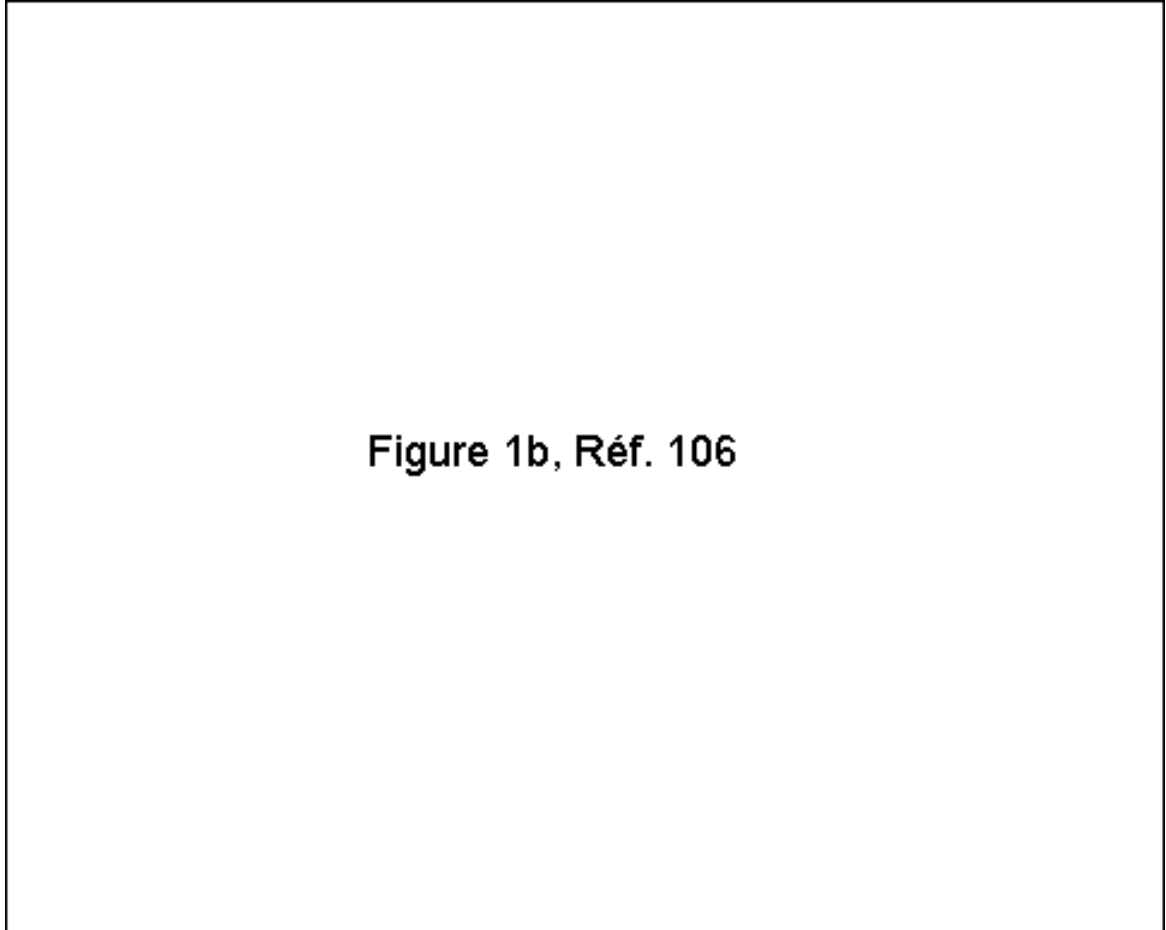
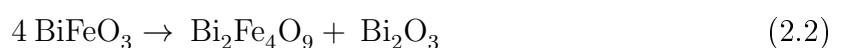
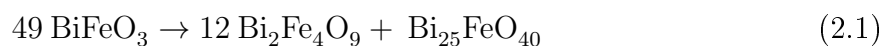
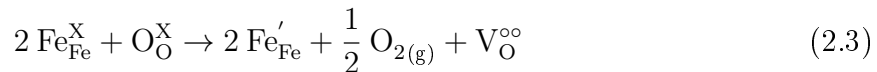


FIGURE 2.2 – Diagramme de phase $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ [73, 74]

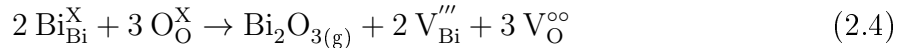
Toutes ces phases sont très proches en composition de $\text{Bi}_{40}\text{Fe}_2\text{O}_{63}$ (95,24 % en bismuth), c'est sûrement pour cette raison que les auteurs [73, 74] de ce diagramme de phase n'ont pas mis toutes les compositions ci-dessus. Les techniques et protocoles utilisés n'ont pas permis la distinction de certaines de ces phases assez semblables. Il existe donc de nombreuses phases riches en bismuth pouvant perturber la synthèse de notre matériau. Pour compenser ces phases riches en bismuth, il n'en existe qu'une seule riche en fer : $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (33,33 % en bismuth) [70, 71, 72] , or celle-ci est inaltérable une fois formée, rendant inutilisable l'échantillon. Cette phase peut sûrement se former suite à la décomposition de BiFeO_3 , car ce composé n'est pas thermodynamiquement stable au-dessus de $\sim 815^\circ\text{C}$ [72, 75, 76, 77], ce qui remet en cause le diagramme de phase, sensé être un diagramme d'équilibre. Les deux réactions de décomposition les plus probables seraient :



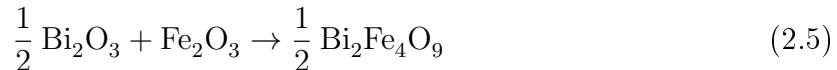
De nombreuses autres possibilités de réactions au sein de BFO sont aussi envisageables, celles-ci seraient du type [66] :



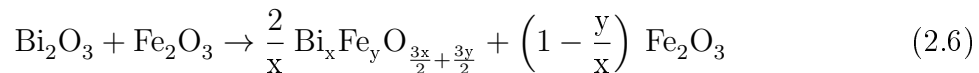
Ou bien une perte en bismuth, qui est l'élément le plus volatile du composé, selon la réaction :



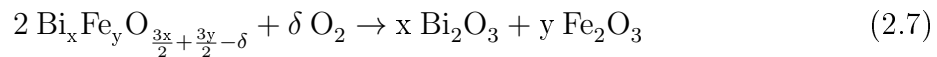
Lors de la synthèse de BiFeO_3 , des réactions parasites sont possibles, elles mettent en jeu les oxydes précurseurs :



Ou bien des réactions incomplètes :



Lors de ces deux dernières réactions, le produit Bi_2O_3 ne réagit pas ou se volatilise, et Fe_2O_3 ne réagit pas. Les produits $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_{\frac{3x}{2} + \frac{3y}{2}}$ (avec $x > y$) sont des phases parasites tels que $\text{Bi}_{3,43}\text{Fe}_{0,57}\text{O}_6$, $\text{Bi}_{12}(\text{Fe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{O}_{19,5}$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ou $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$. Ces phases secondaires peuvent par la suite se désoxygéner (perte δ en oxygène), puis se décomposer vers les oxydes précurseurs à plus haute température :



L'oxyde de bismuth s'évapore, augmentant la porosité, et Fe_2O_3 reste dans le matériau, augmentant de ce fait la quantité de phase parasite présente.

Selon une étude [78], la synthèse de BiFeO_3 à partir des seuls oxydes précurseurs de départ (Fe_2O_3 et Bi_2O_3) est facilitée par une faible pression. En effet, la volatilité de ces oxydes est alors plus élevée, augmentant ainsi leur capacité de diffusion atomique au sein du massif en formation. Les énergies d'activation de formation de la phase désirée (BFO) sont alors de 3,98 et 2,49 eV en présence d'air et sous vide respectivement. Ceci s'explique par la diminution de la température d'ébullition des oxydes précurseurs, leur fournissant une plus grande mobilité et permettant alors une meilleure réactivité de formation. Il est aussi probable que les auteurs forment des lacunes de bismuth et/ou d'oxygène dans leur synthèse sous vide suite à l'évaporation de Bi_2O_3 .

La structure de la phase basse température α , a été brièvement sujette à discussion, mais vite acceptée comme étant le groupe d'espace $R3c$ (n°161). Par contre celle de la haute température β est toujours en discussion. De nombreuses solutions ont été avancées entre des phases tétraogonales, rhomboédriques, orthorhombiques et monocliniques. Quant à la phase de plus haute température (γ), son existence même est remise en question par les différentes équipes travaillant sur le sujet.

2.1.1 Structure à basse température : phase α , $T < T_C$

La structure de BiFeO_3 est une pérovskite pseudo-cubique, notée $p.c.$, (illustrée en figure 2.3), dont le paramètre de maille est de 3,97 Å, et un angle pseudo-cubique de l'ordre de 89,3 - 89,4° à température ambiante [65, 79]. L'atome A de la pérovskite, au sommet du cube, est le bismuth Bi^{3+} ; et l'atome B, au centre du cube, est le fer Fe^{3+} . Les

oxygènes sont aux milieux de chacune des faces. A la différence d'une pérovskite cubique idéale, nous avons dans ce matériau une légère rotation des octaèdres d'oxygènes [80]. Dans le cas idéal, l'angle O-Fe-O est de 180° , alors que pour BiFeO_3 , cet angle est de 165° [65, 81, 82] (153° par calcul [83]). Cette valeur est directement reliée à l'angle ω , caractérisant le décalage de l'octaèdre FeO_6 selon la direction polaire $[111]_{\text{p.c.}}$; et $\omega \approx 11\text{-}14^\circ$ [65, 81, 84, 85]. Ce décalage de l'octaèdre FeO_6 est appelé tilt. Ces tilts sont en antiphase : chaque maille pseudo-cubique voit son octaèdre d'oxygène tourner dans le sens contraire par rapport à ses voisins. Selon la notation de Glazer, nous avons un tilt noté $(a^-a^-a^-)$ [80, 86]. Cela signifie que chaque maille voit un décalage de l'octaèdre dans le sens opposé selon les trois directions de l'espace (a,b,c) : origine du signe "-". Du fait de la structure rhomboédrique, ce décalage est identique dans ces trois directions : origine de la lettre "a" dans la notation de Glazer. Il est possible que ce tilt des octaèdres d'oxygène puisse s'expliquer par la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt [87] défini par la relation suivante :

$$t = \frac{r_{\text{Bi}} + r_{\text{O}}}{\sqrt{2}(r_{\text{Fe}} + r_{\text{O}})} \quad (2.8)$$

Nous ne pouvons pas prendre dans ce cas là les rayons ioniques de Shannon [88], car la coordinance de 12 pour Bi^{3+} n'est pas tabulée. Nous avons alors pris les distances moyenne BiO et FeO (soit respectivement $\langle r_{\text{Bi}} + r_{\text{O}} \rangle \approx 2,85 \text{ \AA}$ et $\langle r_{\text{Fe}} + r_{\text{O}} \rangle \approx 2,025 \text{ \AA}$) pour réaliser ce calcul. Le résultat est très proche de 1 ($\sim 0,9952$), ce raisonnement n'explique alors pas le décalage des octaèdres FeO_6 . Il est alors fortement envisageable que les tilts soient finalement présents suite à la pair libre $6s^2$ du bismuth. En créant des liaisons légèrement covalentes avec les oxygènes, rapproche les atomes du cuboctaèdre BiO_{12} vers le site A de la maille.

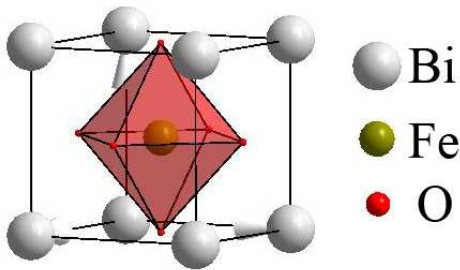


FIGURE 2.3 – Maille pseudo-cubique BiFeO_3 : pérovskite

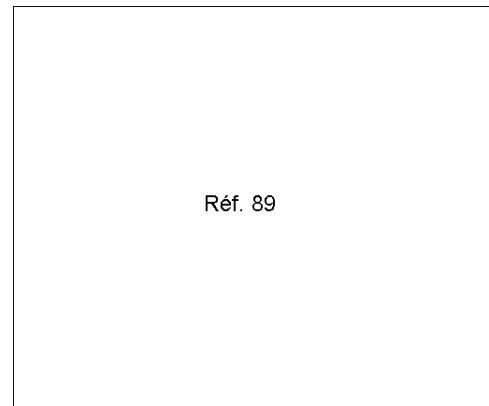


FIGURE 2.4 – Maille rhomboédrique BiFeO_3 construite sur 2 mailles pérovskites [89]

Du fait de la présence des tilts en antiphase, nous ne pouvons utiliser la maille pérovskite : elle ne pourra décrire la périodicité du système. Nous devons alors utiliser le groupe d'espace $R3c$, n°161 [77, 84, 90]. Pour décrire cette structure, nous partons de la symétrie de la pérovskite idéale : $Pm\bar{3}m$; nous avons un déplacement du fer vers trois des six atomes de son environnement direct, ce qui nous amène au groupe de symétrie rhomboédrique $R3m$. Ajouté à cela, nous avons la rotation des octaèdres FeO_6 , qui transforme la structure $Pm\bar{3}m$ vers $R\bar{3}c$ [91]. La combinaison de ces deux symétries ($R\bar{3}c$ et $R3m$) est le groupe d'espace n°161, $R3c$ [85]. Cette structure se construit avec deux mailles cubiques de la maille pérovskite [66, 92] (figure 2.4), soit $Z = 2$. Pour la structure rhomboédrique, nous avons les paramètres suivants [65, 78, 93, 94] :

- $a_r = \sqrt{2}a_{p.c.} \approx 5,61 \text{ \AA}$
- $\alpha_r \approx 59,20^\circ$

Avec les positions de Wyckoff suivantes :

- $\text{Bi}^{3+} : 2a : (0 ; 0 ; 0)$
- $\text{Fe}^{3+} : 2a : (0,221 ; 0,221 ; 0,221)$
- $\text{O}^{2-} : 6b : (0,538 ; 0,933 ; 0,395)$

Il est aussi possible de décrire cette maille selon un système hexagonal de plus grand volume ($Z = 6$, figure 2.5) , dont les paramètres de mailles se décomposent selon ceux de la maille pseudo-cubique [65, 76, 93, 95, 96] :

- $a_{\text{hex}} = \sqrt{2}a_{p.c.} \approx 5,61 \text{ \AA}$
- $b_{\text{hex}} = \sqrt{2}a_{p.c.} \approx 5,61 \text{ \AA}$
- $c_{\text{hex}} = 2\sqrt{3}a_{p.c.} \approx 13,75 \text{ \AA}$
- $\alpha = \beta = 90^\circ$
- $\gamma = 120^\circ$

Dans ce système, les positions de Wyckoff sont [65, 97] :

- $\text{Bi}^{3+} : 6a : (0 ; 0 ; 0)$
- $\text{Fe}^{3+} : 6a : (0 ; 0 ; 1/4 + \epsilon_1)$
- $\text{O}^{2-} : 18b : (1/2 + \epsilon_2 ; \epsilon_3 ; \epsilon_4)$

Où $\epsilon_i \approx 0$

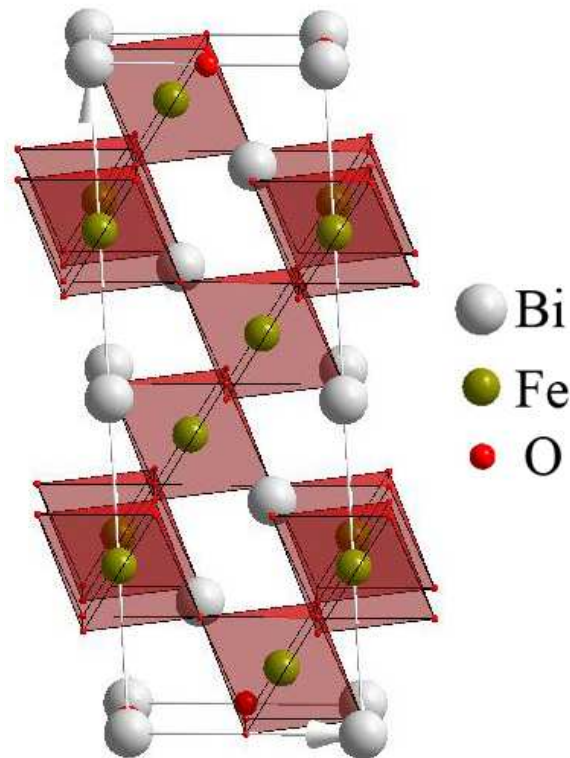


FIGURE 2.5 – Maille hexagonale de BiFeO_3

Dans cette structure α , nous avons présence de deux distances Fe-O différentes au sein de l'octaèdre : trois courtes ($d_1 \approx 1,95 \text{ \AA}$) et trois longues ($d_2 \approx 2,10 \text{ \AA}$) [81, 98, 99, 100], valeurs à température ambiante. Ceci est du au fait que l'atome de fer se rapproche de 3 de ces 6 atomes d'oxygènes voisins pour créer des liaisons hybrides avec ces derniers. De

la même manière, nous avons plusieurs distances Bi-O (toutes au nombre de trois) dans le cuboctaèdre : $d_1 \approx 2,30 \text{ \AA}$, $d_2 \approx 2,50 \text{ \AA}$, $d_3 \approx 3,20 \text{ \AA}$, $d_4 \approx 3,40 \text{ \AA}$ [82, 99] (valeurs à température ambiante). Les distances les plus longues et les plus courtes Bi-Fe subissent elles aussi l'influence de la température, et sont, à température ambiante égale à $d_1 \approx 3,06 \text{ \AA}$ (augmente avec la température) et $d_4 \approx 3,87 \text{ \AA}$ (diminue avec la température) [65, 81, 100]. Il existe aussi deux autres distances intermédiaires, chacune au nombre de trois : $d_2 \approx 3,34 \text{ \AA}$ et $d_3 \approx 3,60 \text{ \AA}$. Les deux types de distances Me-O (Me = Bi ou Fe) varient progressivement entre une température notée T^* (figure 2.6) [81, 99] et la température de Néel. Ces distances sont donc de bons indicateurs de la température de transition magnétique. Nous avons aussi à T_N , une augmentation subtile, mais subite des valeurs a et c hexagonale, permettant sa détermination par simple analyse structurale. Les valeurs de T^* et T_N sont retrouvés en Raman, où nous pouvons voir un changement de comportement dans l'évolution en température des fréquences de certains modes. Ceci est interprété comme un mode non harmonique, soit un réarrangement structural très fin, ou bien local [101].

Figure 5, Réf. 99

FIGURE 2.6 – Evolution des distances Fe-O (a) et Bi-O (b) en fonction de la température [99]

Figure 2b et 4a, Réf. 90

FIGURE 2.7 – a) évolution des paramètres de mailles et du volume pseudo-cubiques en fonction de la température, les paramètres de mailles au-dessus de T_C sont ceux de la phase β . b) mesure de dilatométrie et paramètre de maille autour de T_N [90]

Au passage de la température de Néel, nous avons une transition du second ordre, mais certains auteurs [90] obtiennent une valeur d'enthalpie de transition (de $0,3 \pm 0,03$ kJ.mol⁻¹), ce qui semble contradictoire car une transition de ce type devrait présenter une enthalpie nulle. Cependant, selon cette même étude, nous avons bien l'absence d'une discontinuité dans l'évolution du volume de la maille en fonction de la température (figure a 2.7), et aussi en dilatométrie (figure b 2.7) au passage de T_N .

Ensuite, la valeur du paramètre de maille c présente un plateau lorsque nous nous rapprochons de la température de fin d'ordre de polarisation électrique T_C , illustré en figure a 2.7. Cette évolution a permis de déterminer cette température pour des mesures sur couches minces, car il était techniquement très difficile de réaliser des mesures électriques à ces températures sur ce type d'échantillon, suite à leur fragilité sur cette gamme de température.

2.1.2 Phase haute température β , $T > T_C$

A la température de transition ferroélectrique, un saut important de toutes les distances Me-O est à noter (figure 2.6), avec une transition de la maille vers une nouvelle symétrie [99]. La structure de BiFeO₃ est alors dans la phase haute température dès 820°C suite à une transition du 1^{er} ordre réversible [80, 102, 103], dont la valeur d'enthalpie libre de réaction est de $3 \pm 0,3$ kJ.mol⁻¹ [90]. La discontinuité dans l'évolution du volume de la maille à la température de Curie ($\Delta V \approx 1,4$ % : $V_{p.c.} = 64 \text{ \AA}^3$ à 817°C et $63,1 \text{ \AA}^3$ à 872°C), des paramètres de maille, ainsi que l'hystérésis de transition en mesure ATD prouvent sans ambiguïté que le passage de la phase α vers β est du premier ordre. La phase haute température β est sujette à de nombreuses controverses quant à sa nature. Certaines équipes avancent une structure orthorhombique [80, 104, 105] : $Pbnm$, rhomboédrique : $R3m$ [106], $R3c$ [1] et $R\bar{3}c$ [90], ou alors monoclinique : $C2/m$ [99, 107] et $P2_1/m$ [99]. D'après certains calculs, la phase tétragonale $I4/mcm$ est supposée être la plus stable [99, 108]. Les paramètres de mailles et positions atomiques de ces travaux sont respectivement récapitulés dans les tableaux 2.1 et 2.2.

Deux sur les trois valeurs des paramètres de mailles sont extrêmement proches ($\sim 5,65$ Å), ce qui peut amener à la confusion entre les réseaux monoclinique (où $a \neq b \neq c$) et rhomboédrique (où $a = b = c$). De plus, la valeur de l'angle γ , très proche de 90°, est sûrement la cause d'une confusion entre les groupes d'espace orthorhombique (où $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) et monoclinique (où $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$). Un moyen discriminant peut lever l'incertitude sur les différentes structures proposées : il s'agit de l'observation des raies de surstructure [99]. Celles-ci sont de très faible intensité et sont absentes de certains diagrammes, ce qui tendrait à une conclusion de type orthorhombique de la phase β de BiFeO₃. Toutes ces phases sont centro-symétriques et ne possèdent donc pas de polarisation, le matériau est alors dans sa phase para-électrique. Elles permettent aussi ($Pbnm$, $C2/m$, $P2_1/m$, $R3c$, $R\bar{3}c$) le tilt des octaèdres FeO₆.

En plus des problèmes d'interprétation des résultats, la principale cause de désaccord entre ces études réside dans la préparation des échantillons (type de synthèse, température et temps de passage au four). Cela peut amener à de faibles écarts dans la stoechiométrie de BFO qui peuvent avoir un rôle non négligeable au niveau de la structure haute température. La technique et le protocole d'analyse sont des facteurs non négligeables car ceux-ci peuvent favoriser (ou pas) la perte en bismuth (et/ou de Bi₂O₃) augmentant encore la quantité des défauts dans la phase β .

L'un des objectifs de cette thèse a donc été de déterminer la structure de la phase haute température β , mais aussi la gamme de température où celle-ci est stable, en fonction des différents traitements thermiques subis par l'échantillon lors de sa synthèse (oxydation, réduction).

Symétrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Angles (°)
<i>Pbnm</i> (Arnold <i>et al</i> [80])	5,61328(5)	5,64697(5)	7,97114(7)	-
Orthorombique (Palai <i>et al</i> [109])	($a_{p.c.}$)3,9765(8) (a_o)5,6235	($b_{p.c.}$)3,9860(6) (b_o)5,6370	($c_{p.c.}$)3,9687(8) (c_o)7,9374	-
<i>R3m</i> (Maitre <i>et al</i> [106])	(a_r)3,984(1) (a_{hex})5,639(1)	$b = a$	$c_r = a_r$ (c_{hex})6,886(2)	$\alpha_r = 90,11$ (5)
<i>R3c</i> (Li <i>et al</i> [1])	5,574	$b = a$	13,864	-
<i>R3c</i> (Selbache <i>et al</i> [90])	($a_{p.c.}$)3,975 (a_m)5,6215	$b = a$	($c_{p.c.}$)3,985 (c_m)7,97	-
<i>P2₁/m</i> (Haumont <i>et al</i> [99])	5,6148(3)	7,9725(1)	5,6467(1)	$\gamma = 90,015$
<i>C2/m</i> (Kornev <i>et al</i> [107])	5,6140(1)	7,9716(2)	5,6461(1)	$\gamma = 90,012(4)$
<i>I4/mcm</i> (Kornev <i>et al</i> [99, 108])	Pas de données structurales			

TABLEAU 2.1 – Paramètres de mailles des différentes phases β proposées dans les travaux haute température sur BFO

Symétrie \ Atome		Bi		Fe		O					
<i>Pbnm</i> [80] (Arnold <i>et al</i>)		4c		4a		4c			8d		
	x	0,9995		0,5		0,0664			0,7118		
	y	0,0233		0		0,4799			0,2896		
	z	0,25		0		0,25			0,0325		
<i>R3m</i> [106] (Maitre <i>et al</i>)		3a		3b		9e					
	x	0				0,5					
	y	0				0					
	z	0		0		0					
<i>P2₁/m</i> [99] (Haumont <i>et al</i>)		2a	2d	2e	2e	2b	2c	2e	2e	2e	2e
	x	0	0,5	0,5	0	0,5	0	0,2067	0,7067	0,2067	0,7067
	y	0	0	0,25	0,25	0	0	0,25	0,25	0,25	0,25
	z	0	0,5	0	0,5	0	0,5	0,1896	0,1896	0,6098	0,6896

TABLEAU 2.2 – Positions atomiques de Bi, Fe et O des différentes phases β proposées dans les travaux haute température sur BFO

2.1.3 Phase haute température γ

Certains travaux ont extrapolé les valeurs des paramètres de maille de la phase β et obtiennent une valeur commune des paramètres de maille à hautes températures. Cela conduit à une potentielle phase cubique γ [110] dont le paramètre cubique serait approximativement de 3,99 Å [109, 111]. Le problème majeur de ces déductions est la température

de transition de phase $\beta \rightarrow \gamma$ qui se situerait au-dessus de celle de décomposition de BiFeO_3 [90] : c.f. figure 2.7 (cette transition serait du second ordre [109, 112]). Excepté selon Palai *et al* qui la situent entre 925 et 933°C selon une analyse ATD [109], mais qui obtiennent par ailleurs une transition entre deux phases ferroélectriques à 820°C. Leur structure β orthorhombique obtenue étant polaire (non centrosymétrique selon des mesures RAMAN), BiFeO_3 reste alors dans sa phase ferroélectrique. Selon cette même étude, le passage à la phase paraélectrique n'étant obtenue qu'à 925°C, lors de l'apparition de la phase cubique γ de symétrie $Pm\bar{3}m$ [105], qui se décompose à 955°C. Cette structure cubique a aussi été observée selon des études Raman [66, 96, 101], elle se situerait sur une gamme de température supérieure à 900°C. Grâce à la haute symétrie de cette structure, les résonances disparaissent, laissant place à un signal sans réponse caractéristique de ce type de phase.

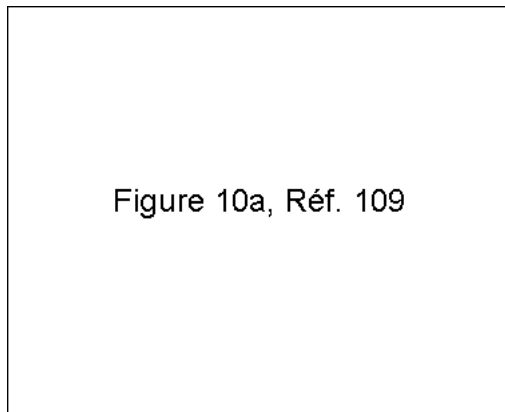


FIGURE 2.8 – Evolution du gap de BiFeO_3 en fonction de la température [109]

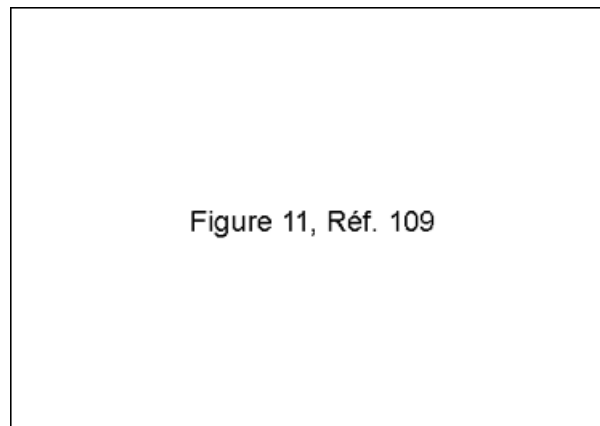


FIGURE 2.9 – Evolution de la résistivité de BiFeO_3 en fonction de la température [109]

La transition β/γ s'accompagne d'un changement fondamental des propriétés électriques, caractérisé par plusieurs analyses. Des mesures de la valeur du gap réalisées par spectroscopie d'absorption indiquent quant à elles un passage assez net d'un matériau de type semi-conducteur vers un état métallique à très haute température : cette valeur devient nulle au-dessus de 920°C (figure 2.8). Entre cette température et 930°C, une légère diminution de volume est notée ($\Delta V/V \approx 0,15\%$, [113]) indiquerait une transition du premier ordre, ainsi qu'un rapprochement des atomes de fer et d'oxygène. La conséquence serait une modification de l'angle Fe-O-Fe (augmente avec la température [81]), qui contrôle aussi le recouvrement entre les orbitales $2p$ (O) et $3d$ (Fe). A cette température, ces deux orbitales se recouvrent, ce qui pourrait éventuellement expliquer le caractère métallique de cette phase γ [109, 114]. Cette mesure est aussi confirmée par la résistivité du matériau [109], illustrée en figure 2.9, qui augmente avec la température après cette même transition (caractère métallique), tandis qu'au-dessous, cette propriété diminuait avec la température (comportement attendu d'un composé semi conducteur). Cette dernière mesure est plus précise, et fixe la transition à 920°C, qui se termine à 955°C, température à laquelle le matériau se décompose totalement, vers $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Ce comportement est similaire à celui du composé $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$, où nous avons une transition vers une phase cubique et métallique [115].

Ces études suggèrent que la phase γ est métastable car elle est observée selon certains auteurs alors que d'autres ne la détecte pas. Il existe très certainement une compétition entre la décomposition vers $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et la phase cubique de BFO. Les études n'observant

pas cette structure ont surement des techniques d'analyse n'ayant pas permis d'éviter la décomposition du produit suite à la perte de Bi_2O_3 .

2.2 Propriétés physiques

2.2.1 Propriétés magnétiques

Jusqu'à la température de Néel, soit 643 K, le matériau conserve ses propriétés magnétiques caractéristiques. Le passage vers la phase paramagnétique est une transition du second ordre sans changement structural de la maille [101].

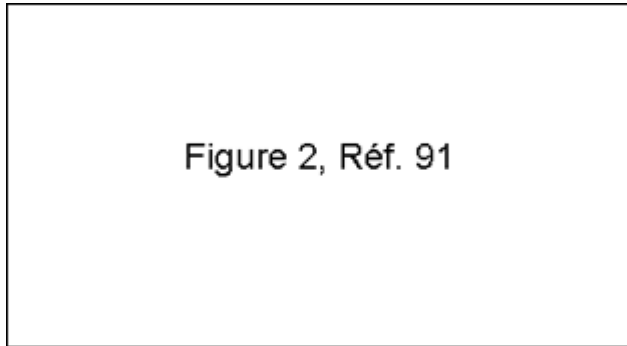


FIGURE 2.10 – Système antiferromagnétique colinéaire (a) et faible ferromagnétisme(b) [12, 91]

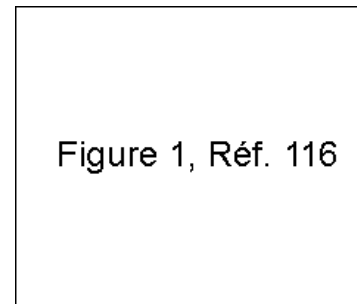


FIGURE 2.11 – Direction des propagations de la cycloïde de spin et du moment magnétique du fer dans la maille pseudo-cubique [91, 116]

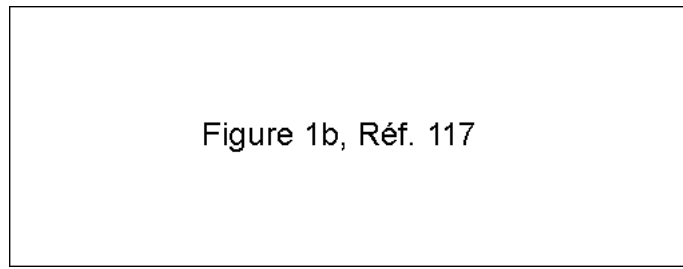
Le matériau BiFeO_3 possède un moment magnétique porté par l'ion fer, dont l'aimantation varie de $3,86 \mu_B$ [81] à $4,11 \mu_B$ [117] selon les auteurs, sur chaque site B. Cette valeur est surprenante car nous devrions avoir $5 \mu_B$ correspondant aux cinq électrons de la couche d en haut spin de Fe^{3+} . Cet ion possède alors sûrement une valence effective inférieure à III, et donc une interaction de spin orbite contrairement à un ion Fe^{III} idéal. L'ordre antiferromagnétique est de type G, c'est-à-dire que chaque spin est orienté de manière anticolinéaire avec tous ces premiers voisins. Cet ordre est caractérisé par le vecteur antiferromagnétique \vec{L} [91, 118] :

$$\vec{L} = \overrightarrow{M_{\text{Fe}_1}} - \overrightarrow{M_{\text{Fe}_2}} \quad (2.9)$$

Or, selon la symétrie, il est possible d'avoir un décalage de ce sous-réseau magnétique (figure 2.10) grâce à l'action combinée du couplage spin-orbite [45, 46, 47, 48] et l'interaction d'échange. Cela crée un moment magnétique appelé faible ferromagnétisme, caractérisé par le vecteur d'aimantation résultante \vec{M} :

$$\vec{M} = \overrightarrow{M_{\text{Fe}_1}} + \overrightarrow{M_{\text{Fe}_2}} \quad (2.10)$$

Parce que les deux spins voisins ne se compensent pas totalement (ces derniers n'étant pas exactement anticolinéaires), il en résulte un moment magnétique appelé faible ferromagnétisme. Celui-ci n'étant permis que par les symétries $R\bar{3}c$ et $R\bar{3}c$, il est alors probable que ce dernier soit dû aux tilts des octaèdres FeO_6 , plutôt qu'aux déplacements ioniques (les déplacements ioniques transforment la symétrie $Pm\bar{3}m$ vers $R\bar{3}m$, alors que les tilts transforment $Pm\bar{3}m$ vers $R\bar{3}c$) [91].

FIGURE 2.12 – Cycloïde de spin dans BiFeO_3 , notations pseudo-cubique [117]

Le décalage des spins précédant décrit une cycloïde de spin de longueur d'onde incommensurable par rapport à la maille cristalline : 640 \AA [117, 119, 120] ($a_{\text{p.c.}} = 3,98 \text{ \AA}$). Celle-ci se propage selon la direction $[10\bar{1}]_{\text{p.c.}}$ [117] avec une rotation des spins contenu dans le plan $(\bar{1}2\bar{1})_{\text{p.c.}}$, illustrée dans les figures 2.11 et 2.12. Le faible ferromagnétisme est alors sujet à cette modulation de spin, et, donc au final, devient nul. Il sera alors impossible d'observer un moment magnétique résultant (car il s'annule le long de l'axe de propagation du spin). L'effet magnétoélectrique linéaire est incompatible avec l'existence de cette cycloïde, mais il est possible d'observer l'effet magnétoélectrique quadratique [121]. Cette cycloïde de spin a été confirmée par une étude neutronique [122], RMN du ^{57}Fe [120, 123] et Mössbauer [100], qui concorde parfaitement lorsque le fit est réalisé en prenant en compte cette modulation de spin dans l'analyse mathématique [100].

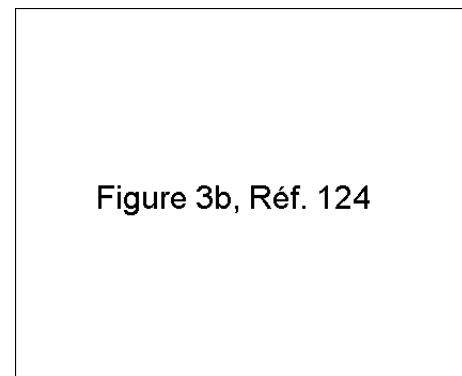
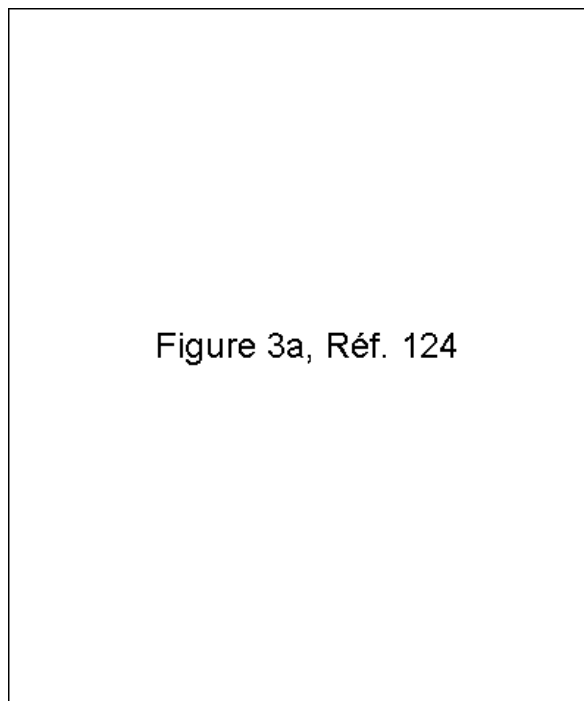


FIGURE 2.14 – Fit de type Almeida-Thouless déterminé à partir des températures irréversibles des courbes FC-ZFC [124]

FIGURE 2.13 – Courbes FC-ZFC sur monocristaux à différents champs magnétiques [124]

Les axes de facile aimantation dans BiFeO_3 sont définis par le vecteur de propagation magnétique $[10\bar{1}]_{\text{p.c.}}$ et celui de polarisation $[111]_{\text{p.c.}}$ soit parallèle à $[110]_{\text{hex}}$ [124, 125]. Il s'agit donc du plan $(\bar{1}2\bar{1})$ comportant la rotation des spins.

A plus basse température, des études FC-ZFC sur couches minces ont conduit à la conclusion que BFO possède un comportement de type verre de spin à basse température.

En effet, les courbes FC et ZFC divergent en-dessous de 220 K dans le cas du plus faible champ magnétique (figure 2.13) [124, 126]. Les auteurs ont alors tracé cette température de séparation des courbes FC-ZFC selon une analyse de type Almeida-Thouless (équation 2.11 et déconvolution en figure 2.14), est obtenue une température de verre de spin.

$$H = A_{A.T.} \left[1 - \frac{T_f(H)}{T_f(0)} \right]^{3/2} \quad (2.11)$$

Dans cette équation, H est le champ magnétique de la mesure ; $A_{A.T.}$ une constante ; $T_f(H)$ la température où les courbes FC-ZFC dévient l'une de l'autre (f : freezing) ; et $T_f(0)$ est cette même valeur pour un champ magnétique nul, soit la température de transition verre de spin-AFM ($T_{S.G.}$), qui est obtenue à ~ 140 K.

D'autres mesures magnétiques, réalisées en champ alternatif sur un monocristal, ont permis de donner une autre température de transition verre de spin-AFM selon la loi [127] :

$$\tau(T_f) = a \left[\frac{T_{S.G.}}{T_f - T_{S.G.}} \right]^{z\nu} \quad (2.12)$$

Où τ est le temps de relaxation des spins, T_f la température lorsque la susceptibilité magnétique est maximum à la fréquence f , $T_{S.G.}$ la valeur de la température T_f extrapolée pour $f = 0$, et a un facteur indépendant de la température. Le facteur $z\nu$ est l'exposant critique, si $z\nu = 7-9$, nous sommes dans le modèle de Ising, si $z\nu = 2$ c'est le cas de la théorie des champs moyens. Dans le cas de BiFeO_3 , il a été rapporté [111, 127] :

- $T_{S.G.} = 29,4$ K

- $z\nu = 1,4 \pm 0,2$; cela indique l'appartenance au champ moyen

Les auteurs ont ensuite déterminé le paramètre K permet de définir le type de verre de spin, et se calcul par le décalage de T_f en fonction de f (ω est la pulsation, égale à $2\pi f$) :

$$K = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta \log f} \quad (2.13)$$

Lorsque $K \in [0,01 ; 0,1]$, le cristal est superparamagnétique ; si $K \in [0,001 ; 0,01]$ il s'agit d'un verre de spin typique. Or K est trouvé égal à 0,014, les auteurs interprètent cette valeur comme étant à la frontière des deux intervalles : BiFeO_3 n'est donc pas un verre de spin classique.

Une autre interprétation par différentes études serait des réorientations de spins à ~ 140 K [69, 111, 116, 125] et ~ 200 K [111, 124, 127]. Mais les systèmes superparamagnétiques présentent eux aussi ce type de comportement en fonction de la fréquence du champ magnétique. Il est donc difficile, dans ce genre de cas, de faire la part des choses entre verre de spin et superparamagnétisme. Cependant dans le cas des analyses sur monocristaux, il serait surprenant d'observer du superparamagnétisme en l'absence de nanograins.

Cette question du comportement magnétique à basse température dans BiFeO_3 se révèle alors très complexe, controversée et largement ouverte. Cette complexité est d'autant plus grande que la mise en forme des échantillons (céramiques, monocristaux, couches minces) et les différentes techniques d'analyses amènent les équipes de recherche vers des observations complètement différentes : tel l'exemple de la détermination de deux températures de transition verre de spin. Finalement, la prudence est de mise pour toutes les observations et conclusions effectuées à basses températures.

Selon d'autres études, à fort champ magnétique, il est possible d'observer une réorientation de spin sous champ fort à 10 T, suivi de la destruction de l'ordre cycloïdale incommensurable à 20 T. Ceci est visible lors de mesures de RPE [128] et d'absorption optique visant à modifier le spin du fer de $5/2$ vers $3/2$ [129].

2.2.2 Propriétés électriques

Le multiferroïque BiFeO_3 devrait être un matériau ferroélectrique fortement polaire selon des calculs *ab-initio* récents, la valeur saturante devrait être de l'ordre de $90 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [82, 130, 131, 132] selon l'axe $[111]_{\text{p.c.}}$ [15] ou $[001]_{\text{hex}}$ [102, 133]. Malheureusement, du fait de forts courants de fuite, des mesures saturées d'hystérésis en polarisation sont très difficiles à enregistrer [82]. Ces courants de fuite sont majoritairement attribués à des défauts dans la structure tels des lacunes en oxygènes et l'apparition de la valence mixte du fer crée suite à ces lacunes anioniques [66, 67, 69, 134, 135, 136, 137].

La plupart des polarisations à saturation dans la littérature n'excèdent pas $10 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [67, 69, 70, 92, 138, 139, 140]. Des études sur monocristaux [70, 141] et sur couches minces [142] de BiFeO_3 ont montrées de plus fortes polarisations allant jusqu'à $60 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ selon l'axe $[010]_{\text{p.c.}}$; ce qui est bien plus élevé que les matériaux ferroélectriques classiques comme BaTiO_3 , où la valeur saturante obtenue est de 30 à $40 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [143, 144, 145, 146]. L'ordre ferroélectrique de BFO provient de la polarisabilité de la paire électronique libre du bismuth ($6s^2$) [13]. Celle-ci a la capacité de s'ordonner de proche en proche de manière ferroélectrique et ainsi permet le caractère polaire de cette maille. Superposé à cela, la structure est non centro-symétrique, donc des déplacements atomiques contribuent en partie à cet effet [81]. Ce sont les atomes Fe^{3+} et Bi^{3+} de la structure, qui se déplacent légèrement selon la direction $[111]_{\text{p.c.}}$ (soit $[001]_{\text{hex}}$) de la maille [81, 100]. Ceci est attribué selon certains auteurs à l'hybridation de ces atomes avec les oxygènes environnants [9, 10, 12, 13], ce qui est en parti contredit par des calculs théoriques montrant une faible covalence des liaisons Me-O (environ 10%) contre un caractère très fortement ionique de la liaison [98].

La constante diélectrique à température ambiante de ce matériau est jugée faible pour un ferroélectrique : $\epsilon_r \leq 100$ [66, 105, 138, 147]. Ceci est du au fait que la polarisation provient du site A, contrairement à la majorité des autres pérovskites ferroélectriques où cette propriété provient du site B, diminuant de manière intrinsèque la valeur de cette constante. Par contre, à haute température ou basse fréquence à température ambiante, de fortes valeurs de la constante diélectriques ont été relevées [92].

Malgré les importants courants de fuite que présente BiFeO_3 , la résistivité du matériau à température ambiante s'avère supérieure à $10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$ [109] (jusqu'à $5\cdot 10^{12} \Omega\cdot\text{cm}$ parfois [66, 148]) et diminue avec la température comme tous les semi-conducteurs intrinsèques (soit possédant un gap électronique). Lorsque nous représentons la résistivité de BFO en fonction de la température, aucune anomalie n'est observable [149]. Par contre, la courbe d'Arrhenius illustrée en figure 2.15, montre clairement une variation d'un facteur deux de l'énergie d'activation lors de la transition magnétique ($E_a \approx 1,3 \text{ eV}$ pour $T > T_N$ et $0,6 \text{ eV}$ pour $T < T_N$). Toutefois, les auteurs ont du faire une erreur lors du tracé de la courbe $\ln(1/R) = f(1/T)$ (signe ou légende de l'axe des ordonnées), car pour 500 K par exemple, nous aurions une résistance d'environ $e^{-11} \Omega$ ($\ln(1/R) \approx 11$). Or, selon la figure 2.8, nous n'avons pas de modification de la bande interdite à la température de Néel. Cela suggère une plus grande mobilité des porteurs de charges lorsque nous sommes dans

la phase antiferromagnétique, dont le résultat est l'augmentation de la conductivité. Ce phénomène a aussi été observé lors d'étude théorique du composé [132]. La résistivité diminue aussi fortement lors de la transition $\alpha - \beta$, mais nous sommes toujours dans le cas d'un semi-conducteur.

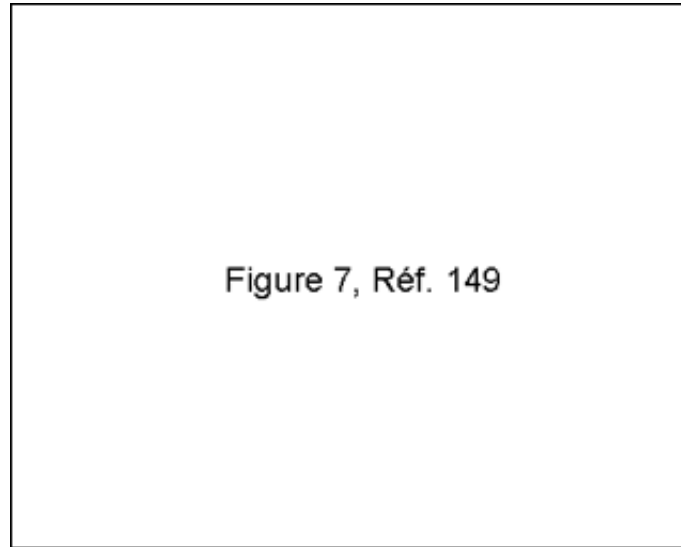


FIGURE 2.15 – Loi d'Arrhenius de la résistivité de BiFeO_3 [149]

La valeur de cette bande interdite a été mesurée en fonction de la température, et diminue avec l'augmentation de la température (figure 2.8) : nous diminuons de 2,3 eV [109, 114, 150, 151] (valeur allant à 2,7 eV pour certains travaux [15, 129, 152]) à température ambiante (par calcul : 2,5-2,8 eV [109, 114, 129]) jusqu'à 1,6 eV [90] à la température de Curie (1103 K). Cette énergie semble correspondre à la transition électronique des électrons d du fer III, de l'orbitale t_{2g} vers e_g selon une étude Raman en fonction de l'énergie incidente. Cette transition se réalise entre deux ions Fe^{3+} voisins : de Fe_i ($t_{2g} \uparrow$) vers Fe_j ($e_g \uparrow$) qui est vide car le matériau est antiferromagnétique [151]. Une forte anomalie est à noter selon Palai *et al* à la température de transition des phases $\beta - \gamma$ (1204 K) : les auteurs observent une valeur nulle de ce gap électronique, ce qui correspondrait à une transition isolant - état métallique. Ceci s'expliquerait par l'augmentation de l'angle de distorsion ferroélectrique Fe-O-Fe qui modifierait le recouvrement des orbitales du fer ($3d$) et de l'oxygène ($2p$) [150, 153]. En effet cet angle augmente avec la température en même temps que la bande interdite diminue en énergie.

2.2.3 Couplage magnétoélectrique

Certaines mesures de couplages magnétoélectriques ont été réalisées sur BiFeO_3 , mais du fait de l'annulation du couplage linéaire par la présence de la cycloïde de spin, ce couplage est rendu quadratique [4, 109]. Cela induit que la variation de la polarisation électrique est proportionnelle au carré du champ magnétique. Ce couplage étant faible, il faut des champs très élevés pour observer une quelconque variation du système ferroélectrique dans BFO. La première mesure de ce couplage a été réalisée en 1985 par Tabares-Muñoz *et al* [154].

La mesure de la polarisation en fonction du champ magnétique montre un champ critique à 20 T [118, 128, 155, 156] au-delà duquel la polarisation devient linéairement dépendante du champ H appliqué, après avoir brutalement changé de signe (figure 2.16).

Il s'agit sûrement de la conséquence de la destruction de la cycloïde de spin, avec cette gamme de champs magnétique, qui nous amène dans une configuration antiferromagnétique G classique, en présence d'un faible ferromagnétisme. Ce dernier provient du fait que la polarisation ferroélectrique brise la symétrie centrale du système et induit, via l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, une légère non colinéarité des spins. Ainsi, le couplage magnétoélectrique linéaire est redevenu possible [118, 149]. Dans le même temps, l'aimantation du système augmente légèrement de $0,3 \text{ emu.g}^{-1}$ à 20 T, comme le montre la figure 2.17 [155, 157, 158].

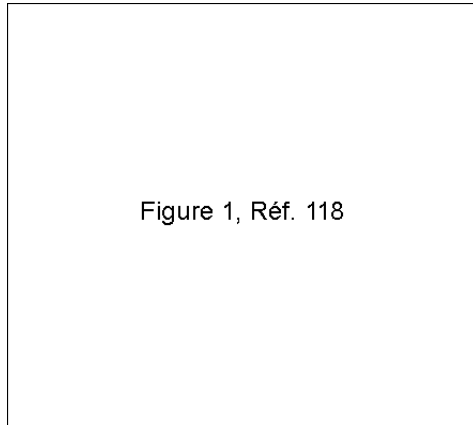


FIGURE 2.16 – Dépendance de la polarisation électrique en fonction du champ magnétique [118]

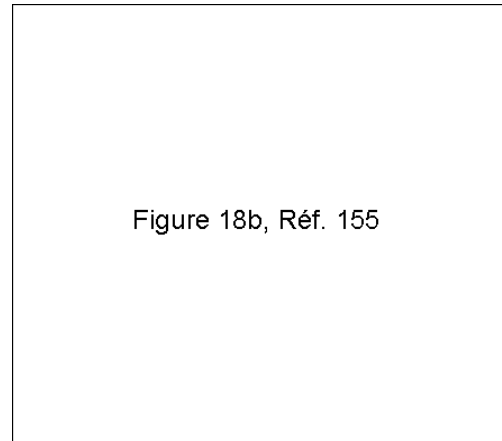


FIGURE 2.17 – Evolution de l'aimantation à forts champs magnétiques [155]

Une autre étude sur monocristaux [117, 159, 160] a montré qu'une modification de l'orientation de la polarisation (71°) peut amener à une rotation des axes de faciles aimantations. Par contre, si la polarisation est inversée (180°), cela n'a pas de conséquence quant au réseau magnétique. Ce phénomène de renversement des axes de facile aimantation suite à l'application d'un champ électrique, ouvre de nombreuses opportunités quant à diverses applications de BiFeO_3 en utilisant les propriétés magnétoélectriques de ce composé.

2.2.4 Anomalies basses températures

Dans le composé BiFeO_3 , de nombreuses études à basse température ($< 300 \text{ K}$) mettent en évidence des anomalies dans le réseau magnétique ainsi que dans certaines mesures élastiques et électriques. Pour ces dernières, nous pouvons particulièrement citer des comportements anormaux à ~ 50 et $\sim 200 \text{ K}$ au niveau des valeurs diélectriques [147], visibles sur les figures 2.18 et 2.19. Ceux-ci sont faibles, et ne modifient pas les valeurs de la perte diélectrique. Cela signifie qu'il n'y a pas de transition de la phase ferroélectrique, mais plutôt un couplage avec un autre ordre, particulièrement le magnétisme.

Ces deux changements de comportement (~ 50 et $\sim 200 \text{ K}$), vérifiables sur les deux types d'échantillons (monocristaux et céramiques), sont assez faibles pour en conclure que le paramètre d'ordre primaire n'est pas de type électrique. Pour cette raison, des études mécaniques dynamiques et structurales ont suivi ces résultats. Sur la courbe d'analyse thermique différentielle (ATD en figure 2.20), nous avons clairement d'un changement de comportement suggérant une transition de phase. Les auteurs pensent que l'anomalie est à dominante magnétique suite aux autres travaux sur cette température. De manière

surprenante, aucun signal n'est visible à ~ 200 K sur cette étude thermique. L'analyse de mécanique dynamique (figure 2.21), présente un phénomène inverse : seul un comportement anormal à ~ 200 K est visible sur le module d'Young et l'amortissement pour la plus basse fréquence. Cela indique une transition d'un composé non relaxé dynamiquement, vers l'état relaxé à 230 K. Le fait que cette température soit fortement dépendante de la fréquence suggère une transition depuis (ou vers) un état gelé, ou bien la relaxation des défauts présents dans le matériau.

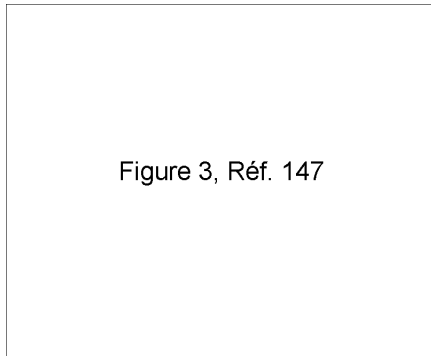


FIGURE 2.18 – Evolution de la constante diélectrique d'un monocristal de BFO à basse température en fonction de la fréquence [147]

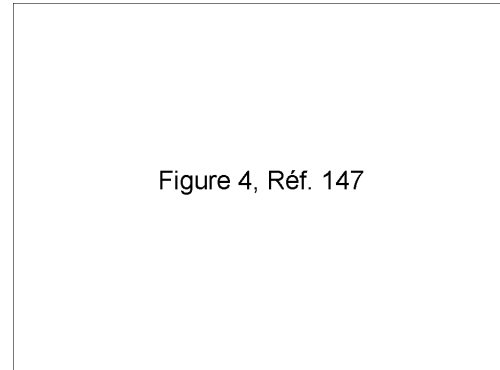


FIGURE 2.19 – Perte et constante diélectrique d'une céramique de BFO à basse température [147]

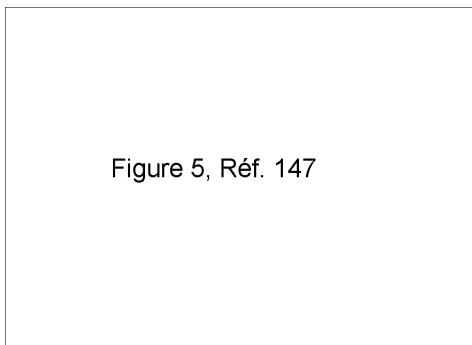


FIGURE 2.20 – Analyse thermique différentielle de BFO à basse température [147]

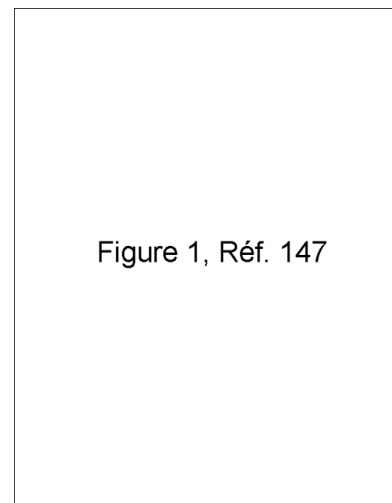


FIGURE 2.21 – Mesure du module d'Young et du facteur d'amortissement ($\tan \delta$) à basse température en fonction de la fréquence [147]

Une étude Raman des modes de magnons de BFO montre clairement deux transitions magnétiques à 140 et 200 K sur la figure 2.22, suite au suivi de l'intensité en température. Pour l'analyse de vibration, Cazayous *et al* [133] se sont focalisés en partie sur la résonance à 1250 cm^{-1} (figure 2.23), ce pic disparaît aux alentours de la température de Néel, indiquant son origine magnétique. La valeur de l'asymétrie du pic (insert de la figure figure 2.23), sensible à la réorientation des spins, chute brutalement au dessus de 140 K, alors qu'elle était stable pour une gamme de températures plus basses : indiquant une réorientation de spin. A 200 K, nous avons un nouveau saut brutal de cette même valeur :

nouvelle réorientation de spin. Parallèlement, deux résonances proches (1085 et 1140 cm^{-1}) disparaissent à partir de 140 K [133]. Les mesures de magnons (lorsque la fréquence est inférieure à 100 cm^{-1} , voir figure 2.24) [116], et particulièrement la résonance à $18,5\text{ cm}^{-1}$ (figure 2.25) [111], indiquent elles aussi, deux modifications du réseau magnétique. Ces mesures sont nommées mesures d'électromagnons, qui consiste en une onde de spin (magnon), induit par la composante électrique de la lumière. Cette conclusion fait suite aux non linéarités dans les évolutions en température de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur à 140 et 200 K . Pour cette mesure, ce comportement de l'intensité est reporté sur plusieurs pics de magnons à 140 K [110, 111, 161, 162] (~ 22 , ~ 28 et $\sim 31\text{ cm}^{-1}$ en figure 2.26) mais aussi à des fréquences intermédiaires [125] (~ 138 , ~ 170 et $\sim 214\text{ cm}^{-1}$, figure 2.27) pour les deux températures.

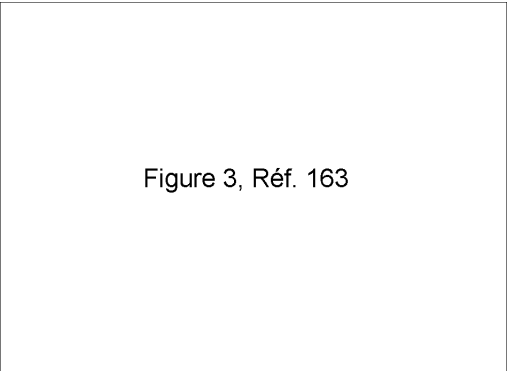


Figure 3, Réf. 163

FIGURE 2.22 – Suivi des intensités Raman des modes de magnons de BiFeO_3 à basse température (le pic à 273 K est un artefact de mesure) [110, 163]

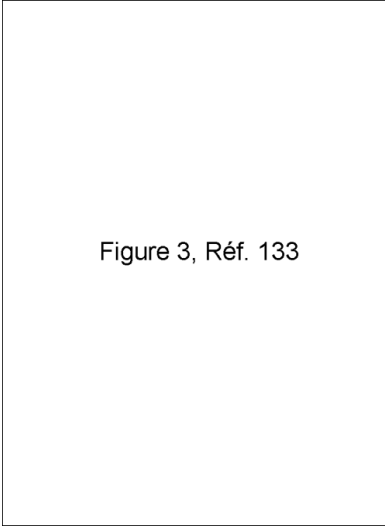


Figure 3, Réf. 133

FIGURE 2.23 – Analyse Raman de BiFeO_3 à basse température : évolution de la fréquence et de l'asymétrie (paramètre q en insert) pour le pic à 1250 cm^{-1} . [133]

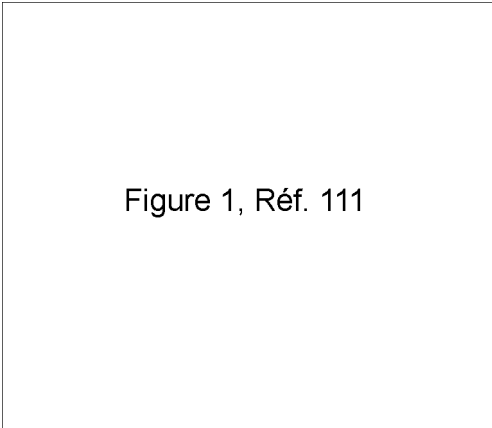


Figure 1, Réf. 111

FIGURE 2.24 – Spectre des électromagnons dans BiFeO_3 en fonction de la polarisation de la rétrodiffusion [110, 111]

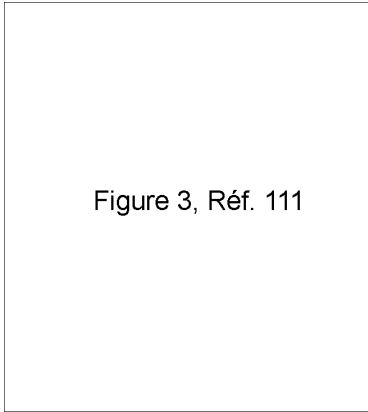


Figure 3, Réf. 111

FIGURE 2.25 – Evolution en température de l'intensité (a) et de la largeur à mi-hauteur (b) de la résonance de l'électromagnon à $\sim 18\text{ cm}^{-1}$ [111]

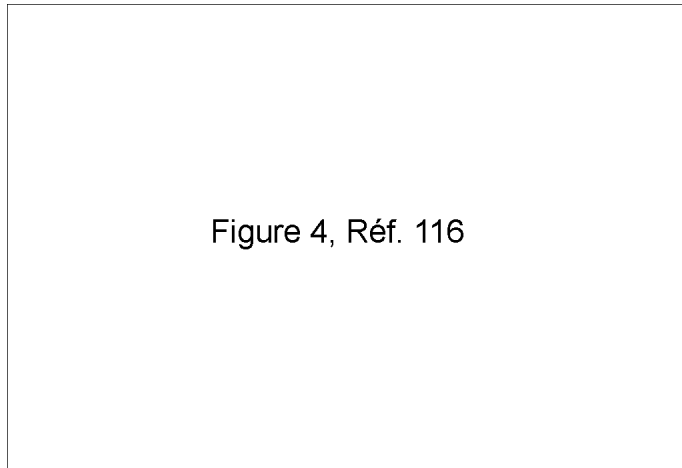


FIGURE 2.26 – Evolution en température de la fréquence et l'intensité de différentes résonances de type électromagnon dans BFO [116]

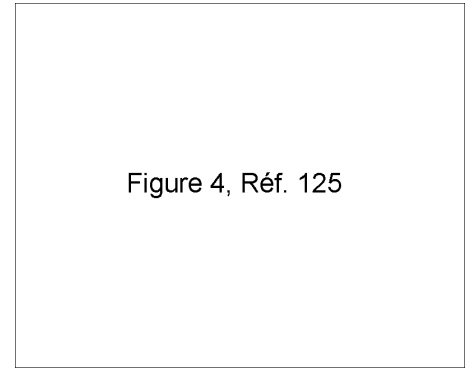


FIGURE 2.27 – Evolution en température de l'intensité de résonances Raman aux environs de 150 cm^{-1} dans BFO [125]

Pour les mesures magnétiques, nous avons une étonnante similarité de BiFeO_3 avec les orthoferrites [127], et particulièrement ErFeO_3 [110, 133, 163, 164] :

		BiFeO_3	ErFeO_3
Température de Néel :	T_N	643 K	633 K
Réorientation de spin :	T_1	140 K	90 K
	T_2	200 K	103 K

Bien que les orthoferrites possèdent une phase orthorhombique et BiFeO_3 rhomboédrique, la phase magnétique de BFO est monoclinique (d'angle très proche de 90°) de nature Bb , dont l'origine est une faible distorsion depuis une phase orthorhombique [111]. De plus, les angles Fe-O-Fe (156°) et les tilts des octaèdres renforcent les similarités avec ErFeO_3 . Par analogie avec ce composé, cela renforce l'idée de deux réorientations de spins à 140 et 200 K. Un fait contredit en partie ce raisonnement : dans les orthoferrites, les réorientations de spin sont conduites par le magnétisme des terres rares, ce qui n'est pas possible pour BiFeO_3 , car le bismuth n'est pas un atome magnétique. La discussion sur l'origine des ces transitions reste donc ouverte.

En conclusion, Redfern *et al* [147] ont proposé des origines quant aux températures d'anomalies basse température :

- 50 K : magnétoélectrique, avec transition magnétique
- 140 K : transition à dominante magnétique
- 200 K : magnétoélastique, avec un léger couplage de la polarisation électrique
- 250 K : transition à dominante magnétique, avec un état gelé de l'élasticité ; ainsi qu'un couplage avec le réseau ferroélectrique et la polarisation

Deux autres températures révèlent aussi des anomalies sur l'intensité de l'étude des magnons : ~ 90 et ~ 250 K [126, 163], dont la dernière est aussi visible en analyse de dynamique mécanique et d'aimantation [127]. La présence d'un couplage magnétoélastique à 250 K est alors fortement envisageable.

Parallèlement à toutes ces températures, le comportement de type verre de spin est aussi discuté et controversé dans BiFeO_3 sur la détermination de sa température de transition (c.f. partie 1.2.1 Propriétés magnétiques).

Figure 1a et 1b, Réf. 165

Figure 4, Réf. 165

FIGURE 2.28 – Anomalie diélectrique (fréquence en kHz sur les courbes) : capacité (a) et perte diélectrique (b) en fonction de la température [165]

FIGURE 2.29 – Mesure de la valeur du paramètre c sur le massif et en surface, par diffraction des rayons X rasant [165]

Récemment, Martí *et al* ont mis en évidence une anomalie à $\sim 270^\circ\text{C}$ en mesures diélectriques (figure 2.28) [165]. Le fait que cette anomalie ne soit visible que dans la gamme des basses fréquences, indique une transition de phase surement confinée à l'interface; particulièrement sensible sur cette gamme de faible fréquence. De plus, cette observation est aussi visible sur un échantillon non poli, éliminant l'hypothèse que cet effet provienne du traitement de surface mécanique. Afin de vérifier cet effet de surface, une étude de diffraction des rayons X rasant a été menée (figure 2.29). Alors que la valeur du paramètre de maille c suit une loi de dilatation thermique linéaire au centre du matériau, ce même paramètre en surface subit une forte augmentation entre 260 et 280°C , ce qui confirme une transition de phase seulement en surface (possédant une profondeur de quelques mailles élémentaires). Il est alors possible que ce type d'effet soit la cause des anomalies notées à 140 et 200 K ; car ces dernières sont visibles sur des mesures sensibles à la surface comme les modes de magnons et vibrationnels observés par les mesures RAMAN [101, 111, 116]. Par contre, les mesures de neutrons ne détectent pas toujours ces anomalies [166], car cette méthode est plus sensible au massif qu'à la surface du matériau.

2.2.5 Evolution finale des phases de BiFeO_3

Selon les données de la littérature, nous avons pu établir un diagramme simplifié de BiFeO_3 ainsi (figure 2.30) :



FIGURE 2.30 – Evolution simplifié des phases et des ordres à longues portés de BFO en fonction de la température (AFM : Antiferromagnétique, FE : Ferroélectrique, PM : Paramagnétique, PE : Paraélectrique)

Selon Palai *et al* [109], le réseau électrique ne suit pas cette évolution; il y a deux phases ferroélectriques. Une première (FE_1) jusqu'à la température de Curie, celle-ci transite vers une seconde phase, FE_2 , stable lorsque nous avons une structure orthorhombique (β). Ensuite, à 920°C , à la transition $\beta \rightarrow \gamma$, BiFeO_3 devient paraélectrique. Malgré cette étude, nous noterons la transition $\alpha \rightarrow \beta$ température de Curie dans le manuscrit, comme la plus grande majorité des équipes de recherche travaillant sur le sujet. A basse

température, le réseau magnétique transite potentiellement par plusieurs phases : une première de 0 à 140 K, puis de 140 à 200 K (ces températures correspondant à deux réorientations de spins, ou de verre de spin pour 140 K), enfin de 200 K à T_N , où le système est antiferromagnétique (type G) non colinéaire. A cela s'ajoute potentiellement des états de verre de spins à plus basses températures : ~ 30 [124] et/ou ~ 90 K [126, 163]; ainsi que des comportements anormaux de nature inconnue à ~ 50 [147] et ~ 250 K [127].

Le comportement en température de BiFeO₃ est donc d'une grande complexité, autant du point de vue structural que physique. Selon les équipes de recherches, certains comportements sont observés et ne se recoupent pas et les interprétations concernant la même observation diffèrent. Ceci est dû en partie à la forme des échantillons (nanomatériaux, céramiques, monocristaux, couches minces), aux techniques utilisées mettant en cause différentes propriétés (élastique, magnétique ou électrique) et à l'interprétation personnelle des résultats. A tous ces problèmes se rajoutent la question des défauts présents dans le matériau suite à la synthèse, difficilement quantifiables, mais qui peuvent avoir un impact important dans les propriétés physiques de BiFeO₃.

2.3 Substitution chimique des cations de BiFeO₃

De très nombreux dopages de BiFeO₃ ont été réalisés, que ce soit sur le site A ou B de la pérovskite ABO₃, ou bien sur les deux sites au sein du même composé. Les buts de ces manipulations sont multiples :

- Augmenter la résistivité de BFO pour mesurer des cycles d'hystérésis saturés en polarisation
- Briser ou altérer la cycloïde de spin afin de permettre l'apparition d'un moment magnétique macroscopique du composé
- Altérer les propriétés ferroélectriques de BiFeO₃ induite par la paire libre $6s^2$ du bismuth

Le but ultime de ces manipulations est de rendre possible le couplage magnétoélectrique linéaire, ce qui est impossible en présence de la cycloïde de spin.

Plusieurs types de synthèses pour ces matériaux sont possibles : il peut s'agir de réactions à l'état solide [167, 168, 169, 170, 171, 172, 173], broyage planétaire [174], technique de flux [175], synthèse hydrothermale [176], frittage par réaction rapide en phase liquide [67, 177, 178, 179], préparation sous forme de couche minces [180] ou par la voie sol-gel [134].

2.3.1 Substitution sur le site A

Ce sont les dopages les plus fréquents dans la littérature. Contrairement à ce que l'on pourrait penser de manière instinctive, ce type de substitution peut altérer le magnétisme. Ceci provient de la modification du rayon moyen sur le site A, qui altère la valeur du paramètre t (déplacements des atomes B et O de la pérovskite, depuis leurs positions idéales); l'angle Fe-O-Fe et le super échange sont alors perturbés. Cette substitution peut avoir comme conséquence la destruction de la cycloïde de spin, un faible ferromagnétisme peut alors être mesuré. Cela est observé dans les dopages par des ions magnétiques (Nd, Sm et Tb) ou diamagnétiques (La, Ba et Pb) que ces éléments appartiennent au groupe des terres rares [97, 177, 181, 182, 183], ou à celui des alcalino-terreux (groupe II-A) [184, 185]. Toutefois, il est possible d'observer une diminution de T_N dans ce type de dopage, comme

par exemple pour $\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{FeO}_3$ [174]. Par ailleurs, de manière générale dans ce type de substitution, les paramètres de maille augmentent avec le rayon ionique du dopant, mais une saturation de ces derniers est observable avec le taux de substitution, ceci se comprend par deux effets contraires :

- Le rayon ionique de l'ion hôte étant plus important, la maille est contrainte de se dilater (à l'exception de Ca^{2+} , dont le rayon ionique est plus faible que Bi^{3+} ; ou de Dy^{3+} qui possède le même rayon [168])
- Un dopage par des ions de degré d'oxydation de II (au lieu de III pour le bismuth) permet la création de l'ion Fe^{4+} de plus faible rayon ionique. Mais il est peu envisageable de réaliser des ions fers au degré d'oxydation IV, Kundys *et al* ont démontré l'absence d'un tel ion dans leur composé ($\text{Bi}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{FeO}_{3-\delta}$) par une étude Mössbauer [186]. Dans ce cas, la seule possibilité pour réaliser l'électroneutralité du matériau est la création de lacunes anioniques.

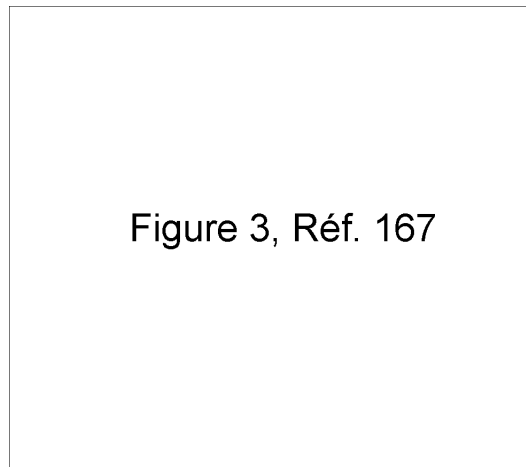


FIGURE 2.31 – Cycles d'aimantations à température ambiante des céramiques de BiFeO_3 dopé sur le site A. Insert : aimantation spontanée en fonction du rayon ionique moyen du site A [167]

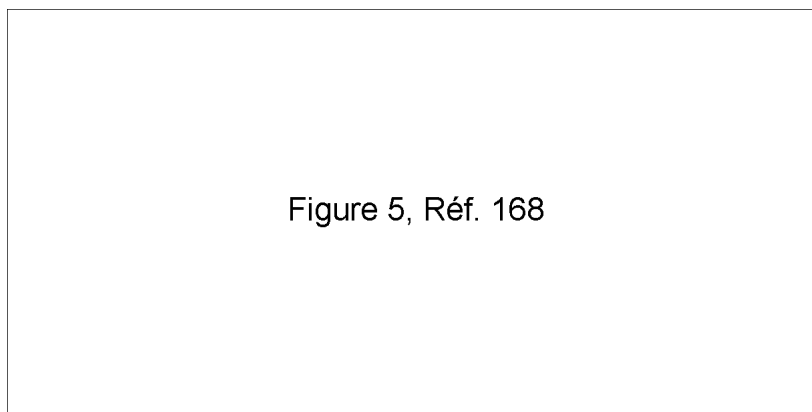


FIGURE 2.32 – Mise en évidence du couplage magnétoélectrique dans le cas des composés $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$, mesure à température ambiante [168]

L'augmentation de l'aimantation spontanée est observable dans les composés BiFeO_3 dopés avec les atomes Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , ou Sr^{2+} (figure 2.31) : le cycle d'hystérésis montre des valeurs de $\sim 1,5 \text{ emu.g}^{-1}$ (30% Ba^{2+}) ou $\sim 1 \text{ emu.g}^{-1}$ (30% Pb^{2+}) pour les plus fortes aimantations. Khomchenko *et al* [167, 187] ont aussi montré que le moment

magnétique à saturation augmentait avec la valeur moyenne du rayon ionique du site A (insert de la figure 2.31). Une telle augmentation serait due à la destruction de la cycloïde de spin [171, 176, 188, 189], permettant ainsi l'expression du faible ferromagnétisme à l'échelle macroscopique, et aussi à l'augmentation de l'angle entre les spins voisins des ions Fe³⁺ [172, 190, 191]. De nombreux travaux observent ce phénomène, avec des valeurs d'aimantations rémanentes différentes, pour des composés dopés sur le site A [170, 177, 181, 184, 192, 193, 194, 195, 196].

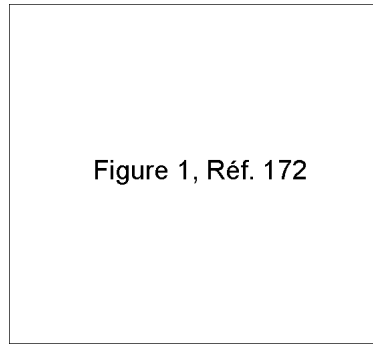


FIGURE 2.33 – Système de mesure du couplage magnétoélectrique [172]

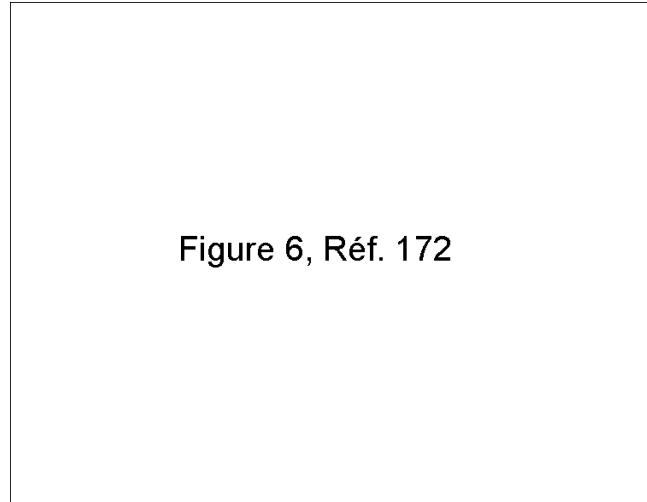


FIGURE 2.34 – Mesure magnétoélectrique transversale et longitudinale en fonction du champ magnétique alternatif appliqué des composés Bi_{1-x}A_xFeO₃ [172]

Ainsi, si la cycloïde de spin est détruite par substitution, le couplage magnétoélectrique linéaire n'est plus annulé. Il est alors possible de le mesurer, ou à défaut, de l'observer. Uniyal *et al* [168] ont ainsi pu le mettre en évidence (figure 2.32) : ils ont mesuré un cycle d'hystérésis d'un composé de formule Bi_{1-x}Dy_xFeO₃ (x = 0,07 et 0,1) sans historique, suivi de la même mesure après que l'échantillon ait subi un champ magnétique de 1 tesla (la mesure est faite en l'absence de champ magnétique). Le résultat est une augmentation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué, due au couplage magnétoélectrique [188]. Naik *et al* [172] ont directement mesuré le couplage magnétoélectrique (longitudinal et transverse) d'une famille de composé de type Bi_{1-x}A_xFeO₃ (A = Ba²⁺ et/ou Sr²⁺ ; x = 0 et 0,3) par un montage complexe (figure 2.33). Ils calculent ce couplage selon la formule suivante :

$$\alpha_{ME} = \frac{dE}{dH} = \frac{1}{t} \frac{dV}{dH} = \frac{V_{out}}{h_0 t} \quad (2.14)$$

Où α_{ME} est le couplage magnétoélectrique, V_{out} la tension magnétoélectrique alternative mesurée en surface de l'échantillon, h_0 l'amplitude du champ magnétique alternatif, t l'épaisseur de l'échantillon. Ils ont ainsi observé de fortes différences dans les composés dopés par rapport à BFO (figure 2.34a), autant en intensité, qu'en évolution de ce couplage, en fonction du champ magnétique appliqué. L'effet le plus fort par rapport à BFO apparaît pour le composé co-dopé Bi_{0,7}Ba_{0,15}Sr_{0,15}FeO₃ (figure 2.34d). Les auteurs expliquent l'origine de ces évolutions par une modification de la structure des domaines magnétiques dans les composés ; mais aussi par le fait que le rayon élevé du dopant (rayon ionique de Shannon en coordinance 6 : $r_{Ba^{2+}} = 1,36 \text{ \AA}$, $r_{Sr^{2+}} = 1,18 \text{ \AA}$) par rapport à Bi³⁺ (1,03 Å) bouleverse l'effet magnétostrictif du composé initial [197]. Cette propriété affecte alors la polarisation de l'échantillon lors de l'application d'un champ magnétique,

via la piézoélectricité; nous avons alors ici un couplage indirect magnétoélectrique. Ce raisonnement se base par contre sur des rayons ioniques correspondant à de mauvaises coordinances (le site A de la pérovskite est en coordinance 12), mais c'est l'évolution des rayons ioniques en fonction de la nature de l'ion qui est important pour cette hypothèse.

Au niveau des propriétés électriques, nous avons une augmentation de la constante diélectrique avec le taux de dopage jusqu'à $x = 0,2$, suivi d'une diminution, dans le composé $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ [176] (figure 2.35). Les auteurs expliquent ce phénomène par la modification de la structure, et surtout du rapport des distances Fe-O_i qui augmente, avec un maximum pour $x = 0,2$ (tableau 2.3). Cela permet donc une polarisation plus importante, qui se traduit par l'augmentation de la constante diélectrique. Dans le but de mesurer une polarisation saturée, l'équipe de Yuan *et al* [179] ont tenté de réduire les courants de fuites de BiFeO_3 par un dopage. Leurs résultats montrent bien que ces derniers sont diminués par la substitution du bismuth par le néodyme (figure 2.36).

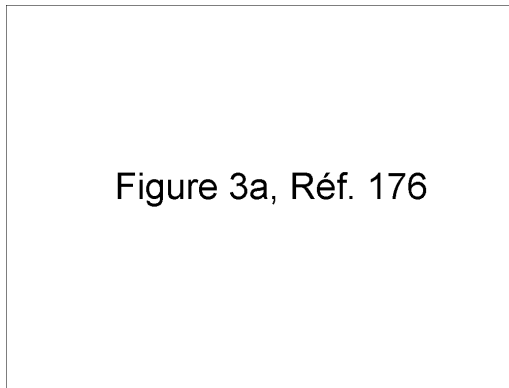


FIGURE 2.35 – Constante diélectrique du système $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ [176]

composé	$\text{Fe-O}_1 / \text{Fe-O}_2$
BiFeO_3	1,086
$\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$	1,121
$\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{FeO}_3$	1,13
$\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$	1,123

TABLEAU 2.3 – Valeurs du ratio des distances Fe-O_i des composés $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ [176]

Un autre facteur important peut amener à la modification des propriétés du composé de départ : il s'agit alors d'une modification de la structure vers une phase cubique. Ce phénomène est observable dans les composés $\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{FeO}_3$ [198], et une tendance observable vers la phase $Pm\bar{3}m$ pour $\text{Bi}_{1-x}\text{K}_x\text{FeO}_3$ ($x \geq 7\%$: la valeur de l'angle $\alpha_{\text{rhomboédrique}}$ tend vers 90°) [175]. Il en résulte une modification des octaèdres FeO_6 (tilt de $12,1^\circ$ pour BFO, de 14° pour $\text{Bi}_{0,93}\text{K}_{0,07}\text{FeO}_3$), et un rapprochement des liaisons Fe-O courtes et longues vers une seule longueur (1,94 et 2,13 Å pour BiFeO_3 ; 2,02 et 2,06 Å pour $\text{Bi}_{0,93}\text{K}_{0,07}\text{FeO}_3$). D'autres transitions de phases sont aussi observables, comme le passage de la structure $R3c$ vers une phase orthorhombique $Pnma$ pour $\text{Bi}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{FeO}_3$ [171, 199]; ou alors vers une phase triclinique pour $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, pour $x \geq 0,2$ [177].

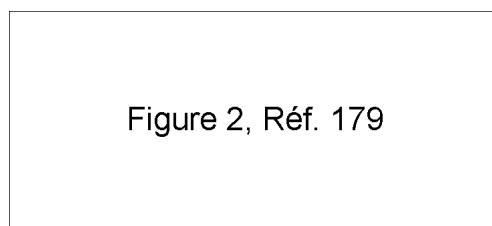


FIGURE 2.36 – Mesure du courant de fuite J , en fonction du champ électrique appliqué, sur le système $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ céramique [179]

2.3.2 Substitution sur le site B

Les dopages sur le site B de la pérovskite BiFeO_3 sont moins nombreux et concernent un nombre plus restreint d'atomes, car, en général, les synthèses sont plus délicates, et nécessitent la haute pression. L'atome le plus courant pour cette substitution est le manganèse.

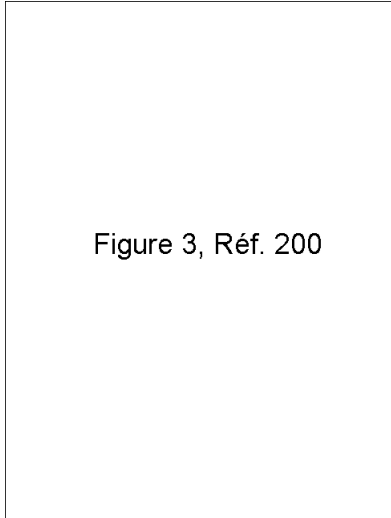


FIGURE 2.37 – Evolution de la constante diélectrique en fonction du champ magnétique pour le système $\text{BiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$ [200]

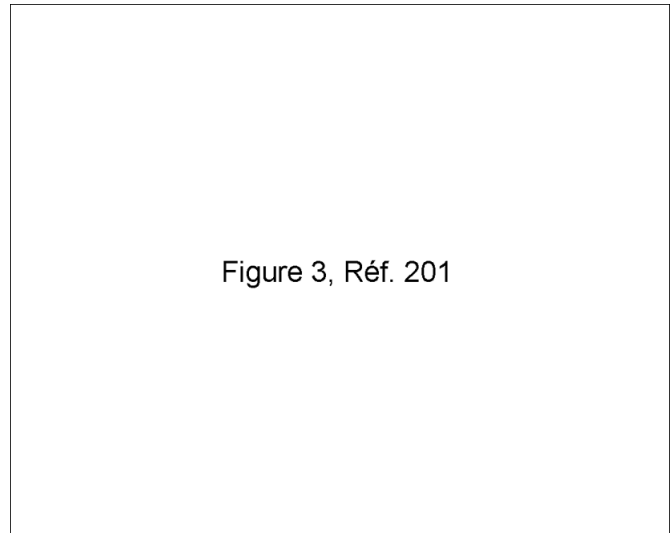


FIGURE 2.38 – Mesures DSC des systèmes $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. Insert : évolution de T_C en fonction du taux de dopage [201]

Dans le cas du manganèse, nous avons généralement une évolution de la température de fin d'ordre magnétique, ainsi que la disparition de la cycloïde de spin du matériau, l'antiferromagnétisme devient alors colinéaire [202]. De plus, le moment magnétique moyen du site B s'affaiblit avec l'augmentation du taux de dopage, ceci est expliqué par un désordre magnétique entre les orientations des spins des ions Fe^{3+} et Mn^{3+} [203]. Selon Yang *et al* [200], la diminution de T_N provient des règles de Goodenough [16, 17] :

- Les interactions antiferromagnétiques sont réalisées entre les orbitales à moitié remplies des Fe^{3+}
- Des interactions de type ferromagnétiques apparaissent suite à l'interaction entre les orbitales d vides de Mn^{3+} et à moitié remplies de Fe^{3+}

Ainsi, en dopant du manganèse sur le site du fer, nous affaiblissons le réseau antiferromagnétique, avec pour résultat une diminution de la température de fin d'ordre magnétique [202] (392 K pour $\text{BiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$ [201]). Par ce moyen, les auteurs veulent abaisser T_N vers la température ambiante, dans le but d'obtenir un matériau avec un fort couplage magnétoélectrique vers 20-30°C. En effet, ce type de couplage est plus puissant au passage d'une température de transition. Les cycles d'hystérésis en aimantation s'ouvrent aussi, témoignant de la présence d'un ferromagnétisme au sein du composé. Ce groupe (Yang *et al* [200]), a pu mesurer une constante diélectrique en fonction du champ magnétique (figure 2.37), dont la variation est bien plus marquée à 300 plutôt que 200 K.

De la même manière que T_N , la température de Curie diminue elle aussi : (figure 2.38) par une mesure DSC, Sahu *et al* [201] l'ont évaluée et tracée en fonction du dopage : ils obtiennent une diminution linéaire de T_C (Insert de la figure 2.38). Dans ce type de

substitution, nous avons aussi une modification de la structure dès un taux de 20% en manganèse, depuis la phase $R3c$ vers une maille orthorhombique $C222$ [201].

2.4 Applications

La présence de propriétés multiferroïques de BiFeO_3 à température ambiante fait de ce composé un bon candidat pour des applications. Mais en premier lieu, c'est la très forte polarisation du matériau qui est mis en avant pour ces applications. BiFeO_3 est en effet, la pérovskite possédant un ordre polaire le plus puissant, et le double du matériau le plus utilisé dans les mémoires informatiques de type ferroélectrique actuelles : $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [149]. De plus, l'absence de plomb est un avantage certain dans le contexte actuel sur l'utilisation de matériaux non nocifs pour l'environnement. Une utilisation de BiFeO_3 dans des mémoires informatiques de prochaine génération est donc envisageable, à condition de résoudre quelques inconvénients de ce composé :

- Sa conductivité trop élevée
- L'effet de fatigue concernant l'enchaînement des cycles d'hystérésis en polarisation [204]
- Sa possible décomposition lors de l'application de voltage proche du champ coercitif [205]

Une seconde possibilité d'utilisation de BiFeO_3 décorrélée de sa nature multiferroïque, serait sa capacité quant à l'émission de radiofréquences de l'ordre du térahertz. Une étude [206] montre que lorsque ce matériau en couche mince est atteint par un laser femto-seconde, alors celui-ci émet des radiations THz (soit de l'ordre de la picoseconde). Ce procédé est non destructif pour le matériau. Ce phénomène a l'avantage d'être découplé des courants de fuites électriques, ce qui résout un des problèmes majeurs de BiFeO_3 pour ce type d'utilisation. Ce système est envisagé dans les télécommunications où la gamme du THz est de plus en plus utilisée [207].

Il y a aussi des utilisations de BiFeO_3 envisagées qui utiliseraient ces propriétés multiferroïques. La principale serait des plots mémoires informatiques écrits de manière électrique et lus de manière magnétique. Le fait d'écrire électriquement possède trois avantages :

- Une faible consommation énergétique
- Cela permet de l'insérer dans un circuit sans partie mobile
- La tension requise pour l'écriture diminue avec l'épaisseur du plot

Par contre, la mémoire magnétique doit posséder deux caractéristiques primordiales :

- Etre modifiable suite à l'application d'un champ électrique
- Etre lisible de manière magnétique

Logiquement, la première condition est validée, car l'axe de facile aimantation étant lié à l'axe de polarisation, sous l'application d'un champ électrique nous renversons ce dernier [89], ce qui a pour effet la rotation du sous-réseau magnétique [89, 117, 159]. Mais d'un autre côté, la seconde condition se remplit plus difficilement : les ordres antiferromagnétiques colinéaires et non colinéaires sont peu lisibles magnétiquement. Pour pallier ce problème, il a été envisagé de réaliser de "l'échange-bias" [208]. Cette propriété fait suite à l'interaction des spins situés à l'interface entre une couche antiferromagnétique et une couche ferromagnétique déposées l'une sur l'autre. Le résultat est un décalage ou un élargissement du cycle d'hystérésis de la couche ferromagnétique (dont différentes possibilités sont illustrés en figure 2.39), et ainsi il est possible de lire l'état de mémoire de la

couche antiferromagnétique. La couche ferromagnétique envisagée pour une telle application avec BiFeO_3 [209, 210, 211], serait Co (figure 2.40) [212]. Ceci à été réalisé avec un autre matériau multiferroïque (YMnO_3) et conduit à de bons résultats [213].

Figure 4a, b, c et d, Réf. 209

FIGURE 2.39 – Réponse magnétique de type "exchange-bias" sur une couche de Co déposé sur BiFeO_3 selon $[100]$ (a), $[010]$ (b), $[0\bar{1}0]$ (c) et $[\bar{1}00]$ (d) [209]

Figure 6, Réf. 211

FIGURE 2.40 – Plot mémoire d'un ilot ferromagnétique Co-Fe sur une couche de BiFeO_3 de type "exchange-bias" modifié par un champ électrique. Les couleurs blancs et noirs correspondent aux différentes polarités magnétiques [211]

Figure 1, Réf. 214

FIGURE 2.41 – Système pour effet tunnel. BiFeO_3 peut éventuellement jouer le rôle de la barrière tunnel (rouge), ainsi que du matériau FE-AFM (vert) [214]

Figure 5b, Réf. 215

FIGURE 2.42 – Effet de magnétorésistance par effet tunnel de BiFeO_3 entre des couches minces de $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ et Co [215]

BiFeO_3 peut aussi servir dans le domaine de la spintronique. Dans ce cas, nous plaçons une fine couche de ce composé entre deux autre couches ferromagnétiques, suivant le schéma illustré en figure 2.41. Il en résulte un effet de magnétorésistance par effet tunnel (figure 2.42) [209, 215] : la couche FE-AFM est magnétiquement modifiable suite à un champ électrique, va alors influencer les spins en surface des couches ferromagnétiques supérieurs et inférieurs, et donc modifier la barrière tunnel. En conséquence, la résistivité

de la multicouche varie en fonction du champ électrique appliqué. La seule condition est de pouvoir réaliser une couche de BiFeO_3 assez mince (~ 2 nm [216]) permettant un effet tunnel, mais aussi raisonnablement résistive dans cette gamme d'épaisseur. Ce système a déjà été réalisé avec un matériau similaire (BiMnO_3 dopé par La [217]), et possède un effet de magnéto-résistance par effet tunnel contrôlable par des champs magnétique et électrique.

Dans un domaine complètement différent, une équipe a utilisé des nanocubes de BiFeO_3 (de la taille de 50 à 200 nm) afin de réaliser l'oxydation de l'eau par photocatalyse pour former O_2 [218]. La source lumineuse étant une lampe à vapeur de mercure de 500 W, couplée à un filtre pour avoir une émission de longueur d'onde supérieur à 420 nm. Ainsi, BiFeO_3 absorbe les photons afin de réaliser la transition $d-d$ du fer à 550 nm (soit 2,1 eV). Cette réaction n'est qu'une moitié de la réaction totale, où la seconde correspond à la réduction de la molécule H_2O pour former le dihydrogène. En raison de la taille des nanoparticules, les auteurs ont un rendement bien supérieur par rapport à la même étude avec le composé sous forme massive. Une étude similaire a permis de démontrer que BiFeO_3 nanoparticules greffé sur SrTiO_3 permet la réduction de l'eau pour former H_2 [219, 220], complétant ainsi le schéma de séparation de la molécule d'eau : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$. Une troisième équipe a mis en évidence la dégradation du méthyle orange sous irradiation lumineuse de BiFeO_3 en nanoparticules [221]. Ces travaux n'utilisent pas les propriétés magnétique ou ferroélectrique de BiFeO_3 (ici, seule la valeur du gap est utilisée), mais seulement la capacité d'absorption des photons de la lumière visible du composé afin de réaliser des échanges électroniques avec le matériau auquel il est greffé. L'application potentielle serait alors la production d'hydrogène grâce à la lumière solaire.

Deuxième partie

Influence des écarts à la stœchiométrie
sur les propriétés physiques de BiFeO_3

Chapitre 3

Etude structurale de BiFeO_3 non stœchiométrique

3.1 Préparation des échantillons

3.1.1 Echantillons céramiques

Synthèse du matériau

Afin de préparer les échantillons de BiFeO_3 sous forme de céramique, nous avons choisi la synthèse par réaction à l'état solide à haute température (800°C). Nous avons d'abord mélangé des poudres de Fe_2O_3 et Bi_2O_3 de manière équimolaire. La masse désirée de produit BFO finale est de 10 g.

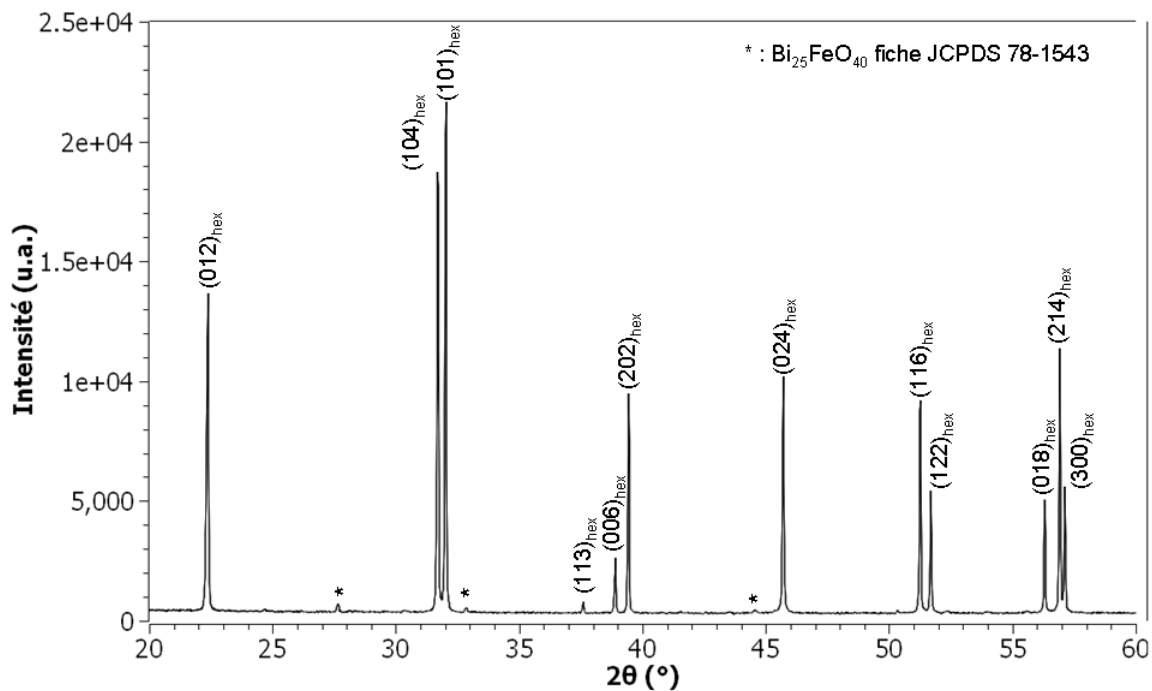


FIGURE 3.1 – Diagramme de rayons X après le 1^{er} recuit à 800°C

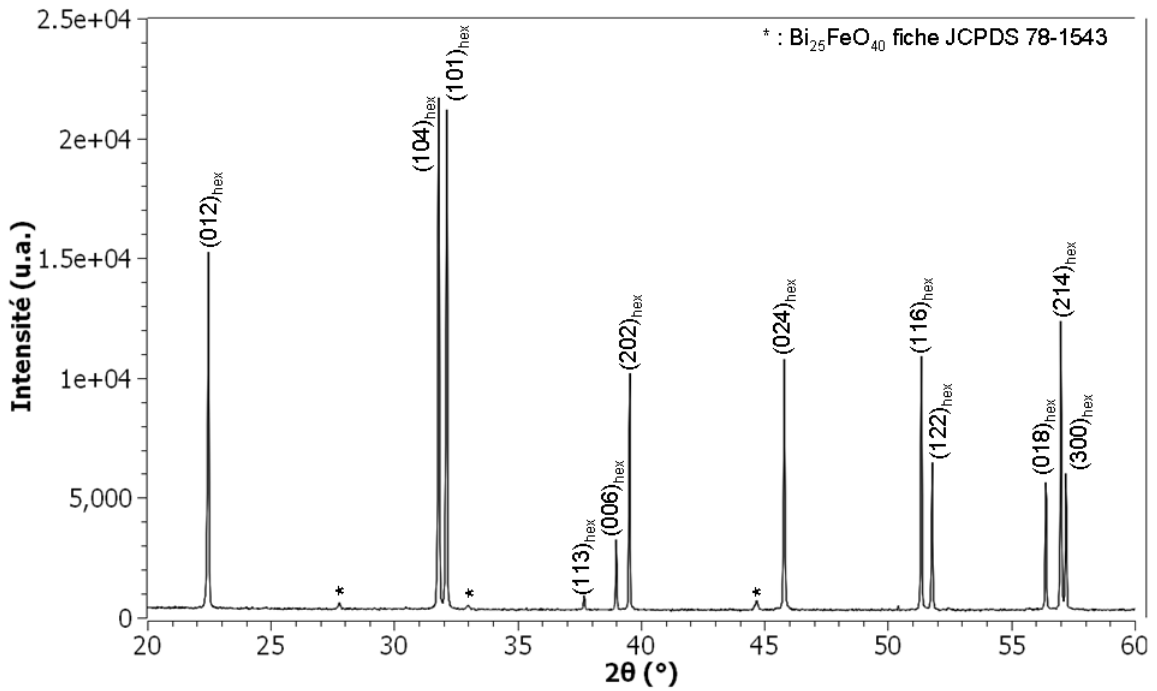


FIGURE 3.2 – Diagramme de rayons X après le 2nd recuit à 800°C

Après broyage au mortier d'agate, les poudres sont placées au four deux heures à 800°C, à la limite de la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ (820°C). Au vu de la température de fusion de l'oxyde de bismuth (820°C également), nous sommes contraints de choisir une température de synthèse inférieure, pour éviter que Bi_2O_3 ne fonde. Cette opération est effectuée deux fois, entrecoupées d'un broyage au mortier d'agate. Cette première étape de synthèse nous permet d'obtenir la phase désirée : une structure pérovskite avec peu de phases parasites, illustrée sur les figures 3.1 et 3.2. La fiche JCDPS utilisée pour confirmer ou infirmer la présence de cette phase est la n°86-1518 décrivant le système rhomboédrique $R3c$, dont les paramètres de maille hexagonaux sont $a_{\text{hex}} = b_{\text{hex}} = 5,5775 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = 13,8616 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ (c.f. annexe B.1).

Au cours de ces premières étapes, nous avons très régulièrement des phases parasites riches en bismuth tels que (c.f. annexe B) :

- $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$, fiche JCPDS n°20-0170
- $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$, fiche JCPDS n°42-0181 [68, 69]
- $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, fiche JCPDS n°46-0416, 78-1543 [70, 71, 72]
- $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$, fiche JCPDS n°42-0201
- $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$ fiche JCPDS n°77-0865, 77-0568, 80-0821 [66]
- Bi_2O_3 , fiche JCPDS n°06-0312, 72-0398

Toutes ces phases excédentaires en bismuth ont la capacité de réagir pour former BiFeO_3 après d'autres recuits ultérieurs. La formule $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (dont la référence est la sillenite $\text{Bi}_{24}\text{Ge}_2\text{O}_{40}$), qui fait apparaître un excès d'oxygène est controversée [109], ce composé pourrait avoir en fait pour formule $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$, identifiées par d'autres auteurs avec des paramètres de mailles très proches.

Nous avons aussi de l'oxyde de fer Fe_2O_3 (fiche JCPDS n° 01-0401, 05-0637, 73-2234) et $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (fiche JCDPS n° 25-0090, 75-1098 ; c.f. annexe B.2) qui peuvent être présents, de manière à compenser la, ou les, phase(s) riche(s) en bismuth. Mais ces phases riches en fer ne sont pas forcément détectées de manière simultanée avec les phases riches en bismuth.

Ceci est dû au fait que les phases riches en bismuth sont plus facilement détectables aux rayons X que les phases riches en fer. L'impureté $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ est, au contraire de toutes les autres, une phase très stable, et ne se recombine pas à la suite des autres traitements thermiques pour former BiFeO_3 . Une fois que nous l'observons, quel que soit le traitement subi par l'échantillon, cette phase secondaire persiste, ce qui rend l'échantillon inutilisable pour des caractérisations ultérieures.

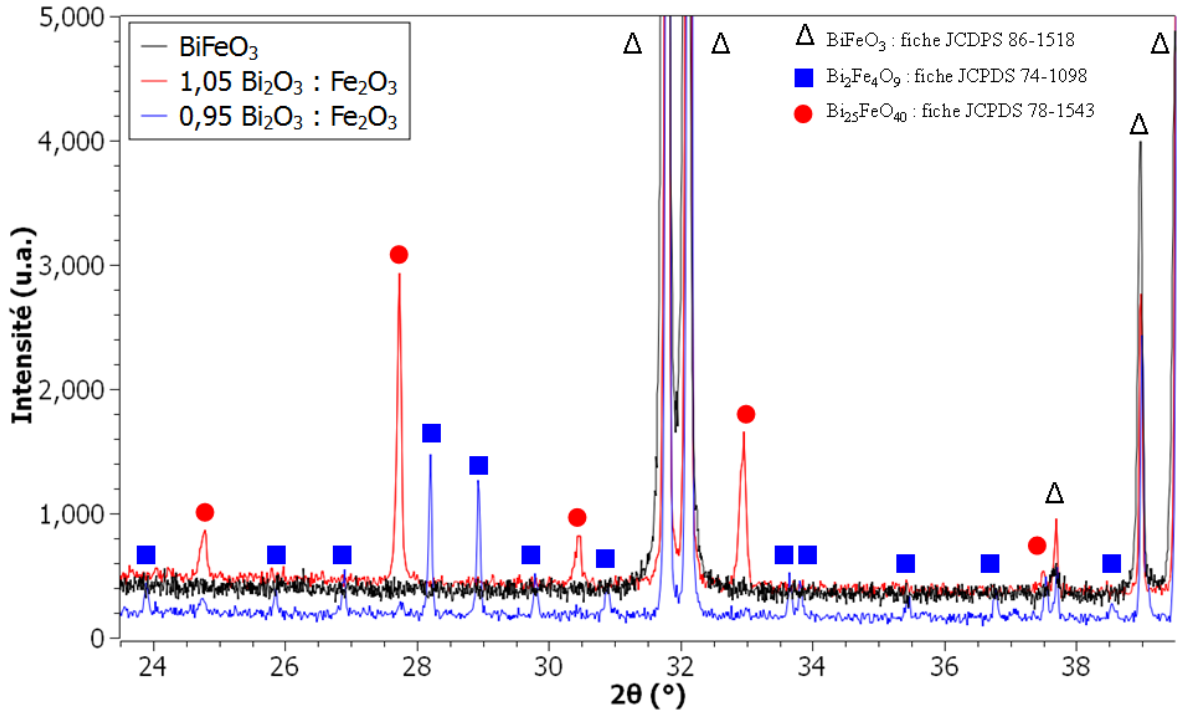


FIGURE 3.3 – Diagramme comparatif après le 2^{ond} recuit des synthèses stoechiométriques, en excès et en défaut de Bismuth

Lors de certaines synthèses, nous avons donc présence d'une (ou plusieurs) phase riche en bismuth dans le matériau. Afin de pallier ce problème, nous avons réalisé des synthèses (selon le même protocole) avec un défaut de 5% en bismuth ($0,95 \text{ Bi}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$), mais la phase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ est alors présente en quantité importante (courbe bleue sur la figure 3.3), après les deux recuits à 800°C , à cause de l'excès de fer initialement introduit.

L'oxyde de bismuth étant connu (dans la littérature) pour être une phase volatile [66], nous avons donc aussi réalisé des céramiques avec un excès de 5% en Bi_2O_3 ($1,05 \text{ Bi}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$), pour observer si nous améliorons la synthèse par cette méthode. Après le second traitement thermique de 2h à 800°C (courbe rouge sur la figure 3.3); nous pouvons noter que cet excès initial en bismuth permet bien de réduire fortement la proportion des phases riches en fer, mais nous avons apparition d'une importante quantité de la phase parasite $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

Les synthèses réalisées par la suite seront alors toujours faites dans les proportions stoechiométriques, afin d'avoir la phase BiFeO_3 la plus propre possible. Car un excès en bismuth conduit à la formation d'une phase riche en bismuth ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$), et un défaut de bismuth conduit à une phase riche en fer ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$).

Dans la littérature, de très nombreux protocoles de synthèse sont rapportés. Ceux-ci diffèrent selon la durée (de 1 à 8h) et la température (de 750 à 850°C) du traitement

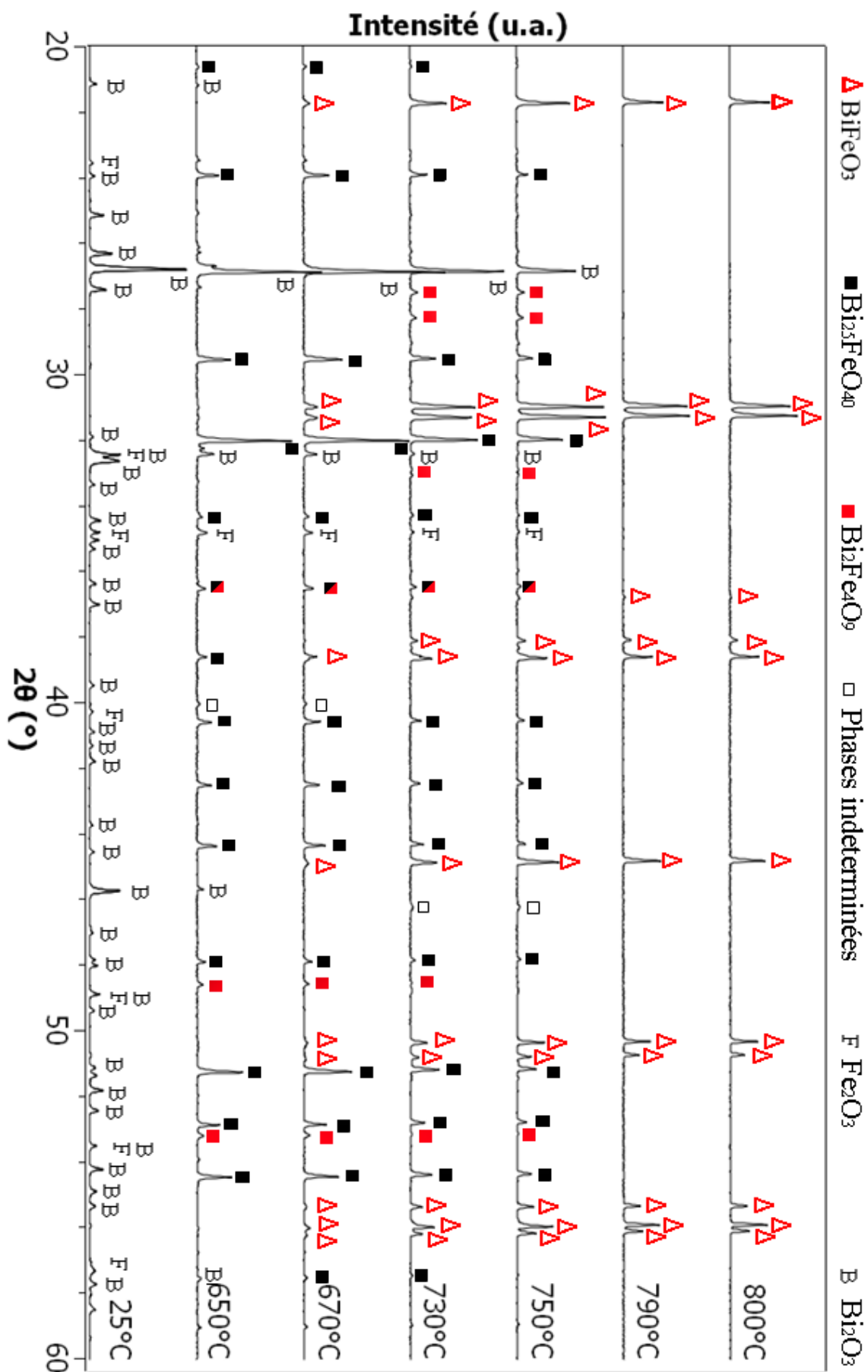


FIGURE 3.4 – Etude par diffraction des rayons X de la synthèse de BiFeO_3 à partir des oxydes précurseurs

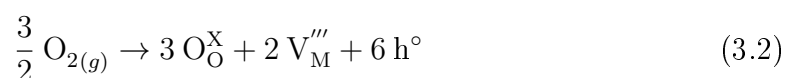
thermique, ainsi que les proportions des oxydes précurseurs (qui, dans la majorité des cas, présentent un excès de 5 à 10% de bismuth pour des synthèses non stœchiométriques). Selon notre étude, un excès ou un défaut de bismuth a pour conséquence l'apparition d'une quantité non négligeable de phases secondaires. Nous avons donc conservé les proportions stœchiométriques. Par ailleurs, afin de déterminer la température idéale de synthèse, nous avons étudié par diffraction des rayons X l'évolution en température du mélange des oxydes précurseurs (figure 3.4). Le programme d'acquisition est réalisé de 25 à 850°C, sur une plage d'angle de 20 à 60° avec un pas de 0,0167°. Au niveau de la montée en température, nous avons une première partie rapide (25 - 500°C à 6°C/min), à la température de 500°C, nous commençons les acquisitions du mélange en conservant la même valeur de montée en température. Nos diagrammes sont réalisés tous les 50°C de 500 à 650°C, par pas de 20°C de 650 à 730°C, puis tous les 10°C jusqu'à 850°C.

A 25°C, nous n'observons que les oxydes précurseurs broyés : Fe_2O_3 et Bi_2O_3 . Dès 650°C, ces derniers ont réagi entre eux pour donner des phases transitionnelles, celles-ci sont composées majoritairement des oxydes mixtes $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ou $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$. Lors de la synthèse, nous avons aussi la phase parasite pauvre en bismuth, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ qui se recombine sûrement avec celles riches en Bi pour former BFO. En effet, celle-ci disparaît à plus haute température (790°C). - Lorsque nous observons cette phase parasite en fin des deux premières étapes de synthèse, son apparition est due à l'évaporation de Bi_2O_3 empêchant la formation d'une phase riche en bismuth et donc sa réaction pour reformer BFO. Nous conservons ainsi cette phase secondaire dans le composé. - C'est à partir de 670°C que nous pouvons observer la phase que nous désirons synthétiser : BiFeO_3 . Dans le même temps, les intensités des raies des oxydes précurseurs ont notablement diminué, au contraire de celles des oxydes de transition. A des températures supérieures, ces dernières diminuent à leur tour, alors que les raies caractéristiques de la phase BFO croissent de manière continue. A 790°C, nous avons la première température où BiFeO_3 est la seule phase en présence, sans aucune phase parasite. Nous la retrouvons intacte à 800°C, c'est donc cette température de synthèse que nous choisissons afin d'être sûr que cette phase se soit bien formée en l'absence de phase secondaire. Malgré cela, il arrive parfois d'avoir une phase parasite au bout du second recuit de 800°C, mais celle-ci disparaît lors du dernier traitement thermique : le recuit sous atmosphère.

Recuit sous atmosphère

Notre but étant de faire varier la stœchiométrie en oxygène, nous avons effectué un troisième traitement (800°C) sous différentes pressions partielles d'oxygène. Nous avons pour cela choisi 3 différentes conditions :

- L'oxygène pur, pour tenter d'insérer l'atome O au sein de la maille, selon deux possibilités envisageables : insertion de l'oxygène en position interstitielle (3.1), ou bien la formation de lacunes métalliques (3.2) :



Où M = Bi et/ou Fe

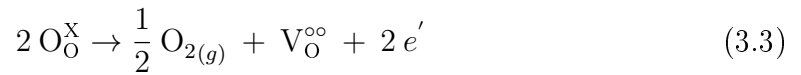
Pour ces deux réactions, nous avons formation de trous électroniques suite à l'incorporation de l'oxygène. Ces derniers peuvent alors être délocalisés dans le matériau, nous aurons alors les formules suivantes : $\text{BiFe}^{\text{III}}\text{O}_{3+\delta} \cdot 2\delta h^\circ$ (où $\delta > 0$) pour la réaction 3.1, et $\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3 \cdot 3(x+y)h^\circ$ (où $x, y > 0$) pour la réaction 3.2. Nous pouvons

aussi envisager une localisation des ces trous électroniques sur les atomes de fers, dont le degré d'oxydation est le plus facilement modifiable. Dans ce dernier cas, l'ion Fe^{3+} est oxydé vers Fe^{4+} . Les formules de nos composés seront alors :

- Insertion d'oxygène : $\text{BiFe}^{\text{III}}\text{O}_{3+\delta} \cdot 2\delta\text{h}^\circ \rightarrow \text{Bi}(\text{Fe}_{1-2\delta}^{\text{III}}\text{Fe}_{2\delta}^{\text{IV}})\text{O}_{3+\delta}$, où $\delta > 0$
- Lacune métalliques : $\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}^{\text{III}}\text{O}_3 \cdot 3(x+y)\text{h}^\circ \rightarrow \text{Bi}_{1-x}(\text{Fe}_{1-4y-3x}^{\text{III}}\text{Fe}_{3x+3y}^{\text{IV}})\text{O}_3$

Au vu de l'encombrement de la maille de BiFeO_3 , il est peu envisageable d'insérer des atomes d'oxygène au sein du matériau, cette hypothèse (réaction 3.1) est alors la moins probable.

- De l'air synthétique pour avoir des échantillons de référence. Une pression partielle d'oxygène identique aux précédents traitements thermiques, doit permettre un recuit de l'oxyde BiFeO_3 sans modification de la stœchiométrie.
- De l'argon (qui contient toujours des traces d'oxygène, $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-5}$ atm), afin de créer des lacunes anioniques au sein du matériau. La réaction serait alors :



Dans ce cas là, les électrons libérés pourraient réduire les ions Fe^{3+} en Fe^{2+} [78, 105, 134, 136, 179, 222, 223, 224, 225], la formule résultante serait : $\text{Bi}(\text{Fe}_{1-2\delta}^{\text{III}}\text{Fe}_{2\delta}^{\text{II}})\text{O}_{3-\delta}$.

Ces hypothèses font suite à la formation d'un matériau stœchiométrique (BiFeO_3) lors des premières étapes de la synthèse (avant le recuit sous atmosphère contrôlée), or il est possible d'avoir des matériaux suroxygénés en sortie de four, soit de formule $\text{BiFeO}_{3+\delta}$ ($\delta > 0$). Dans ce cas, les recuits sous fortes pression partielle d'oxygène (air et O_2) ne modifieraient pas (ou très peu) le composé. A l'inverse, le recuit sous argon permettrait la réduction de BFO, soit une diminution de la valeur de δ , pour se rapprocher d'une stœchiométrie de 3 en oxygène.

Suite aux variations stœchiométriques, nous avons la possibilité de produire de la valence mixte pour l'atome de fer dans le matériau ($\text{Fe}^{\text{III/IV}}$ et $\text{Fe}^{\text{III/II}}$). Cela devrait affecter les propriétés électriques de BiFeO_3 . Notamment la conduction électronique : celle-ci pourrait augmenter du fait de la présence de trous électroniques dans la bande de valence, ou d'électrons dans la bande de conduction. La polarisation du matériau pourrait être modifiée par la présence de lacunes de bismuth, celui-ci étant à l'origine du moment dipolaire au sein de la maille.

Le système magnétique aussi est sujet à de possibles évolutions, car c'est l'atome de fer qui porte le moment de spin de la maille, donnant ainsi toutes les propriétés magnétiques du matériau. Par exemple, si nous brisons la cycloïde de spin, la somme des moments magnétiques ne s'annulera plus et nous pouvons alors faire apparaître un moment magnétique macroscopique plus intense : celui du faible ferromagnétisme. Ceci a été vu lors de certains dopages d'atomes non magnétiques sur le site B de la pérovskite [171, 202, 203], où cette cycloïde est interrompue, faute d'un trop faible nombre de voisins porteurs de spin. Le moment magnétique moyen porté pas les atomes de fer est, dans ces composés, plus élevé lors de certains dopages. La création de lacunes d'oxygène et de fer modifiera les angles O-Fe-O ainsi que le nombre de chemins d'interaction, qui sont des paramètres importants du couplage magnétique dans les matériaux, entraînant alors une perturbation de l'ordre magnétique. Par ailleurs, la valence mixte peut amener aussi des modifications : le fait d'avoir des ions Fe^{4+} peut permettre un double échange dans le composé, et la présence

des ions $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{2+}$ rend possible le couplage spin orbite, au contraire d'un ion Fe^{3+} idéal ($3d^5$). De plus, du fait de l'existence d'un couplage magnétoélectrique quadratique au sein de BiFeO_3 , nous pouvons supposer que si une propriété (magnétique ou électrique) est fortement bouleversée, il y aura alors un impact sur la seconde.

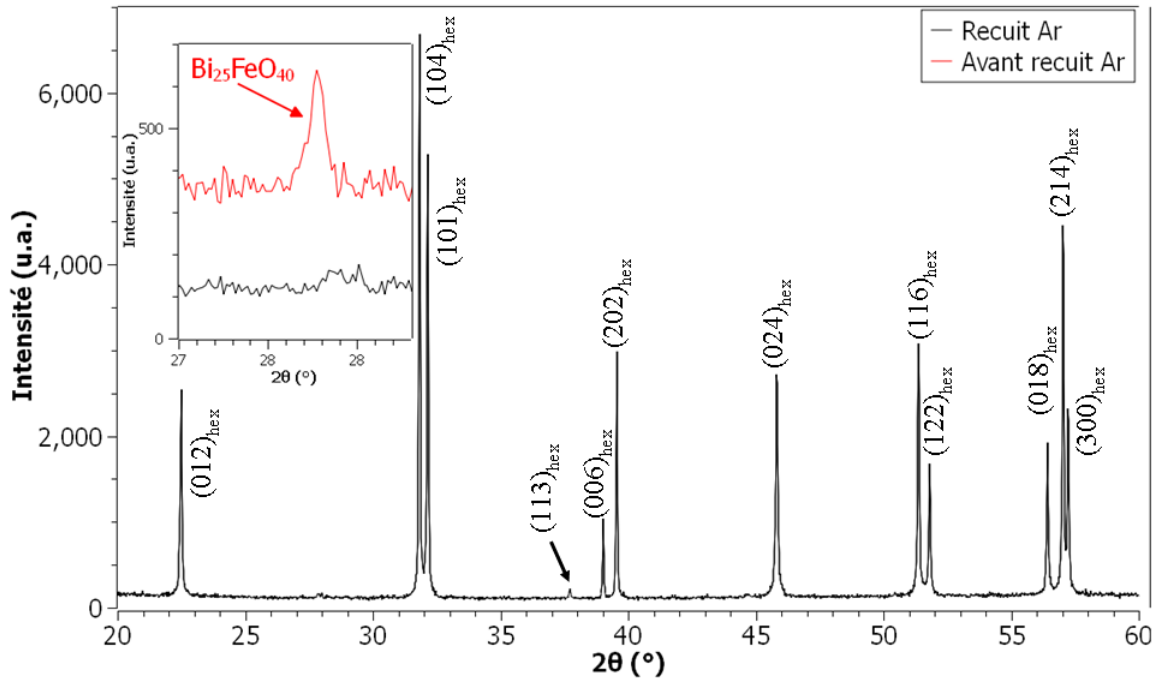


FIGURE 3.5 – Diagramme de rayons X après le recuit sous argon

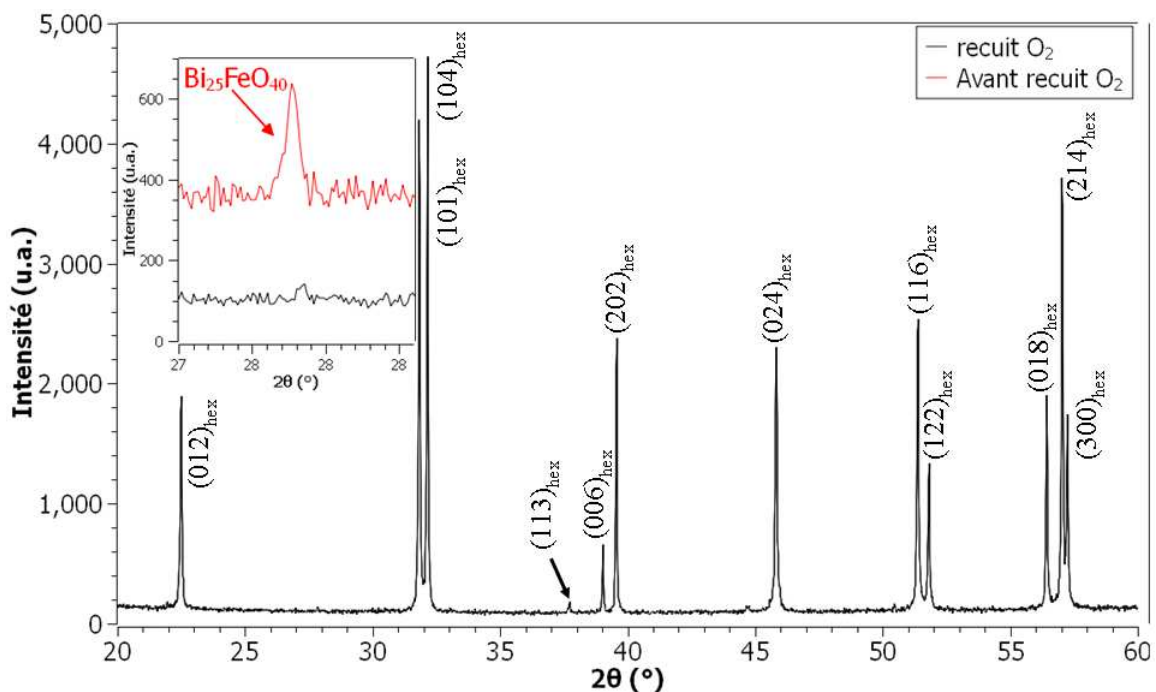


FIGURE 3.6 – Diagramme de rayons X après le recuit sous oxygène

Préalablement à ce recuit sous atmosphère, nous mettons en forme le composé en barreau de 7 mm de diamètre à l'aide d'une presse isostatique à la pression de 2500 bars (250 MPa). Ce barreau est compact et solide en sortie de presse. Le barreau est ensuite

divisé en trois parties, afin que chacune d'entre elles puisse subir un recuit sous différente pression partielle d'oxygène à partir d'un matériau originel issu de la même synthèse. Cela permet une étude comparative. Ce dernier traitement thermique a été réalisé avec différents temps de recuit (de 5 à 72h) afin d'étudier l'effet cinétique du recuit. Les analyses par diffraction des rayons X montrent une purification du matériau (figures 3.5 recuit non oxydant, et 3.6 recuit oxydant), quelle que soit la pression partielle du gaz utilisé : oxydant ou non oxydant.

Les échantillons ont été pesés avant et après les traitements sous atmosphère. Mais il ne semble pas y avoir de logique dans les pertes de masse, et celles-ci sont relativement faibles, comme le montre le tableau 3.1 :

Temps de recuit	Recuit sous O ₂	Recuit sous air	Recuit sous Ar
5h	0,034 %	0,008 %	0,041 %
8h	0,033 %	0,048 %	0,057 %
15h	0,076 %	0,011 %	0,073 %
24h	0,045 %	0,039 %	0,082 %
72h	0,079 %	0,041 %	0,534 %

TABLEAU 3.1 – Perte de masse relative des échantillons après le recuit sous atmosphère

Les évolutions de ces pertes de masses indiquent une non reproductibilité des valeurs suite aux traitements thermiques sous atmosphères. Les pertes sous argon sont par contre les plus élevées, et augmentent avec la durée du recuit, nous pouvons dire que le matériau est plus réactif au contact de ce gaz non oxydant. Une possibilité d'expliquer ces pertes de masse serait la formation d'un matériau suroxygéné avant les recuits sous atmosphère BiFeO_{3+δ} avec $\delta > 0$). Lors des recuits sous pression partielle d'oxygène élevée (air et O₂), la stœchiométrie oscille autour de la même valeur de cet excédant, soit des valeurs faibles. Lors du recuit sous argon, nous avons une perte de masse croissante avec le temps du recuit pour se rapprocher d'une stœchiométrie idéale BiFeO₃. Si nous faisons l'hypothèse d'une perte d'un seul type (O₂ ou Bi₂O₃) lors du recuit de 72h sous Ar ($\Delta m = 0,534\%$), nous en retirons les formules suivantes :

1. perte d'oxygène : formule finale :
 - BiFeO_{2,9} dans le cas de la formation de BFO stœchiométrique avant recuit sous atmosphère
 - BiFeO₃ dans le cas de la formation de BFO suroxygéné (BiFeO_{3,1}) avant recuit sous atmosphère
2. perte d'oxyde de bismuth : formule finale : Bi_{0,993}FeO_{2,989}

Au vu des résultats concernant les propriétés physiques de nos matériaux (qui seront présentés dans le chapitre suivant), l'hypothèse d'une perte aussi importante en oxygène est à exclure, celle concernant l'oxyde de bismuth semble plus probable. Malgré une telle perte, nous ne décelons l'apparition d'aucune phase parasite par diffraction des rayons X pour cet échantillon ; une telle perte en bismuth ne semble donc pas affecter la structure moyenne de la maille.

Au final, la réalisation des échantillons peut se résumer à la figure 3.7 ci-dessous :

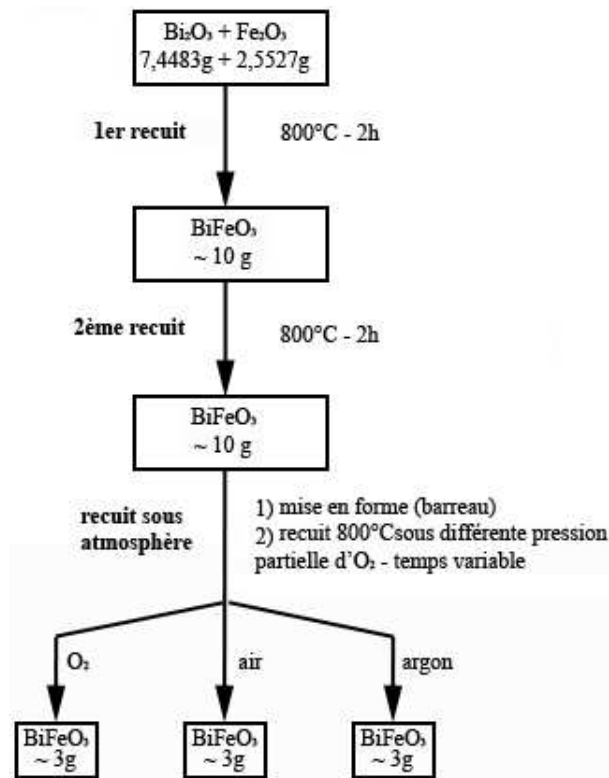
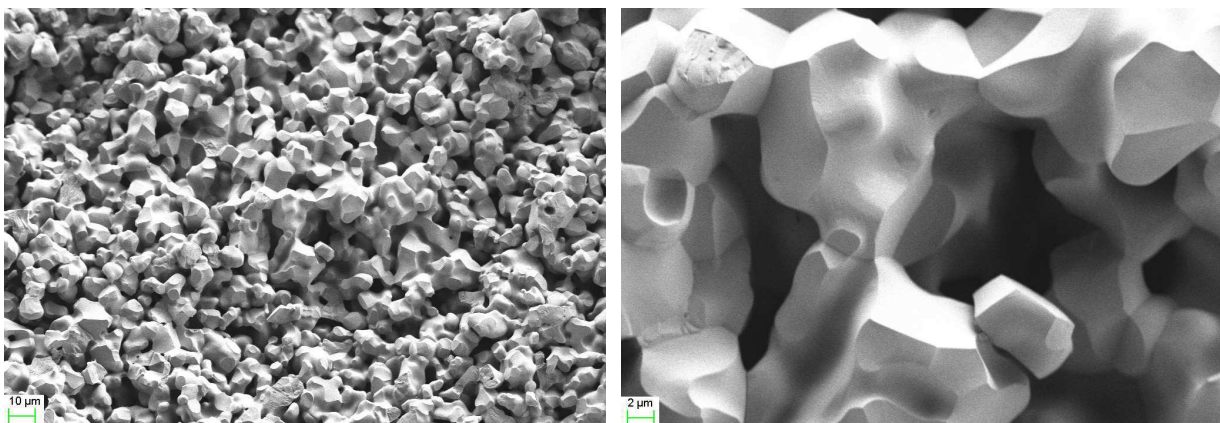


FIGURE 3.7 – Schéma final de la réalisation des échantillons céramique

3.1.2 Observations microscopiques

Grâce au microscope électronique à balayage, nous avons pu visualiser la morphologie de nos échantillons (figure 3.8). Quelle que soit la nature de l'atmosphère de recuit, ainsi que sa durée, toutes les céramiques possèdent la même microstructure. C'est-à-dire des grains de 10 à 15 μm avec des faces relativement planes et des joints de grains bien définis. Au vu de ces images, la porosité des échantillons semble élevée, ce qui confirme nos calculs de densité relative ($\sim 70\%$ pour tous nos matériaux).

FIGURE 3.8 – Images par microscopie à balayage de BiFeO_3 céramique, 24 heures sous air

3.1.3 Échantillons monocristallins

Afin de compléter l'étude faite sous céramique, nous avons synthétisé des cristaux de BFO par la technique de flux [96, 109, 102]. Sur le diagramme de phase, nous avons balayé la gamme de 70 à 85% en Bi_2O_3 . Les oxydes précurseurs sont soigneusement mélangés, puis

placés dans un creuset de platine. Nous avons choisi le platine afin d'éviter tout problème de contamination. Le creuset de platine est recouvert d'un couvercle (en alumine), afin de minimiser toute évaporation de Bi_2O_3 à haute température. Nous plaçons le creuset de platine dans un second creuset, en Al_2O_3 , en le remplissant de billes de la même matière, comme illustré en figure 3.9. Ce remplissage permet d'avoir une température du système la plus constante possible, afin qu'il ne subisse pas les fluctuations de température du four lors des différentes descentes en température.

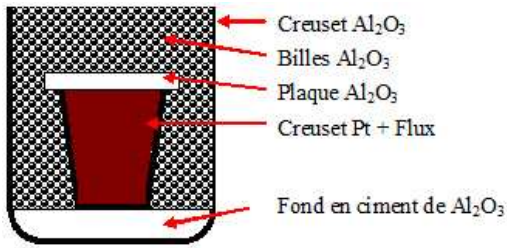


FIGURE 3.9 – Schéma des creusets pour la technique de flux

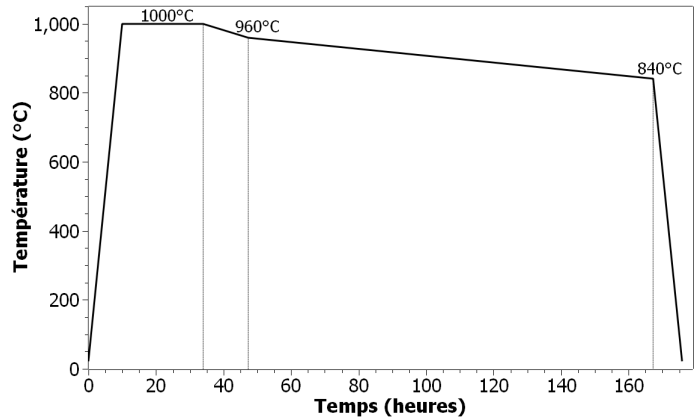


FIGURE 3.10 – Evolution de la température en fonction du temps pour la synthèse de monocristaux

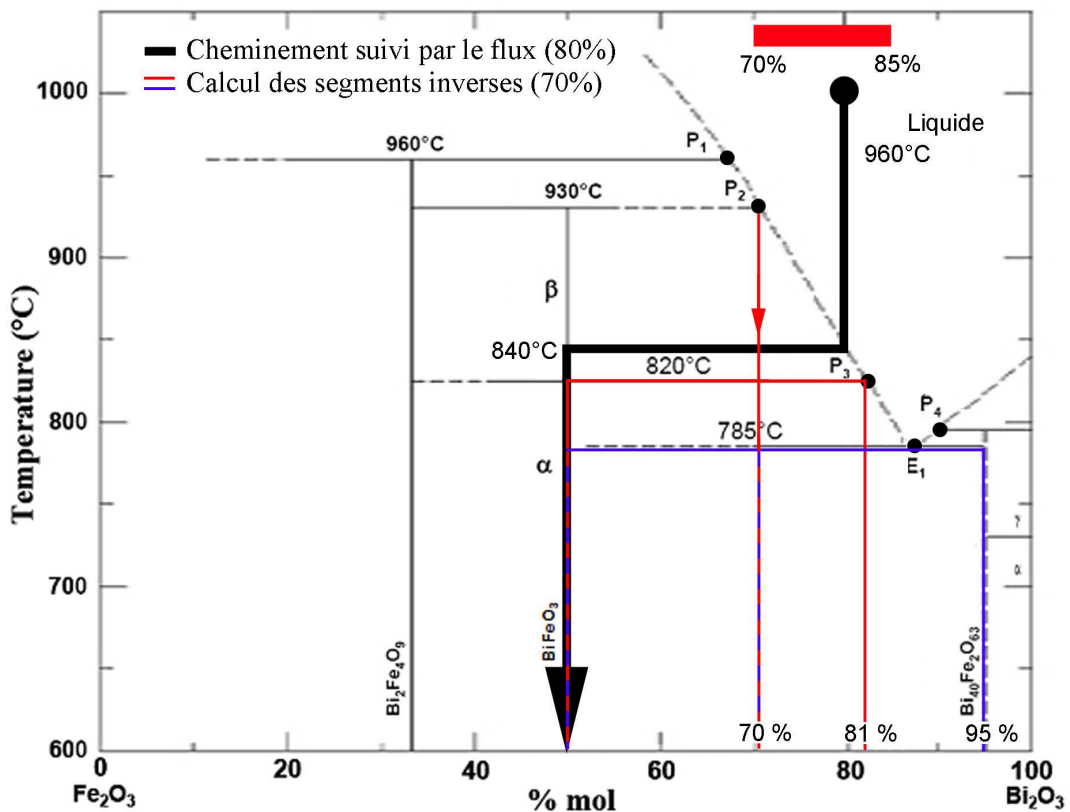


FIGURE 3.11 – Détail du chemin en température suivi par le flux

Les figures 3.10 et 3.11 décrivent le protocole de synthèse de la technique de flux. L'ensemble est donc porté à 1000°C afin que la totalité des poudres passe en phase liquide. Cette température est maintenue pendant 24h, afin que ce liquide soit le plus homogène

possible dans le creuset. Ensuite, deux descentes en température sont programmées consécutivement : la première, assez rapide, de 1000 à 960°C à 3°/h, pour se rapprocher de la zone où la phase liquide et (β) BiFeO₃ sont en équilibre. La seconde est, elle, très lente entre 960 et 840°C, où nous appliquons une rampe en température de 1°/h, afin de permettre la formation de BiFeO₃. Cette étape permet de favoriser la germination et la croissance des grains de BFO. Enfin, le retour à température ambiante se fait rapidement (840 à 20°C en 8 heures et demi, soit environ 100°/h).



FIGURE 3.12 – Image de monocristaux isolés par chauffage du flux solidifié dans l'acide nitrique

A la sortie du four, nous avons dans le creuset de platine un solide avec un éclat métallique sombre bien cristallisé (figure 3.12). Mais la majorité des matériaux présents sont des phases qui ne concernent pas notre étude, à savoir des phases riches en bismuth : Bi₂₅FeO₄₀ majoritairement, mais aussi Bi₃₆Fe₂O₅₇ ou Bi₄₆Fe₂O₇₂. La phase riche en bismuth indiquée sur le diagramme de phase (Bi₄₀Fe₂O₆₃) n'a jamais été extraite de nos flux. Il y a aussi la phase riche en fer qui apparaît de façon systématique : Bi₂Fe₄O₉. Toutes ces phases sont éliminées en plaçant le creuset dans de l'acide nitrique à 20% en volume, pour un chauffage à reflux pendant plusieurs jours. Nous en retirons alors des cristaux de BiFeO₃ d'assez faible taille (moins de 1 mm³). Pour réaliser la diffraction des rayons X des monocristaux (figure 3.13), nous avons broyé les échantillons monocristallins, afin d'obtenir un diagramme complet. Les paramètres de maille déduits de ce diagramme, sont, dans le système hexagonal :

- $a_{\text{hex}} = b_{\text{hex}} = 5,5885 \text{ \AA}$
- $c_{\text{hex}} = 13,8888 \text{ \AA}$

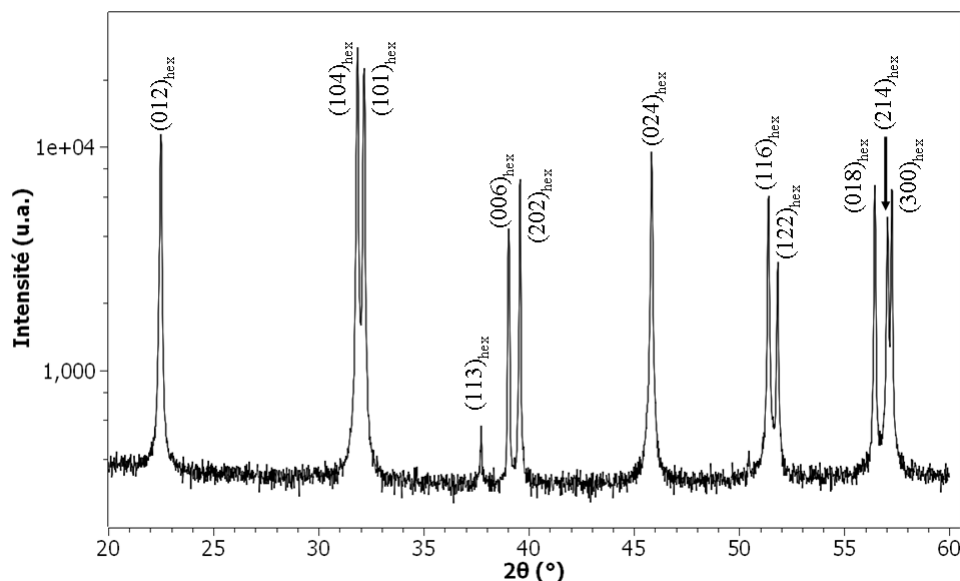


FIGURE 3.13 – Diagramme de rayons X des monocristaux broyés

Afin d'optimiser cette synthèse, nous avons balayé la gamme 85-70% molaire en bismuth, pour observer si la proportion initiale du flux a un impact sur la taille et la masse des monocristaux. En fait, quels que soient les essais réalisés, nous n'avons aucune modification sur la taille des échantillons obtenus. Par ailleurs, le meilleur résultat concernant la masse, est obtenu avec 77,5% de bismuth. Théoriquement, en suivant la règle des segments inverses, la synthèse la plus prometteuse, en terme de masse, serait celle effectuée au plus près de BiFeO_3 (soit 50% molaire en bismuth), tout en restant dans le domaine d'équilibre liquide / BiFeO_3 . C'est-à-dire au point péritectique P_2 (70% molaire de bismuth). Car, en ce plaçant à plus faible proportion d'oxyde de bismuth, alors l'équilibre se réaliserait entre $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et la phase liquide ; et un taux plus élevé de Bi_2O_3 tendrait à diminuer la masse de BiFeO_3 obtenue. Nous aurions alors, toujours théoriquement, selon la règle des segments inverses, illustrée en figure 3.11 :

$$- \text{ \% Molaire BFO} = \frac{81 - 70}{81 - 50} \approx 33 \text{ \% à } 820^\circ\text{C}$$

$$- \text{ \% Molaire BFO} = \frac{95 - 70}{95 - 50} \approx 55 \text{ \% juste en dessous de } 785^\circ\text{C}$$

Nous ne devrions donc pas obtenir la formation de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Cependant, c'est probablement au passage de la gamme de température 930-960°C (correspondant aux paliers péritectiques P_2 et P_1 respectivement), que se forme cette phase parasite. Le diagramme de phase n'étant pas établi de manière définitive, la courbe du liquidus peut être décalée, expliquant la formation de cette phase. Il est aussi possible que cette réaction ait lieu car nous avons, localement dans le creuset, un mécanisme de formation hors équilibre. Par contre, il est logique d'avoir des phases riches en bismuth selon le diagramme de phases, et pour compenser les phases $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et BiFeO_3 , plus pauvres en bismuth que le flux initial. Cette synthèse (70% molaire de Bi_2O_3) à été réalisée, mais nous ne formons que les phases parasites $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et celles riches en bismuth, sans avoir BiFeO_3 .

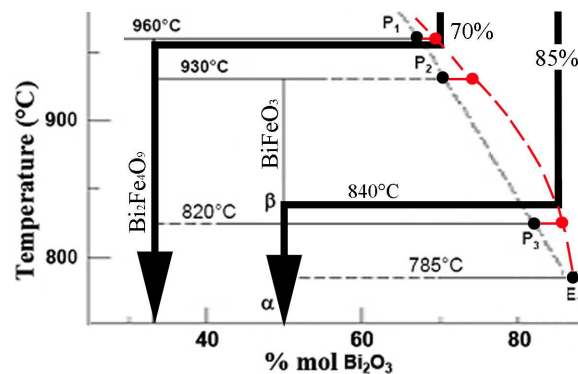


FIGURE 3.14 – Décalage hypothétique de la courbe de liquidus (en rouge), et conséquence sur les synthèses à 85 et 70% molaire en Bi_2O_3

Parmi toutes les synthèses réalisées, deux suggèrent particulièrement un décalage de la courbe de liquidus :

- 70% en Bi_2O_3 où nous n'avons pas la formation de BFO, mais majoritairement de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
- 85% en Bi_2O_3 où, malgré la température trop élevée du protocole (figure 3.10, minimum : 840°C), nous synthétisons des monocristaux de BFO, alors que selon le diagramme de phase, cela ne devrait pas se produire

Un décalage du liquidus vers la droite (soit vers Bi_2O_3) pourrait expliquer ces deux phénomènes (en rouge sur la figure 3.14). En effet, dans ce cas, les deux températures pour obtenir les phases BFO et $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ seraient modifiées.

L'optimisation de cette synthèse serait donc un point important pour prolonger ce travail de thèse : particulièrement la modification du programme de température. Nous pourrions descendre rapidement de 1000 à 930°C (au lieu de 960°C), puis lentement jusqu'à 800°C minimum, voir au point eutectique E_1 : 785°C (au lieu de 840°C). La composition du mélange est aussi à optimiser pour avoir un ratio Bi_2O_3 : Fe_2O_3 le plus proche de 1 : 1 et ainsi synthétiser le plus possible de BFO.

3.2 Nature des transitions haute température

Afin d'étudier les phases hautes températures pour préciser leurs domaines d'existence et leurs structures, nous avons utilisé la diffraction des rayons X à haute température (de l'ambiante à 850°C). Celle-ci a été complétée par des études DSC afin de confirmer les températures de transition du matériau par une seconde technique.

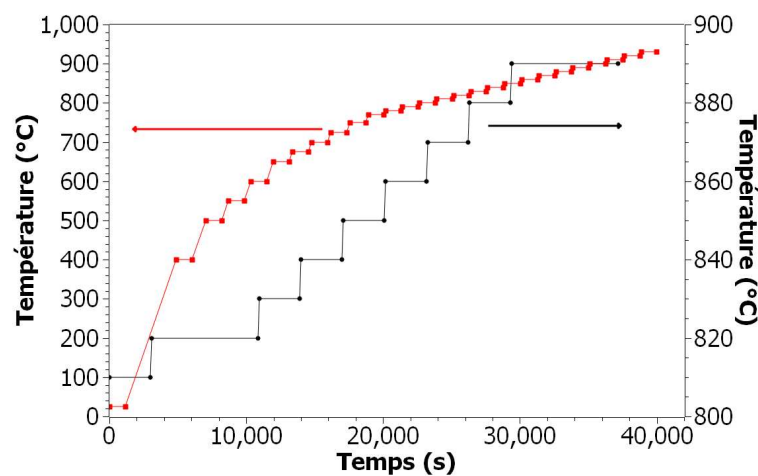


FIGURE 3.15 – Détail du temps d'acquisition des analyses hautes températures, effectuées sous air

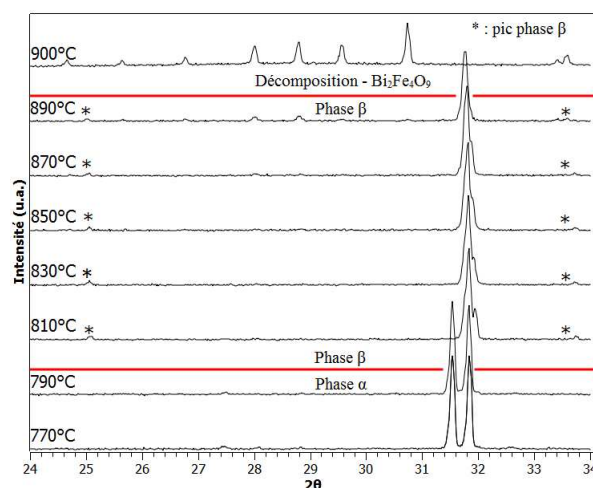


FIGURE 3.16 – Détail du temps d'acquisition des analyses hautes températures, cas sous air

Pour les études en température, nous avons placé de la poudre n'ayant pas subi de recuit sous atmosphère dans le diffractomètre. Il est ensuite possible d'introduire un gaz

à l'intérieur de l'enceinte pour réaliser le dernier recuit. Par contre, du fait de la nature des éléments chauffants, nous ne pouvons pas mettre d'atmosphère trop oxydante sans risquer leur destruction : le cas sous oxygène n'a donc pas pu être traité lors de cette étude. Nous avons par contre utilisé divers gaz non oxydant : argon, azote et hélium. Et pour chaque gaz, deux séries de mesures ont été réalisées dont une première rapide (courbe rouge figure 3.15), pour avoir les domaines d'existence des phases haute et basse température. Ces diagrammes sont enregistrés sur une faible gamme d'angle ($24\text{-}34^\circ$), et un pas court : $0,0167^\circ$. Nous avons finalement environ 20 minutes d'acquisition pour chaque température analysée, ceci dans le but d'obtenir des clichés des phases du matériau, sans que la cinétique joue un rôle important pendant l'acquisition. Une fois les températures de transition déterminées, nous avons refait cette analyse (au dessus de 800°C) avec des temps d'acquisition plus longs (courbe noire figure 3.15), dans le but de réaliser des études Rietveld de la phase haute température. Du fait de la différence des deux séries, il est possible d'observer des différences d'origine cinétique au vu des courbes de temps et des températures analysées.

Concernant l'évolution en structure lors des analyses rapides (20 minutes), les transitions de phases apparaissent sans ambiguïté quelle que soit l'atmosphère dans l'enceinte du four de diffraction des rayons X (figure 3.16). Chacune des phases observées sera discutée plus en détails lors des sections suivantes.

3.2.1 Phase α

La symétrie $R3c$ de la phase α a été controversée dans la littérature au début de l'étude de BiFeO_3 , mais est maintenant acceptée par l'ensemble de la communauté. Nos échantillons présentent tous cette structure quel que soit le traitement thermique.

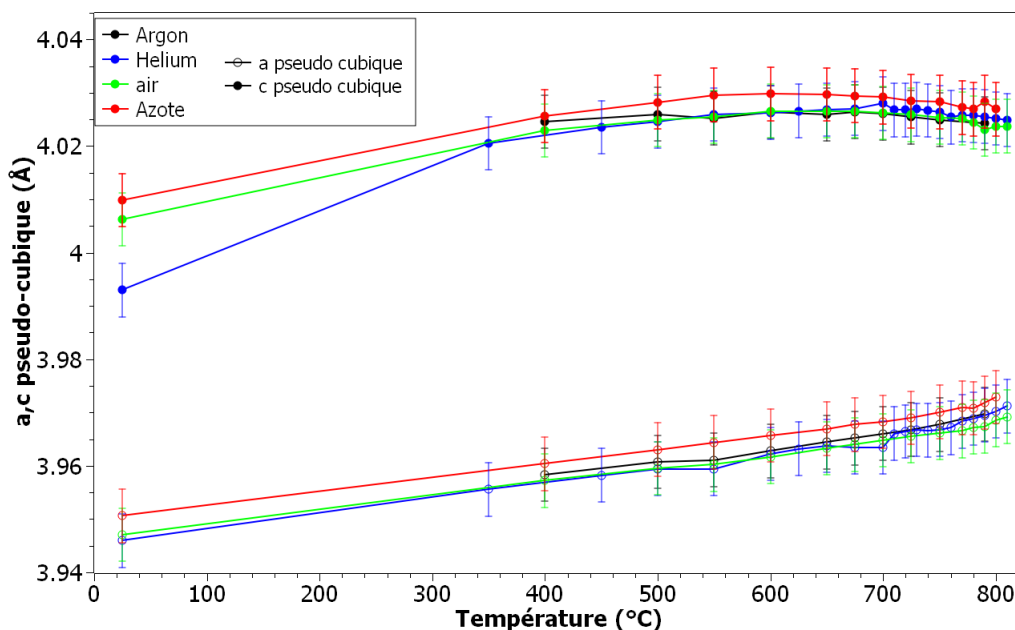


FIGURE 3.17 – Paramètres de mailles pseudo-cubiques selon la température et le gaz d'analyse

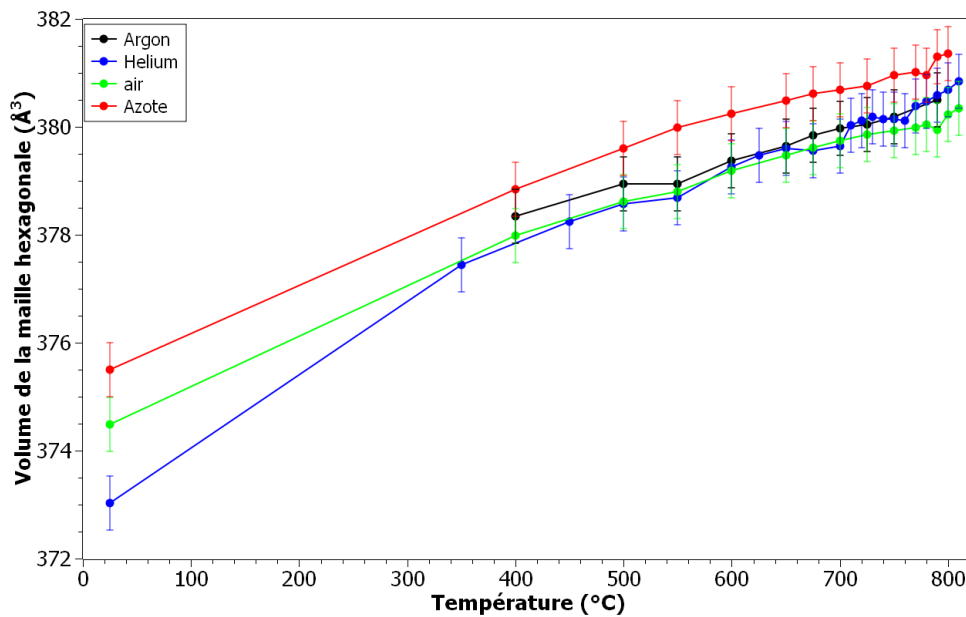
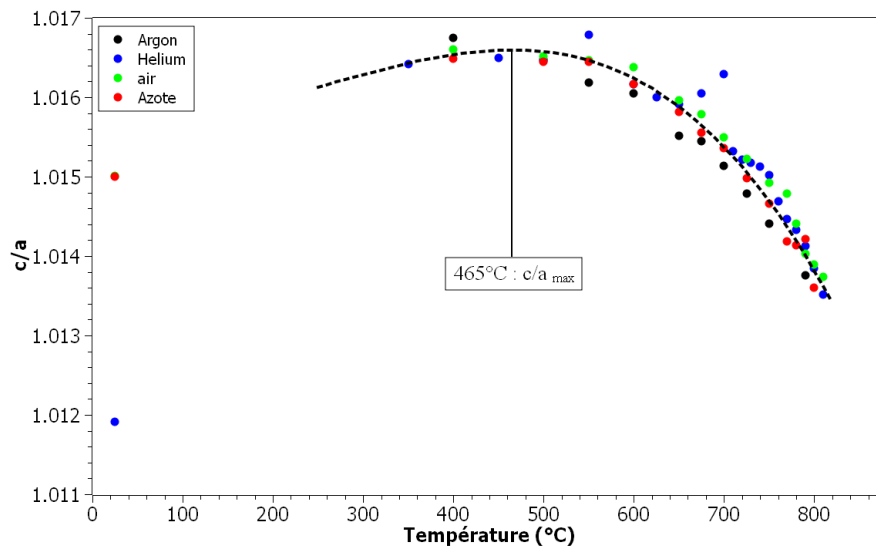


FIGURE 3.18 – Volume hexagonal selon la température et le gaz d'analyse

Nous avons donc suivi l'évolution des paramètres de mailles. Ces derniers ne sont pas modifiés de façon importante, mais présentent pour toutes les atmosphères, un maximum vers 550-600°C pour la valeur du paramètre c pseudo-cubique, en figure 3.17. Cette caractéristique n'est pas reportée sur la valeur du paramètre $a_{p.c.}$, ni sur celle du volume hexagonal (figure 3.18). Par contre, ce maximum est visible à environ $\sim 465^\circ\text{C}$ sur les variations de c/a pseudo-cubique en fonction de la température, figure 3.19 ; indiquant que la polarisation du matériau serait la plus forte à cette température.

FIGURE 3.19 – Valeur de c/a pseudo-cubique selon la température et le gaz d'analyse

3.2.2 Transition α/β , phase β

Les analyses DSC ont été réalisées sur de la poudre BiFeO_3 recuite sous atmosphère. Le calorimètre étant capable de supporter tous types d'atmosphères, nous avons placé les échantillons dans les mêmes conditions que celles des traitements thermiques. Après le recuit sous argon, les analyses DSC ont été effectuées sous différents gaz pauvres en

oxygène (argon, hélium et azote). Pour les autres atmosphères (air et oxygène), nous avons utilisé le même gaz que le recuit. La montée en température est de $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

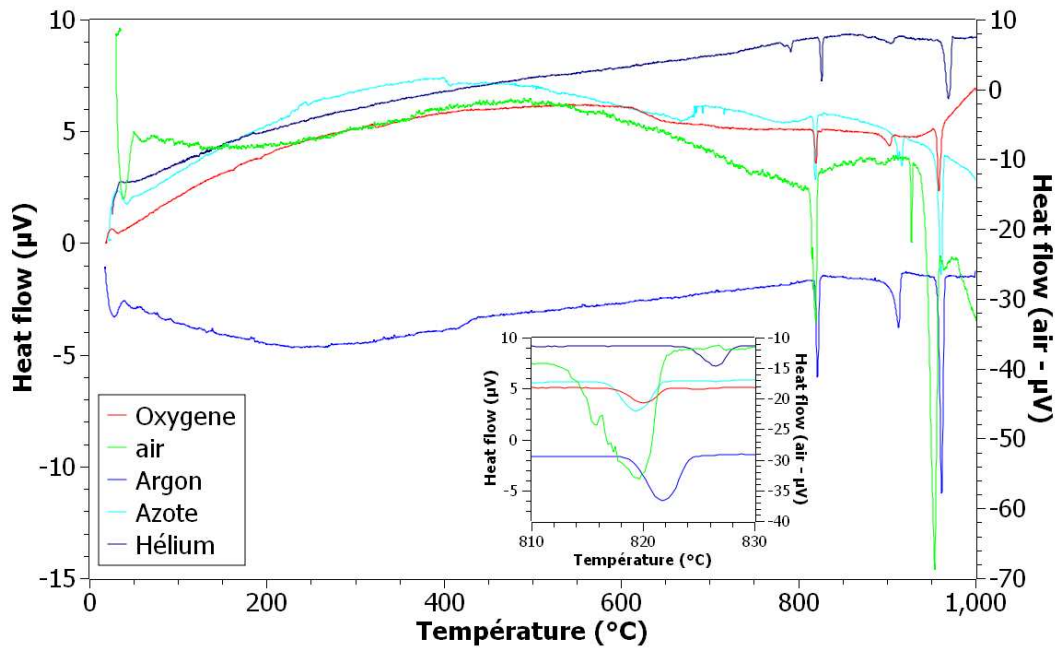


FIGURE 3.20 – Analyse DSC en fonction du gaz d'analyse, $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Selon les analyses DSC et de rayons X, les températures de transition de la phase α vers la phase β se situent toutes à une température voisine de 820°C . Avec une faible incertitude pour les mesures DSC, un peu plus forte pour la diffraction des rayons X où nous avons $810 \pm 10^{\circ}\text{C}$; cette incertitude est en fait le pas en température de la mesure (tableau 3.2, le T_{onset} correspond à l'intersection de la tangente du pic de transition et de la ligne de base).

Gaz de mesure	RX			DSC	
	800°C	810°C	820°C	$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{min}}(^{\circ}\text{C})$
He	α	α	β	824	826
N_2	α	β	β	817	819
Ar	α	β	β	819	822
air	α	α	β	814	819
O_2	Pas de mesure RX sous O_2			817	820

TABLEAU 3.2 – Récapitulatif des températures de transitions α/β des analyses RX et DSC

Nous pouvons donc affirmer que la température de Curie, mettant fin à la polarisation du matériau, et qui se trouve aussi être celle de transition $\alpha \rightarrow \beta$ est très peu modifiée par les recuits, que ces derniers soient de nature oxydante ou non oxydante.

Pour réaliser les études Rietveld (en utilisant le logiciel XND [226]) sur la phase haute température, nous avons choisi de débuter l'analyse à la première température où la phase β apparaît, soit $810\text{-}820^{\circ}\text{C}$ lors des diagrammes rapides. Nous avons toujours suivi la même stratégie d'acquisition : à cette première température, nous avons une analyse de temps moyen (50 min) sur une plage d'angle de 20 à 60° . La seconde acquisition, à 10°C plus

haut, est plus longue : 2h10, pour couvrir une plage plus étendue de 13,5 à 93,5° (figures 3.21 et 3.22). C'est sur ce diagramme que nous réalisons l'étude Rietveld la plus complète. Nous avons choisi cette température pour être sûr que la transition se soit bien réalisée. Ainsi, nous sommes convaincus d'avoir la phase β à cette température, et cet affinement Rietveld sert ensuite de base pour les autres températures. Puis, pour les diagrammes à des températures supérieures, nous avons toujours des diagrammes de 50 minutes ($20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$), excepté à la dernière, où une seconde acquisition de 2h10 est réalisée, afin de bien affiner la température limite où la phase β est encore présente. La température de cette dernière longue acquisition varie en fonction du gaz (soit de la température de décomposition de BFO en fonction du gaz d'analyse), mais est généralement située vers 880-890°C.

Selon la littérature, de nombreux systèmes cristallins sont envisageables pour la phase haute température de BiFeO_3 : orthorhombique [80, 109], monoclinique [99, 107], rhomboédrique [90, 106], tétragonale [99, 108]. Nous avons affiné nos résultats selon les groupes monoclinique $P2_1/m$ (groupe d'espace n°11), et orthorhombique $Pbnm$ (groupe d'espace n°62), car ceux-ci sont les seuls à même d'explicitier les raies de surstructures du matériau présentes à 25,1° et 33,8°. De plus, la phase rhomboédrique observée dans la littérature possède un diagramme de rayons X complètement différent des nôtres, et les phases tétragonales sont des structures simulées.

Les analyses de 50 minutes sont relativement courtes pour réaliser une étude Rietveld de la phase β . Mais à ces températures, nous devons prendre garde à la cinétique, qui a un impact important concernant la décomposition, et les transitions de BFO. Entre les deux types de mesure de diffraction haute température (1 : analyses de 20 minutes pour déterminer les transitions ; 2 : analyses de 50 minutes et 2 heures 10 minutes pour les affinements), nous avons une forte différence concernant la température de décomposition de BiFeO_3 vers $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, qui est comprise entre 10 et 40°C selon le type de gaz en balayage. Les plus basses températures de décomposition sont celles obtenues lorsque le matériau est longuement maintenu aux mêmes températures, favorisant la formation de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

C'est pour cette raison que nous avons choisi des temps d'analyses relativement courts, afin de ne pas détériorer le matériau trop rapidement pour favoriser le maintien de la phase β , au détriment de la qualité de l'affinement.

Pour les affinements Rietveld, nous affinons la structure en diminuant au maximum les facteurs de profil (R_p , R_{wp} et R_{exp} ; qui sont des rapports concernant les intensités calculées sur les intensités mesurées), mais aussi des facteurs de structure (R_B et R_F) qui font le lien entre le profil et les données cristallographique. Leurs formules sont [227] :

– R_p (Rapport de profil) :

$$R_p = 100 \cdot \frac{\sum_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum_i |y_i^{obs}|} \quad (3.4)$$

Où y_i^{obs} et y_i^{calc} sont les intensités observées et calculées respectivement.

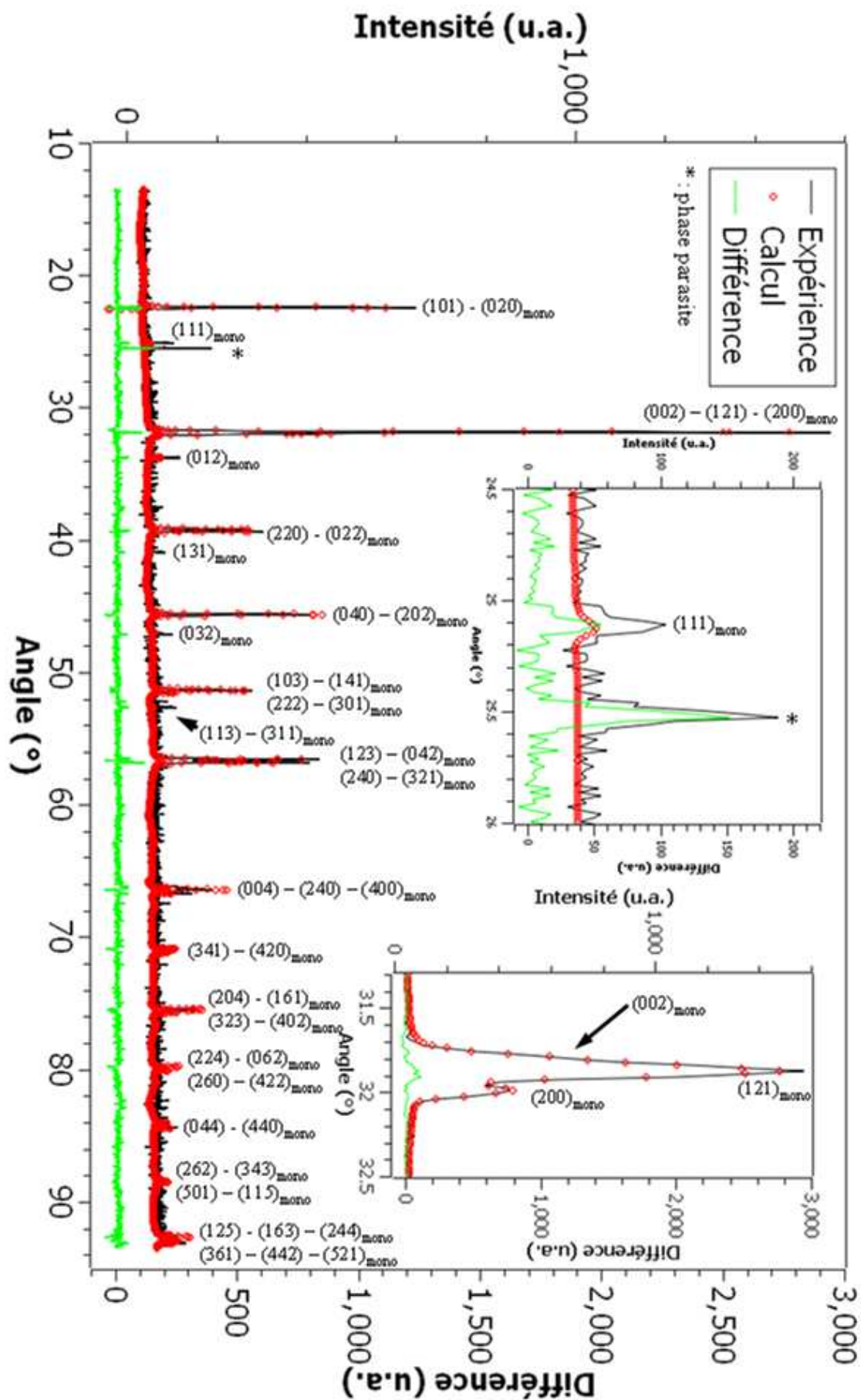


FIGURE 3.21 – Analyse Rietveld de l'étude sous azote à 820°C selon la phase $P2_1/m$

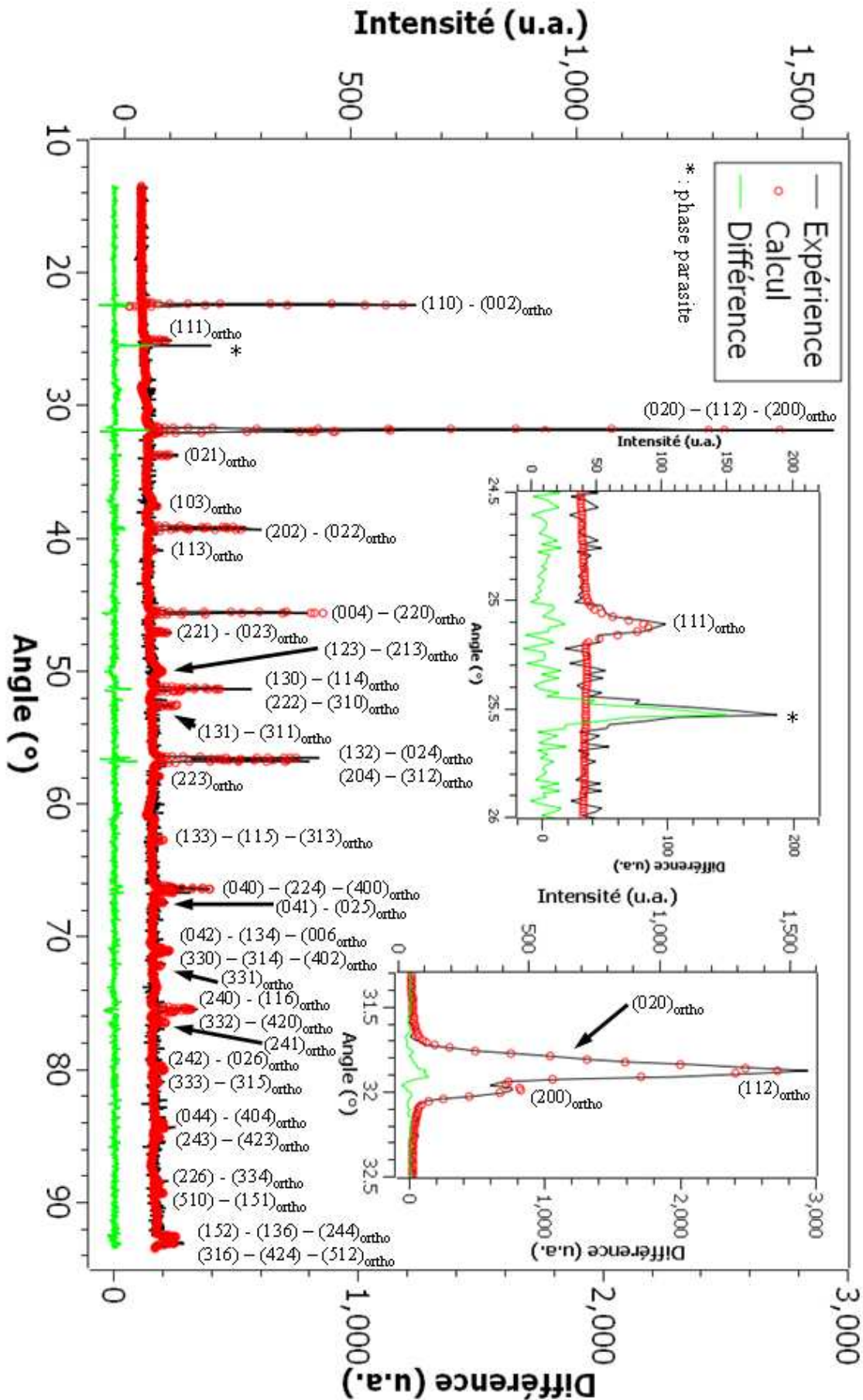


FIGURE 3.22 – Analyse Rietveld de l'étude sous azote à 820°C selon la phase *Pbnm*

– R_{wp} (Rapport de profil pondéré) :

$$R_{wp} = 100. \left[\frac{\sum_i |w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})|^2}{\sum_i |w_i y_i^{obs}|^2} \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

$$\text{Où } w_i = \frac{1}{\sqrt{y_i^{obs}}} \quad (3.6)$$

– R_{exp} (Rapport de profil pondéré attendu) :

$$R_{exp} = 100. \left[\frac{N - P}{\sum_i |w_i y_i^{obs}|^2} \right]^{1/2} \quad (3.7)$$

Où N est le nombre de points dans le diagramme et P le nombre de paramètres affinés.

– GoF (Goodness of Fit), dont la valeur doit être comprise entre 1 et 2, le meilleur fit est pour la valeur la plus proche de 1. Une valeur supérieure à 1,7 est considérée comme mauvaise ; inférieure à 1,3 est satisfaisante [228] :

$$\text{GoF} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3.8)$$

– R_B (Rapport de Bragg) :

$$R_B = 100. \frac{\sum_k |I_k^{obs} - I_k^{calc}|}{\sum_k |I_k^{obs}|} \quad (3.9)$$

– R_F (Rapport de structure) :

$$R_F = 100. \frac{\sum_k |F_k^{obs} - F_k^{calc}|}{\sum_k |F_k^{obs}|} \quad (3.10)$$

Où les intensité intégrées "observées" (" I_k^{obs} ") sont calculées à partir du modèle structurale, et " F_k^{obs} " les facteurs de structures.

	Gaz de recuit	Température (°C)	R_p %	R_{wp} %	R_{exp} %	GoF	R_B %	R_F %
$P2_1/m$	Air	830	13,77	17,94	14,7	1,22	15,95	15,50
	Argon	820	21,17	27,25	23,4	1,16	19,13	20,64
	Hélium	830	11,01	14,67	10,5	1,39	18,21	19,07
	Azote	820	12,18	16,28	12,7	1,33	18,54	18,80
$Pbnm$	Air	830	12,94	16,70	14,7	1,14	9,88	9,07
	Argon	820	20,72	26,68	23,4	1,14	16,33	12,19
	Hélium	830	10,05	12,67	10,5	1,2	11,43	10,37
	Azote	820	11,04	14,24	12,7	1,16	11,83	9,35

TABLEAU 3.3 – Détail des analyses Rietveld pour les premiers diagrammes de 2h10, selon les structures $P2_1/m$ et $Pbnm$

Ce sont surtout des problèmes d'intensité qui contribuent aux rapports d'affinements, particulièrement pour les raies de surstructures, qui sont détectées, mais mal interprétées par le modèle d'affinement, les valeurs des rapports sont alors élevées. C'est le cas lors des affinements selon la phase $P2_1/m$, où les intensités de certaines raies calculées sont nettement trop faibles (figure 3.23). Pour le cas de l'argon, nous avons de plus forts facteurs de profils que les autres gaz, ceci est dû au fait que ce type d'atome absorbe les rayons X et nous avons alors un diagramme de moins bonne qualité.

Les valeurs ainsi obtenues sont résumées dans les tableaux 3.4, 3.5 et 3.6, en fonction des phases choisies :

	Monoclinique $P2_1/m$	Orthorhombique $Pbnm$
a	5,6292 Å $\approx \sqrt{2} a_{p.c.}$	5,6282 Å $\approx \sqrt{2} a_{p.c.}$
b	7,9927 Å $\approx 2 a_{p.c.}$	5,6606 Å $\approx \sqrt{2} a_{p.c.}$
c	5,6610 Å $\approx \sqrt{2} a_{p.c.}$	7,9914 Å $\approx 2 a_{p.c.}$
α	90°	90°
β	90°	90°
γ	90,015°	90°

TABLEAU 3.4 – Valeurs des paramètres de mailles obtenues, selon les structures $P2_1/m$ et $Pbnm$, d'après le diagramme enregistré sous azote à 820°C

	Site	x	y	z
Bi ₁	2a	0	0	0
Bi ₂	2d	1/2	0	1/2
Fe ₁	2e	0,5193	1/4	0,0465
Fe ₂	2e	0,0102	1/4	0,5424
O ₁	2b	1/2	0	0
O ₂	2c	0	0	1/2
O ₃	2e	0,3042	1/4	0,2337
O ₄	2e	0,6893	1/4	0,6123
O ₅	2e	0,3042	1/4	0,6123
O ₆	2e	0,6893	1/4	0,2337

TABLEAU 3.5 – Sites et positions atomiques selon la structure $P2_1/m$, d'après le diagramme enregistré sous azote à 820°C

	Site	x	y	z
Bi	4c	0,9854	0,0279	0,2748
Fe	4a	1/2	0	0
O ₁	4c	0,0689	0,4922	1/4
O ₂	8d	0,6986	0,3145	0,9984

TABLEAU 3.6 – Sites et positions atomiques selon la structure $Pbnm$, d'après le diagramme enregistré sous azote à 820°C

Les différences entre les deux structures choisies sont très fines : une première artificielle, où nous avons juste l'inversion des valeurs b_β et c_β (ce qui explique l'inversion des

valeurs des k et l lors de l'indexation des raies de Bragg, figure 3.21 et 3.22). La deuxième réside dans l'angle γ , dont la valeur pour la phase monoclinique n'est pas de $\pi/2$, pour obtenir une structure $P2_1/m$, mais s'en rapproche très fortement ($90,02^\circ$). Il est donc très difficile de déterminer la nature réelle de la première phase (β) haute température de BiFeO_3 . Les éléments nous permettant de trancher entre les deux structures que nous avons proposés sont les rapports d'analyses Rietveld (tableau 3.3); ainsi que les intensités calculées (figure 3.23). Et, au vu des résultats, ces deux éléments seraient en faveur de la structure $Pbnm$ grâce à une meilleure qualité de l'affinement. De plus, l'affinement de cette structure comporte moins de paramètres, ce qui évite des résultats obtenus suite à une compensation entre ces paramètres ajustables.

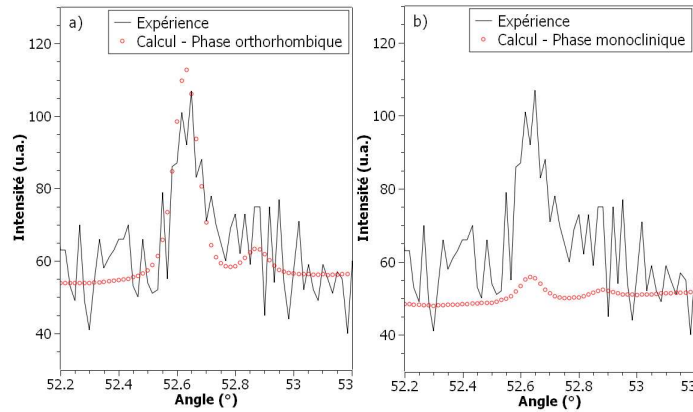


FIGURE 3.23 – Zoom des raies de Bragg (131) et $(311)_{\text{ortho}}$ (a), et (113) et $(311)_{\text{mono}}$ (b), cas sous azote, 820°C

3.2.3 Phase γ

Lors de l'analyse nous permettant de déterminer les températures de transition de BiFeO_3 , nous avons pu remarquer, après la transition de phase α vers β ($\sim 820^\circ\text{C}$), que le massif de plus haute intensité ($\sim 32^\circ$) subissait une modification notable. Ce pic comporte les raies (020) , (112) et (200) orthorhombique, ces dernières se rapprochent l'une de l'autre progressivement avec la température. Et à 870°C (azote), 880°C (hélium) et 890°C (argon), nous observons un pic d'apparence unique (figure 3.24), cette évolution n'est pas visible pour le cas sous air, où nous passons d'une phase β évidente, à la décomposition du matériau en $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Selon la littérature, il serait possible d'observer une phase γ , cubique de symétrie $Pm\bar{3}m$ [66, 90, 96, 101, 105, 109, 110, 112, 113, 115]. Il semble que cela puisse être le cas dans cette étude. Par contre, les raies de sur-structure (111) et (021) , respectivement à $25,1$ et $33,8^\circ$, sont toujours présentes, indiquant que la phase β se trouve dans le matériau. La possibilité que seule la phase cubique soit dans le matériau est aussi écartée, par le fait que l'amplitude du pic n'a pas augmenté de façon importante, ce qui aurait dû être le cas : ce massif comporte trois raies de diffraction. Au contraire, l'amplitude diminue entre 850°C (hauteur ≈ 800 u.a.) et 890°C (hauteur < 600 u.a.), cet effet est sûrement dû à la décomposition du matériau vers la phase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Nous avons suivi la valeur de la largeur du massif au $1/8$ de sa hauteur, en figure 3.25, pour observer si elle ne présentait pas un changement de comportement, témoignage d'un singulet. La valeur de $1/8$ a été choisie pour prendre en compte l'épaule du massif à $\sim 31,85^\circ$, qui correspond à la raie (200) de la phase β (insert de la figure 3.25). Nous observons bien un plateau pour cette largeur lors de l'apparition du singulet, signe d'une

potentielle phase γ . Cependant, la valeur de cette largeur devrait être plus faible que celle observée ($0,23^\circ$) : soit celle du pic de plus haute intensité (112) qui est d'environ de $0,19^\circ$ pour conclure que nous avons bien cette seconde phase haute température. Cette largeur à $1/8$ remet donc en cause l'apparition de la phase γ seule. Nous pouvons alors envisager plusieurs explications :

- Soit nous avons les phases cubique et β en même temps sur cette gamme de température
- Soit une phase β plus faiblement distordue avec des paramètres de mailles tels que $a_{\text{ortho}} = b_{\text{ortho}}$, de valeur comprise entre $5,63$ et $5,66$ Å (une potentielle phase tétragonale)

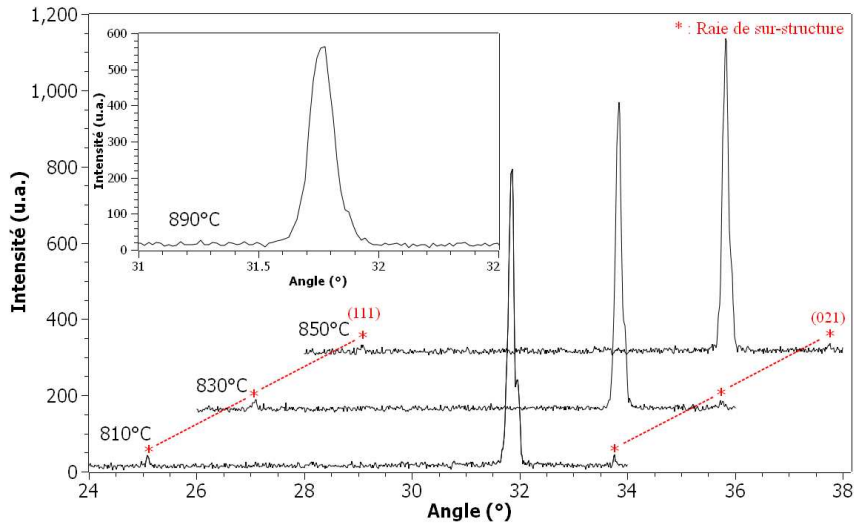


FIGURE 3.24 – Cas d'un pic quasi unique pour la phase haute température de BFO sous argon

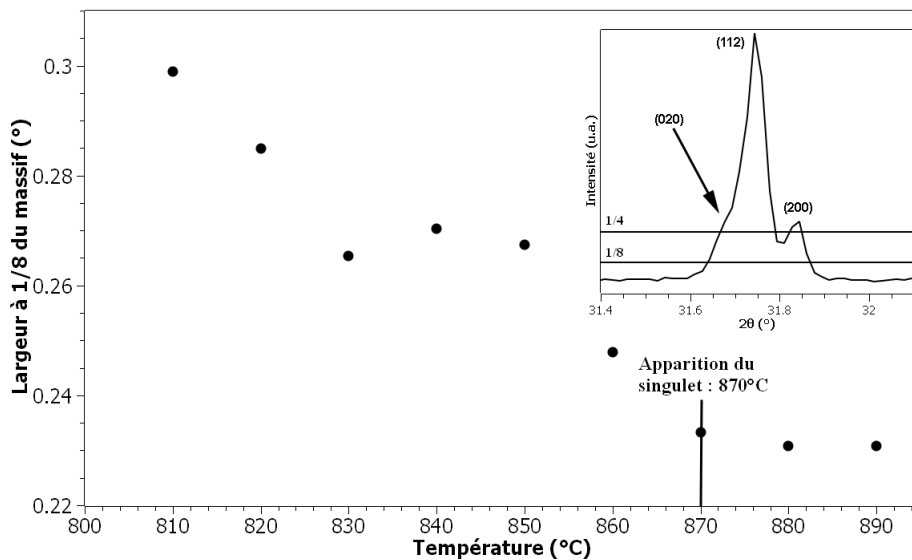


FIGURE 3.25 – Largeur à $1/8$ de la hauteur du massif en fonction de la température pour l'étude sous azote. Insert : cas de l'argon à 810°C

Par contre, les mesures DSC (figure 3.26) nous fournissent un renseignement supplémentaire sur cette évolution de phase. En effet, autour de 915°C , nous avons présence de

deux pics ; il est possible d'interpréter le premier comme étant la transition $\beta - \gamma$ (913°C), dont la transition débute à 910°C (T_{onset}). Le second serait alors la décomposition du matériau vers $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ à 917°C. La gamme de température où serait présente cette phase cubique, est alors relativement étroite.

Entre les deux types d'analyses (DSC et diffraction des rayons X), les résultats ne concordent pas sur les gammes de températures, ainsi que sur la présence d'une potentielle phase γ . Ceci vient du fait que la vitesse d'analyse diffère fortement entre les deux mesures : la DSC est une technique de mesure dynamique sur la gamme de température, alors que pour la diffraction, nous avons des pas en température pour chaque analyse. Ceci est aussi observable entre nos deux travaux de diffraction des rayons X (1 : analyses de 20 minutes et 50 minutes ; 2 : analyses de 2 heures 10) concernant les températures de transitions $\alpha \rightarrow \beta$. Il est alors nécessaire d'étudier le comportement cinétique de BiFeO_3 , et particulièrement son évolution à température fixe.

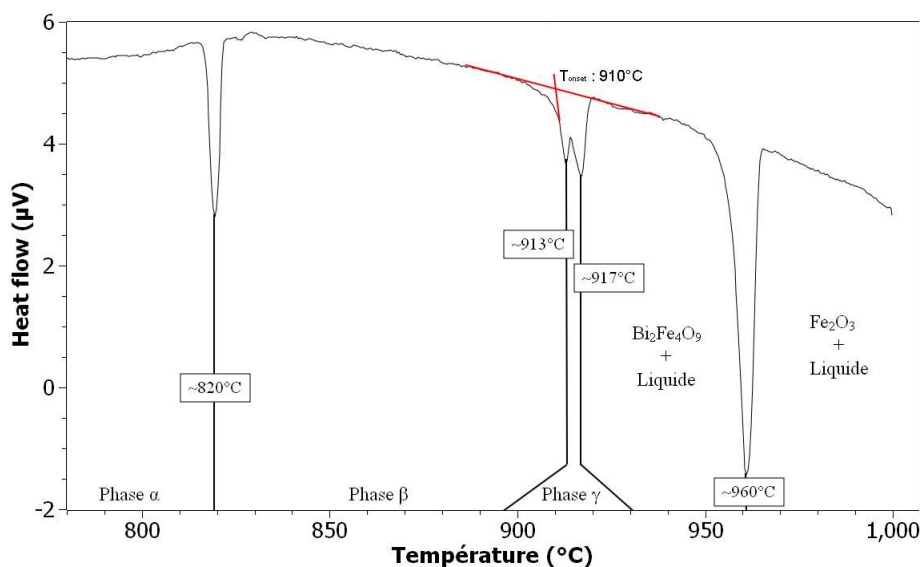


FIGURE 3.26 – Mise en évidence par DSC d'une transition vers 913°C vers une phase γ , pour les recuits sous faible pression d'oxygène (N_2 , 2,5°C/min)

3.2.4 Etude cinétique

Pour réaliser nos études cinétiques, nous avons choisi, pour chaque type de gaz, la dernière température où nous observons BiFeO_3 en phase β lors des analyses déterminant les températures de transition. Après avoir déterminé la température initiale d'analyse, nous plaçons l'échantillon dans le four du diffractomètre avec le gaz correspondant. Une acquisition est réalisée toutes les 20 minutes pendant 12h sur une plage d'angle de 30 à 34°. Cette gamme d'angle a été choisie pour observer les raies de surstructure de la phase β ainsi que des raies de diffraction de la phase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Le but de cette nouvelle étude est donc de laisser le composé un long moment à ces températures, pour observer si nous avons une modification de la symétrie du système ; et surtout, de déterminer si la phase γ apparaît avant la décomposition vers $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Plusieurs essais sont effectués avant d'obtenir la décomposition du matériau. En effet, les températures de décomposition du matériau obtenues lors de l'analyse rapide (de la température ambiante à 950°) et celle de l'étude cinétique ne correspondent pas. Lorsque la décomposition n'a pas eu lieu à une température que nous avons choisi d'analyser, nous avons refait la même mesure en nous plaçant à 10°C au dessus de l'analyse précédente. Au final, nous avons les résultats dans

le tableau 3.7 suivant, les températures de décomposition ont été déterminées lorsque le signal de BFO disparaissait.

En première approche, nous pouvons dire que selon la température d'analyse, la décomposition intervient selon un temps plus ou moins variable. De manière logique, celle-ci intervient plus rapidement lorsque la température augmente. Nous pouvons aussi observer que l'angle des raies de diffraction diminue avec le temps (figure 3.27) : il y a donc clairement un effet cinétique sur notre matériau. Celui-ci est à prendre en compte pour chacune des analyses. En effet, le matériau, à température fixée, évolue avec le temps sans vraiment se stabiliser du point de vue des paramètres de mailles. Lorsque nous sommes proches de la décomposition (à environ 550 minutes à 850°C sous azote), nous pouvons observer un changement de comportement (une augmentation de l'angle de sortie, partie hachurée en figure 3.27) de la position des pics de Bragg, annonçant la décomposition. Le matériau se contracte juste avant le passage vers la phase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. L'intensité de toutes les raies diminue aussi, indiquant la décomposition graduelle et constante de BiFeO_3 au cours du temps à cette température (figure 3.28).

Gaz	Température de décomposition (°C)	Temps
Ar	880	320 min (~5h20)
N ₂	850	550 min (~9h10)
air	900	120min (~2h)

TABLEAU 3.7 – Températures et temps nécessaires pour la décomposition lors des analyses cinétiques en fonction de l'atmosphère

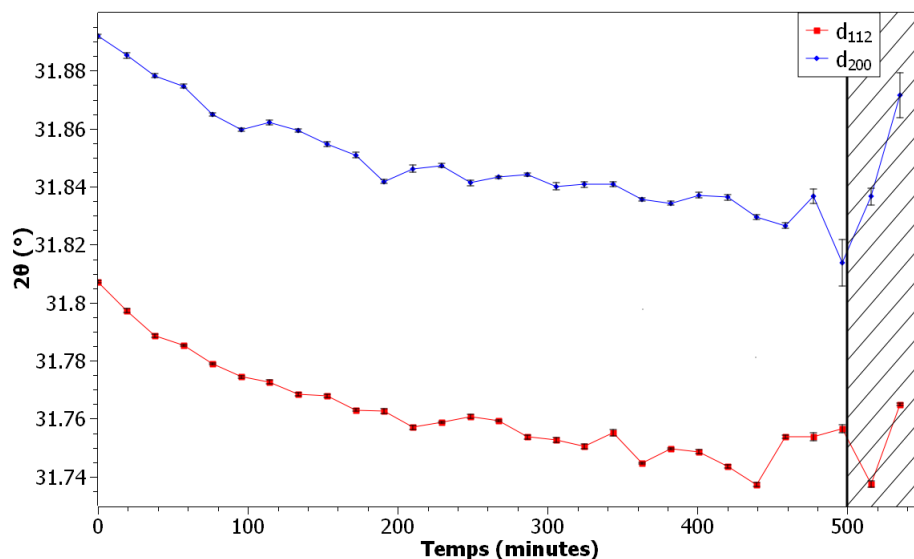


FIGURE 3.27 – Evolution de la position des raies (112) et (200) orthorhombique en fonction du temps, cas de l'azote à 850°C

Sur toutes ces analyses effectuées, nous n'avons jamais pu observer la phase cubique ou un pic qui semblait unique. Toutes les transitions observées sont le passage de la phase haute température β vers la décomposition en $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Cette étude remet donc en cause l'existence d'une phase γ stable du composé BiFeO_3 . De plus, sur certaines mesures, il sera difficile de mesurer des caractéristiques physiques de BiFeO_3 ; surtout si celles-ci

requièrent un temps d'acquisition élevé, à de fortes températures. Le matériau subirait en effet des transformations pendant la mesure, faussant ainsi les résultats. Il est possible que cette évolution de BFO provienne de la volatilité du bismuth : celui-ci s'échapperait du matériau à haute température, provoquant la transformation du matériau. Pour étudier ce phénomène, nous devons donc mesurer l'évolution de BiFeO_3 en présence d'un excès d'oxyde de bismuth, et tenter ainsi de stabiliser notre phase haute température.

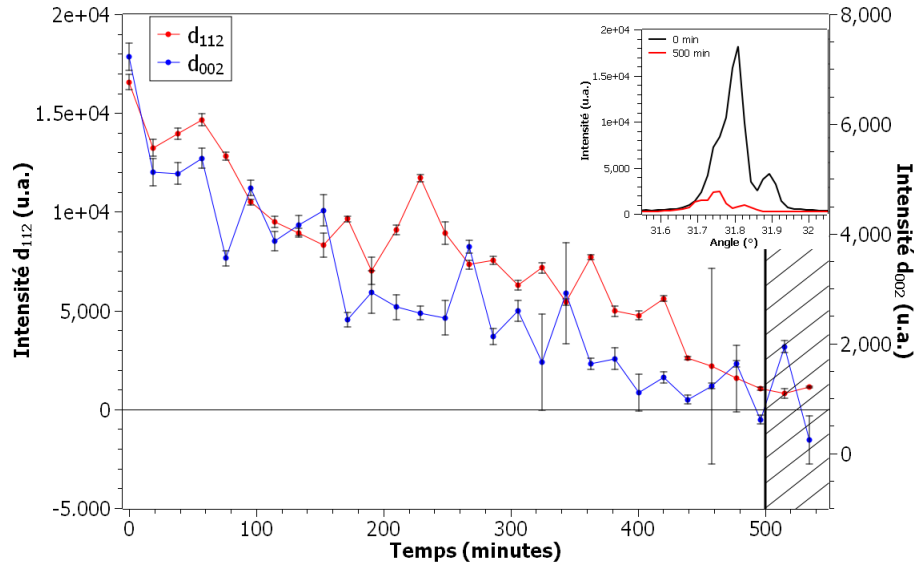


FIGURE 3.28 – Evolution de l'intensité des raies (112) et (200) orthorhombique en fonction du temps, cas de l'azote à 850°C

3.3 Etude en présence d'excès en bismuth

Nous savons que l'oxyde de bismuth est nettement plus volatile que l'oxyde de fer, ainsi, pour étudier son influence au sein de la structure en fonction de la température, nous avons réalisé une étude en présence d'un excès de Bi_2O_3 . Les échantillons sont des céramiques de BiFeO_3 dans lesquels nous avons ajouté de 0 à 30% en mole d'excédant de Bi_2O_3 , par pas de 5%. L'étude par diffraction des rayons X est semblable à celle ayant permis la détermination des températures de transition : des analyses rapides (20 minutes), pour obtenir des "clichés" de la structure, sans qu'il y ait un impact fort de la cinétique lors de cette étude. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 3.29. Nous avons pu observer différentes températures de transition en fonction du pourcentage excédentaire de bismuth. De plus, la présence d'une phase cubique pour une teneur excédentaire de 10% en oxyde de bismuth est observée.

Pour les plus faibles excès de Bi_2O_3 (0 à 10 %), nous pouvons remarquer une légère augmentation de la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$: 810°C pour 0 % à 830°C pour 10 %. Nous pouvons noter la même évolution pour la température de décomposition vers $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ du matériau : 890°C pour 0 % à 940°C pour 10 %. Cela peut s'expliquer par le fait que l'ajout de l'oxyde de bismuth évite la perte de cet élément au sein de BiFeO_3 , qui semble relativement importante à cette température. Ainsi la structure de notre matériau est conservée de manière durable. Ensuite, de 10 à 30%, cette même température décroît avec le pourcentage du dopage. Cela signifie sûrement qu'à ces teneurs, l'oxyde de bismuth qui ne s'est pas incorporé dans la structure, joue le rôle de fondant, accélérant ainsi la décomposition du matériau. En ce qui concerne la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$, pour

les forts taux d'excès de Bi_2O_3 (15 à 30 %), celle-ci ne diminue que très légèrement : 830°C pour 10 % à 820°C pour 15 %. Ensuite, cette transition est stabilisée en température. Il semblerait alors que la température de transition soit insensible à la teneur de Bi_2O_3 de l'échantillon : cette propriété n'est alors pas affectée par ce type d'excès. Au final, celle-ci est de $820 \pm 10^\circ\text{C}$, incertitude de la mesure (réalisée par pas de 10°C).

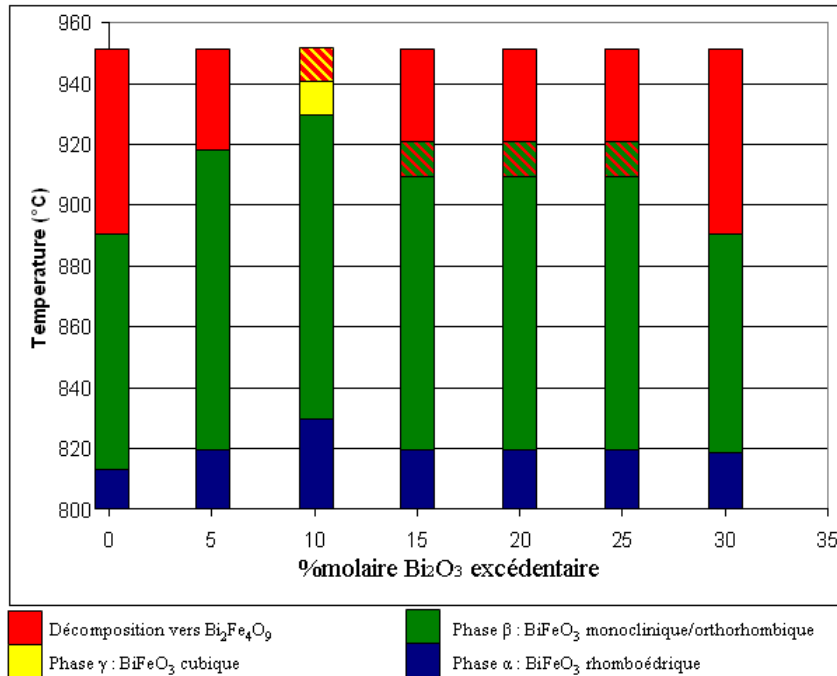


FIGURE 3.29 – Evolution des phases hautes température dans l'étude en excès de bismuth

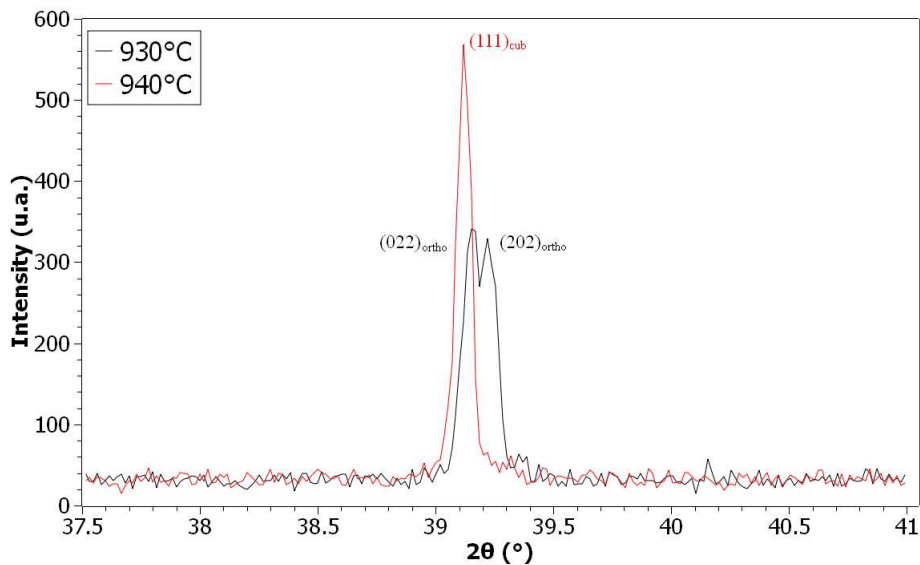


FIGURE 3.30 – Phase cubique obtenue avec 10% molaire de Bi_2O_3 excédentaire

Lors de cette étude, nous avons par contre obtenu la phase γ (cubique) de BiFeO_3 , pour une valeur particulière d'excès en Bi_2O_3 : 10 %. Celle-ci apparaît à partir de 940°C (figure 3.30), soit la même température que plusieurs travaux [96, 101, 109] ; persiste à 950°C , et, bien que parasitée par $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, demeure la phase majoritaire. Nous sommes convaincus de la présence d'une phase cubique par deux facteurs :

- Nous avons une amplitude double pour le pic de la phase cubique par rapport à ceux de la phase β
- La largeur de ce pic (largeur à mi-hauteur de $7,0 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ$) est sensiblement la même que chacun des deux pics de la phase β . Ces derniers possèdent des largeurs à mi-hauteur de $8,5 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ$ pour la raie $(022)_{\text{ortho}}$ et $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ$ pour la raie $(202)_{\text{ortho}}$.

Le paramètre de maille à 940°C de cette phase cubique est de $3,9851 \text{ \AA}$; il est de $3,9909 \text{ \AA}$ à 950°C .

3.4 Conclusion sur l'étude structurale de BiFeO_3 à haute température

A la suite de cette étude sur la synthèse et les structures hautes températures de BiFeO_3 , nous avons obtenu la phase pure du matériau avec un ratio équimolaire des oxydes précurseurs (Fe_2O_3 et Bi_2O_3), alors qu'un défaut de l'un de ces deux composés provoque l'apparition d'une (de) phase(s) parasite(s) riche en atome excédentaire. Le traitement thermique idéal de synthèse ($800^\circ\text{C} - 2\text{h}$) a été obtenu grâce à une étude en température par diffraction des rayons X depuis les oxydes précurseurs. Les recuits sous atmosphères permettent l'élimination des phases parasites lors du dernier traitement thermique, quelle que soit la nature du gaz. Par contre, la densité relative de nos matériaux céramiques reste faible : 70-80%. En ce qui concerne les monocristaux, la synthèse par méthode de flux reste à améliorer (optimisation du programme de refroidissement, technique de fondant, ajout de germe d'autre nature résistante à 1000°C dont la structure soit proche de BiFeO_3), ou bien tirage de type Czochralski.

Sur l'étude des phases en fonction de la température, nous n'avons pas de changement quant aux différents recuits sous atmosphères de nos céramiques : les mêmes évolutions sont observées sur les diagrammes de diffraction des rayons X et les mesures calorimétriques. Concernant la première des phases haute température (β), nous avons pu lever l'incertitude sur la nature de la symétrie entre les phases monoclinique $P2_1/m$ et orthorhombique $Pbnm$. Cette conclusion provient de la qualité des rapports d'affinements, des faibles différences d'intensité entre le calcul et l'expérience, dans un modèle comportant le plus faible nombre de paramètres affinés (limitant les sources d'erreurs) lorsque nous calculons la structure selon la symétrie orthorhombique $Pbnm$.

Lors des enregistrements rapides, la phase γ semble se former sans disparition totale de la phase β , mais elle est absente sur les diagrammes réalisés lors de l'étude cinétique. Sa présence est également confirmée par DSC. Ceci suggère que cette phase est instable à haute température. Cette instabilité pouvant être liée à la perte de l'oxyde de bismuth, nous avons pu contourner le problème de la stabilité de BFO à haute température par une autre méthode : l'ajout d'oxyde de bismuth à du BFO synthétisé au préalable. A un taux de 10% molaire de Bi_2O_3 excédentaire, nous avons stabilisé la phase β à plus haute température (930°C contre 890°C pour BiFeO_3 stœchiométrique); mais nous avons aussi pu observer la symétrie cubique γ . Il apparaît alors clairement que la volatilité de Bi_2O_3 est la cause principale des problèmes de stabilité du matériau à de telles températures, favorisant la décomposition vers $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ avant la transition β/γ .

Chapitre 4

Evolution des propriétés physiques de BiFeO_3 non stœchiométrique

Dans ce chapitre, nous allons nous focaliser sur les propriétés physiques du matériau BiFeO_3 . Selon les types d'analyses réalisées, deux différents protocoles ont été utilisés :

- Les céramiques ont préalablement subi un recuit sous atmosphère (air, O_2 ou Ar)
- Le recuit sous atmosphère est réalisé au cours de l'analyse, en utilisant des échantillons non recuits au préalable.

Cette différence de mise en œuvre provient surtout du fait d'une contrainte technique : certains appareils de mesure n'ont pas de chambre capable d'injecter un gaz au cours de l'analyse, ou bien ce sont des mesures à froid, où la cinétique d'oxydation/réduction est trop lente. Sur d'autres mesures, nous voulions étudier le comportement du matériau lorsque celui-ci subit le recuit au cours de l'analyse.

4.1 Températures de fin d'ordre à longue portée

Le multiferroïque BiFeO_3 comporte deux températures de transition : T_N (643 K) et T_C (1103 K), caractéristiques de la fin des ordres à longue portée magnétique et électrique respectivement. Dans notre étude, nous nous sommes focalisés sur l'influence de la stœchiométrie en oxygène sur ces deux transitions (afin d'observer un impact sur ces dernières, ou au contraire une stabilisation).

4.1.1 Température de Néel

La température mettant fin à l'ordre magnétique a été mis en évidence par une mesure de l'aimantation (grâce à un SQUID), en fonction de la température sur nos échantillons céramiques (en régime de montée de température). Nous observons une chute brutale de l'aimantation lors du passage de la température de Néel. Quelle que soit l'atmosphère de recuit, la température est la même : $638,6 \pm 0,2$ K ; celle-ci est déterminée au point où l'aimantation est à son maximum. Lors de nos calculs de perte de masse (chapitre III, section 1), l'hypothèse de la perte d'oxygène seul est donc à exclure, car celle-ci aurait eu un fort impact sur la transition magnétique (décalage de T_N) vu sa valeur ($\delta \approx 0,1$).

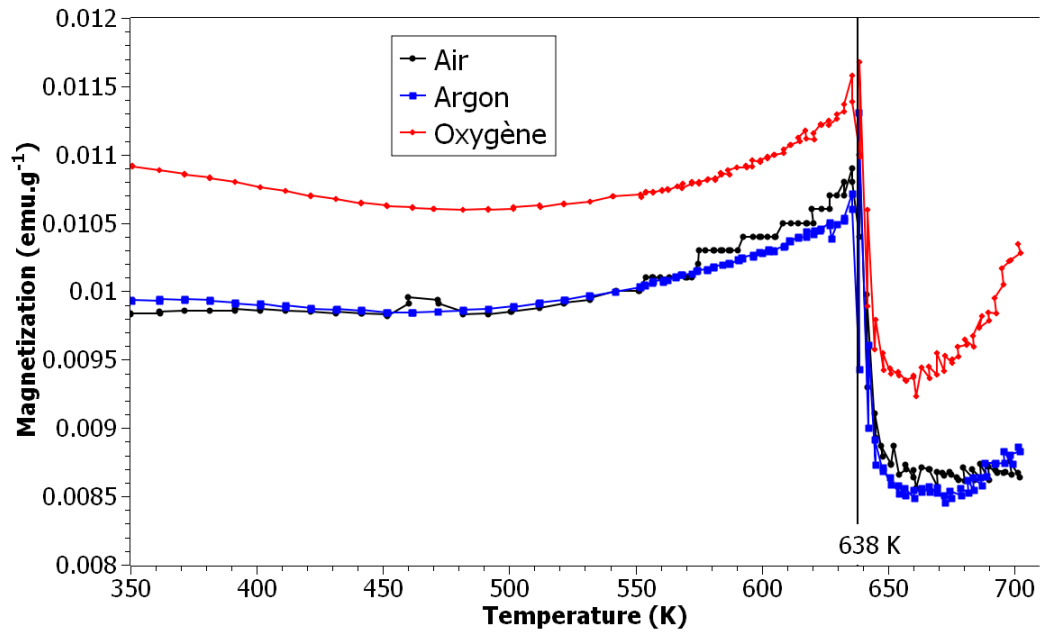


FIGURE 4.1 – Aimantation des échantillons céramique en fonction de la température et du gaz de recuit, en montée de température, sous 1000 G

4.1.2 Température de Curie

Afin de déterminer la température de transition mettant fin à l'ordre ferroélectrique, nous avons utilisé deux méthodes différentes : la diffraction des rayons X à haute température, et la calorimétrie différentielle (DSC). Cette détermination est structurale parce qu'elle caractérise le passage de la phase α vers β : en effet, la première (phase α , $R3c$) est ferroélectrique, la seconde (phase β) paraélectrique. Nous sommes donc en mesure de déterminer cette température par analyse de diffraction de rayons X en température ainsi que par des mesures en DSC.

Nous avons utilisé ici un diffractomètre des rayons X équipé d'un four permettant de monter la température jusqu'à 1000°C, avec une précision de 2°C. Nous sommes ainsi en mesure d'observer la transition $\alpha \rightarrow \beta$, qui se situe à $\sim 820^\circ\text{C}$. Cette analyse a été réalisée en injectant dans le four des gaz de différentes pressions partielles en oxygène, sur des échantillons n'ayant subi que les deux premières étapes de la synthèse décrite en figure 3.7, du chapitre III, section 1. Ainsi, nous réalisons le recuit sous atmosphère dans l'enceinte d'analyse de la mesure. Les gaz utilisés pour cette étude sont ceux pauvres en oxygène (Ar, He et N_2) puis en atmosphère classique (air synthétique). Nous ne pouvions utiliser l'oxygène pur, car les éléments chauffants du four, au contact de cette atmosphère, se seraient oxydés.

Pour cette étude, nous avons repris la méthode d'analyse présentée au chapitre III, section 2, concernant la structure de BFO à haute température. C'est-à-dire des analyses de 20 minutes tous les 10°C, afin de minimiser les effets cinétiques. Les résultats nous montrent que la température de Curie n'est aucunement modifiée par le type de recuit (figure 4.2) : nous avons toujours $820^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ (le pas en température des mesures) pour la transition structurale $\alpha \rightarrow \beta$.

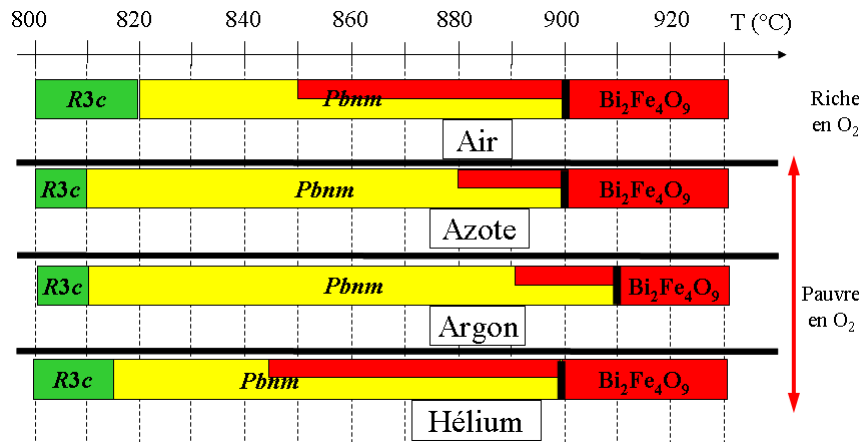


FIGURE 4.2 – Les différentes phases de BiFeO_3 à haute température, en fonction de l'atmosphère de recuit

Les mesures DSC, faites selon le même protocole, nous confirme bien les données de cette étude : aucune modification de la température de Curie n'est à noter en fonction de la pression partielle en oxygène, c.f. figure 3.20 en chapitre III, section 2. Nous obtenons une température de Curie de $824 \pm 4^\circ\text{C}$.

4.1.3 Conclusion sur les températures de fin d'ordre à longue portée

Nous voyons par ces deux études, que le fait de recuire nos échantillons selon différentes pressions partielles d'oxygène, ne modifie pas les températures de Néel et de Curie. Celles-ci sont identiques à toutes les mesures rapportées par les nombreuses équipes travaillant sur le sujet : 643 K pour T_N et 1103 K pour T_C . Elles excluent clairement que les recuits effectués entraînent une variation importante de la stœchiométrie en oxygène de BiFeO_3 .

Pour voir plus en détail l'influence de ces recuits, nous devons nous pencher sur d'autres propriétés physiques que possède notre matériau. Il est possible que la conduction, polarisation électrique, les constantes diélectriques et/ou l'aimantation soient influencées par l'oxydation, ou la réduction, de BiFeO_3 .

4.2 Autres propriétés physiques

4.2.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique de BiFeO_3 est connue pour être faible (BFO est un matériau résistif dont $\rho > 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ à température ambiante [109, 148]). Nous l'avons donc mesurée à haute température pour l'augmenter, et suivre son évolution plus facilement. Pour ce faire, les échantillons non recuits sous atmosphère ont été placés dans un porte échantillon (mesure 2 points), dans lequel nous plaçons une atmosphère contrôlée en oxygène avec de l'argon comme gaz neutre. Chaque mesure sous atmosphère est réalisée sur un échantillon céramique différent, mais tous sont issus de la même synthèse initiale.

Les mesures étant effectuées en courant alternatif, nous obtenons alors des diagrammes de Nyquist (figure 4.3) pour chaque température. Nous pouvons les analyser selon un circuit électrique équivalent (figure 4.4), afin d'en extraire la valeur de la résistance de

l'échantillon. Pour les matériaux possédant un comportement de type Debye, le circuit équivalent utilisé est constitué d'une résistance et un condensateur idéal en parallèle [229]. Cependant, peu de systèmes peuvent être représentés par un tel circuit [230]. Dans notre cas, l'impédance équivalente est modélisée par un circuit du type résistance (R_0) en série avec un système résistance (R_1) - CPE (Constant phase element) [104, 231] en parallèle. La première résistance (R_0) décrit le comportement résistif de tout le circuit électrique de mesure (câblage, contacts...). BiFeO_3 est représenté par une résistance (R_1) et un CPE en parallèle. Le CPE est un élément caractérisé par une variable notée "n", si $n = 1$, nous avons une capacité idéale, alors que dans le cas $n = 0$, c'est une résistance pure. L'impédance complexe de cet élément est alors différente de celle d'un condensateur classique :

– Condensateur :

$$Z_C = \frac{1}{\omega C} e^{-\frac{j\pi}{2}} \quad (4.1)$$

– C.P.E. :

$$Z_{C.P.E.} = \frac{1}{\omega^n C} e^{-\frac{jn\pi}{2}} \quad (4.2)$$

– $\omega = 2\pi f$ (seconde) : pulsation, où f est la fréquence en Hz

– C : capacité (Farad).

La formule de l'impédance complexe Z_T de ce circuit équivalent serait alors :

$$\begin{aligned} Z_T &= Z_{R_0} + Z_{R_1+C.P.E.} \\ &= Z_{R_0} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{R_1}} + \frac{1}{Z_{C.P.E.}}} \\ &= R_0 + \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \omega^n C e^{\frac{jn\pi}{2}}} \end{aligned} \quad (4.3)$$

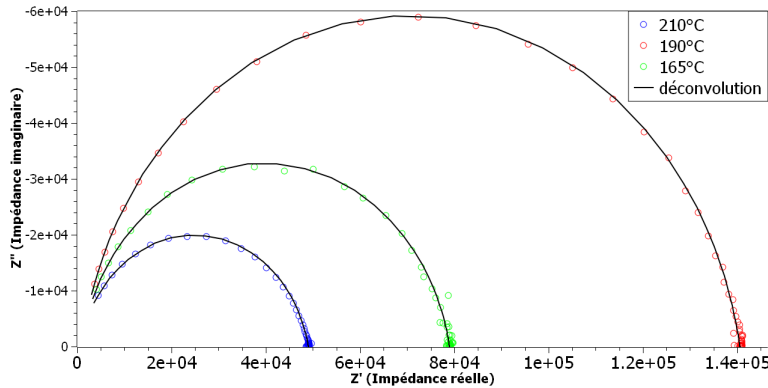


FIGURE 4.3 – Diagramme de Nyquist pour l'analyse sous O_2

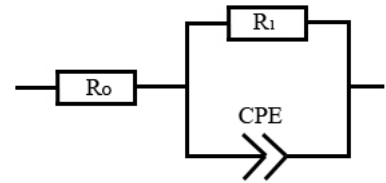


FIGURE 4.4 – Circuit équivalent pour l'analyse des diagrammes de Nyquist

Le CPE est plus à même de décrire le comportement électrique de BFO qu'un condensateur idéal : dans nos affinements, nous avons généralement une valeur de n aux alentours de 0,8. La résistance R_0 est aussi nécessaire au regard de la valeur calculée à fréquence infini : la partie réelle de l'impédance est toujours très faible sans être nulle, $R_0 \in [0-100 \Omega]$. Nous avons présenté les valeurs de la conductivité, déduites de celle de R_1 , en fonction de l'inverse de la température en figure 4.5 :

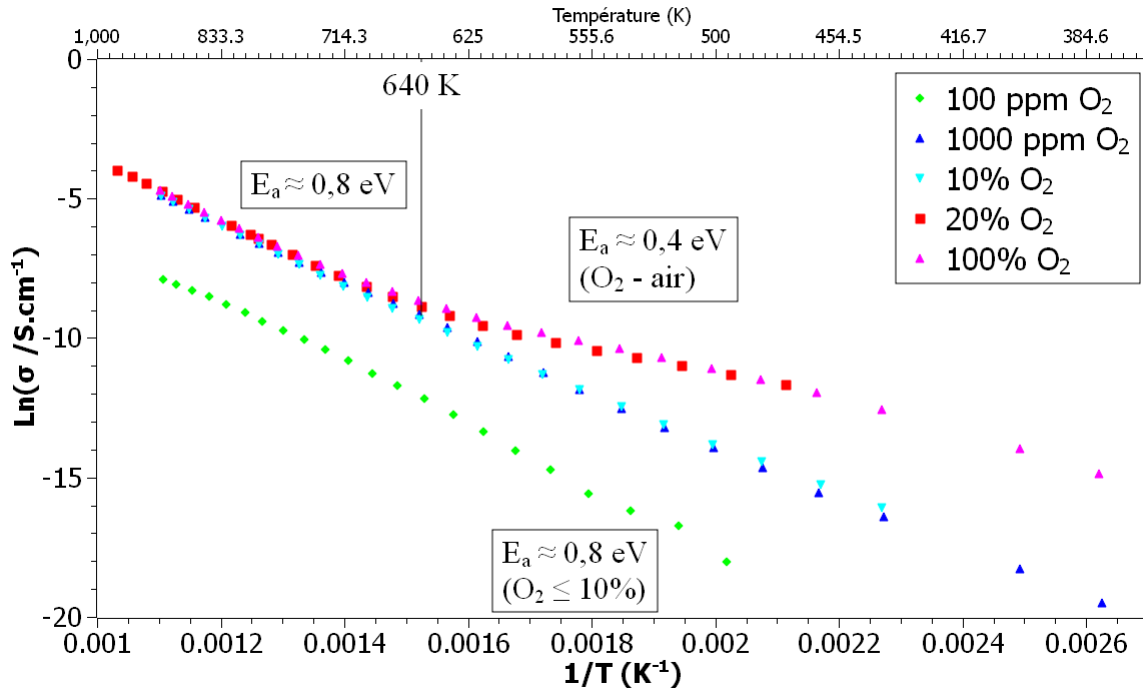


FIGURE 4.5 – Conductivité électrique des échantillons céramiques en fonction de la température et de la pression partielle en oxygène

La première observation de ces mesures nous indique que nous avons bien le comportement d'un matériau semi-conducteur thermiquement activé. C'est-à-dire que la conductivité augmente avec la température : l'énergie thermique apportée permet ainsi de transférer les électrons dans la bande de conduction depuis la bande de valence. Nous avons trois types de réponses bien différentes pour les échantillons analysés :

- Les fortes teneurs en oxygène : O_2 et 20%, avec une forte conductivité et une divergence à T_N
- Les teneurs intermédiaires : 10% et 1000 ppm, où la conductivité est aussi élevée mais sans divergence à T_N
- La faible teneur en O_2 : 100 ppm, qui présente une conductivité la moins élevée sans divergence à T_N

Les deux "sauts" entre ces trois groupes de courbes sont reliés à des transitions potentiellement indépendante l'une de l'autre. Entre les teneurs fortes et intermédiaires en oxygène, la transition est sûrement l'apparition de l'ordre magnétique à la température de Néel, alors que pour les teneurs en O_2 intermédiaire et faible, la transition est indéterminée. Nous pouvons tout de même envisager une modification fine de la stœchiométrie de notre matériau. Des mesures effectuées, nous pouvons extraire l'énergie d'activation, en suivant la loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

Avec σ : conductivité $S.cm^{-1}$; σ_0 : conductivité à température infinie; T : température (K); E_a : énergie d'activation (eV); k_B : constante de Boltzmann ($1,381.10^{-23} J.K^{-1}$). Les énergies d'activation obtenues sont (tableau 4.1) :

Teneur en O ₂	Gamme de température	Energie d'activation (eV)
100 %	< 640 K	0,34
	> 640 K	0,93
20 %	< 640 K	0,40
	> 640 K	0,89
10 %	-	0,84
1000 ppm	-	0,82
100 ppm	-	0,99

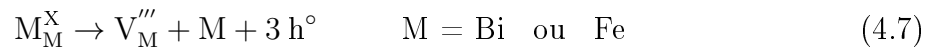
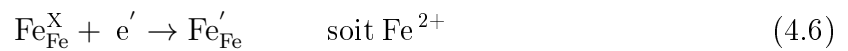
TABLEAU 4.1 – Valeurs des énergies d'activation de conduction électrique en fonction de l'atmosphère

Pour les hautes températures ($T > 640$ K), quelle que soit la teneur en oxygène dans l'enceinte du porte échantillon, nous avons toujours la même pente sur les courbes de conductivité $\ln \sigma = f(1/T)$. Celle-ci correspond à une énergie d'activation de 0,8 à 1 eV. De plus, il est à noter que la conductivité augmente avec la pression partielle en O₂.

Lorsque nous réalisons des recuits de type non oxydant, nous pouvons envisager la création de lacunes anioniques selon la réaction :

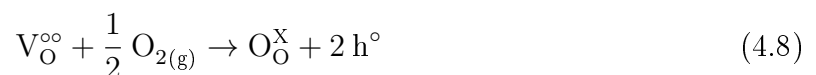


Celles-ci seraient alors compensées par la création de valence mixte (réaction 4.6), ou de lacunes cationiques (réaction 4.7) :



Cette dernière réaction est théoriquement possible avec les deux métaux de BFO, mais il est peu probable que le fer s'échappe du matériau, nous pouvons donc avancer que seul le bismuth est à même de s'échapper de la structure (par volatilisation de Bi₂O₃). Si nous sommes dans un mécanisme de compensation de charge de type valence mixte, la conductivité électronique augmenterait. Or, selon nos mesures, nous sommes dans le cas inverse : la conductivité diminue avec le pouvoir réducteur de l'atmosphère. L'hypothèse de la valence mixte Fe²⁺/Fe³⁺ est donc à écarter. Dans le cas où nous aurions des lacunes cationiques, les trous électroniques réagiraient avec les électrons libérés lors de la réaction 4.5. Il est alors difficile de se prononcer sur l'évolution de la conductivité électrique dans cette situation.

Une autre hypothèse est possible : avant le traitement thermique sous atmosphère contrôlée, le matériau présente déjà des lacunes anioniques (réaction 4.5) et cationiques (réaction 4.7). Le fait de recuire sous gaz oxydant permettrait d'éliminer les lacunes d'oxygène (réaction 4.8) et limiterait alors la perte en oxyde de bismuth.



Les trous électroniques créés lors de cette réaction augmenteraient donc la conductivité, phénomène observé lors de la mesure.

Nous pouvons remarquer sur ces données un changement de comportement des échantillons ayant subi les plus fortes pressions partielles d'oxygène (20 et 100% O_2) à la température de Néel (640 K). Ceci s'explique probablement par le fait que l'ordre magnétique contribue à la conduction électrique et la facilite, grâce à un effet de magnétorésistance. Ce phénomène a été observé par l'équipe de Catalan *et al* [149] pour un échantillon n'ayant subi aucun recuit particulier (soit celui sous air dans notre cas). Pour ces deux mesures, lorsque nous avons présence de l'ordre antiferromagnétique de $BiFeO_3$, cette énergie d'activation est diminuée de moitié (tout comme le montre le travail de Catalan *et al*), soit 0,4 eV. Cette observation nous amène à une réflexion allant dans le sens contraire de celle expliquant l'augmentation de la conductivité avec la pression partielle en O_2 (c.f. paragraphe précédant). La qualité de l'ordre magnétique semble augmenter la conduction électronique, nous pouvons alors penser que les réseaux magnétiques de BFO recuits à 20 et 100% d'oxygène sont de meilleure qualité (soit moins de défauts) que ceux obtenus après les autres types de recuits. Pour ces derniers (faible P_{O_2}), la distance moyenne entre les défauts est plus faible que la longueur d'onde des électrons permettant la conduction : donc celle-ci diminue. Par ailleurs, la densité de ces mêmes défauts n'est pas assez élevée pour modifier la température de Néel. Pour les recuits les plus oxydants (air et O_2), nous sommes dans le cas inverse, ce qui ne perturbe pas l'effet de magnétorésistance.

4.2.2 Mesures diélectriques

Dans le but d'étudier les propriétés électriques de notre composé, nous avons suivi l'évolution de la constante diélectrique de $BiFeO_3$ en fonction de la température. Puisque les échantillons présentent tous un maximum dans la valeur du ratio c/a pseudo-cubique des paramètres de maille vers $460^\circ C$, nous nous attendons à une répercussion sur leur constante diélectrique. De la même manière que lors des précédents chapitres, les échantillons utilisés sont les céramiques recuites sous les différentes pressions partielles d'oxygène (Ar, air et O_2) au préalable, et placés dans un four de mesure (2 points). La gamme de température de cette étude est approximativement la même : 80 à 1200 K.

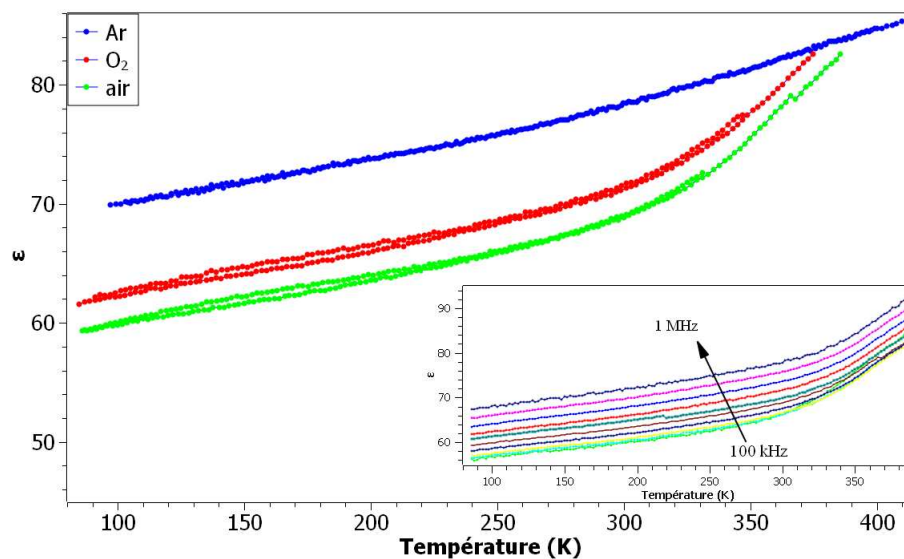


FIGURE 4.6 – Evolution de la constante diélectrique à basse température, en fonction du gaz de recuit, échantillons céramiques recuits 12h, 500 kHz. Insert : Cas de la descente en température en fonction de la fréquence, pour le recuit sous air de 12h

La figure 4.6 présente l'évolution du module de la constante diélectrique ($|\epsilon| = \sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2}$) à basse température selon la nature du recuit. Nous pouvons remarquer que, dans la gamme des basses températures, l'échantillon recuit sous argon présente un comportement différent des autres. Le comportement du module de la constante est pratiquement linéaire pour tous les échantillons jusqu'à 250 K, avec un écart à la linéarité nettement plus élevé pour les cas recuits sous air et O_2 à une température supérieure à 250 K. Les valeurs sont concordantes avec la littérature, où nous ne trouvons que de faibles valeurs de ϵ (< 100) à température ambiante [66, 105, 138, 147].

Lorsque nous observons le comportement de la constante diélectrique à haute température (figure 4.7), pour la plage 300 - 550 K, nous avons une assez bonne concordance avec la mesure basse températures : les valeurs de ϵ sont d'environ 60 dans les deux cas (insert figure 4.7). Les écarts à la linéarité observés sur les mesures à basse température se traduisent ici par la présence d'un maximum local autour de 420 K pour les échantillons recuits sous air et sous oxygène. L'origine de ce maximum reste à établir. En fait, ces deux anomalies sont les mêmes, la limite supérieur en température ne nous permettait d'observer complètement le phénomène lors de l'analyse réalisée entre 80 et 400 K. La température de cette anomalie n'est pas modifiée quelque soit la fréquence de la mesure (insert haut figure 4.9), dont la valeur maximale de ϵ est à ~ 420 K.

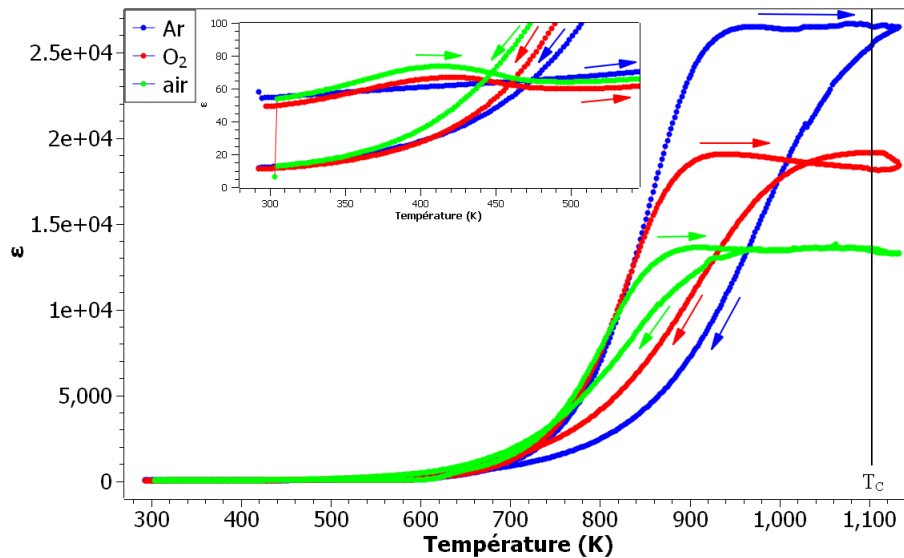


FIGURE 4.7 – Evolution de la constante diélectrique à haute température, en fonction du gaz de recuit, échantillons céramiques recuits 12h, 500 kHz. Insert : Zoom sur la plage en température 300 - 550K

A partir de 750 K, la constante diélectrique augmente de manière très importante, pour atteindre des valeurs comprises entre $1,5$ et $2,5 \cdot 10^4$, à partir de ~ 850 K. De telles valeurs de la constante diélectrique ont été mesurées sur $BiFeO_3$ [232], des solutions solides $BiFeO_3$ - $PbTiO_3$ [233], par un dopage au Dysprosium [168] ou au Néodyme [177] de BFO. Cette température de 750 K concorde avec l'évolution de c/a des matériaux (figure 3.19, chapitre III), où la valeur de ce ratio des paramètres de mailles atteint un maximum pour une température de ~ 740 K ($\sim 465^\circ C$). Par contre, l'augmentation ne prend pas fin au-delà de cette température, mais continue jusqu'à 850 K, où nous avons un plateau pour la constante ϵ . En fonction du gaz, cette valeur maximale est différente, et nous n'avons pas d'ordre logique par rapport à la nature de ce gaz : $\epsilon_{\max}(Ar) > \epsilon_{\max}(O_2) > \epsilon_{\max}$

(air) (figure 4.7). Cependant, au regard de l'évolution de la composante imaginaire de la constante diélectrique (figure 4.8 a), qui caractérise la conduction de l'échantillon, nous avons un maximum à une température dépendante de la fréquence d'analyse. Les valeurs de ϵ_{im} diminuent ensuite pour changer de signe, ce qui est un comportement anormal du matériau. Nous pensons donc qu'à la température $T(\epsilon_{im-max})$ nous avons saturé le dispositif, qui nous fournit ensuite des valeurs erronées de la réponse du matériau. Le fait de ne pas observer de changement de comportement à T_C n'est alors pas surprenant.

Lors de la descente en température, dans tous les cas de recuits de nos céramiques, nous avons le même comportement, mais la diminution de la constante diélectrique ne se superpose pas avec le régime en montée de température. Il en résulte une hystérésis, s'ouvrant d'autant plus que ϵ_{max} est élevé. Cet effet est sûrement dû à l'effet mémoire du matériau, qui lors de la première anomalie (~ 400 K) efface ce comportement. Il est alors nécessaire d'utiliser pour chaque analyse un échantillon différent afin de s'affranchir de son historique.

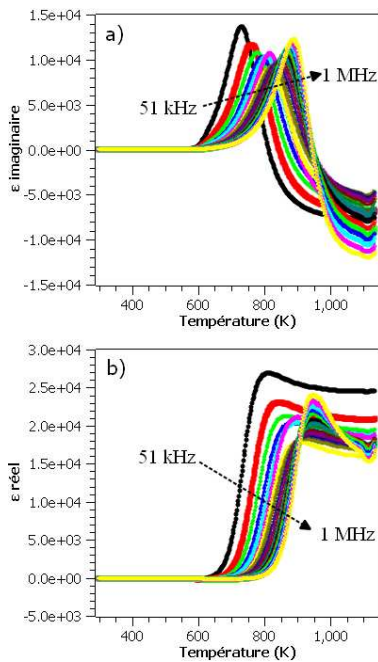


FIGURE 4.8 – Composantes imaginaire (a) et réelle (b) de la constante diélectrique, échantillon céramique recuit 12h sous O_2

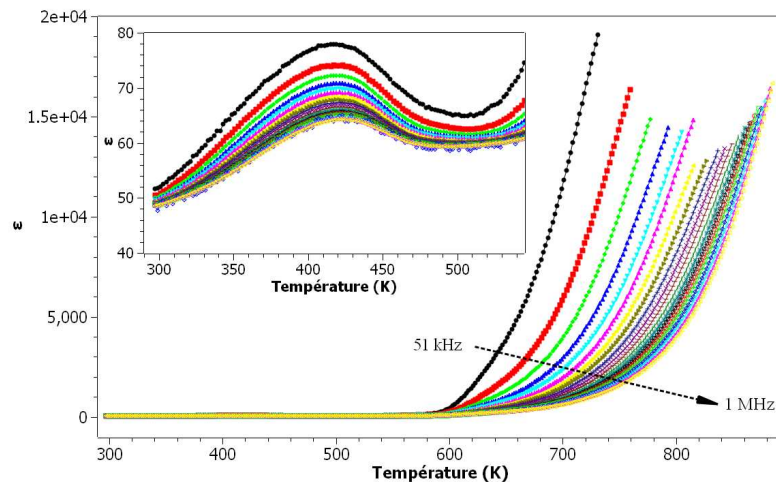


FIGURE 4.9 – Evolution de la constante diélectrique à haute température, en fonction de la fréquence d'analyse, échantillon céramique recuit 12h sous O_2 , en montée de température. Insert : Zoom sur la plage en température 300 - 550K

Si nous observons le comportement de la constante diélectrique en fonction de la fréquence d'analyse (figures 4.8 a et b pour les composantes imaginaires et réelles et figure 4.9 pour le module de la constante, lors de la montée en température dans le cas du recuit sous O_2), les valeurs de ϵ_i au-dessus de $T(\epsilon_{im-max})$ sont aberrantes, nous avons donc supprimé les données de $|\epsilon|$ après ces températures. Sur ces courbes, nous pouvons remarquer que le début de l'augmentation est dépendant de la fréquence d'analyse. Cela est caractéristique d'un comportement de type relaxeur ferroélectrique.

4.2.3 Mesures magnétiques

Afin d'observer le comportement magnétique de notre matériau, nous avons réalisé des études de mesure d'aimantation. Ce sont particulièrement des évolutions en température sous champs fixe, ou alors des cycles d'hystérésis magnétique en température ; ces mesures sont réalisées sur des échantillons céramiques et des monocristaux issus de la méthode par flux. Tous ont subi des recuits sous atmosphère réductrice (Ar), oxydante (O_2), ou sous air synthétique, de 12h, au préalable.

Etude magnétique en température sous champ magnétique fixe

Concernant les céramiques, nous n'avons que peu de différences selon le gaz utilisé entre 50 et 250 K (figure 4.10). Par contre nous pouvons observer que les échantillons recuits sous les atmosphères de plus faible pression partielle d'oxygène (air et argon) présentent une légère anomalie magnétique ($\Delta M \approx 10\%$, à ~ 250 K), que celui recuit sous oxygène ne présente pas. Cette température est notée par diverses équipes comme étant une transition à dominante magnétique [147], et/ou un couplage magnétoélastique [126, 163]. Il est alors possible que le fait de recuire sous oxygène, en éliminant des lacunes anioniques, gèle ce phénomène. Concernant les premières valeurs de l'aimantation (sur la gamme 0 - 50 K), la forte diminution provient d'impuretés paramagnétiques en très faible quantité dans les céramiques, ayant pour conséquence l'observation d'une loi de Curie [173].

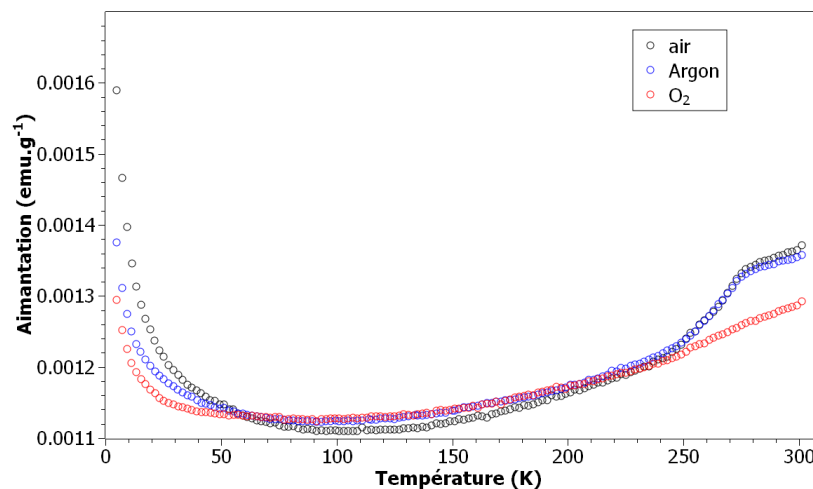


FIGURE 4.10 – Mesure magnétique en montée de température sous 200 G sur des céramiques en fonction du gaz de recuit

Pour les monocristaux (figure 4.11), nous sommes toujours dans la même gamme concernant la valeur de l'aimantation que les échantillons céramiques : le système antiferromagnétique est donc conservé. Mais les courbes diffèrent de manière importante : les différents recuits induisent dans ce cas, une forte influence sur le magnétisme de $BiFeO_3$.

Aux plus basses températures de l'analyse, l'aimantation diminue de manière surprenante avec le pouvoir oxydant du gaz de recuit. L'échantillon recuit sous oxygène présente une diminution de l'aimantation entre 15 et 65 K, au contraire des deux autres (recuits sous air et Ar) sur cette même gamme de température. Cet effet s'estompe à température plus élevée : ~ 200 K, où l'aimantation diminue pour le seul recuit sous Ar, et finalement

rejoint la valeur après recuit sous air. Cette modification de comportement est aussi visible pour les deux autres recuits, mais de manière de plus en plus subtile, et à plus haute température avec le pouvoir oxydant du gaz de recuit, soit 200 ± 15 K. Cette température est remarquée par différentes équipes pour être une anomalie magnétique (potentiellement une réorientation du système de spins) [110, 133, 163], ainsi qu'électrique (anomalie dans les valeurs de la constante diélectrique) [147]. Nous voyons alors que cet effet est sensible à l'oxydation/réduction du matériau : il est donc possible qu'il soit conduit pour le réseau magnétique, car ce dernier est majoritairement régulé par les liaisons Fe-O-Fe du réseau.

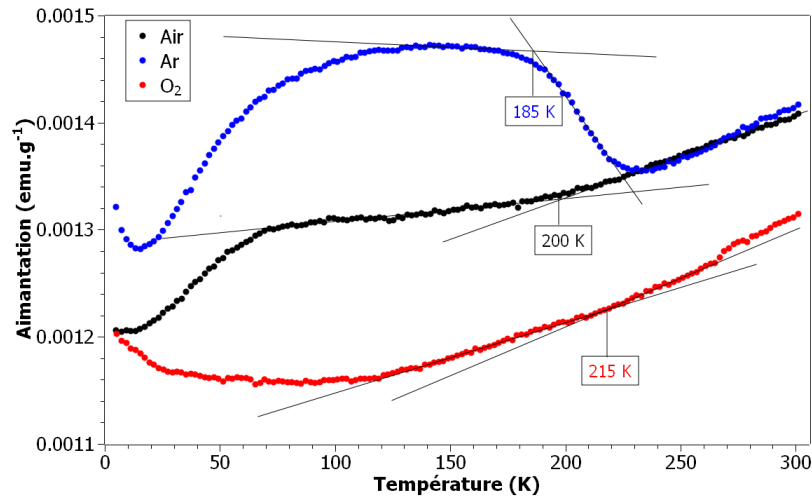


FIGURE 4.11 – Mesure magnétique en montée de température sous 200 G sur monocristaux en fonction du gaz de recuit

Une autre explication pourrait mettre en jeu les lacunes de bismuth. Certaines équipes ont mis en évidence un lien entre la modification du site A de la pérovskite BiFeO_3 et le magnétisme [167, 171, 176, 187, 189]. La modification du site du bismuth amènerait à la destruction de la spirale de spin grâce à la modification de l'angle Fe-O-Fe, paramètre influençant le magnétisme [172, 190, 191]. Or, selon nos mesures de conduction électrique, nous pensons que le matériau réalise la compensation des charges en formant des lacunes métalliques (figure 4.5). Nous pouvons alors supposer que l'augmentation de l'aimantation avec de plus faible teneur en oxygène lors du traitement thermique, est la conséquence de la destruction partielle de la cycloïde de spin, laissant place à un faible ferromagnétisme.

Cycles d'aimantation sous champs variable

Nous avons étudié le magnétisme de BiFeO_3 sous champs variables à différentes températures, afin d'observer le comportement des cycles d'aimantation. La gamme de température étudiée est de 5 à 300 K, le champ varie de 0 à ± 5000 G (soit 0,5 T). Les échantillons sont toujours ceux recuits soit sous O_2 , Ar ou air, monocristallins et céramiques.

L'observation première est le fait que l'on obtienne un cycle fermé et linéaire quel que soit le recuit (figure 4.12), comme attendu pour un matériau antiferromagnétique. Pour chaque température analysée, la différence est faible entre les cycles d'aimantation des différents recuits. Par contre, nous observons que les cycles évoluent en fonction de la température (figure 4.13), nous avons donc par la suite calculé la pente des ces cycles afin de mettre en évidence une évolution divergente. Ces résultats, illustrés en figure 4.14 (échantillons céramiques) et 4.15 (échantillons monocristallins); se retrouvent toujours

dans la même gamme de valeurs, excepté de 5 à 40 K, où les valeurs pour les échantillons céramiques sont élevées, mais diminuent fortement (comportement du aux impuretés paramagnétiques), pour rejoindre celles des échantillons monocristallins vers 40 K (figure 4.16). Ceci est du aux mêmes impuretés magnétiques que lors de l'étude de l'aimantation en fonction de la température. Le fait que les pentes des cycles d'aimantation et les courbes $M = f(H)$ présentent des variations différentes est surprenant ; en effet ces cycles étant des droites, nous devrions retrouver les mêmes comportements selon les deux types de mesures. Il est envisageable qu'une ouverture de cycle, extrêmement fine, se réalise sur les plus bas champs magnétiques de notre mesure (environ 200 G, champs appliqué pour notre mesure d'aimantation en fonction de la température). Nous pouvons alors observer 3 zones de comportements différents dans le système magnétique de notre matériau (4 dans le cas des céramiques) :

- 5 - 40 K : forte diminution (céramique seulement, impuretés paramagnétiques)
- 40 - 100 K : faible diminution (5 - 115 K monocristaux)
- 100 - 200 K : faible augmentation (115 - 230 K monocristaux)
- 200 - 300 K : forte augmentation (230 - 300 K monocristaux)

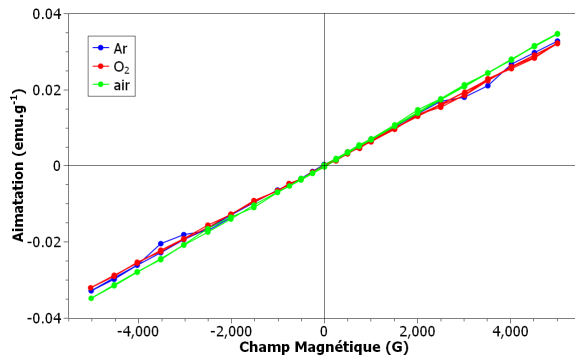


FIGURE 4.12 – Cycles d'aimantation à 10 K après les différents recuits, échantillon céramique

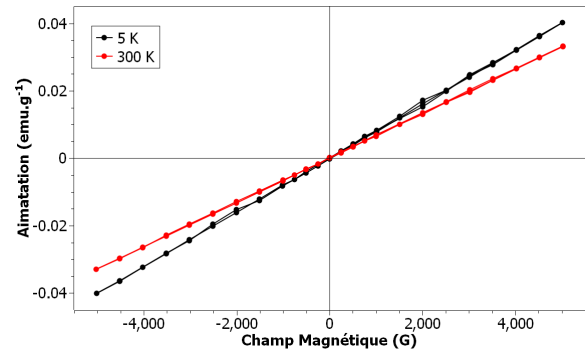


FIGURE 4.13 – Cycles d'aimantation à 5 et 300 K du composé céramique recuit sous air

Ces trois dernières régions sont clairement visibles dans le cas du monocristal recuit sous air où nous avons trois parties bien linéaires. Ces valeurs sont très proches des anomalies observées par les différentes équipes travaillant sur le sujet à basse température :

- 30 K : transition verre de spin - système antiferromagnétique [125, 126, 147]
- 90 K : observation d'une anomalie, attribuée à une transition de spin [163]
- $T < 140$ K : comportement de type verre de spin [124]
- 200 K : réorientation du système de spin [111, 116, 133, 147]

Il est par contre surprenant de n'avoir aucune observation autour de l'une des températures les plus discutées : 140 K. Les auteurs des publications référant cette température [111, 116, 133, 147], l'ont observé selon des mesures magnétiques, afin de déterminer une température de transition type verre de spin - antiferromagnétisme. Mais aussi lors de l'évolution en température des signaux de type électromagnon, où une réponse apparaît clairement à 140 K. Mais aucune publication ne montre une quelconque visibilité de cette anomalie en mesure d'hystérésis magnétique.

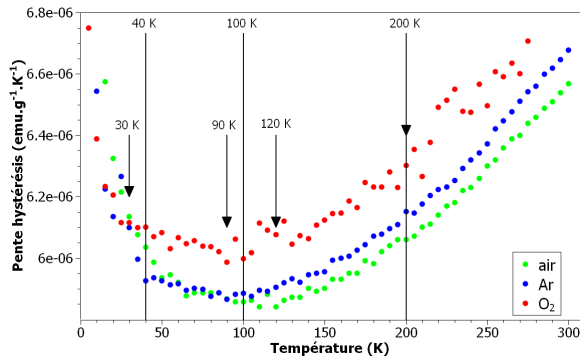


FIGURE 4.14 – Evolution de la pente des hystérésis en aimantation en fonction du recuit et de la température, échantillon céramique, sous ± 5000 G

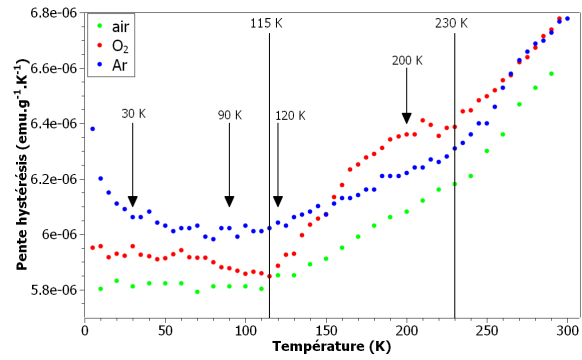


FIGURE 4.15 – Evolution de la pente des hystérésis en aimantation en fonction du recuit et de la température, échantillon monocristallin, sous ± 5000 G

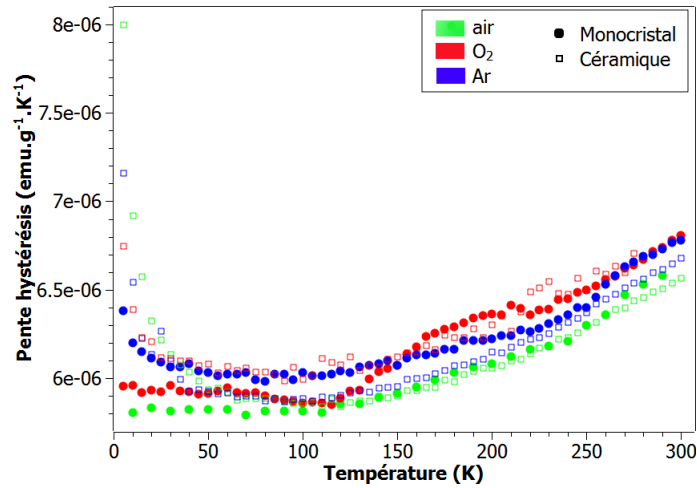


FIGURE 4.16 – Pente des hystérésis des échantillons céramiques et monocristallins en fonction de la température sous ± 5000 G

4.3 Conclusion

La première des conclusions sur cette étude, est le fait qu'aucune des deux températures de fin d'ordre à longue portée n'est altérée par le recuit sous atmosphère. Notre matériau ne subit pas de modifications assez importantes pour modifier ces deux caractéristiques : nous sommes bien toujours en présence d'un antiferromagnétisme de type G (dont l'aimantation présente une modulation cycloïdale) et ferroélectrique.

Par ailleurs, les propriétés physiques de BiFeO_3 évoluent différemment, notamment la conduction électrique, où un effet de magnétorésistance apparaît lors de la transition antiferro-paramagnétique (643 K) pour les recuits les plus oxydants (air et O_2). Un comportement différent après ces deux types de recuits (par rapport au recuit sous argon) est également observé au niveau des mesures de la constante diélectrique. Le sens de l'évolution de la conduction en fonction du pouvoir oxydant du gaz élimine l'hypothèse d'une compensation de charge mettant en jeu l'apparition de valence mixte $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Nous pensons alors plus à la création de lacune métallique, particulièrement en bismuth.

Nous avons pu aussi mettre en évidence un comportement de type relaxeur ferroélectrique grâce aux mesures de la constante diélectrique à haute température. La répercussion sur le réseau magnétique est une faible augmentation de l'aimantation macroscopique de ces échantillons. Nous expliquons ceci par le fait que la création de lacunes métalliques perturbe le sous réseau magnétique (par le biais des lacunes d'oxygène et/ou de la conséquence des lacunes métalliques sur l'angle Fe-O-Fe).

Il semble donc que les recuits ne modifient que faiblement la composition chimique du matériau : comme le montre l'absence de modification de T_N et T_C de nos échantillons. Cependant, ces faibles modifications altèrent tout de même le magnétisme et la conduction électronique de BiFeO_3 . Ces deux propriétés étant sensibles à la moindre modification du réseau. Il est alors nécessaire d'observer le comportement de ce matériau lorsque nous le modifions de manière plus importante, telle la substitution chimique.

Chapitre 5

Dopage au zirconium du site B de BiFeO_3

Après avoir étudié l'évolution structurale et de l'évolution des propriétés physiques (ferroélectricité, magnétisme, conductivité, *etc.*) de BiFeO_3 non stœchiométrique, nous avons substitué le fer du site B de la pérovskite par Zr^{4+} pour observer le comportement de cette solution solide. Cette étude porte surtout sur la structure et le magnétisme, et sert de comparaison avec le travail réalisé sur BiFeO_3 non stœchiométrique. Le choix de la substitution s'est porté sur un dopage sur le site B, afin de limiter les conséquences d'une telle modification sur les propriétés ferroélectriques du composé initial BiFeO_3 (BFO). En effet, dans ce matériau, l'acteur principal des propriétés ferroélectriques dans BFO est le bismuth, via ses interactions par la paire libre $6s^2$. Le but était aussi de suivre l'évolution des transitions de phase, dont la température de Curie. Celle-ci détermine le passage de la phase ferroélectrique (α) à paraélectrique (β), et dépend essentiellement du site A de la pérovskite.

5.1 Préparation et mise en forme des échantillons

Nous avons choisi le dopage par le zirconium avec un taux de 10% sur le site B de la pérovskite. Afin de réaliser les céramiques de $\text{BiFe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$, nous avons utilisé la synthèse par réaction solide, laquelle comporte deux étapes. La première est de réaliser un mélange homogène, en proportion stœchiométrique, à partir des poudres de haute pureté des précurseurs d'oxyde de bismuth (Bi_2O_3), de fer (Fe_2O_3) et le zirconium 2,4-pentanedionate $\text{Zr}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_4$. Nous avons choisi ce précurseur à la place de l'oxyde de zinc ZrO_2 car ce dernier est trop stable pour réagir avec les oxydes de fer et de bismuth. Ensuite nous calcinons ce mélange à 650°C pendant 2 heures dans le but d'éliminer toute phase organique issu du précurseur de Zr^{4+} , mais aussi d'amorcer une réaction entre les différents oxydes. La seconde étape consiste à broyer puis mettre les échantillons sous forme de pastille (2 millimètres d'épaisseur, 10 millimètres de diamètre) à l'aide d'une presse uniaxiale. Enfin, un dernier traitement thermique de 2 heures à 830°C , assure le frittage de nos céramiques.

Le but de ce travail étant de perturber les charges dans la structure, le dopage par un cation possédant un degré d'oxydation différent (Zr^{4+}) que l'ion initialement présent dans la structure BFO (Fe^{3+}), peut amener divers types de réactions pour compenser l'introduction d'une charge positive supplémentaire. La réaction d'incorporation du zirconium

peut s'écrire ainsi :

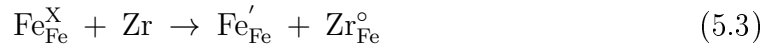


Il est nécessaire que la structure soit neutre, et, suite à la formation des électrons, des mécanismes de compensation de charges sont envisageables. Nous avons alors plusieurs possibilités [234] :

- La modification de la valence du fer :



Qui se traduit en fait par la réaction totale suivante :



La formule finale du composé est alors $\text{BiFe}_{1-2x}^{\text{III}}\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{Zr}_x^{\text{IV}}\text{O}_3$

- La création de lacunes cationiques, de fer ou de bismuth :



Ce qui se traduit par la formule suivante : $\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Zr}_z\text{O}_3$, avec $x+y = z/3$

5.2 Symétrie et étude des transitions de phases

5.2.1 Phase à température ambiante

Sur les diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante, le fait d'ajouter du zirconium au sein de la structure de BiFeO_3 provoque l'apparition de phases parasites pour la composition $\text{BiFe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ (BFZ₁₀₀, diagramme **a** de la figure 5.1). Celles-ci comportent (ou non) du zirconium non incorporé. Nous avons alors forcé la création de lacunes de bismuth en diminuant le taux de Bi_2O_3 lors de l'étape de synthèse. La formule des compositions préparées est alors $\text{Bi}_x\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ ($x = 1 ; 0,975$ et $0,95$). Pour la composition de formule $\text{Bi}_{0,975}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ (BFZ_{97,5}, diagramme **b** de la figure 5.1), les mêmes phases secondaires sont visibles, mais le taux d'impureté a diminué avec le taux de bismuth. Nous obtenons une phase très peu parasitée pour le composé $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ (BFZ₉₅, diagramme **c** de la figure 5.1). Celui-ci cristallise selon la même structure que BiFeO_3 (selon la fiche JCDPS 86-1518) : soit une phase de type pérovskite, dont le groupe d'espace est $R3c$. La structure étant conservée suite aux défauts de bismuth introduit dans le matériau, nous pouvons avancer que la création de lacunes cationiques est le principal mécanisme de la compensation de charge pour ce type de solution solide.

Des affinements Rietveld ont été réalisés sur ces diagrammes à température ambiante pour déterminer comment la présence du zirconium dans la maille modifie la structure. Nous obtenons une diminution des paramètres a et c de la maille hexagonale avec la diminution du taux de bismuth (tableau 5.1). Il en résulte alors une diminution du volume de cette maille, ce qui confirme que nous créons bien des lacunes de bismuth dans ce type de composé ; et celles-ci sont plus nombreuses lorsque la stœchiométrie en bismuth est plus faible. Bien que les paramètres de mailles a_{hex} et c_{hex} deviennent plus faibles, la valeur de c/a hexagonale reste globalement constante quel que soit la composition.

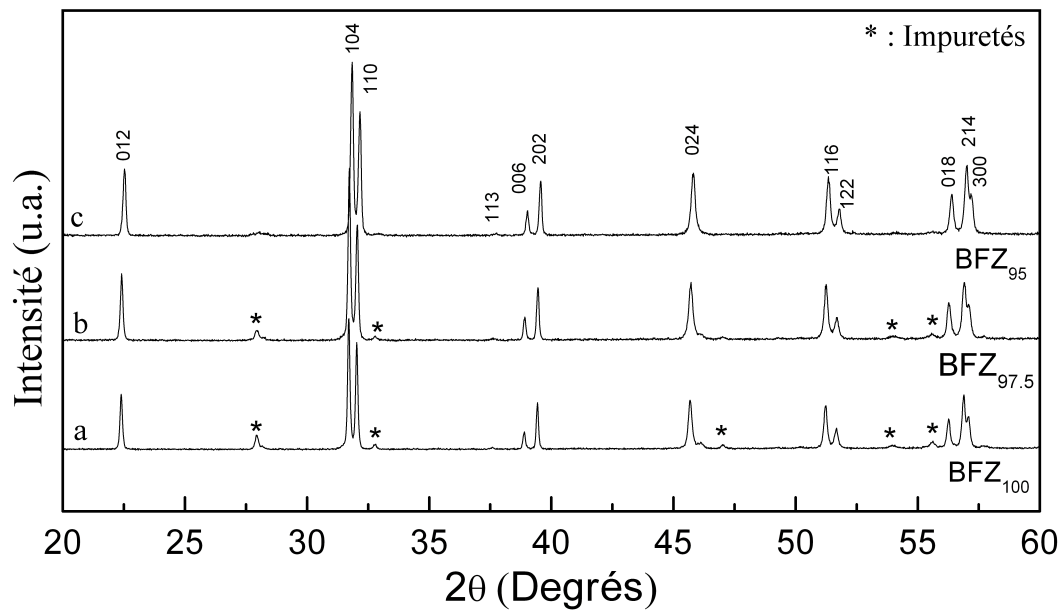


FIGURE 5.1 – Diagrammes de diffractions des rayons X des composés $\text{Bi}_x\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ à température ambiante

Composition nominale	Volume hexagonal (Å^3)	a_{hex} (Å)	c_{hex} (Å)	ratio c/a	
$\text{BiFe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$	377,43	5,596(91)	13,912(48)	2,485(74)	phase impure
$\text{Bi}_{0,975}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$	376,18	5,590(76)	13,897(22)	2,485(75)	phase impure
$\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$	375,07	5,585(26)	13,883(47)	2,485(73)	phase pure

TABLEAU 5.1 – Paramètres de mailles des différents composés $\text{Bi}_x\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ à température ambiante suite aux affinements Rietveld

Au vu de la taille de l'ion Zr^{4+} en coordinance 6 (86 pm) par rapport à Fe^{3+} (64,5 pm), la structure locale doit se déformer pour accepter un tel ion. Il est alors possible que le zirconium se positionne à proximité des lacunes de bismuth, afin que les atomes d'oxygène aient de l'espace pour se relaxer dans la structure de BFZ_x . Nous pouvons donc supposer, dans une telle solution solide, que la distribution des atomes hôtes Zr ne soit pas statistique, mais regroupée autour des lacunes cationiques. En théorie, il faut une lacune de bismuth (V_{Bi}''') pour trois zirconium incorporé Zr^{4+} , soit une formule idéale de $\text{Bi}_{0,967}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$, pour neutraliser la structure. Pour la composition préparée, il faut alors soit des ions Fe^{4+} soit des lacunes d'oxygène (V_{O}°).

Pour la suite de l'étude sur le dopage du site B, nous nous focaliserons sur la phase $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$, très pauvre en impuretés, pour toutes les caractérisations structurales et physiques.

5.2.2 Evolution des phases de $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ en température

Des mesures de calorimétrie pour suivre l'évolution des transitions de phase du composé $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ ont été enregistrées jusqu'à 1000°C (figure 5.2). Nous pouvons alors observer quatre pics endothermiques sur cette gamme de température : à 400, 815, 920 et 960°C. Nous pensons que les deux premiers, 400 et 815°C, sont relatifs aux températures de Néel et de Curie respectivement. Alors que la température de Néel de $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$

est plus élevée que dans le composé BiFeO_3 ($T_N = 370^\circ\text{C}$), T_C reste relativement inchangée suite au dopage avec Zr^{4+} . Dans ce type de substitution, nous avons alors la même température de transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$, il s'avère alors que ce système est un bon candidat pour comprendre les transitions de phases intrinsèques de BFO. Cette légère modification de T_C du composé $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ ($\sim 815^\circ\text{C}$) par rapport à BiFeO_3 ($\sim 820^\circ\text{C}$), peut provenir de l'incorporation de l'ion Zr^{4+} , ainsi que de la création des lacunes cationiques résultant du défaut en bismuth. Le fait que la température de Néel augmente légèrement de $\sim 30^\circ\text{C}$, indique une modification des propriétés magnétiques ; ce qui semble cohérent car le dopage s'effectue ici sur le sous réseau B, principal acteur du magnétisme. Nous nous intéresserons à cette propriété ultérieurement.

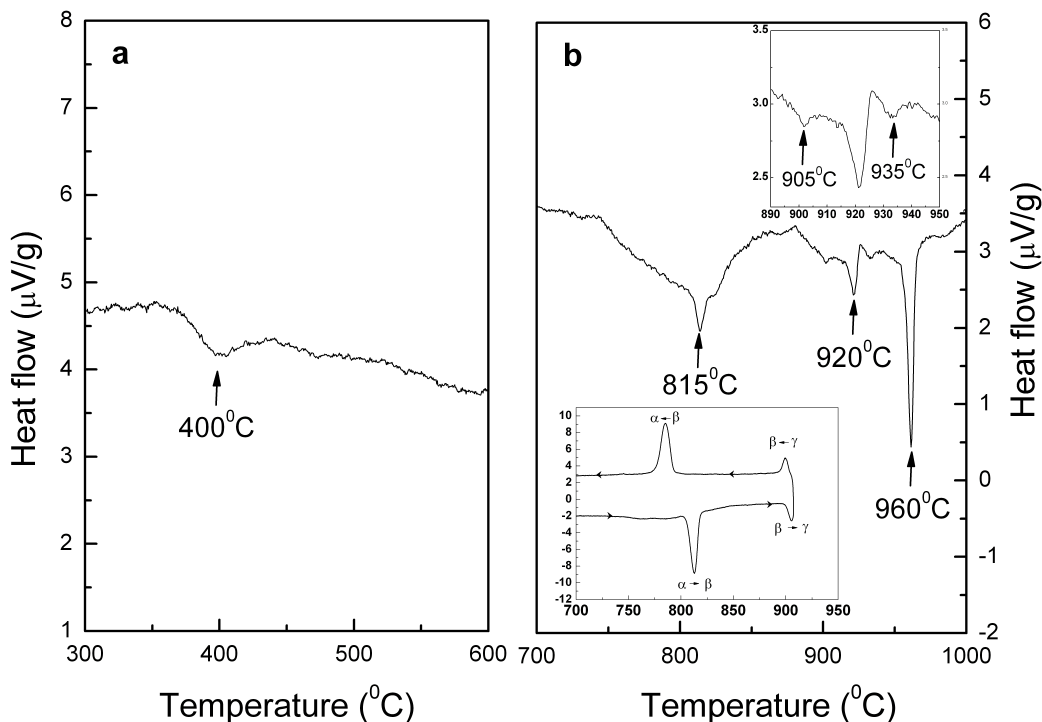


FIGURE 5.2 – Mesures DSC de $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$

Nous avons réalisé un affinement Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X obtenu à 830°C (diagramme B de la figure 5.3), afin de déterminer la nature de la phase β présente à cette température. Celle-ci apparaît à partir de 815°C , au dessous de cette température nous pouvons toujours observer la structure présente à température ambiante, décrite par la symétrie $R3c$. Pour cette phase haute température, nous avons l'apparition d'une distorsion, caractérisée par l'observation des dédoublements de pics, et de faibles réflexions (notées par le signe * sur le diagramme). La présence de ces derniers ne nous permet pas d'affinement selon plusieurs symétries classiques de type pérovskite, soit cubique ($Pm\bar{3}m$), tétragonale ($P4mm$), orthorhombique ($Bmm2$) rhomboédrique ($R3m$) et monocliniques (Cm et Pm). Le fait que cette nouvelle phase soit paraélectrique, induit une structure centrosymétrique, et doit correspondre à l'apparition des raies de sur-structures (les faibles réflexions) dues à la modification des tilts des octaèdres FeO_6 de la structure. Ainsi nous avons choisi les groupes $Cmcm$, $Pbnm$, $P2_1/m$ et $P4_2/nmc$ pour réaliser les affinements Rietveld. Le meilleur résultat, entre l'expérience et le calcul, est obtenu pour le groupe monoclinique $P2_1/m$ (groupe d'espace n°11 des tables internationales de cristallographie), dont les valeurs sont illustrées dans le tableau 5.2. Les paramètres de mailles obtenus à 830°C sont alors : $a_{\text{mono}} = 5,6341(1) \text{ \AA}$, $b_{\text{mono}} = 7,9988(3) \text{ \AA}$, $c_{\text{mono}} = 5,6642(1)$

Å et $\gamma = 90,010(3)^\circ$.

À température plus élevée, nous avons une décomposition irréversible du composé à 920°C , démontrée par la disparition des raies de Bragg caractéristiques de $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ à 940°C (diagramme D de la figure 5.3). Il apparaît simultanément une phase liquide (potentiellement riche en Bi_2O_3) et une phase isomorphe de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ qui est probablement substitué par du zirconium puisque les pics de ZrO_2 n'ont pas atteint leur intensité maximum. Cette phase est observable à partir de 880°C (soit avant la décomposition : 920°C); mais aussi lorsque le composé subit de longs traitements thermiques lors du frittage. Ensuite, à plus haute température (960°C), nous avons la perte du signal de cette phase, qui se décompose en ZrO_2 , Fe_2O_3 et une phase liquide comme le témoigne la forme de la ligne de base du diagramme (diagramme E de la figure 5.3). Cette transition correspond sûrement au palier péritectique que l'on peut observer dans le diagramme de phase de Bi_2O_3 - Fe_2O_3 (960°C aussi), où le composé $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ se décompose totalement vers Fe_2O_3 et une phase liquide.

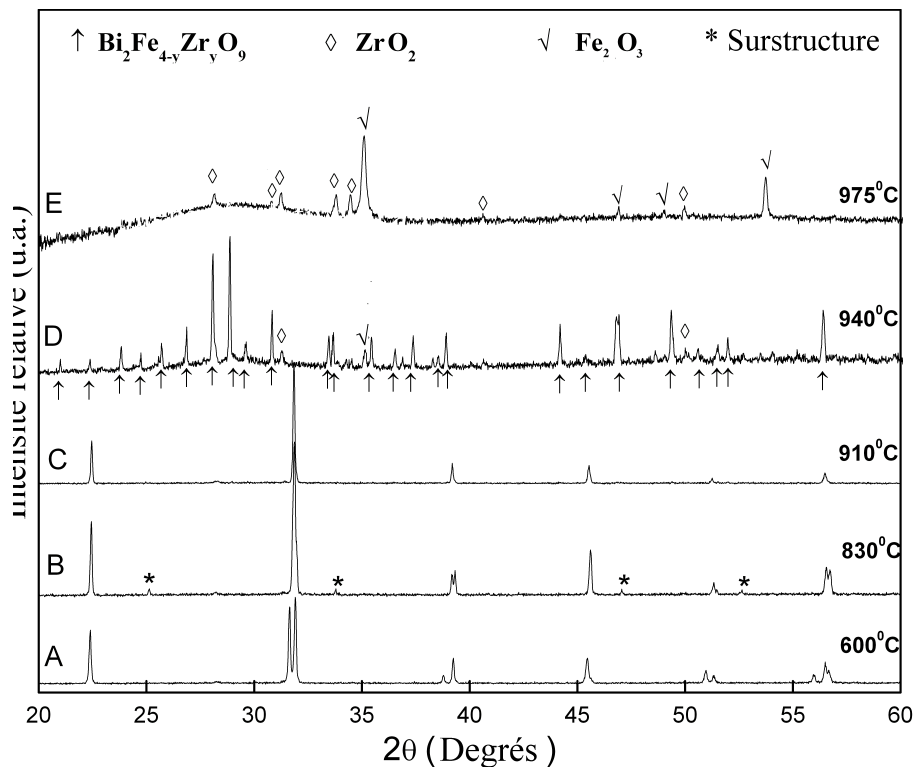


FIGURE 5.3 – Diagramme de diffraction de $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ à haute température

Nous avons alors dans l'étude de cette évolution de phases une excellente cohérence et complémentarité entre les analyses calorimétrique et de diffraction des rayons X. Dans le but de vérifier la réversibilité des différents signaux enregistrés sur les mesures calorimétriques, nous avons réalisé plusieurs analyses successives autour de chaque température caractéristique selon le même protocole, afin d'observer si un signal en descente de température est visible.

Nous avons identifié précédemment les quatre principaux pics de la mesure DSC. Cependant, si l'on observe cette étude calorimétrique de manière plus fine, nous pouvons remarquer d'autres signaux significatifs. Deux pics de faibles intensité, qui se dégagent du bruit de fond, sont observables autour de la température de décomposition du matériau

vers la phase $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ (à $\sim 920^\circ\text{C}$, insert haut de la figure 5.2b). Un premier endothermique avant cette température $\sim 905^\circ\text{C}$ semble réversible (insert bas de la figure 5.2b) : nous avons un second pic (exothermique) en descente de température à 902°C . La faible différence de température du signal DSC enregistrée entre la montée et descente de température ($\sim 3^\circ\text{C}$), indique qu'il s'agit d'une transition du second ordre au regard des valeurs des T_{onset} qui apparaissent à la même température. Nous identifions celle-ci comme le passage du matériau vers la phase γ , cubique, de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (n°221 des tables internationales de cristallographies). Cette conclusion fait suite à l'observation du diagramme de diffraction enregistré à 910°C (diagramme C de la figure 5.3) : toutes les réflexions sont sous forme de singulet. Le paramètre de maille calculé est $a_{\text{cub}} = 4,0041(3)$ Å. L'apparition de cette phase cubique est obtenue à une température plus faible que celle proposée dans la littérature pour une phase pure de BiFeO_3 ($\sim 930^\circ\text{C}$) [109, 110, 112], et $930\text{-}940^\circ\text{C}$ lors de notre étude avec ajout de Bi_2O_3 (section 3.3, chapitre III). Nous ne pouvons expliquer cette observation par la valeur du facteur de Goldschmidt [87], car l'augmentation du rayon sur le site B ($r_{\text{B}}(\text{Zr}) > r_{\text{B}}(\text{Fe})$) entraîne sa diminution, donc une augmentation de la distorsion. Cependant, il est possible que les lacunes de bismuth et/ou le désordre Fe/Zr sur le site B favorise le passage vers la phase cubique de BFZ_{95} .

Le deuxième faible signal mesuré en DSC suivant, est à $\sim 935^\circ\text{C}$ (insert haut de la figure 5.2b). Nous pensons qu'il s'agit de l'apparition de ZrO_2 , suite à une décomposition partielle de $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-y}\text{Zr}_y\text{O}_9$, comme nous pouvons l'observer sur le diagramme D de la figure 5.3.

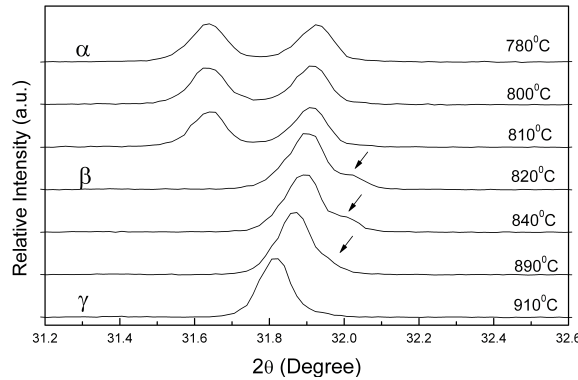
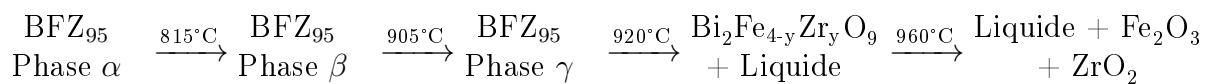


FIGURE 5.4 – Evolution de la réflexion $(110)_{\text{p.c.}}$ du système $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ en fonction de la température

Afin de préciser ces différentes transitions de phases $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$, nous nous sommes focalisés sur la réflexion $(110)_{\text{p.c.}}$ (figure 5.4). Jusqu'à 810°C , nous conservons la phase α , $R\bar{3}c$, identifiable par le dédoublement caractéristique des raies (104) et (101) hexagonales. A partir de 820°C , Nous avons bien la perte du signal de cette phase pour passer vers un système haute température β , $P2_1/m$, avec apparition d'un massif pour la raie $(110)_{\text{p.c.}}$ (dont l'épaulement est signalé par une flèche sur la figure 5.4). Cette phase persiste jusqu'à 890°C , mais à partir de 910°C , l'épaulement disparaît pour laisser place à un singulet, signature d'une phase cubique γ , $Pm\bar{3}m$.

Au final, l'évolution en température du système $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ (BFZ_{95}) peut se décrire ainsi :



Les résultats des affinements Rietveld de ces différentes symétries sont résumés dans le tableau 5.2, avec des taux d'occupation fixés. L'évolution des paramètres de maille est également tracée en figure 5.5, exprimée dans une maille pseudo cubique ; selon les formules suivantes :

- Mailles $R3c$: $a_{p.c.} = a_{hex}/\sqrt{2}$
 $c_{p.c.} = c_{hex}/2\sqrt{3}$
- Maille $P2_1/m$: $a_{p.c.} = a_{mono}/\sqrt{2}$
 $b_{p.c.} = b_{mono}/2$
 $c_{p.c.} = c_{mono}/\sqrt{2}$

Température Symétrie -Phase		$Bi_{0,95}Fe_{0,9}Zr_{0,1}O_3$					
		25°C $R3c$ - phase α	830°C $P2_1/m$ - phase β			910°C $Pm\bar{3}m$ - phase γ	
Paramètres de mailles	a (Å)	5,5852(6)	5,6341(1)			4,0041(3)	
	b (Å)	5,5852(6)	7,9988(3)				
	c (Å)	13,8834(7)	5,6642(1)				
Position de Bi	x	0	0		1/2		0
	y	0	0		0		0
	z	0	0		1/2		0
Position de Fe/Zr	x	0	0,5010(28)		0,0029(71)		1/2
	y	0	1/4		1/4		1/2
	z	0,2231(60)	0,0169(35)		0,5148(89)		1/2
Position de O	x	0,4392(46)	1/2		0		1/2
	y	0	0		0		1/2
	z	0,9545(90)	0		1/2		0
Position de O	x	-	1/4	1/4	0,7789(88)	0,7789(88)	-
	y	-	1/4	1/4	1/4	1/4	-
	z	-	0,1797(01)	3/4	3/4	0,1797(01)	-
R_Bragg (%)		5,3	6,5			4,7	
R_exp (%)		8,5	15,7			16,8	
R_p (%)		10	13,1			14,9	
R_wp (%)		12,6	18,1			19,8	
GoF		1,28	1,15			1,17	

TABLEAU 5.2 – Résultats des analyses Rietveld sur le système $Bi_{0,95}Fe_{0,9}Zr_{0,1}O_3$

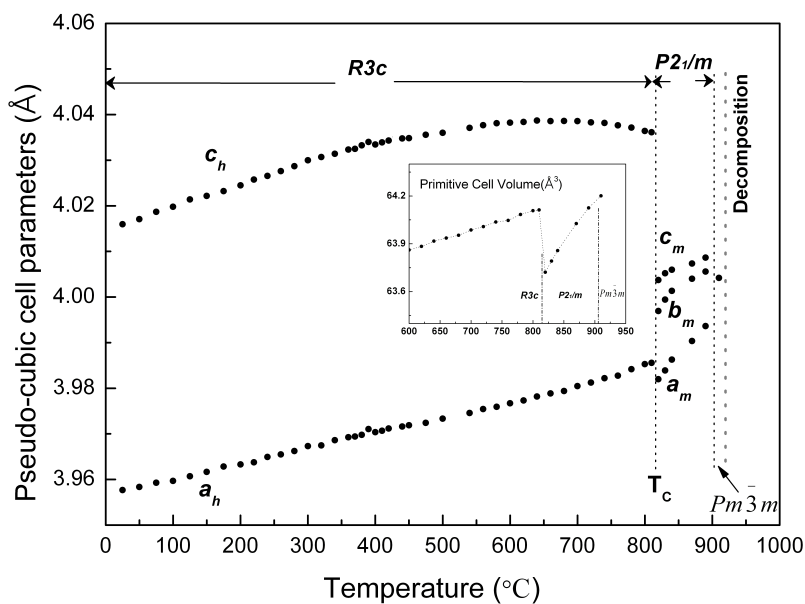


FIGURE 5.5 – Evolution des paramètres de mailles (exprimés dans le système d'axes pseudo cubiques) du matériau $Bi_{0,95}Fe_{0,9}Zr_{0,1}O_3$ en fonction de la température

Nous pouvons ainsi observer l'évolution du volume de la maille pseudo cubique en température (insert de la figure 5.5). Une forte anomalie de l'expansion thermique est notable à T_C ($\Delta V/V \approx -0,6\%$), ce qui confirme le caractère du premier ordre de la transition ferroélectrique. Certains travaux observent une plus forte différence de volume entre les phases α et β pour la phase pure BiFeO_3 ($\Delta V/V \approx -1,4\%$) [66, 96, 101, 105, 109]. Par contre, la transition à 905°C de la phase β vers la phase γ présente une différence bien plus faible ($\Delta V/V \approx 0,1\%$ pour $\Delta T = 20^\circ\text{C}$, qui correspond en fait à la dilatation thermique), suggérant une transition plutôt du type du second ordre.

Nous avons obtenu des valeurs de la température de Curie et de c/a pour le matériau $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ proches de celle du composé BiFeO_3 . Il est donc fortement envisageable que les propriétés ferroélectriques de ce dernier soit proches de BFO.

5.3 Propriétés physiques du composé $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$

5.3.1 Ferroélectricité

Nous avons enregistré des cycles d'hystérésis en polarisation à température ambiante (figure 5.6). Tout comme BiFeO_3 , ces cycles ne sont pas saturés, ceci est probablement dû aux forts courants de fuites présents dans l'échantillon. De tels cycles non saturés sont aussi observables dans les céramiques BiFeO_3 dopés sur le site B [235, 236].

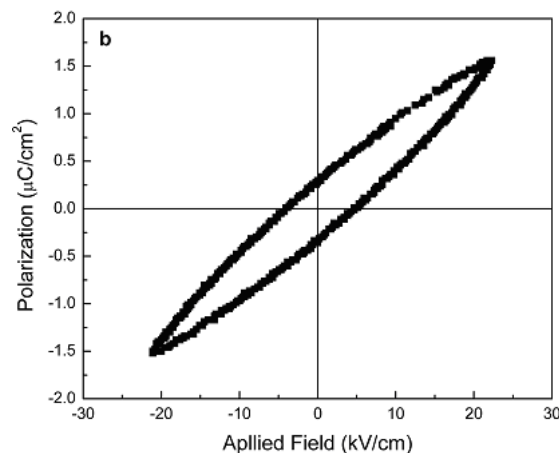


FIGURE 5.6 – Hystérésis en polarisation de $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ à température ambiante

5.3.2 Magnétisme

Bien que nous n'ayons observé que très peu de différences sur les propriétés ferroélectriques (hystérésis en polarisation et transition $\alpha \rightarrow \beta$), le magnétisme est sûrement altéré simultanément par deux modifications apportées par le dopage de la structure initiale BiFeO_3 :

- Substitution sur le site B, sous-réseau responsable du magnétisme
- Caractère non magnétique du dopant ($\text{Zr}^{4+} : d^0$), au contraire de l'ion substitué ($\text{Fe}^{3+} : d^5$)

Afin d'étudier le comportement magnétique de $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$, nous avons réalisé des courbes ZFC-FC (figure 5.7) : nous pouvons remarquer un comportement de type loi de Curie aux très faibles températures (0 - 50 K), ce qui augmente la valeur de l'aimantation de valeur importante. Cet effet est souvent dû à des impuretés magnétiques présentes

en très faibles quantités dans la céramique. L'aimantation diffère entre les courbes FC et ZFC, ce qui n'est pas caractéristique d'un matériau antiferromagnétique ; cela suggère donc l'existence d'un faible ferromagnétisme. Le cycle d'hystérésis en aimantation mesuré à température ambiante (insert **a** de la figure 5.7) vient conforter cette supposition : en effet, sous champ nul, nous obtenons une aimantation rémanente non nulle. Sa valeur est de $0,05 \text{ emu.g}^{-1}$, comparable à l'effet produit lors d'un dopage de 15% en lanthane dans le composé BiFeO_3 [194]. Les auteurs de cette étude avancent que la cycloïde de spin est détruite. Il en résulte alors un moment magnétique non nul, car le faible ferromagnétisme est présent, suite au fait que les spins du fer ne sont pas colinéaires, et ne s'annule plus comme cela serait le cas lorsque la cycloïde de spin est présente. Si une telle destruction de la cycloïde est produite suite au dopage sur le site A par le lanthane, elle est encore plus probable lors d'un dopage sur le site B par le zirconium.

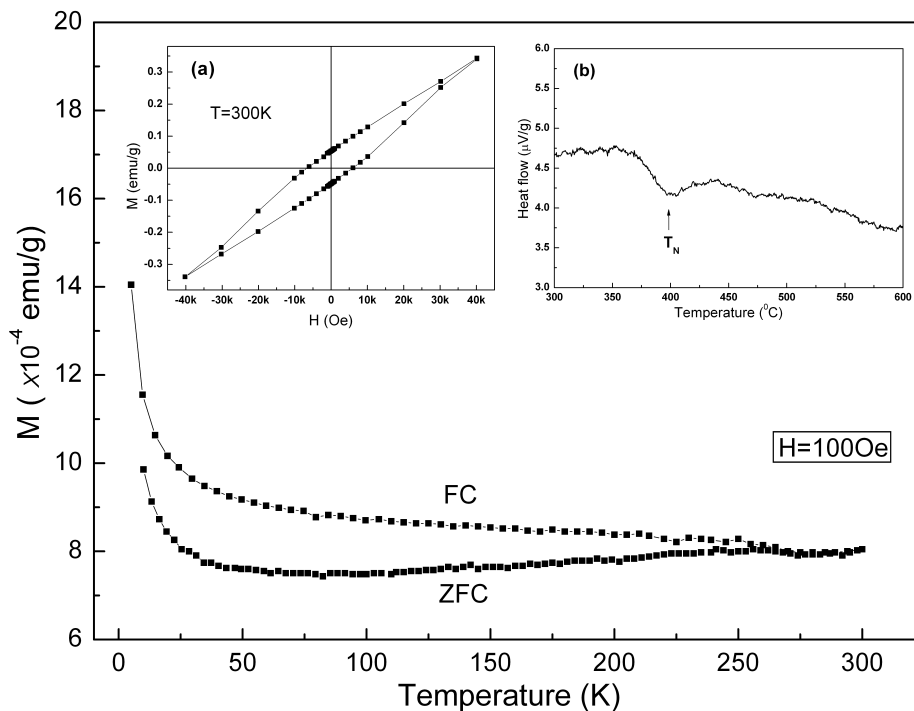


FIGURE 5.7 – Mesures ZFC-FC de $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ sous 100 Oe. Insert a : hystérésis en aimantation à température ambiante, insert b : Mesure DSC entre 300 et 600 °C

Lorsque nous observons la mesure DSC de $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$, le signal relatif à T_N est légèrement à plus haute température que dans le cas de BiFeO_3 (insert b figure 5.7). Il est possible d'expliquer par l'apparition de la composante du faible ferromagnétisme (qui ne s'annule plus suite à la disparition de la cycloïde de spin). Cela renforce alors le réseau magnétique, augmentant la température de Néel. Ce raisonnement simple demanderait d'autres analyses pour le confirmer, car il ne tient pas compte de la présence des lacunes de bismuth et des ions Zr^{4+} incorporés.

5.4 Conclusion sur la substitution au zirconium de BiFeO_3

La première conclusion est que l'on ne parvient pas à former $\text{BiFe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$, une compensation de charge par réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} semble impossible. Pour contourner cette impossibilité, la compensation de charge a été obtenue en introduisant des lacunes de bismuth : il a ainsi été possible de former une composition $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$. Au niveau

structural, nous avons pu mettre en évidence la phase γ cubique ($Pm\bar{3}m$) sur une faible gamme de température : 905-920°C, dont la transition de phase est du second ordre. Le fait que cette phase soit observable à une plus faible température est dû à la présence des lacunes de bismuth et/ou du désordre de l'occupation du site B par les ions $\text{Zr}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ suite à l'incorporation du zirconium, favorisant la transition $\beta \rightarrow \gamma$.

Un des buts de cette substitution étant de modifier au minimum la température de transition ferroélectrique de BiFeO_3 , nous pouvons affirmer que le dopage par le zirconium répond à cette attente. Le ratio des paramètres de mailles c/a , la température de Curie et le cycle d'hystérésis en polarisation ne sont pas ou très peu modifiés. Au niveau magnétique, le fait de remplacer l'atome Fe^{3+} ($3d^5$) par un atome non magnétique (Zr^{4+} : $4d^0$), permet la destruction de la cycloïde de spin. Le faible ferromagnétisme présent dans le matériau s'exprime alors au niveau macroscopique. Ceci est dû à la conséquence du remplacement de Fe par Zr dans les chaînes Fe-O-Fe, mais aussi à la présence de lacunes de bismuth permettant la compensation des charges.

Chapitre 6

Calculs théoriques

Afin d'apporter un éclairage théorique sur les défauts dans le matériau BiFeO_3 , nous avons effectué des calculs numériques sur des supercellules stœchiométriques et lacunaires en bismuth ou en oxygène. Nous voulions par cette voie, déterminer quels seraient les défauts les plus stables, leur effets sur la structure, les déplacements électroniques suite à ces défauts, ainsi que la conséquence sur le réseau magnétique.

6.1 Détails des simulations numériques

Les calculs ont été réalisés dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), avec le code SIESTA [237, 238], qui résout les équations de Kohn et Sham [239], après avoir décomposé les fonctions d'ondes sur une base d'orbitales atomiques numériques. Pour l'échange-corrélation, les deux approximations standard ont été utilisées : (i) la GGA-PBE (Generalized Gradient Approximation) [240, 241, 242] et (ii) la LDA (Local Density Approximation). Nous utilisons des pseudopotentiels de type Troullier-Martins, qui incorporent les électrons de semi-cœur dans la valence : $3p$ pour le fer, et $5d$ pour le bismuth. La base d'orbitales atomiques numériques utilisée est de type double-dzêta + orbitales de polarisation (incluant les orbitales $4s$ du fer). La finesse de la grille dans l'espace réel correspond à une énergie de "cut off" de 200 Rydbergs [243] (dans le cas LDA) et de 300 dans le cas GGA (des calculs complémentaires à 400 Ry en GGA ne montrent pas de différence significative). Les positions atomiques sont optimisées (en utilisant un algorithme de gradient conjugué) jusqu'à obtenir des composantes cartésiennes des forces toutes inférieures à $0,04 \text{ eV/\AA}$. Les degrés de liberté de spin sont traités dans le cadre de l'approximation du "magnétisme colinéaire".

Les calculs sont réalisés sur une supercellule de 80 atomes obtenue en doublant la cellule élémentaire rhomboédrique (10 atomes) dans les trois directions de l'espace. Les positions atomiques initiales sont obtenues à partir des positions optimisées dans la cellule à 10 atomes (phase $R3c$), et les paramètres de maille de la supercellule sont obtenus à partir de cette même optimisation préalable (phase $R3c$, cellule à 10 atomes) et maintenus fixes dans la suite de l'optimisation. Les dimensions de la supercellule sont les suivantes :

- Dans le cas LDA
 - $a = b = c = 2 \times 5,5175 = 11,035 \text{ \AA}$
 - $\alpha = \beta = \gamma = 60,24^\circ$
- Dans le cas GGA
 - $a = b = c = 2 \times 5,6995 = 11,399 \text{ \AA}$
 - $\alpha = \beta = \gamma = 59,6308^\circ$

Nous avons introduit une unique lacune de différentes charges dans chaque supercellule, celles-ci seront notées par la suite :

- lacunes anioniques (O) : de la charge neutre à +2, soit $V_O^X - V_O^\circ - V_O^\infty$
- lacunes cationiques (Bi) : de la charge neutre à -3, soit $V_{Bi}^X - V_{Bi}' - V_{Bi}'' - V_{Bi}'''$

Cette notation provient de celle de Kröger et Vink, mais ne correspond pas réellement à celle-ci, car dans les systèmes réels, certaines de ces lacunes ne peuvent exister. Il s'agit d'une nomenclature qui nous est propre afin de distinguer les différentes supercellules entre elles. Lorsque nous établissons les fichiers d'entrées de nos calculs, nous avons supprimé un atome depuis la maille stœchiométrique (O ou Bi), puis rajouté (V_{Bi}^X à V_{Bi}''') ou enlevé (V_O^X à V_O^∞) des électrons pour représenter les différentes configurations possibles des supercellules. Les positions atomiques figurent dans le tableau 6.1.

Atome	x	y	z
Bi ₁	0,0289	0,0289	0,0289
Bi ₂	0,5289	0,5289	0,5289
Fe ₁	0,2603	0,2603	0,2603
Fe ₂	0,7602	0,7602	0,7602
O ₁	0,4725	0,0759	-0,0738
O ₂	-0,0738	0,4725	0,0758
O ₃	0,0759	-0,0738	0,4725
O ₄	0,9725	0,4262	0,5759
O ₅	0,5759	0,9725	0,4262
O ₆	0,4262	0,5759	0,9725

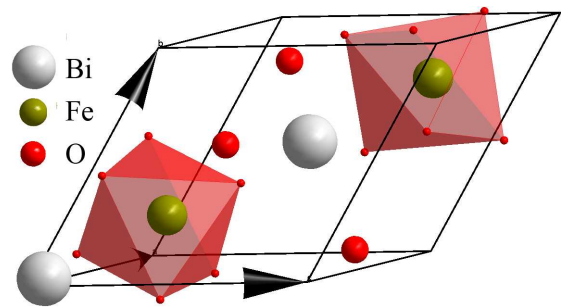


FIGURE 6.1 – Maille originelle : $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$

TABLEAU 6.1 – Positions atomiques du motif originel $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$ (selon le calcul GGA)

Nous n'avons pas inséré de lacunes de fer, car le bismuth est connu pour être bien plus volatile. Les supercellules chargées sont traitées, selon la méthode standard, en incluant un fond continu de charges qui neutralise le système.

Par rapport aux données expérimentales, le problème majeur de cette étude théorique, est le fait que nous avons de très forts taux de lacunes ($1/16 = 6,25\%$ en bismuth ; $1/48 \approx 2,1\%$ en oxygène), ce qui semble improbable dans nos matériaux. Mais la puissance des calculateurs, et le temps imparti à résoudre les équations numériques, ne nous permettaient pas de réaliser ces calculs sur un nombre plus conséquent d'atomes (donc de diminuer le taux de lacunes).

Afin d'effectuer un premier test de notre calcul, dans le cas de la maille stœchiométrique, nous avons tracé la courbe de densité d'états (DOS) électronique (figure 6.2). Le niveau de Fermi est mis par convention à zéro, ceci afin de rendre possible la comparaison entre les différentes DOS calculées. Ce qui nous intéressait plus particulièrement, est la valeur du gap électronique. Selon la littérature, celle-ci se situe entre 2,4 et 2,7 eV. Nous trouvons une valeur de 0,8 eV, en accord avec le fait reconnu que la DFT (LDA ou GGA) sous-estime cette quantité de façon importante (d'un facteur approximatif de 3).

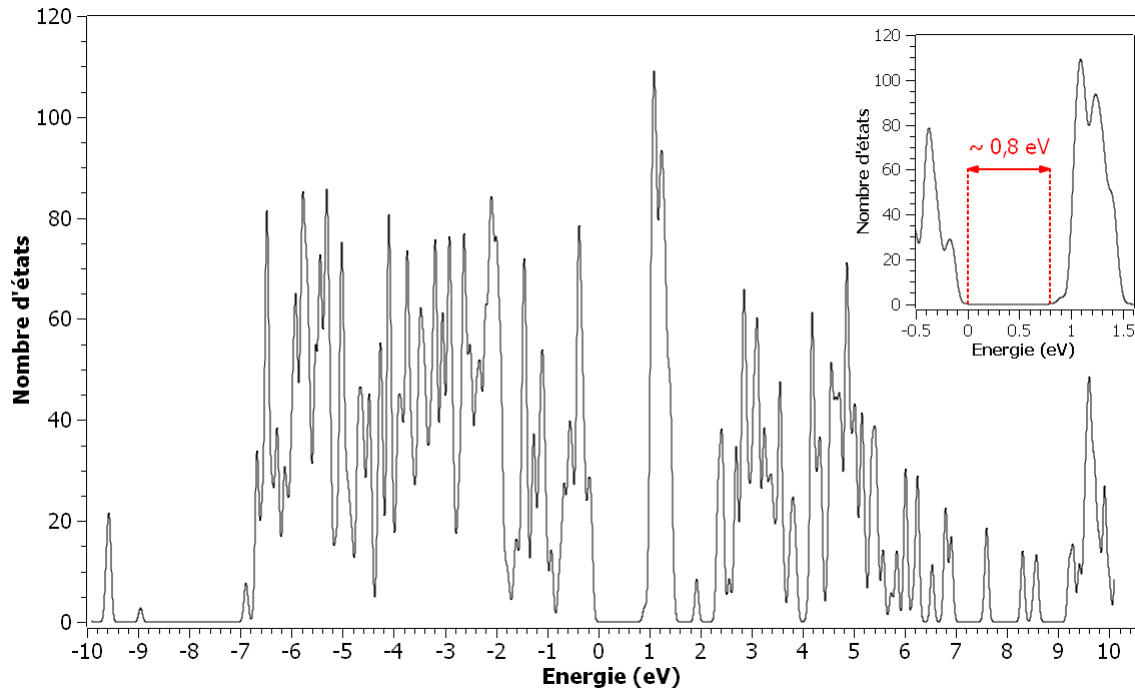


FIGURE 6.2 – Courbe de densité d'états de la maille stœchiométrique de BiFeO_3 , calcul LDA

Dans ce type de calcul, nous ne pouvons par contre pas connaître l'orientation du spin, mais seulement sa valeur et son sens (positif ou négatif) suivant une direction définie de manière arbitraire.

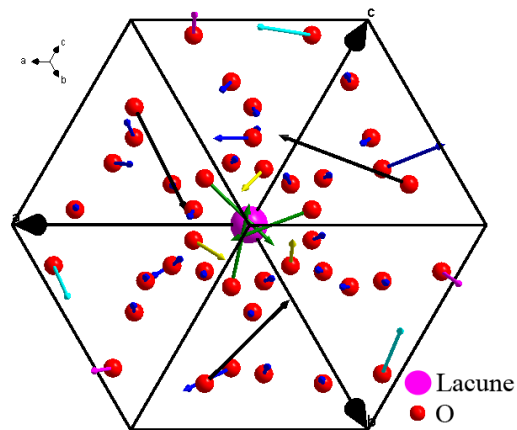


FIGURE 6.3 – Déplacements atomiques des atomes d'oxygènes (multipliés par 10), en projection selon la direction $[111]_{\text{rhomboédrique}}$, cas de la lacune de bismuth neutre en calcul LDA

Avant de détailler chacun des résultats à propos des différents types de lacunes ainsi que leurs charges respectives, nous pouvons faire une remarque générale sur la symétrie des mailles finales en fin d'optimisation. Quelle que soit la modification apportée depuis la structure stœchiométrique, nous conservons globalement la symétrie $R3c$ de la structure d'origine : tous les déplacements possèdent une symétrie C_{3v} lorsque nous nous plaçons le long de l'axe $[111]_{\text{rhombo}}$. Sur la figure 6.3 cela est visible en regardant les flèches de couleurs (représentant les déplacements depuis la maille d'origine, soit stœchiométrique) noires, cyan, vertes, marrons, et violettes. De plus, le diagramme simulé des rayons X de toutes

ces structures, montre une symétrie $R3c$ sans aucune apparition de raies supplémentaires (figure 6.4), seules les intensités des pics sont altérées suite aux déplacements atomiques. Cependant, pour les lacunes en oxygène, celles-ci n'étant pas situées sur l'axe $[111]_{\text{rhomb}}$, en toute logique, la symétrie $R3c$ n'est plus respectée. Mais le but de ces calculs n'étant pas un affinement de structure, le résultat final de la symétrie n'est pas un obstacle pour la suite.

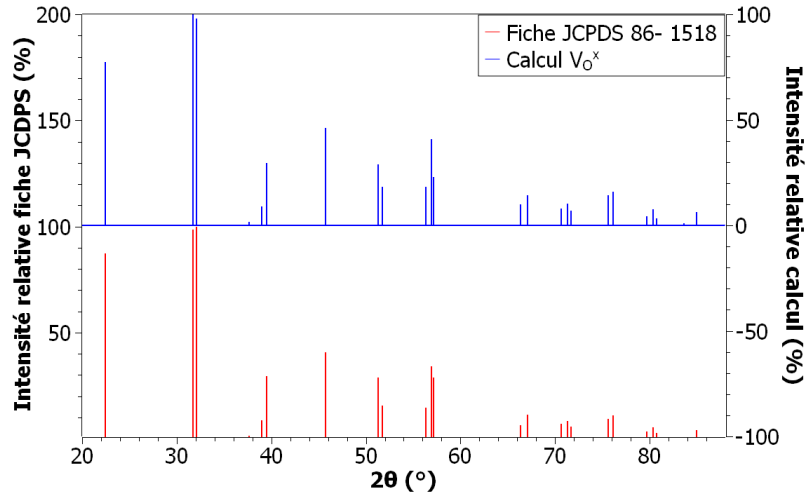
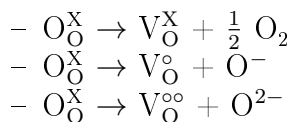


FIGURE 6.4 – Diagramme des rayons X de la fiche JCPDS n° 86-1518, et simulé du calcul V_O^X en GGA

6.2 Systèmes lacunaires en oxygène

Les lacunes d'oxygène (dont la position est toujours $x_V \approx 0,236$; $y_V \approx 0,038$; $z_V \approx 0,963$) ont été créées selon toutes les charges possibles : de la lacune neutre à la charge +2 soit les réactions :



Cette notation anormale provient de la manière dont les supercellules ont été définies en début de calcul. C'est-à-dire que nous avons supprimé un oxygène et son cortège électronique (ce qui correspondrait à une évaporation) à proximité de l'origine, sans modifier le nombre total d'électrons pour notre notation V_O^X . Alors que pour la lacune chargée +1 (soit V_O°), nous avons supprimé un électron de la supercellule, en plus de l'atome d'oxygène (deux pour la lacune notée $V_O^{\circ\circ}$)

6.2.1 Structure atomique

Parmi les déplacements atomiques (tableau 6.2 : LDA, et 6.3 : GGA), ce sont les oxygènes qui ont les plus forts déplacements : ils s'étalent de 0,09 à 0,78 Å. Selon la valeur de la charge, il n'y a pas de tendance marquée quant aux valeurs de ces déplacements. Ensuite c'est le fer qui subit les déplacements les plus élevés : de 0,13 à 0,25 Å. Et plus la supercellule est chargée, plus ces valeurs augmentent ; leur moyenne par contre reste constante avec la charge. En dernier, le bismuth est le moins mobile des atomes (de 0,06 à 0,33 Å). Au contraire du fer, les déplacements du bismuth diminuent avec la charge de la supercellule, et la moyenne des déplacements suit cette logique.

Le fait que les atomes de fer et d'oxygène soit aussi mobiles avec la création de la lacune peut permettre une évolution de la polarisation électrique du matériau. En effet, même si cette propriété provient essentiellement de la paire libre $6s^2$ du bismuth, l'octaèdre FeO_6 contribue dans une moindre mesure à sa valeur.

atome	type longueur	Système			atome	type longueur	Système		
		V_{O}^{\times}	V_{O}°	$V_{\text{O}}^{\circ\circ}$			V_{O}^{\times}	V_{O}°	$V_{\text{O}}^{\circ\circ}$
Bi	minimum	0,1296	0,1044	0,0639	Bi	minimum	0,1055	0,0900	0,0156
	maximum	0,3259	0,1709	0,1237		maximum	0,4039	0,1856	0,1774
	moyenne	0,1545	0,1400	0,0888		moyenne	0,1779	0,1369	0,0736
Fe	minimum	0,1312	0,1302	0,1267	Fe	minimum	0,1053	0,1006	0,1017
	maximum	0,1978	0,2298	0,2496		maximum	0,1557	0,2643	0,3157
	moyenne	0,1448	0,1501	0,1529		moyenne	0,1384	0,1255	0,1270
O	minimum	0,1113	0,0912	0,0878	O	minimum	0,0781	0,0234	0,0366
	maximum	0,7760	0,8104	0,8116		maximum	0,8078	0,8966	0,8055
	moyenne	0,2013	0,2830	0,2008		moyenne	0,2177	0,2523	0,2154

TABLEAU 6.2 – Déplacements minimum et maximum (\AA) dans les systèmes lacunaires en oxygène, calcul LDA

TABLEAU 6.3 – Déplacements minimum et maximum (\AA) dans les systèmes lacunaires en oxygène, calcul GGA

6.2.2 Structure électronique

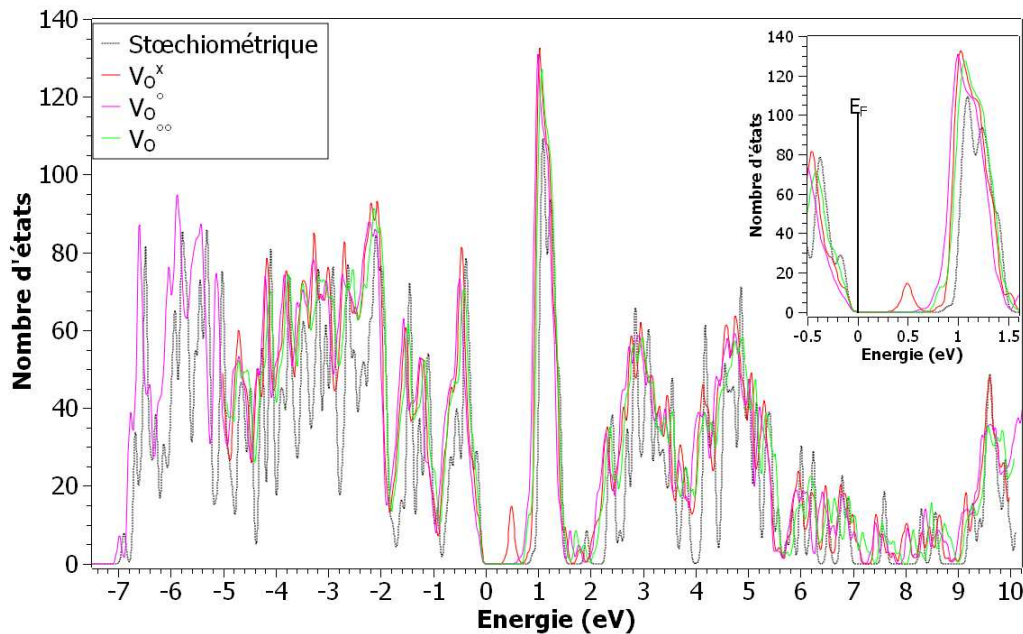


FIGURE 6.5 – Courbes de densité d'états alignées au niveau de Fermi, des structures lacunaire en oxygène en calcul LDA

Nous avons ensuite analysé les courbes de densités d'états électroniques, pour déterminer la réponse des déplacements d'électrons suite à la création des lacunes (figure 6.5). Tout comme pour la maille stœchiométrique, nous avons retranché la valeur de E_F (Énergie de Fermi) à l'échelle énergétique de la courbe afin de ramener cette énergie à une valeur nulle. Ainsi, nous pouvons comparer les différents systèmes calculés entre eux. La

valeur du gap électronique ne subit pas de modification importante. Mais pour la lacune neutre (V_O^X), des états apparaissent dans le gap (insert figure 6.5), rendant possible une augmentation de la conductivité.

Pour le magnétisme du matériau, nous ne pouvons pas déterminer une orientation des spins du fer, car nous travaillons en magnétisme colinéaire. La seule possibilité que nous offrent les calculs quant au magnétisme, est la valeur de ce spin. Et pour y parvenir, nous retranchons le nombre d'électrons de "spin down" au nombre de ceux de "spin up" (cela est fait à partir des populations de Mulliken sur les atomes de fer). Pour les systèmes lacunaires en oxygène, aucun impact sur le sous réseau magnétique n'est à noter.

6.2.3 Conclusion sur les lacunes anioniques

L'octaèdre FeO_6 est bien conservé dans le cas de la lacune anionique (figure 6.6) : nous retrouvons bien 3 distances courtes (environ 1,95 Å) et trois longues (environ 2,08 Å). Seuls les deux octaèdres à proximité de la lacune présentent une contraction de FeO_6 . Par contre, le cuboctaèdre BiO_{12} subit quelques modifications : les distances sont approximativement les mêmes, ce sont particulièrement leurs nombres qui changent (tableau 6.4). Nous avons donc là une violation de la symétrie $R3c$, que nous n'avons pu observer dans le diagramme simulé des rayons X de la structure finale. Suite à cette distorsion, il est alors envisageable d'avoir une conséquence du système lacunaire sur la ferroélectricité du système, cette propriété étant conduite par la paire libre $6s^2$ du bismuth.

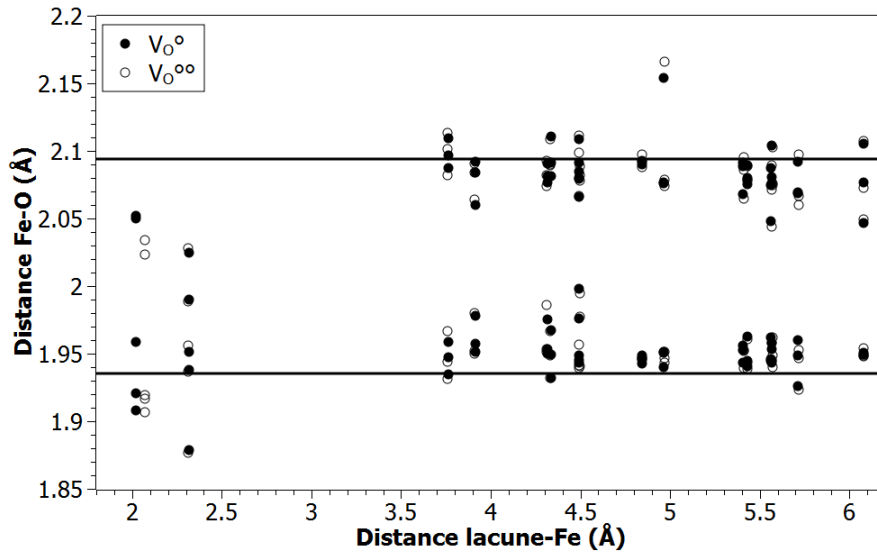


FIGURE 6.6 – Evolution de la distance Fe-O en fonction de la distance lacune-fer, pour les systèmes lacunaires en oxygène chargé +1 et +2, en calcul LDA

Distance Bi-O (Å)	Nombre (stœchiométrique)	Nombre calcul LDA (lacune charge +2 $V_O^{\circ\circ}$)	Nombre calcul GGA (lacune charge +2 $V_O^{\circ\circ}$)
2,3	3	3	3
2,5	3	3	3
3,2	3	2	3
3,4	3	4 (de 3,3 à 3,36 Å)	3 (de 3,2 à 3,36 Å)

TABLEAU 6.4 – Nombre des liaisons et distance Bi-O lors des calculs LDA et GGA pour la lacune $V_O^{\circ\circ}$

Au niveau des angles, nous nous sommes intéressés à celui de l'interaction magnétique (Fe-O-Fe), qui détermine le comportement des spins de la structure (figure 6.7). Alors que le calcul de la maille stœchiométrique ne nous fournit qu'une seule valeur de cet angle (approximativement $151,4^\circ$), ces derniers sont fortement perturbés à proximité de la lacune : de $162,6$ à $140,9^\circ$. Lorsque nous observons l'évolution de cet angle en fonction de la distance lacune-oxygène, celui-ci à une nette tendance à se relaxer pour atteindre une valeur très proche de la maille stœchiométrique. Bien que nous n'observions aucune anomalie de la valeur des spins dans ce type de lacune, de manière purement structurale il est possible d'avoir une forte anomalie magnétique très localisée sur la lacune du système.

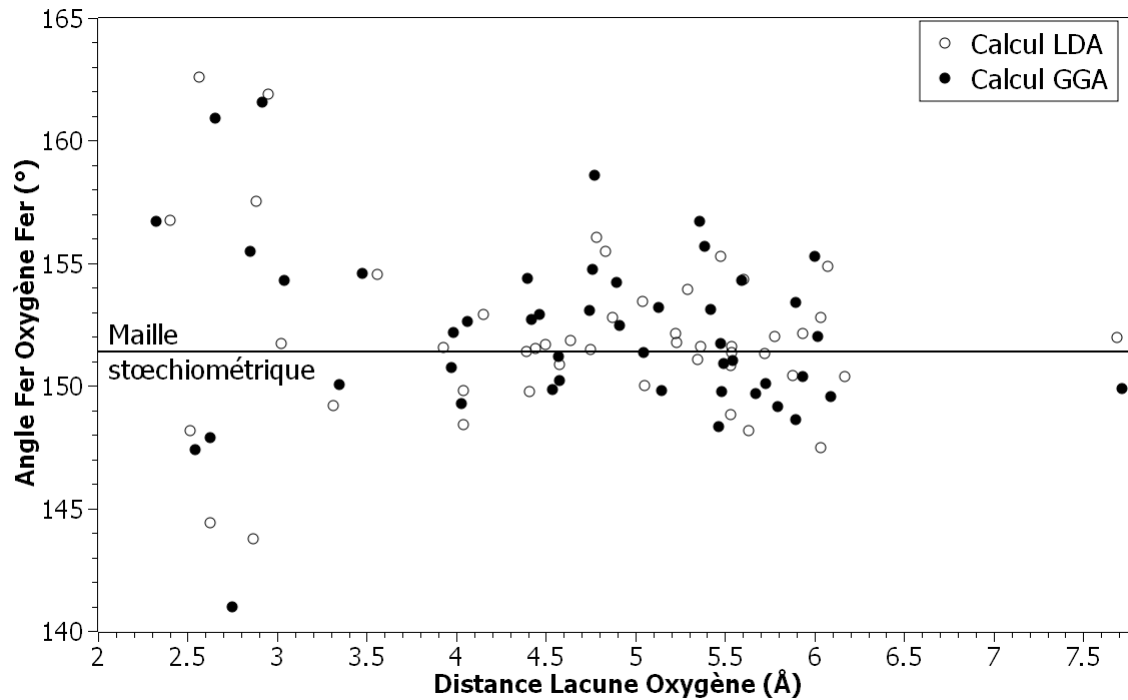


FIGURE 6.7 – Evolution de la valeur de l'angle Fe-O-Fe en fonction de la distance lacune-oxygène, pour le système lacunaire en oxygène chargé +2, en calcul LDA et GGA

Expérimentalement, nous avons observé une augmentation de la conductivité (chapitre IV, section 2) avec le pouvoir oxydant du gaz (donc avec un système moins lacunaire). Or la lacune V_O n'entraîne pas toujours de modification du gap électronique, donc aucune évolution de la conduction électronique n'est à prévoir dans ce cas de lacune. Il est donc nécessaire de faire l'hypothèse qu'un autre type de défaut est créé au sein de BiFeO_3 pour expliquer ce comportement. Cependant, il est possible que cette différence provienne des joints de grains présents dans les céramiques analysées et qui n'apparaissent pas dans les calculs théoriques.

6.3 Systèmes lacunaires en bismuth

De la même manière que pour les lacunes en oxygène, nous avons introduit toutes les charges possibles pour le bismuth : de la charge neutre à -3, soit les réactions :

- $\text{Bi}_{\text{Bi}}^{\text{X}} \rightarrow V_{\text{Bi}}^{\text{X}} + \text{Bi}^0$
- $\text{Bi}_{\text{Bi}}^{\text{X}} \rightarrow V_{\text{Bi}}^{\text{I}} + \text{Bi}^+$
- $\text{Bi}_{\text{Bi}}^{\text{X}} \rightarrow V_{\text{Bi}}^{\text{II}} + \text{Bi}^{2+}$
- $\text{Bi}_{\text{Bi}}^{\text{X}} \rightarrow V_{\text{Bi}}^{\text{III}} + \text{Bi}^{3+}$

Comme pour les lacunes anioniques, cette notation provient de la manière dont les supercellules ont été définies en début de calcul. Ici, nous avons supprimé le bismuth qui se trouve presque à l'origine ($x_V = y_V = z_V \approx 0,014$), et son cortège électronique (ce qui correspondrait à une évaporation) sans modifier le nombre total d'électrons pour notre notation V_{Bi}^X . Alors que pour la lacune chargée -1 (soit V'_{Bi}), nous avons, en plus de supprimer un bismuth, ajouté un électron dans la supercellule (deux pour la lacune notée V''_{Bi} et trois pour V'''_{Bi}).

6.3.1 Structure atomique

Nous conservons aussi dans ce cas le groupe d'espace $R3c$ de la structure d'origine : les déplacements atomiques suivent là aussi une symétrie de type C_{3v} autour de l'axe $[111]_{\text{rhomb}}$ (figure 6.3), ceci de la même manière que les lacunes en oxygène. Et les valeurs de ces déplacements sont similaires à ces mêmes lacunes (tableau 6.5 : LDA et 6.6 : GGA) : l'oxygène est l'espèce chimique qui se déplace le plus (déplacements allant de 0,06 à 0,83 Å, dont la tendance est à l'augmentation avec la charge de la lacune). Les atomes de fer et bismuth se décalent de la même manière et intensité selon la charge : fer de 0,02 à 0,24 Å, bismuth de 0,01 à 0,22 Å. La moyenne de ces déplacements est constante avec la charge de la maille lacunaire.

atome	type longueur	Système			
		V_{Bi}^X	V'_{Bi}	V''_{Bi}	V'''_{Bi}
Bi	minimum	0,0512	0,0095	0,0892	0,0834
	maximum	0,1882	0,1397	0,2202	0,1336
	moyenne	0,1540	0,1048	0,1507	0,1205
Fe	minimum	0,0208	0,0164	0,0630	0,0642
	maximum	0,2391	0,2153	0,2392	0,1478
	moyenne	0,1549	0,1156	0,1496	0,1187
O	minimum	0,1198	0,0613	0,1005	0,0842
	maximum	0,4706	0,4039	0,7959	0,8301
	moyenne	0,2034	0,1499	0,2232	0,2709

TABLEAU 6.5 – Déplacements minimum et maximum (Å) dans les systèmes lacunaires en bismuth, calcul LDA

atome	type longueur	Système			
		V_{Bi}^X	V'_{Bi}	V''_{Bi}	V'''_{Bi}
Bi	minimum	0,1012	0,0195	0,0305	0,0050
	maximum	0,2020	0,2097	0,2043	0,0165
	moyenne	0,1684	0,1460	0,1522	0,0139
Fe	minimum	0,0031	0,0039	0,0045	0,0001
	maximum	0,2695	0,2696	0,2771	0,0236
	moyenne	0,1556	0,1343	0,1419	0,0127
O	minimum	0,0901	0,0495	0,0342	0,0048
	maximum	0,4658	0,8769	0,8852	0,0774
	moyenne	0,1797	0,2345	0,3269	0,0144

TABLEAU 6.6 – Déplacements minimum et maximum (Å) dans les systèmes lacunaires en bismuth, calcul GGA

6.3.2 Structure électronique

Au niveau des courbes de densité d'états électronique (figure 6.8), nous avons bien plus de modifications autour du gap que pour les lacunes d'oxygène. Excepté pour la lacune chargée -3, toutes les lacunes provoquent l'apparition d'au moins deux bandes énergétiques vides dans le gap (insert figure 6.8); ce qui aurait pour effet de diminuer l'énergie d'activation de la conduction électrique (sans modifier la valeur du gap elle-même, qui reste de 0,8 eV selon le calcul LDA). La lacune Bi est un défaut accepteur d'électrons, comme le montre l'apparition des états vides dans le gap.

Dans ces systèmes lacunaires, nous avons de fortes modifications dans le réseau magnétique. Cela ne concerne pas les deux supercellules de plus fortes charge (-2 et -3). Mais les deux autres (charge neutre et -1), celles-ci possèdent deux atomes de fer (notés Fe_a et

Fe_b), sur les 16 que possède la supercellule, dont le spin a été fortement modifié par la perte d'un atome de bismuth (figure 6.9). Leur valeur a été diminuée :

- V_{Bi}^{X} : 2,081 μ_{B} et 3,018 μ_{B}
- V'_{Bi} : 2,082 μ_{B}

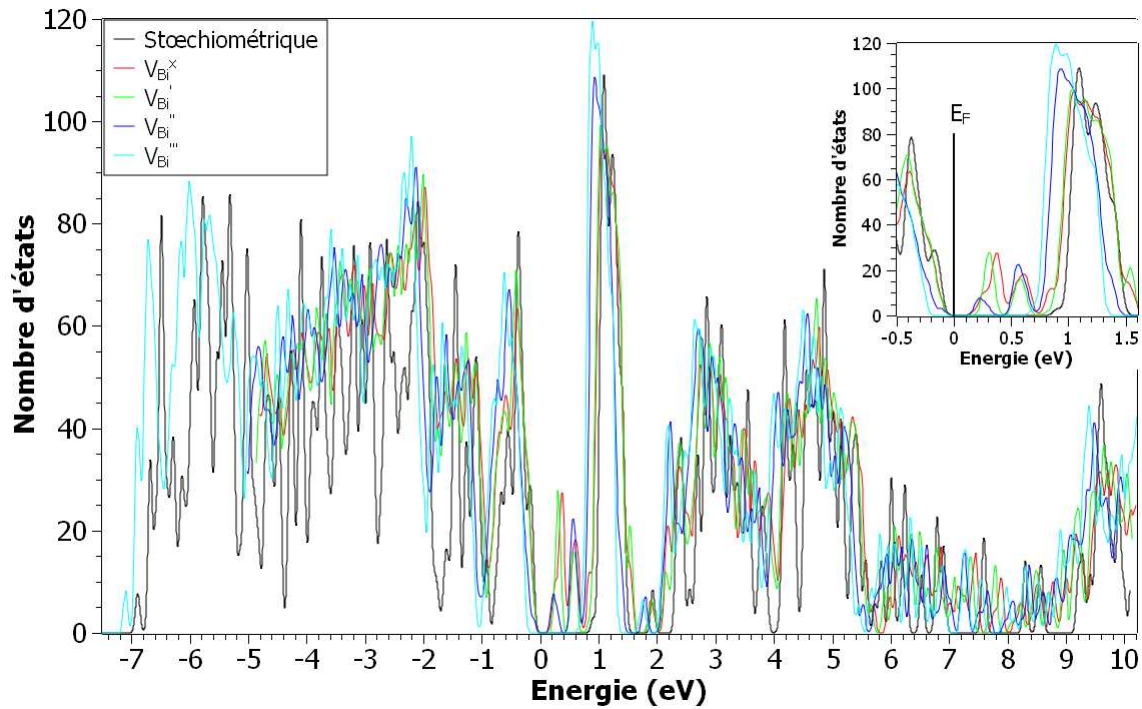


FIGURE 6.8 – Courbes de densité d'états alignées au niveau de Fermi, des structures lacunaire en Bismuth en calcul LDA

Système	Atome	Spin up nbr e^-	Spin down nbr e^-	Spin total ($S\uparrow - S\downarrow$)	Nombre total d'électron
Stoechiométrique	Fe_a	8,654	4,794	3,86	13,448
	Fe_b	4,794	8,654	-3,86	13,448
V_{Bi}^{X}	Fe_a	7,904	5,823	2,081	13,727
	Fe_b	5,277	8,295	-3,018	13,572
V'_{Bi}	Fe_a	7,908	5,826	2,082	13,734

TABLEAU 6.7 – Evolution du spin sur les sites d'anomalies magnétiques du fer pour les systèmes en bismuth V_{Bi}^{X} et V'_{Bi} , en calcul LDA

La valeur d'origine des spins du fer étant de 3,86 μ_{B} . Les deux spins de 2 μ_{B} sont situés sur le même atome du fer pour les deux lacunes (tableau 6.7). Pourtant, aucun de ces atomes de fer n'a perdu d'électrons, l'un d'eux a juste vu leur spin s'inverser (c'est-à-dire le passage de spin up à spin down, ou inversement). Au contraire d'une perte, c'est un gain d'électrons dans les deux cas, d'environ 0,3 (Fe_a) et 0,1 électron (Fe_b).

Le nombre total d'électrons sur les atomes de fer dans la maille stoechiométrique nous apporte une information : idéalement la configuration d'un ion Fe^{3+} est $3p^6 3d^5 4s^0$, ce qui nous amène à 11 électrons. Or le résultat du calcul nous indique que les atomes de fer possède 13,5 électrons dont $\sim 8,5$ en spin up. Une configuration possible pour ces 8,5 électrons serait $3p^3 3d^5 4s^{0,5}$, les ~ 5 électrons en spin down se placeraient alors de la

manière suivante : $3p^3 3d^2 4s^0$. Soit une configuration finale $3p^6 3d^7 4s^{0,5}$, ce qui se traduit donc par un plus faible degré d'oxydation. Les 2 électrons supplémentaires en spin down n'ayant pas d'autres choix que de se placer en spin opposé que ceux de la configuration idéale, la valeur du spin diminue, et passe de 5 (cas idéal à $11 e^-$) à $\sim 3,9$ (cas du calcul à $13,5 e^-$). De plus, le fer n'ayant plus 5 électrons dans la couche d , ces derniers peuvent alors faire du couplage spin orbite, modifiant encore une fois la valeur de l'aimantation. Ce gain est rendu possible par une perte électronique du bismuth, et sûrement par la paire libre $6s^2$ du bismuth donneuse en électrons.

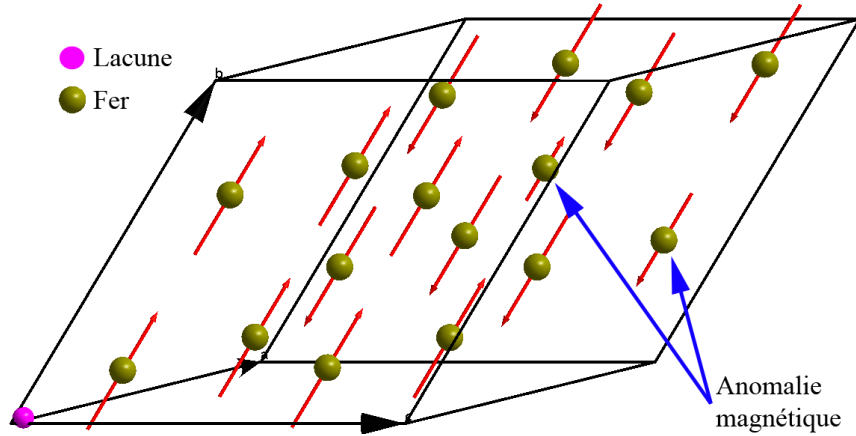


FIGURE 6.9 – Réseau magnétique pour le système lacunaire en bismuth de charge neutre, calcul LDA

Nous avons exactement les mêmes anomalies dans le cas des systèmes calculés en GGA pour trois types de lacunes (tableau 6.8) : V_{Bi}^{X} , $V_{\text{Bi}}^{\text{'}}$ et $V_{\text{Bi}}^{\text{'}}$. Là aussi ce sont des gains d'environ 0,2 et 0,1 électron dans tous les cas. L'atome de fer Fe_b concerné est aussi le même dans le cas des calculs de type GGA (celui-ci conservera cette nomenclature). Par contre, le second atome de fer possédant une anomalie magnétique, diffère entre la LDA et la GGA, mais est commun entre tous les calculs possédant cette dernière approximation théorique (celui-ci sera nommé Fe_c). Le spin total des différentes mailles présentant des anomalies magnétiques sont résumés dans le tableau 6.9.

Système	Atome	Spin up nbr e^-	Spin down nbr e^-	Spin total ($S_{\uparrow} - S_{\downarrow}$)	Nombre total d'électron
Stœchiométrique	Fe_c	8,654	4,794	3,86	13,448
	Fe_b	4,794	8,654	-3,86	13,448
V_{Bi}^{X}	Fe_c	7,984	5,653	2,331	13,637
	Fe_b	5,101	8,357	-3,256	13,458
$V_{\text{Bi}}^{\text{'}}$	Fe_c	7,983	5,652	2,331	13,635
$V_{\text{Bi}}^{\text{'}}$	Fe_c	7,693	5,935	1,758	13,628

TABLEAU 6.8 – Evolution du spin sur les sites d'anomalies magnétiques du fer pour les systèmes en bismuth V_{Bi}^{X} et $V_{\text{Bi}}^{\text{'}}$ $V_{\text{Bi}}^{\text{'}}$, en calcul GGA

Les deux types de calculs concordent donc bien entre eux pour les anomalies de spin. Or nous avons vu dans le chapitre précédent que les recuits sous atmosphères réductrice et oxydante altèrent le réseau magnétique dans le cas des monocristaux (c.f. figure 4.11 chapitre IV section 2). Nous pouvons alors envisager une perte croissante de bismuth avec la diminution de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère de recuit. En effet, le

spin total de la maille s'élève dans le cas des lacunes de bismuth (tableau 6.9). Dans ce cas, nous aurions des lacunes en bismuth aussi lors du recuit sous air, mais en plus faible quantité. Toutefois, par rapport aux valeurs expérimentales, ces valeurs de spin totales sont très élevées et ne relèvent plus de l'antiferromagnétisme mais du ferromagnétisme, ceci est dû à la forte teneur en lacune (6,25 %) dans le système.

Type de calcul	LDA		GGA		
Système	V_{Bi}^{X}	V'_{Bi}	V_{Bi}^{X}	V'_{Bi}	V''_{Bi}
Spin total	-0,852	-1,672	-0,907	-1,648	-2,286

TABLEAU 6.9 – Spin total des supercellules présentant des anomalies magnétiques

6.3.3 Conclusion sur les lacunes cationiques

Les lacunes de Bi peuvent expliquer le fait que nous avons expérimentalement une augmentation de la conductivité de nos échantillons avec la pression partielle en O_2 ; car nous avons apparition de bandes énergétiques dans le gap du système lacunaire. Au niveau magnétique, la théorie et l'expérience concordent assez bien : nous avons augmentation de l'aimantation avec le pouvoir réducteur du gaz. Ceci est conforté directement par la valeur du spin total de la maille de calcul (tableau 6.9) ; mais aussi par les valeurs de l'angle Fe-O-Fe (figure 6.10). Tout comme le système lacunaire en oxygène, la création d'une lacune de bismuth au sein de BiFeO_3 perturbe fortement ces angles à proximité de celle-ci. Il y a ensuite un phénomène de relaxation : les angles se rapprochent de la valeur de la maille stœchiométrique avec l'augmentation de la distance lacune-oxygène. Cet effet est alors très localisé, mais pourrait avoir un impact sur l'aimantation macroscopique du matériau.

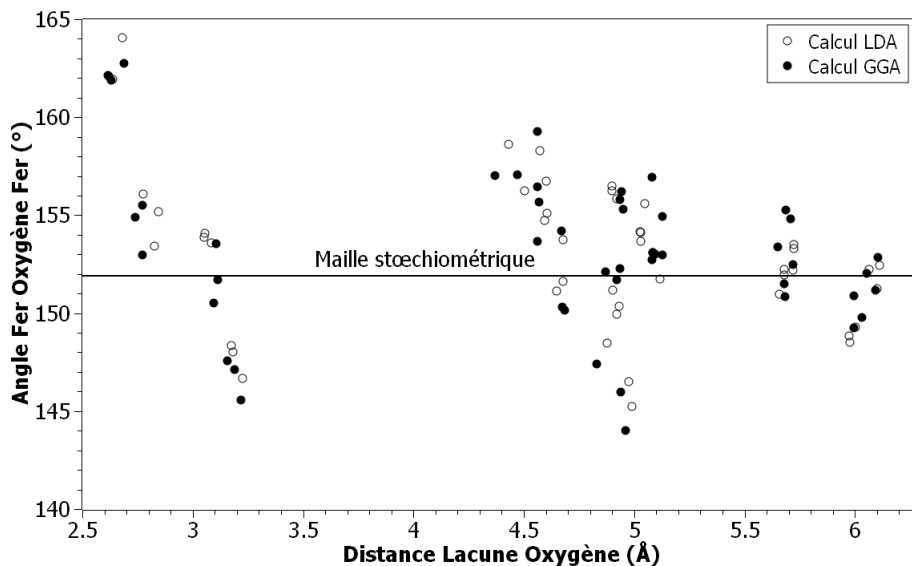


FIGURE 6.10 – Evolution de la valeur de l'angle Fe-O-Fe en fonction de la distance lacune-oxygène, pour le système lacunaire en bismuth neutre, en calcul LDA et GGA

Concernant les distances Fe-O, nous n'avons pas de modifications notables (figure 6.11) : les trois distances courtes sont conservées (1,94 à 1,96 Å) ainsi que les trois longues (2,08 Å). Par contre, le cuboctaèdre BiO_{12} est fortement altéré par la lacune : autant du point de vue de la distance Bi-O que par le nombre de ce type de liaison (tableau 6.10). De la même manière que les lacunes anioniques, la symétrie $R3c$ n'est plus respectée, et la

ferroélectricité, majoritairement conduite par le bismuth, pourrait alors être modifiée par ce type de lacune.

Distance Bi-O (Å)	Nombre (stœchiométrique)	Nombre calcul LDA (lacune neutre V_{Bi}^{\times})	Nombre calcul GGA (lacune neutre V_{Bi}^{\times})
2,3	3	4 (de 2,32 à 2,37 Å)	4 (de 2,26 à 2,32 Å)
2,5	3	2 (2,43 et 2,52 Å)	2 (2,5 et 2,6 Å)
3,2	3	5 (de 3,15 à 3,26 Å)	1 (3,13 Å)
3,4	3	1 (3,32 Å)	5 (de 3,27 à 3,38 Å)

TABLEAU 6.10 – Nombre et distance des liaisons Bi-O lors des calculs LDA et GGA pour la lacune V_{Bi}^{\times}

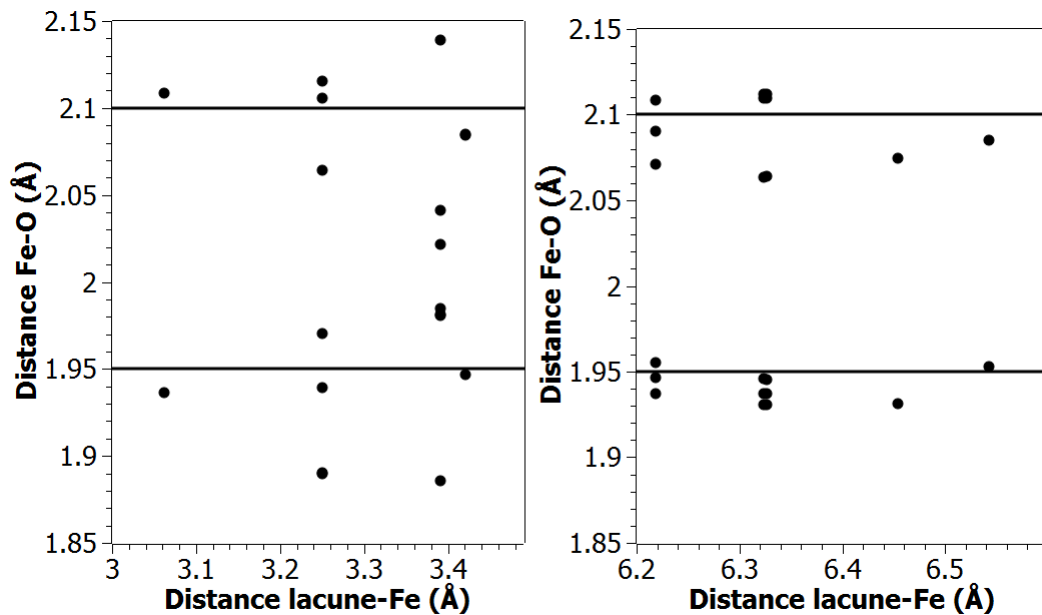


FIGURE 6.11 – Evolution de la distance Fe-O en fonction de la distance lacune-fer, pour le système lacunaire en bismuth chargé -3, en calcul LDA

6.4 Conclusion sur les simulations numériques

Les calculs réalisés sur les systèmes BiFeO_3 , stœchiométrique et lacunaires en oxygène et bismuth, nous ont amené à plusieurs conclusions. En premier lieu, BFO est trouvé isolant, avec un gap de 0,8 eV (valeur sous-estimée d'un facteur trois par rapport à l'expérience, soit 2,4 eV). Cette valeur est très peu modifiée par la création des lacunes dans BFO. Nous n'avons pas observé de changement important de la structure suite à l'insertion d'une lacune, quelque soit sa nature : nous conservons globalement la phase $R3c$ d'origine. Nous pouvons tout de même constater une évolution pour la distance de certaines liaisons (particulièrement Bi-O), qui sont modifiées suite au changement de volume local dû à la création du défaut. La configuration électronique globale est peu modifiée (bande interdite exceptée).

Cependant, cette bande interdite subit d'importants changements lorsque nous introduisons des lacunes au sein de la structure : alors que la majorité des lacunes induisent l'apparition de bandes énergétiques dans le gap, certaines le laissent inchangé ($V_{\text{Bi}}^{\prime\prime\prime}$, V_{O}° et

V_O°). Ce comportement pourrait expliquer les différences dans les mesures de conductivité réalisées sur les différents recuits de nos céramiques.

Au niveau magnétique, le calcul réalisé sur la maille stœchiométrique nous indique que le moment magnétique des ions Fe^{3+} est plus faible que celui attendu : $\sim 3,9$ électrons en spin up au lieu des 5 attendus. Cela est dû à un gain électronique de ces atomes depuis ceux de bismuth. Il en résulte une possibilité de couplage de type spin-orbite, modifiant encore le magnétisme du fer. Pour les lacunes de bismuth neutre et chargée -1 (ainsi que la lacune chargée -2 pour le calcul GGA) entraînent une (deux dans certains cas) anomalies sur la valeur du spin. Certains électrons de(s) l'atome(s) de fer concerné(s) passe de spin up (down) à spin down (up). Il en résulte alors une augmentation de l'aimantation totale de notre supercellule de calcul. Bien que l'ordre de grandeur soit différent, ce phénomène a été observé lors de nos mesures magnétiques pour les recuits les plus réducteurs, soit ceux favorisant la perte de bismuth. En plus de cette variation concernant directement le magnétisme total, l'angle responsable des interactions magnétiques (Fe-O-Fe), est fortement modifié de manière très locale autour de la lacune. Cet effet s'estompe rapidement avec l'éloignement de l'atome d'oxygène central par rapport à la lacune. Il est donc envisageable qu'un deuxième type d'anomalie magnétique se manifeste, très localisée sur les lacunes anioniques et cationiques.

Troisième partie

Anomalies basses températures de BiFeO_3

Bien que BiFeO_3 soit étudié de façon intensive depuis la mise en évidence de sa forte polarisation sous forme de couche mince ($P \sim 100 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), il reste un grand nombre d'inconnues sur les propriétés même du massif. Plus particulièrement, de nombreuses anomalies observées à basse température restent incomprises, certaines controversées, car non reproductibles en raison de la technique utilisée ou de l'échantillon. Ces anomalies sont observées lors de mesures magnétiques (transition verre de spin) [124, 125, 127], d'électromagnons [111, 116, 161, 162], d'analyses neutroniques [110, 163], ou mécaniques [147]; à des températures de 30, 50, 90, 140, 200, 250 K.

Chapitre 7

Etude structurale

7.1 Analyse thermique

Dans le but de détecter d'éventuelles transitions de phases à basses températures, des analyses thermiques différentielles (DSC) ont été réalisées au-dessous de la température ambiante avec une programme de montée en température de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Cette étude est réalisée sur des monocristaux de BiFeO_3 élaborés par la méthode par flux. Sur ces résultats (figure 7.1), nous n'observons aucune transition structurale de notre matériau ; en effet, aucun pic endothermique ou exothermique, indiquant une quelconque transformation du matériau, n'est observé.

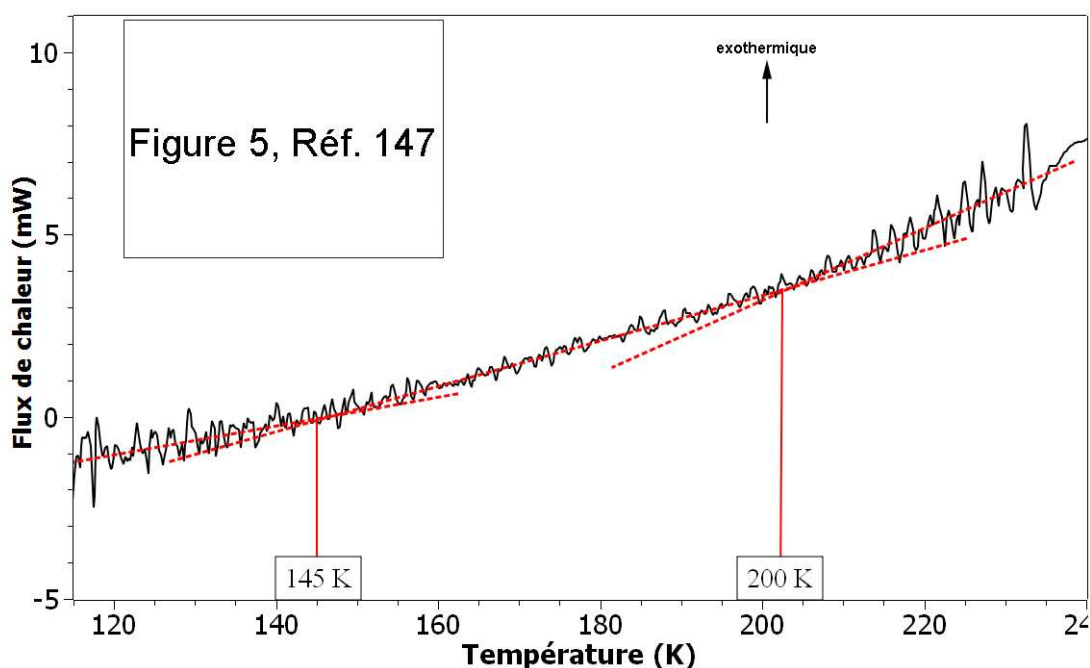


FIGURE 7.1 – Etude DSC à basse température de BiFeO_3 monocristallin sans recuit, montée à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Insert : analyse effectuée par le groupe Redfern *et al* [147]

Cette étude est en contradiction avec l'analyse réalisée par le groupe de Redfern *et al* [147], où une transition de phase est observée à 140 K (insert de la figure 7.1). Cependant, cette anomalie est faible puisque la hauteur maximale du changement de comportement par rapport à la valeur à plus basse température (125 K) est de l'ordre de 0,5 mW. Cependant, un changement de pente pour des mesures DSC indique une modification

de la capacité calorifique, donc une transition. Une inspection plus fine montre sur nos données expérimentales des changements de pentes (bien que très faibles) autour de ~ 140 et ~ 200 K ; deux températures déjà reportées dans la littérature. Par contre, le sens de la transition que nous observons est l'inverse de celle notée par l'étude de Redfern *et al.* Ces variations sont très faibles, et si aucune observation n'avait été rapportée, il aurait été délicat de suspecter ces deux anomalies.

7.2 Analyse structurale par diffraction des rayons X

Nous avons étudié l'évolution en température d'une raie de Bragg du monocristal BFO, sur la même gamme de température : 80 - 300 K. Nous nous sommes focalisés sur les valeurs de 2θ comprises entre $65,5$ et 67° , correspondant à la raie 208_{hex} ($220_{\text{p.c.}}$). Nous avons utilisé, pour enregistrer ces diagrammes, un montage Bragg-Brentano de haute résolution (résolution : $0,0002^\circ$) et une source intense de rayons X (anode tournante).

Quelle que soit la température, le pic de Bragg ne subit aucun dédoublement, ni élargissement, et par ailleurs, aucun pic supplémentaire dans cette gamme d'angle n'apparaît. Ceci confirme le fait que BiFeO_3 reste dans le groupe d'espace $R3c$ jusqu'aux plus basses températures. Nous avons tracé l'évolution de la distance interréticulaire du pic 208 hexagonal en fonction de la température, normalisée par rapport à sa propre valeur à 85 K (figure 7.2). Nous pouvons remarquer un subtil changement dans l'évolution de la distance interréticulaire à 180 K. Le coefficient de dilatation thermique passe alors de $6,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($T < 180 \text{ K}$) à $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($T > 180 \text{ K}$). Cependant, contrairement aux données DSC, aucune variation n'est observable à 140 et 200 K. Il existe donc une troisième anomalie à 180 K qui n'a pas encore été rapportée dans la littérature.

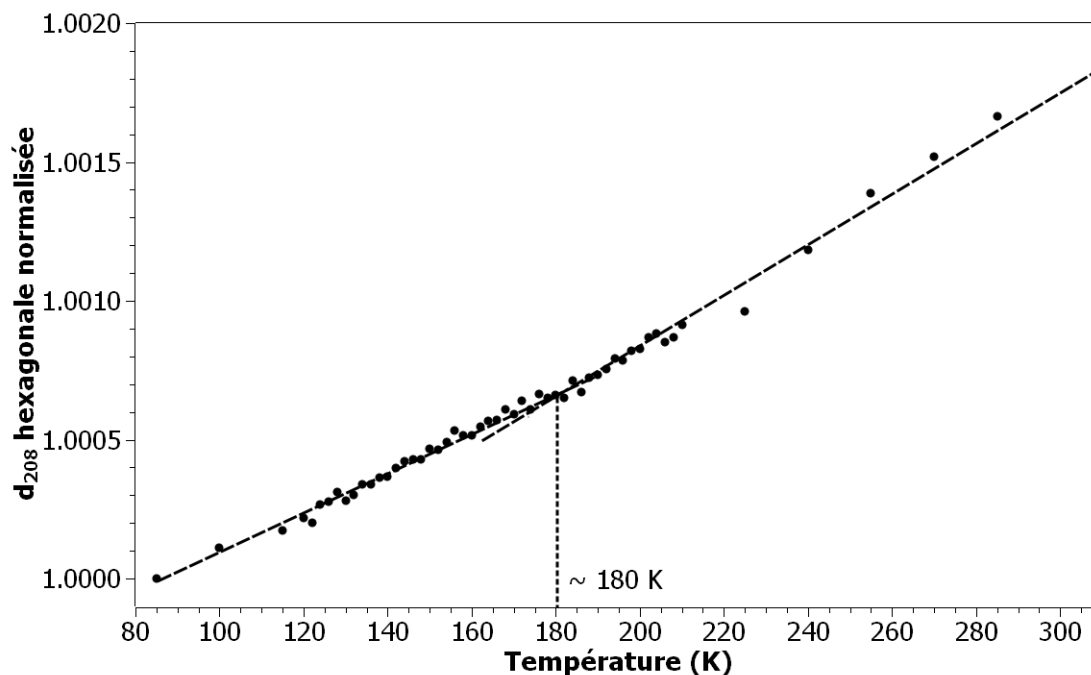


FIGURE 7.2 – Evolution de la distance interréticulaire normalisée de la raie 208_{hex} en fonction de la température, échantillon monocristallin

7.3 Anomalie des modes de vibration par spectroscopie RAMAN

Pour tenter de comprendre les observations précédentes, nous avons été conduits à explorer plus localement la structure, par microRaman. Cette spectroscopie a particulièrement été utilisée pour observer les modes associés aux électromagnons. Ainsi, cette technique a permis de démontrer l'existence de deux anomalies, l'une à 140 K et la seconde à 200 K d'après la littérature [110, 111, 116, 125, 133]. Cependant, bien que les électromagnons concernent les bas nombres d'onde du spectre RAMAN ($< 100 \text{ cm}^{-1}$), nous avons plus particulièrement étudié la partie des plus hauts nombres d'onde. Cette étude est réalisée sur des monocristaux produits par la méthode de flux.

Afin d'étudier les modes de phonons de BiFeO_3 , nous avons réalisé des spectres RAMAN en température de 80 à 300 K avec un pas de 10°C , et plusieurs polarisations à chaque température : nulle, parallèle (XX) et perpendiculaire (XY). Cette polarisation est obtenue en insérant un polariseur entre le rayon laser sortant de la source et l'échantillon, et un analyseur placé entre l'échantillon et le détecteur.

Le moment dipolaire $\vec{\mu}$ induit par le champ électrique \vec{E} de la lumière incidente est donné par la formule :

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (7.1)$$

Où α est le tenseur de polarisabilité du matériau :

$$[\alpha] = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (7.2)$$

Pour le groupe $R3c$, les règles de symétrie ne permettent que 27 modes de phonons optiques :

$$\Gamma_{opt.,R3c} = 4A_1 + 5A_2 + 9E \quad (7.3)$$

Dont seulement 13 sont actifs en RAMAN :

$$\Gamma_{RAMAN,R3c} = 4A_1 + 9E \quad (7.4)$$

Les tenseurs de polarisabilités sont alors :

$$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & a \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} c & & \\ & -c & d \\ & d & \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} & -c & -d \\ -c & & \\ -d & & \end{bmatrix} \quad (7.5)$$

modes $A_1(Z)$ mode $E(Y)$ modes $E(-X)$

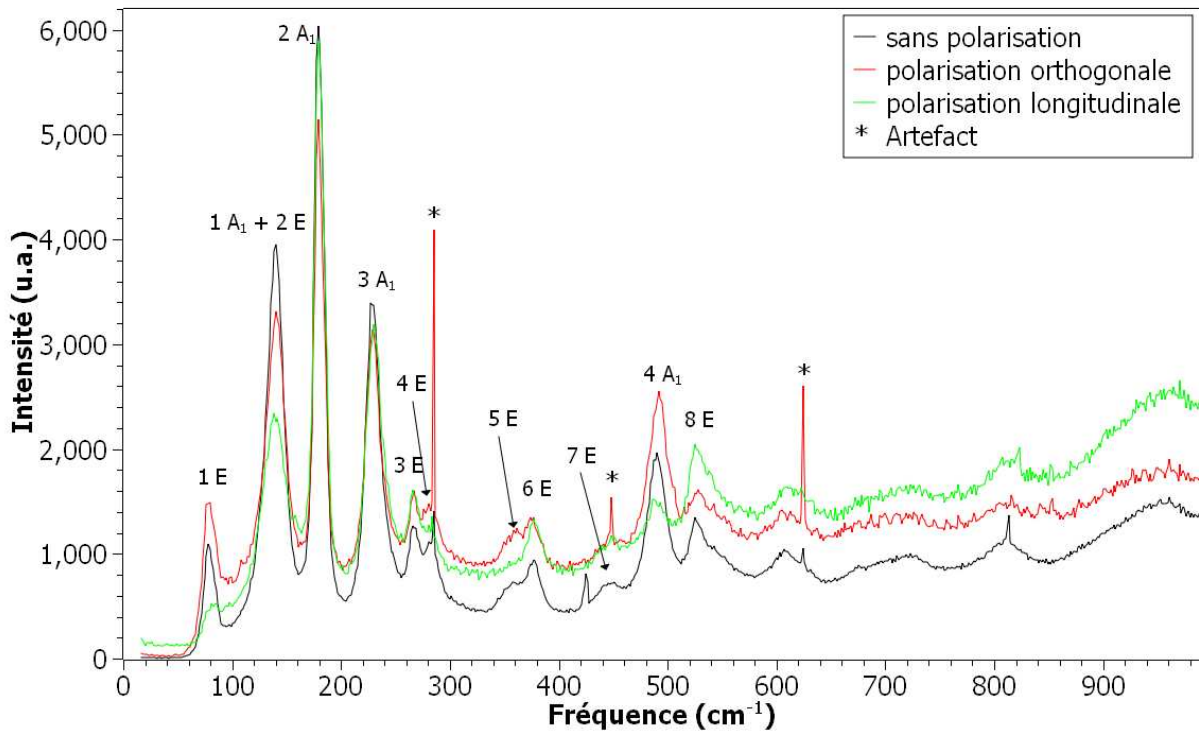


FIGURE 7.3 – Spectres RAMAN avec et sans polarisation sur BFO monocristallin à 133 K

Type de mode	Fréquence en cm^{-1}			
	Notre travail	Hermet <i>et al</i>	Fukumura <i>et al</i>	Cazayous <i>et al</i>
1 E	79,2	102 (E 1TO)	77	81
1 A_1 + 2 E	139,5	152 (E 2TO)	136 (E)	132 (2 E)
			147 (E)	145 (1 A_1)
2 A_1	180,0	180 (A_1 1LO)	176	175.5
3 A_1	229,5	277 (A_1 2LO)	227	222.7
3 E	266,8	263 (E 4TO)	265	263
4 E	283,6	274 (E 5TO)	279	276
5 E	357,8	335 (E 6TO)	351	348
6 E	377,2	378 (E 7TO)	375	370
7 E	445,2	409 (E 8TO)	437	441
4 A_1	490,1	535 (A_1 4LO)	490	471
8 E	526,0	509 (E 9TO)	525	523

TABLEAU 7.1 – Fréquences et type de résonances de BiFeO_3 à 133 K en polarisation nulle, selon notre travail et des références [244], [245] et [246]

Grâce à la configuration polariseur/analyseur, nous sélectionnons la réponse du matériau : A_1 (configuration XX) et E (configuration XY). Cela se traduit par l'extinction (ou diminution en intensité) de certaines réponses du matériau, ou au contraire, leur accentuation. Lorsque nous sommes en polarisation parallèle, nous avons l'extinction (ou l'affaiblissement en intensité) des raies de type E qui sont des réponses de type perpendiculaire dans le tenseur de polarisabilité. Inversement, lorsque nous nous plaçons en polarisation perpendiculaire, ce sont les raies de type A_1 qui sont de plus faible intensité. Nous pouvons alors attribuer les différents modes de BiFeO_3 sur le spectre RAMAN

(figure 7.3), dont les valeurs des fréquences à 133 K sont notées dans le tableau 7.1. Remarquons que le mode à $139,5 \text{ cm}^{-1}$ diminue en intensité selon les deux polarisations, il est donc sensible aux deux types de vibrations, et possède alors les deux composantes (A_1 et E).

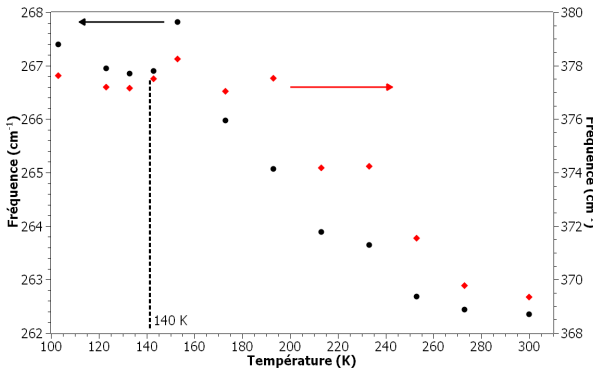


FIGURE 7.4 – Evolution des fréquences 265 (3E) & 375 (6E) cm^{-1} en température, polarisation nulle

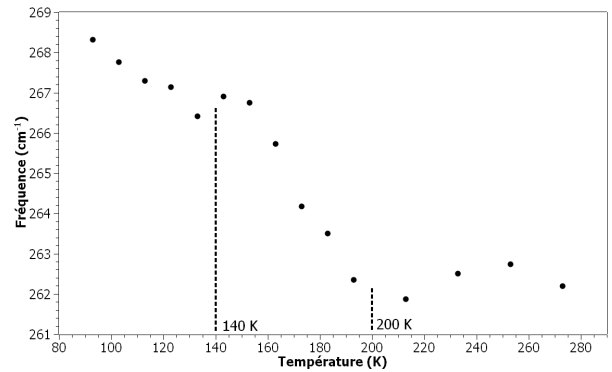


FIGURE 7.5 – Evolution de la fréquence 265 (3E) cm^{-1} en température, polarisation perpendiculaire

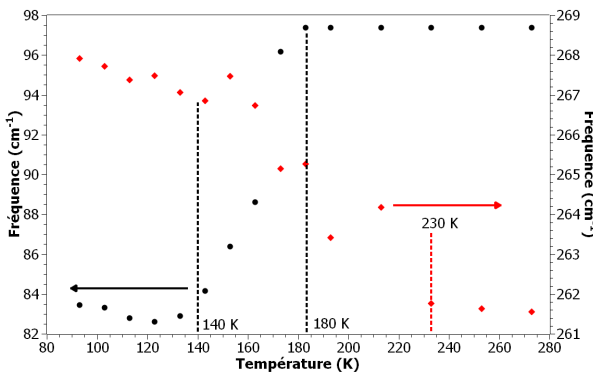


FIGURE 7.6 – Evolution des fréquences 90 (1E) & 265 (3E) cm^{-1} en température, polarisation parallèle

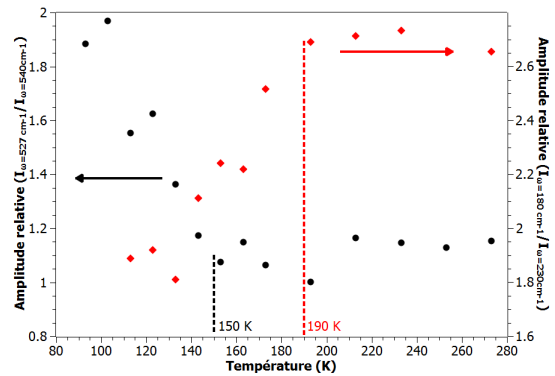


FIGURE 7.7 – Evolution de l'amplitude relative des fréquences 527 (8E)/540 (9E) & 180 ($2A_1$)/230 ($3A_1$) cm^{-1} en température, polarisation parallèle

Nos résultats sont très proches de plusieurs études RAMAN de BiFeO_3 [245, 246, 247], mais aussi des valeurs calculées [244]. Il persiste par contre toujours une incertitude sur la nature des modes à $\sim 139 \text{ cm}^{-1}$: Fukumara *et al* [245] les annotent tous les deux comme étant de type E; alors que Cazayous *et al* [246], les identifient E et A_1 respectivement. Au niveau du calcul (réalisé entre les fréquences de 100 et 600 cm^{-1}), de nombreux modes sont obtenus théoriquement, mais tous ne sont pas observables expérimentalement. Les modes A_1 de type longitudinales sont présents sur les spectres expérimentaux (à une exception près : A_1 3LO, fréquence calculée de 428 cm^{-1}), au contraire de tous ceux orthogonaux. Quant aux modes E, c'est l'inverse : ce sont les orientations longitudinales qui sont absentes des données expérimentales ; mais les transversales sont elles visibles (à une exception près : E 3TO, fréquence calculée de 237 cm^{-1}). Les modes absents en RAMAN sont par contre visibles lors d'analyses infrarouge, dont les fréquences expérimentales sont relativement proches de celles théoriques. Ceci appuie le fait que ce type de calcul est fiable concernant la détermination des modes de vibrations de BiFeO_3 ; il nous est alors possible de se référer à cette étude pour nos résultats.

Concernant l'évolution en température du spectre RAMAN de BiFeO_3 , nous ne notons pas de modification significative de l'allure du spectre global du matériau, cela indique, encore une fois, l'absence de transition de phase sur cette gamme de température (80 - 300 K). C'est alors dans l'étude plus fine des spectres (évolutions des fréquences, intensité et/ou des largeurs à mi-hauteurs des modes RAMAN) que nous décelons des anomalies. La plus grande majorité des modes de phonons présentent un changement de comportement à la température de ~ 140 K, et ce, quelles que soient la fréquence et la polarisation lors de l'acquisition (figure 7.4 à 7.7). Cette anomalie est visible aussi bien en évolution de fréquence (figure 7.4 à 7.6), qu'en intensité (figure 7.7). En fonction de la fréquence, nous avons différents types de comportements : certaines évoluent vers des modes durs (265 cm^{-1} , figure 7.4 à 7.6), d'autres vers des modes mous (90 cm^{-1} , figure 7.6). A plus haute température, différentes anomalies sont à noter. Deux à 180 et 200 K, qui ne sont pas toujours visibles en fonction de la polarisation. Par exemple la fréquence de $\sim 265 \text{ cm}^{-1}$ est observable en polarisation perpendiculaire XY (figure 7.5), au contraire des polarisations nulles et longitudinales (figures 7.4 et 7.6 respectivement). De plus ce comportement est aussi sensible à la fréquence : en polarisation XX, nous pouvons la remarquer à $\sim 90 \text{ cm}^{-1}$, mais pas à $\sim 265 \text{ cm}^{-1}$ (figure 7.6). Cette observation est valable pour la température de 200 K. Une quatrième température est aussi à noter pour certaines fréquences et polarisation : ~ 230 K (figure 7.6).

Le fait que nous ayons des modifications des modes de phonons dans la gamme de fréquence analysée peut expliquer le changement de pente notée en mesures DSC à ~ 140 et 200 K. En effet, une modification des forces de liaison aurait un impact sur la dilatation et la capacité calorifique du matériau. Ce que l'on observe bien aussi en DRX à 180 K. Dans ce cas, il n'est alors pas nécessaire d'avoir une transition structurale pour expliquer les phénomènes observés en mesures DSC, DRX et RAMAN ; un phénomène de transfert de charge est une possibilité imaginable pour expliquer ces différentes évolutions.

7.4 Mesure d'élasticité par spectroscopie de résonance ultrasons

La modification des modes de phonons et l'évolution de la raie 208_{hex} en diffraction des rayons X dans la gamme des basses températures, suggèrent une modification de la constante élastique de BiFeO_3 . Nous avons donc réalisé en collaboration des mesures d'élasticité de notre matériau. Cette expérience a été réalisée par M.A. Carpenter, J.F. Scott (Cambridge), et G. Catalan (Barcelone). Lors de cette étude, des échantillons céramique et monocristallin ont été utilisés pour la spectroscopie de résonance ultrasons (SRU), dont les mesures sont dominées par les phénomènes d'élasticités du matériau. Parmi ces phénomènes, qui sont réversibles, nous avons l'allongement, la compression et plus particulièrement les cisaillements qui sont sensibles aux ultrasons. Les cisaillements sont des déplacements des plans d'atomes les uns par rapport aux autres décalant les couches d'atomes. Cette méthode d'analyse permet de déterminer le module de cisaillement G , ainsi que le facteur δ , la perte inélastique, qui est l'angle entre la contrainte et l'élongation (soit le ratio entre les parties imaginaire et réelle du module de cisaillement). $\tan \delta$ est l'inverse du facteur qualité Q ($Q^{-1} = \Delta f/f$, f étant la fréquence d'analyse, Δf la largeur du pic de résonance) [248]. Nous nous sommes intéressés à la gamme de température 10-295 K et aux fréquences allant de 0,1 à 2 MHz. Pour chaque température, un spectre sur toute la gamme de fréquence est mesurée (exemple d'un spectre SRU en figure 7.8), puis nous avons suivis l'évolution de la fréquence de certaines résonances.

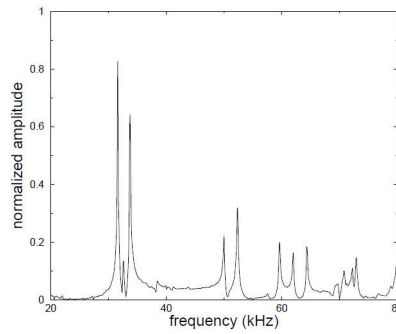
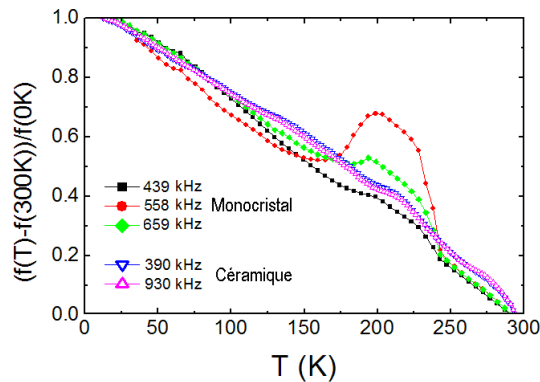
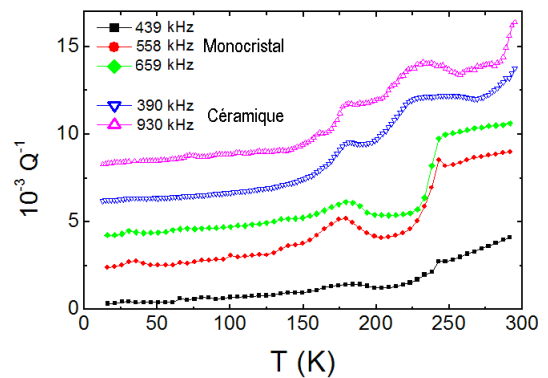


FIGURE 7.8 – Exemple d'un spectre de résonance ultrasons, cas d'un granit

La dilatation thermique augmente les distances interatomiques, ce qui se traduit par une diminution des fréquences de résonance avec l'augmentation de la température (valeurs normalisées en figure 7.9). A ~ 150 K pour l'échantillon monocristallin, nous avons un écart à la linéarité, dont le retour s'amorce entre ~ 175 et ~ 200 K. Ces températures coïncident bien avec les mesures RAMAN pour lesquelles nous avons des ruptures de pente dans les évolutions de l'intensité et des fréquences des modes de résonances. Cette anomalie n'est pas visible pour les échantillons céramiques dans les analyses de fréquence.

FIGURE 7.9 – Fréquences de résonance élastique normalisées à 0K (valeur extrapolée) de BiFeO_3 céramiques et monocristauxFIGURE 7.10 – Pertes inélastiques de BiFeO_3 céramiques et monocristaux

Cependant, pour les pertes inélastiques (illustré en figure 7.10), les deux types d'échantillons présentent des comportements similaires :

- Déviation de la ligne de base vers environ 150 K : celle-ci augmente avec la température
- Toutes les fréquences comportent un pic dans les pertes inélastiques à ~ 180 K
- Présence d'un pic large à ~ 225 K (céramique), ou d'une brisure de pente (monocristal) à ~ 240 K

Le fait que nous ayons un élargissement des raies (soit la valeur des pertes inélastiques : Q^{-1}) à la température de 180 K, indiquent que certaines distances interréticulaires varient dans le matériau. Les cisaillements s'opèrent alors sur une gamme élargie en fréquence représentant cette variation interréticulaire. Nous pouvons alors dire que la structure de BFO présente donc un désordre (statique ou dynamique) lorsque la température est supérieure à 150 K.

Nous avons cherché à comprendre l'origine de cette anomalie structurale et voir si la structure est sensible à une excitation électrique.

7.5 Etude structurale sous champ électrique

Nous avons étudié la conséquence d'un champ électrique externe sur la structure. Cette étude a été menée sur la même raie de diffraction que précédemment (soit $208_{\text{hex}} - 220_{\text{p.c.}}$). Afin d'appliquer une tension électrique aux bornes de l'échantillon monocristallin (épaisseur de 0,2 mm, orientation $[104]_{\text{hex}}$) et d'étudier par diffraction des rayons X les conséquences sur la structure, nous avons déposé une couche d'or très fine sur la partie supérieure (quasi transparente aux rayons X, figure 7.11 et 7.12). Ce dépôt est réalisé par pulvérisation cathodique. L'électrode inférieure est en laque d'argent, et sert aussi à coller l'échantillon sur le porte-échantillon. Les mesures sont réalisées entre 80 et 300 K ; le champ électrique a été appliqué à basse température pour éviter les courants de fuites qui apparaissent à haute température, et empêchent d'appliquer le champ électrique souhaité à l'échantillon.

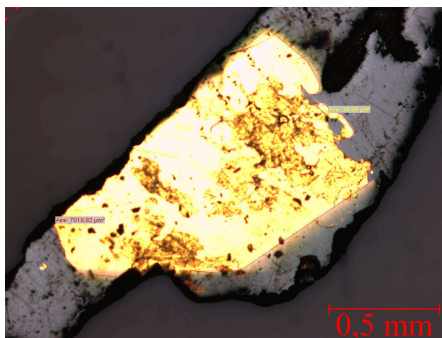


FIGURE 7.11 – Image microscopique du dépôt d'or sur un échantillon monocristallin de BiFeO_3

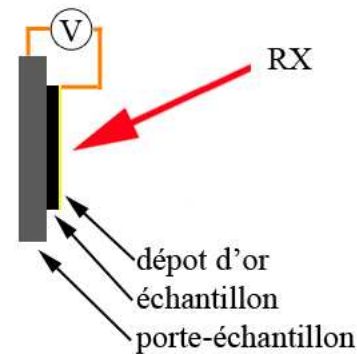


FIGURE 7.12 – Schéma du montage

A température fixe et au delà de 180 K (figure 7.13), le champ a pour effet de décaler le pic de Bragg vers de plus faibles angles en 2θ . Cependant, cette diminution n'évolue pas en fonction du champ électrique appliqué : de 50 à 100 kV.cm^{-1} , la valeur de 2θ reste constante. Nous avons alors tracé l'évolution de la distance interréticulaire du pic 208 hexagonal en fonction de la température, normalisée par rapport à sa propre valeur à 85 K (figure 7.14). Lorsque nous appliquons le champ électrique à partir de la basse température, les variations des distances interréticulaires sont les mêmes qu'en l'absence de champ pour des températures inférieures à 180 K. Mais pour une gamme de températures supérieures, le comportement anormal à 180 K est amplifié par le champ électrique : nous avons alors un coefficient de dilatation thermique de $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (au lieu de $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en l'absence de champ pour cette même gamme de température). Sur la figure, nous avons au delà de ~ 210 K un claquage, pour un champ de 50 kV.cm^{-1} . En effet, les courants de fuite sont tels que le matériau n'est plus sous tension électrique, la structure retrouve alors son état en l'absence de champ. Pour le champ de 100 kV.cm^{-1} , nous avons le même phénomène à une température légèrement inférieure : ~ 205 K. Cette étude a été effectuée à plusieurs reprises avec des résultats reproductibles. Tout comme l'analyse en champ nul, aucune autre anomalie n'est à noter à d'autres températures (140 et 200 K).

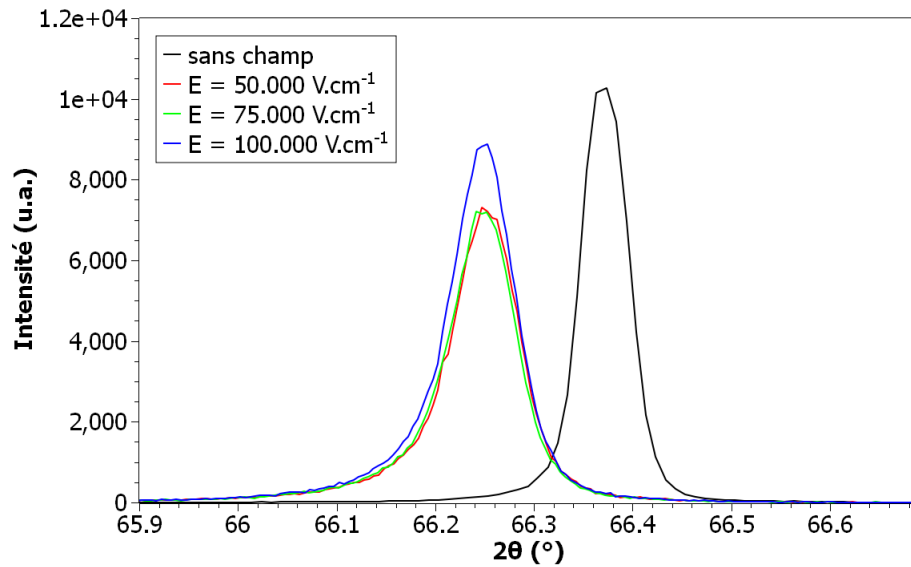


FIGURE 7.13 – Evolution du pic de diffraction 208_{hex} en présence et absence de champ électrique à 206 K

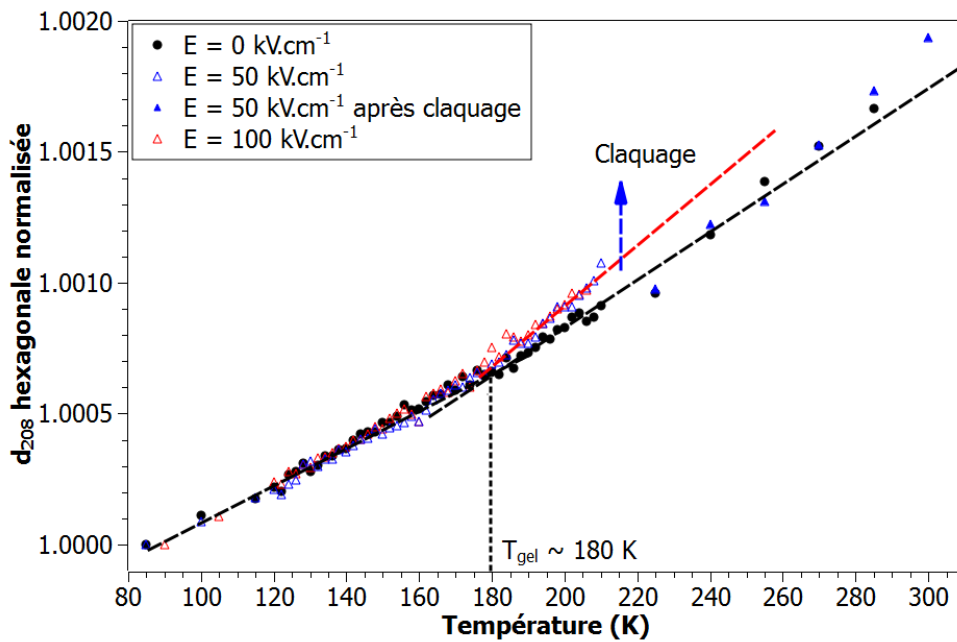


FIGURE 7.14 – Evolution de la distance normalisée interréticulaire de la raie $(208)_{\text{hex}}$, en fonction de la température et du champ électrique

Cette observation peut être expliquée soit par un effet d'électrostriction. Cependant, le fait que la position du pic ne soit pas modifiée en fonction du champ électrique appliquée, est à l'encontre de ce raisonnement, car nous devrions observer une variation de l'angle de sortie en fonction du potentiel appliqué. Une possibilité est le fait d'avoir saturé cet effet dès l'application du champ électrique minimal (50 kV.cm^{-1}).

7.6 Conclusion de l'étude structurale à basses températures

Nous pouvons conclure de cette étude, que les anomalies à basses températures, observables en mesure RAMAN et diffraction des rayons X, ne sont pas dues à des transitions de phase. Nous pouvons tout de même envisager des réarrangements structuraux très fins, tels des élongations/contractions de liaisons, un déplacement des octaèdres Fe-O (impliquant alors une modification des angles Fe-O-Fe), et/ou une modification des forces d'élasticités entre les atomes. Ces hypothèses sont favorisées par le fait que nous détectons des modifications des modes RAMAN, technique particulièrement sensible à ce type de modification de la maille. Les résultats des expériences SRU concordent avec cet état d'instabilité structurale sur cette gamme de température, et peuvent expliquer les anomalies observées en RAMAN par des distances interréticulaires différentes au sein du matériau, soit des constantes d'élasticité évoluant avec la température. De plus, la déviation de la valeur interréticulaire $d_{208\text{-hex}}$ (soit du coefficient de dilatation thermique) indique un possible réarrangement des atomes dans la maille. Toutes les mesures effectuées sont corrélées et indiquent clairement des effets structuraux, dont nous n'avons pas pu déterminer les causes, à 180 K (DRX, SRU et RAMAN), 140 et 200 K (DSC, RAMAN et SRU)

Grâce aux mesures réalisées sous champ électrique, nous pouvons constater la présence d'une propriété électrostrictive du matériau au dessus de 180 K. Avant cette température, un état gelé est présent au sein du matériau, rendant impossible tout effet de ce type.

Chapitre 8

Propriétés physiques à basse température

8.1 Etude des propriétés magnétiques

Cette étude consiste en deux types d'analyses : l'évolution de l'aimantation en fonction de la température (le champ appliqué est de 200 G, de 5 à 300 K). Nous avons pour cette mesure, réalisé préalablement un refroidissement en l'absence de champ ("Zero Field Cooling" : ZFC), puis appliqué une analyse de type "Field Cooling" (FC). La seconde, en réalisant des cycles d'hystérésis (à ± 5000 G, sur la même gamme de température) dans le sens de l'augmentation de la température. Nous avons utilisé les deux types d'échantillons : les céramiques recuites sous air issues de la synthèse par solution solide ; et les monocristaux ayant subi aussi un recuit sous air provenant de la méthode par flux.

8.1.1 Courbe d'aimantation

Les analyses d'aimantation de nos échantillons nous dévoilent plusieurs changements de comportement, dont les températures diffèrent en fonction du type de l'échantillon (monocristal et céramique en figure 8.1). La première partie des deux courbes n'est pas prise en compte ; pour la céramique car il s'agit d'impuretés paramagnétiques provoquant l'apparition d'une loi de Curie de 5 à ~ 70 K. Alors que pour le monocristal, ce comportement n'est pas compris, et aucune étude ne rapporte la valeur de 70 K comme étant une anomalie intrinsèque de BiFeO_3 . Les deux aimantations étant dans la même gamme de valeurs, nous pouvons penser que la céramique ne comporte pas d'impureté ayant un fort signal magnétique. Les températures anormales obtenues lors de cette étude sont 200 K pour le monocristal, 150 et 240 K pour la céramique ; ces températures dépendent donc de la nature des échantillons.

Toutes ces anomalies ont été relevées auparavant selon nos différentes mesures d'analyses de types structurales, plus ou moins locales (SRU, RAMAN, DSC), et dans la littérature. Nous ne remarquons pas ici la valeur de 180 K observée lors de nos analyses de diffraction des rayons X. Nous pouvons alors suspecter que ces trois températures (140, 200 et 240 K) reflètent un couplage entre le magnétisme et la structure. Par contre, nous ne pouvons pas déterminer quel est le paramètre primaire de ces changements de comportement. Cependant, la température de 150 K (cas céramique) est peut-être à remettre en question car la forme de la courbe d'aimantation rappelle le comportement classique de certains matériaux antiferromagnétiques : une remontée non linéaire de l'aimantation

sans aucune transition. De plus la contribution paramagnétique peut affecter l'aimantation, dont le résultat est alors une linéarité de la réponse magnétique.

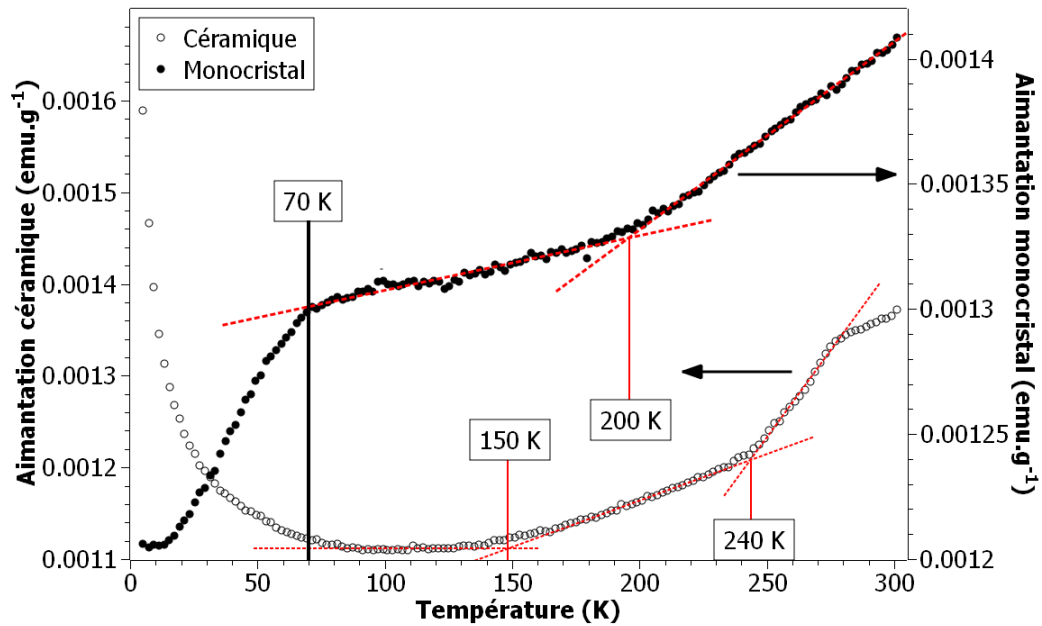


FIGURE 8.1 – Aimantation en fonction de la température de l'échantillon monocristallin et céramique de BiFeO_3 sous 200 G

8.1.2 Cycle d'aimantation

Après les mesures d'aimantation en fonction de la température, nous avons réalisé des cycles d'aimantation à température variable (5 - 300 K). Ces cycles sont tous fermés, indiquant un système antiferromagnétique sur toute la gamme de température d'analyse (insert figure 8.2). Cependant, avec la température, la pente de ces cycles augmente, nous avons alors représenté leur évolution (figure 8.2). Nous pouvons observer là aussi des changements de comportements avec la température. Encore une fois, l'évolution des échantillons céramique et monocristallins diffèrent, et les changements de comportement ne sont pas les mêmes. Par contre, nous retrouvons entre les deux types d'analyses (aimantation et cycle) les températures de 200 (monocristal) et 240 K (céramique), une troisième température est obtenue : 115 K pour le monocristal.

Le fait que les courbes d'aimantation et les pentes des cycles en fonction de la température ne se superposent pas avant la température de 70 K, est surprenant. Cela peut suggérer une ouverture du cycle pour les plus bas champs magnétiques (l'aimantation en fonction de la température est mesurée à 200 G) de notre mesure, dont nous n'avons pas pu suspecter la présence avant ces analyses de cycles d'aimantation. Nous avons aussi l'effet mémoire qui est à prendre en compte : après le premier cycle d'aimantation à 10 K, le matériau a déjà subi un champ magnétique de 0,5 T modifiant les parois des domaines magnétiques. Cet effet de l'historique pourrait alors modifier la réponse de BiFeO_3 dès le second cycle magnétique, et ce, jusqu'à la fin de la mesure. Cependant, après la température de 70 K, les courbes se superposent et correspondent relativement bien entre elles au niveau des valeurs des aimantations et des pentes des cycles.

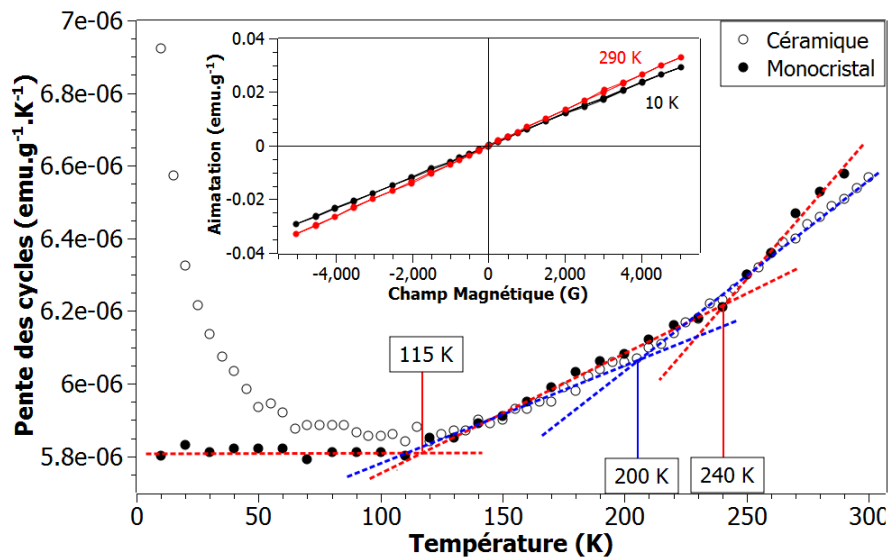


FIGURE 8.2 – Comparaison des évolutions de la pente des courbes d’hystérésis en aimantation (céramique et monocristal) sous ± 5000 G, insert : cycles d’aimantation de l’échantillon monocristallins à 10 et 290 K

8.1.3 Conclusion de l’étude magnétique

Les anomalies que nous avons observées apparaissent à des températures identiques à celles mises en évidence par d’autres études et rapportées dans la bibliographie. Toutefois, selon la nature de l’échantillon et de l’analyse effectuée, celles-ci ne sont pas toujours observées systématiquement. Nous pouvons alors nous demander si ces deux températures reflètent réellement deux transitions différentes, ou bien que la technique d’analyse et/ou la nature de l’échantillon (céramique ou monocristal) décale la température de transition entre 200 et 240 K. C’est probablement l’une des raisons pour laquelle certains auteurs de la littérature ne remarquent pas certains changements de comportement du matériau.

Pour la température de 115 K, nous avons un changement net des cycles d’aimantations, reflétant ici une nouvelle transition magnétique. A la température de 180 K mise en évidence lors des diverses analyses structurales (RAMAN, RX, SRU), il ne se produit aucune évolution magnétique remarquable, cette transition ne concerne donc pas l’ordre magnétique. Pour cela, d’autres mesures sont nécessaires, particulièrement le comportement électrique de BFO.

8.2 Etude des propriétés électriques

8.2.1 Mesure d’impédance

Nous avons ensuite réalisé des études électriques sur notre composé en déposant une électrode d’or à la surface du monocristal (chapitre VII, section 5, figure 7.11), la seconde étant en laque d’argent permettant de coller l’échantillon et de réaliser le contact électrique ; nous pouvons ainsi réaliser des mesures d’impédance (figure 8.3). A température fixée, de 400 à ~ 300 K, la réponse du matériau présente plusieurs composantes (figure 8.4), dont le circuit équivalent peut être expliqué par trois circuits (CPE-R) en série. Bien que nous n’arrivons pas à faire concorder exactement les valeurs du circuit équivalent aux données expérimentales (erreur maximale d’environ 5%), les diagrammes de Bode (insert

a et b figure 8.4) correspondent relativement bien avec l'expérience, particulièrement pour le module de l'impédance $|Z|$ qui est la valeur sur laquelle nous travaillons. Les valeurs des différents composants sont résumées dans le tableau 8.1. Ce comportement rappelle un effet de type Maxwell-Wagner mettant en jeu au moins une interface (matériau-électrode et/ou cœur-surface) dans le matériau [249, 250]. En dessous de ~ 300 K, cet effet disparaît des diagrammes de Nyquist.

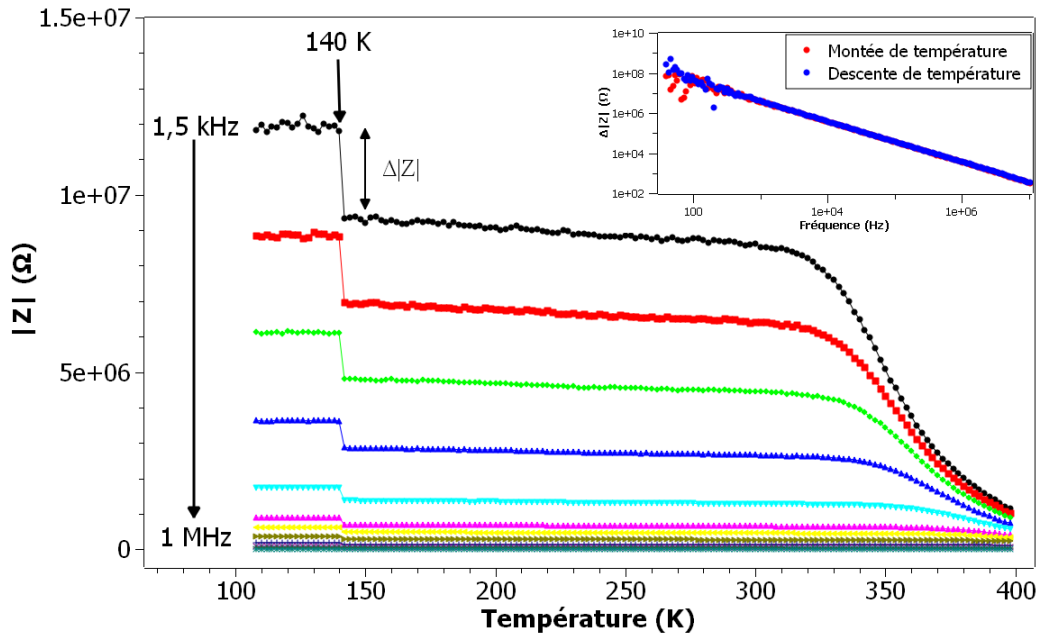


FIGURE 8.3 – Impédance de BiFeO_3 monocristallin en fonction de la température et de la fréquence, acquisition en descente de température

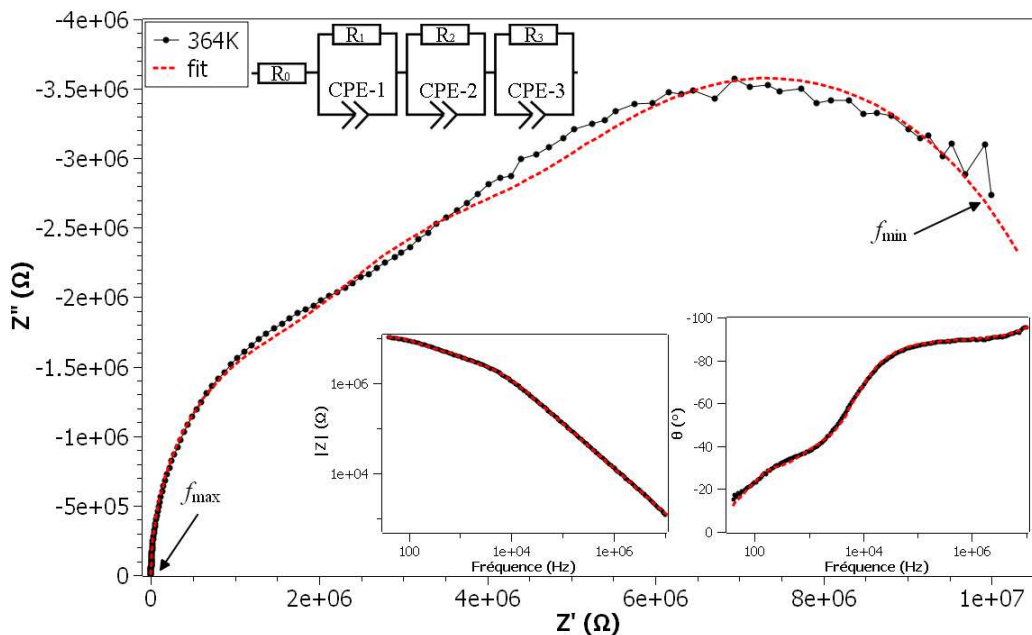


FIGURE 8.4 – Diagramme de Nyquist à 364 K de BiFeO_3 et circuit équivalent. Insert : Diagrammes de Bode du module de l'impédance $|Z|$ (a), et de la phase (b)

Composants		Valeurs	Erreur (%)
R ₀		-134 Ω	5,6243
R ₁		2,4955.10 ⁶ Ω	3,4134
CPE-1	C	7,420.10 ⁻¹¹ F	4,2443
	n	1 (fixé)	-
R ₂		6,9662.10 ⁶ Ω	1,6159
CPE-2	C	2,978.10 ⁻¹⁰ F	4,9624
	n	0,94595	0,68746
R ₃		1,8873.10 ⁶ Ω	2,2851
CPE-3	C	1,640.10 ⁻¹¹ F	1,0655
	n	1 (fixé)	-

TABLEAU 8.1 – Valeur des composants du circuit équivalent de la mesure d'impédance à 364 K

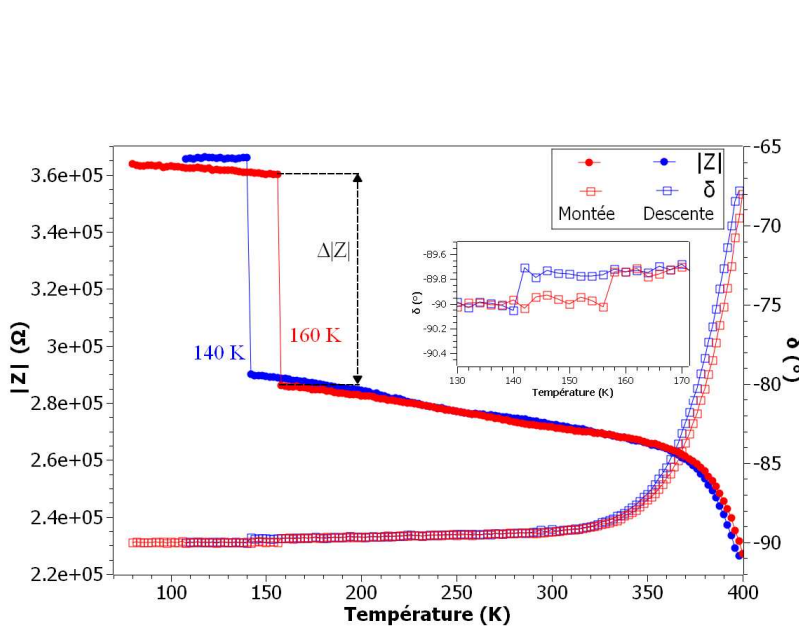


FIGURE 8.5 – Impédance et perte de BiFeO₃ monocristallin en fonction de la température, 50 kHz

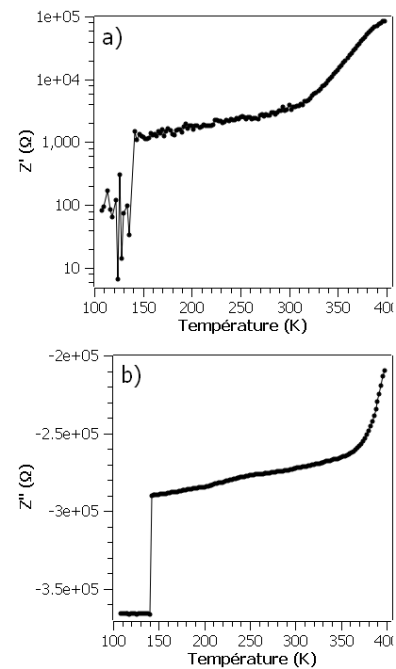


FIGURE 8.6 – Composantes réelle (a) et imaginaire (b) de l'impédance en fonction de la température, 50 kHz

En plus de cet effet Maxwell-Wagner, nous pouvons clairement observer un saut dans les valeurs de $|Z|$ à 140 K lors de la descente en température (figure 8.3). Ce saut (valeur de $\Delta|Z|$) est fonction de la fréquence : sa valeur diminue avec l'augmentation de la fréquence (insert de la figure 8.3), mais sa température n'est pas modifiée sur les acquisitions de 100 Hz à 1 MHz. Cependant, la valeur relative de ce saut par rapport à la valeur de l'impédance à la plus basse température est constante, et d'environ 20%. Le fait que cette température ne subisse aucune modification avec la fréquence d'acquisition, indique une transition réelle, dont la nature sera discutée plus loin. Lorsque nous réalisons la même acquisition en montée de température, ce phénomène est aussi visible, mais apparaît à une température différente : 160 K (figure 8.5). Sur la courbe de la perte ($\tan\delta$, insert de la figure 8.5), cette propriété est aussi visible. Il est intéressant de noter que cette observation

se retrouve sur les parties réelles et imaginaires de l'impédance (figure 8.6 a et b). Nous avons un phénomène d'hystérésis en impédance et en perte en fonction de la fréquence, ce qui indique une transition du 1^{er} ordre. Cette manipulation a été plusieurs fois répétée, et est bien reproductible. Par contre, nous l'avons aussi réalisée sur des céramiques, mais nous n'observons aucun phénomène de ce type. Il est possible que les joints de grains présents au sein de la céramique, ou le fait que la matière soit plus poreuse par rapport aux monocristaux, masquent cette anomalie.

Des mesures de courant pyroélectrique ont été réalisées à la suite de ces mesures (figure 8.7). Pour ces analyses, nous chargeons le matériau à la plus haute température (excepté pour le cas où $E = 0V$), puis nous ouvrons le circuit électrique. Ensuite, nous descendons la température à 120 K en circuit ouvert, celui-ci est fermé avant le début de la mesure, qui est réalisée en montée de température. Ces analyses reflètent les courants de fuites présents au sein de BFO. Nous pouvons voir un très fort et étroit pic à 140 K pour la courbe sous champ nul. Cette anomalie est visible de la même manière lorsque cette mesure est réalisée avec l'application d'une tension de 250 V ; seule une légère différence dans la température d'apparition : 135 K au lieu de 140 K. Une autre anomalie est observable à 200 K pour la mesure sous champ.

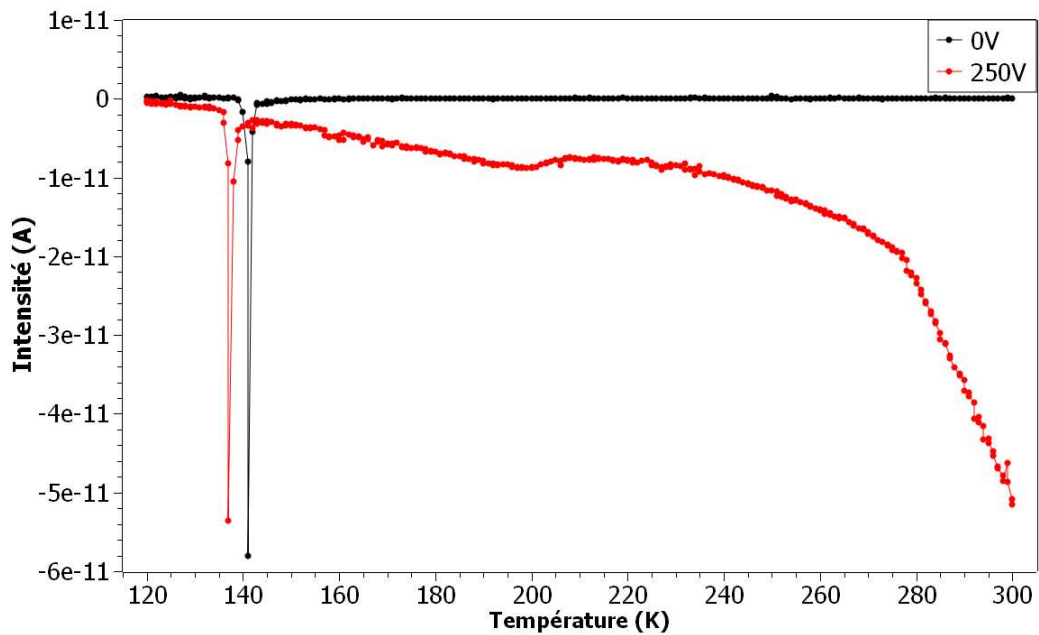


FIGURE 8.7 – Mesure pyroélectrique sur BiFeO_3

Le courant pyroélectrique est généralement associé à la modification de la polarisation. Cependant, ici, rien ne laisse penser que le matériau subit un changement ferroélectrique à 140 K. Une autre explication à l'origine de ce pic de courant pyroélectrique (qui n'est pas toujours observable), pourrait être un phénomène de charge-décharge [251]. En effet, en supposant un piégeage des charges (e^- ou h^+), il est possible que la température de 140 K corresponde alors en fait à une transition de nature électronique. Lors de la mesure de l'impédance, l'anomalie en montée de température est observée à 160 K, cette différence de 20 K avec la mesure de pyroélectricité est sûrement liée au fait que nous appliquons un champ alternatif pour l'analyse de l'impédance (la pyroélectricité est mesurée en fréquence nulle).

8.2.2 Mesure de résonance paramagnétique électronique

Dans le but de mieux étudier les phénomènes de surface, des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) sur des nanoparticules de BiFeO_3 qui ont été réalisées par technique de sol-gel, dont la taille est de 100 ou 200 nm (c.f. synthèse en annexe D). En effet, le ratio surface sur volume des matériaux de taille nanométrique étant bien plus élevé que le massif, nous allons exacerber les propriétés de surface de notre composé, que nous voulons tester. La mesure a été réalisée par P. Cvec et R. Blinc de l'institut Jozef Stefan (Slovaquie) dans le cadre de notre collaboration.

Les spectres RPE sont déconvolués selon une courbe de type Lorentzienne lorsque le composé est un isolant (dont la mesure est parfaitement symétrique). Alors que notre cas, les courbes observées sont asymétriques (A et B figure 8.8), cette asymétrie de la courbe peut être caractérisé par le rapport A/B . Il a été démontré que ce rapport dépend de la conductivité de l'échantillon [252, 253], et peut être numériquement relié au paramètre α [254, 255]. Finalement, ce paramètre augmente avec la conductivité du matériau. L'évolution de ce paramètre en fonction de la température (figure 8.9) indique un maximum dans la conductivité de BiFeO_3 à ~ 140 K, suivi d'un second changement de comportement à ~ 200 K.

Cette augmentation de conductivité peut alors expliquer le pic de courant pyroélectrique mesuré à 140 K en figure 8.7. A cette température, le matériau est assez conducteur (dont l'origine de cette évolution électrique est encore inconnue : transition de phase ou autre), pour que les charges piégées se libèrent, ce qui entraîne une soudaine augmentation du courant dans le matériau. La transition observée lors des mesures d'impédance (figure 8.3) autour de cette température, serait alors d'un état isolant vers un comportement faiblement conducteur. Mais pour que les deux mesures soit parfaitement en accord, il aurait fallu une diminution brutale du paramètre α qui témoigne de la conductivité, or ce n'est pas le cas. Il y a alors un autre phénomène dans le matériau (compétition de la conductivité massif/surface), où bien c'est un effet spécifique du à la taille nanométrique et/ou de la forme de nos échantillons qui en est la cause.

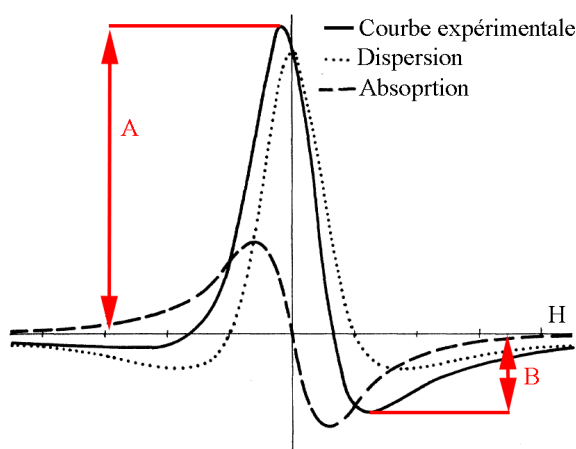


FIGURE 8.8 – Exemple de déconvolution RPE asymétrique. Les paramètres A/B caractérisent l'asymétrie [255]

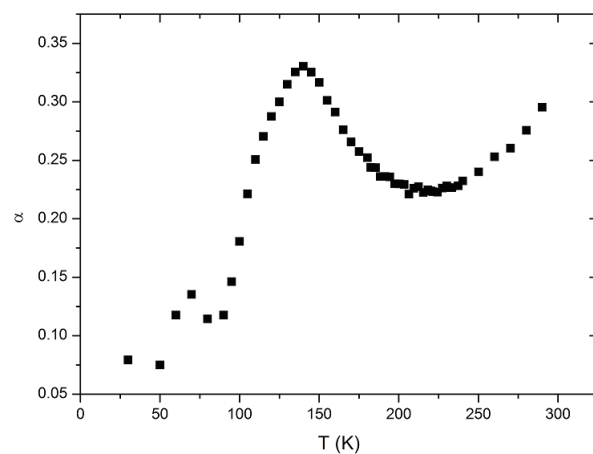


FIGURE 8.9 – Evolution du paramètre d'asymétrie des mesures RPE (α) de BiFeO_3 sous forme de nanoparticules en fonction de la température

8.2.3 Mise en évidence structurale d'un effet de surface

L'hypothèse selon laquelle nous avons présence d'une transition de phase sur la surface de BiFeO_3 est confirmée par une mesure en diffraction des rayons X rasant sur un monocristal (figure 8.10). Cette mesure a été réalisée à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) sur la ligne Id01 par X. Marti, l'énergie était de 7 keV ($\lambda \approx 1,8 \text{ \AA}$) avec une incidence de $0,2^\circ$, ce qui limite la mesure sur une profondeur de quelques nanomètres de notre composé, dont l'épaisseur est de 1mm. Nous pouvons voir sur cette mesure que la surface réagit différemment du massif (les valeurs du massif sur cette figure étant la mesure réalisée à l'aide de l'anode tournante sous champ électrique nul, c.f. figure 7.2, chapitre VII, section 2). Nous pouvons clairement voir deux modifications structurales dans cette étude, confinée à la surface dans l'échantillon, et totalement absente du massif. La première est à 140 K, où le matériau subit une forte contraction de la maille ($\sim 1\%$ entre 130 et 180 K), alors que sur nos mesures de diffraction classique, aucune anomalie n'est observée. La seconde est à 200 K, température au-delà de laquelle, les dilatations thermiques de la surface et du massif suivent la même évolution. Tout comme à 140 K, cette seconde anomalie n'est pas observée sur nos diffractogrammes réalisés sur anode tournante. Il est possible d'interpréter ces résultats comme n'étant qu'une seule transition sur un large domaine en température (60 K) : celle-ci commencerait à 140 K pour finir à 200 K. Par contre, ces deux températures sont relevées en mesure RAMAN, technique qui est sensible aux effets de surfaces ; dont les variations (c.f. figures 7.4 à 7.7 en chapitre VII, section 3) peuvent être expliquée par une contraction de la maille. Les différentes liaisons de la maille se contractent, il est attendu que certains modes se décalent vers des énergies plus élevées. Pour expliquer le décalage de certains phonons vers les modes mous (c.f. évolution du mode à 265 cm^{-1} en polarisation parallèle : figure 7.6 en chapitre VII, section 3), si certaines liaisons se contractent, il est logique que d'autres s'allongent pour compenser le phénomène. Ce qui amène certaines vibrations vers les modes mous.

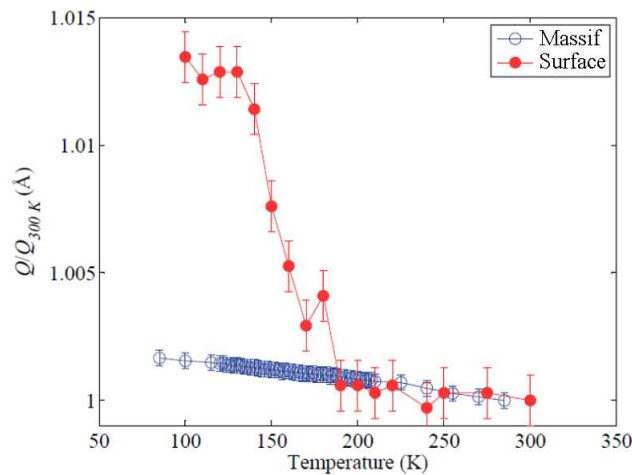


FIGURE 8.10 – Evolution du vecteur Q du réseau réciproque, normalisées selon leurs valeurs à 300 K, de BiFeO_3 en surface et du massif en fonction de la température

8.3 Conclusion sur l'étude des propriétés physiques à basse température

Par mesure de rayons X rasants, nous avons pu clairement démontrer un effet structurale de la surface entre 140 et 200 K ; or ce sont deux des températures que nous relevons dans les mesures physiques (magnétisme et électrique). Nous pouvons donc supposer que

toutes les anomalies observées à ces températures sont confinées à la surface de BiFeO_3 . La faible différence de température d'anomalie lors des mesures de pyroélectricité (140 K en l'absence de champ électrique et à 135 K sous champ électrique) est le signe d'un mécanisme de relaxation des charges piégées dans BiFeO_3 suite à l'augmentation de la température (donc de l'agitation thermique). Cette relaxation de charges piégées est la conséquence de l'augmentation de la conductivité de BFO (RPE, partie réelle de l'impédance) où le matériau passe d'un état isolant à un autre un peu moins isolant à 140 K. Nous pouvons aussi noter que la capacité subi une modification au regard de l'évolution de la composante imaginaire de l'impédance. Cependant, nous ne sommes pas en mesure de définir si les températures d'anomalies magnétiques à 200 et 240 K ne représentent qu'une seule et même anomalie (dont la température est décalée selon la nature de l'analyse et de l'échantillon), ou bien reflètent réellement 2 transitions magnétiques.

Les mesures RAMAN présentées en chapitre VII, section 3, sont elles aussi sensibles à la surface du matériau ; dont deux des valeurs d'anomalies structurales (140 et 190 K) sont directement reliés à celles relevées en diffraction des rayons X rasant. Il est alors possible que les anomalies observées en analyses RAMAN et SRU (140 et 190 K) témoignent majoritairement en fait du comportement de la surface, plutôt que du cœur du matériau. Cela renforce l'hypothèse d'un réarrangement de la maille en surface de BFO. Il s'avère donc que BFO comporte deux parties bien distinctes : la surface et le cœur du matériau qui possèdent toutes deux leur propres propriétés, dont les comportements sont difficiles à séparer l'une de l'autre lors des analyses.

Suite à cette étude à basse température, nous avons pu relever des températures de changement de comportement, ainsi que leur impact sur les propriétés de BiFeO_3 .

- 115 K : dominante magnétique
- 140 K : Transition structurale de la surface, apparition d'instabilité structurale, passage d'un état isolant vers un état un peu moins isolant, transition magnétique
- 180 K : Modification de la structure du massif, électrostriction (chapitre VII)
- 200 K : Transition structurale de la surface, modification de la conduction, transition magnétique
- 240 K : modification structurale locale, transition magnétique

Conclusion générale

Synthèse

Au cours de ce travail de thèse, nous avons réussi à synthétiser des céramiques de BiFeO_3 sans phases parasites détectables aux rayons X après des recuits sous différentes pressions partielles d'oxygène. Concernant la synthèse des monocristaux, nous avons pu optimiser le rendement de la technique de flux (77,5 % en oxyde de bismuth). Toutefois, la taille des cristaux obtenus reste limitée.

Pour former des solutions solides par substitution du fer par le zirconium, il est apparu nécessaire de forcer la formation de lacunes de bismuth. La présence de celles-ci s'est avérée être un mécanisme efficace de compensation des charge. De façon générale, il semble délicat de stabiliser une phase dérivée de BiFeO_3 dans laquelle le fer présenterait une valence mixte ; ou bien celle-ci n'existerait qu'en très faible quantité. Une mesure vient appuyer cette conclusion : la conductivité électrique à haute température. Lorsque nous avons des recuits favorisant la création de défauts anioniques (les gaz les plus réducteurs), la conductivité diminue ; or si le matériau avait pour mécanisme de compensation la création de valence mixte, l'effet inverse devrait être observé. Cependant, ce dernier point ne peut venir en appui de cette hypothèse si notre état initial est de formule $\text{BiFeO}_{3+\delta}$.

La difficulté d'observer une valence mixte du fer peut provenir de la différence des rayons ioniques entre les différents ions fer (coordination 6 en haut spin Fe^{2+} : 78 pm ; Fe^{3+} : 64,5 pm). Elle peut également provenir de la configuration électronique particulière de Fe^{3+} dans ce composé, telle que la révèle le moment magnétique ($\sim 3,86 \mu_B$, simulation numérique) nettement inférieur à celui attendu pour ce degrés d'oxydation ($5 \mu_B$).

Analyse structurale

L'étude structurale des phases hautes températures nous a permis de déterminer la symétrie de la phase β qui se révèle orthorhombique $Pbnm$ (groupe d'espace n°62). A l'origine, nous avons affiné cette phase selon deux symétries probables ($P2_1/m$ et $Pbnm$), permettant d'indexer toutes les raies de réflexions expérimentales et particulièrement les raies de surstructures. Mais la différence des intensités et celle des coefficients de régression d'affinements Rietveld permettent d'éliminer la phase monoclinique $P2_1/m$ au profit de l'orthorhombique $Pbnm$.

Concernant la phase haute température γ , nous avons exploré trois différents champs d'investigations :

- Pour BiFeO_3 non dopé, nous n'avons pas observé la phase cubique lors de nos analyses structurales en diffraction des rayons X. Cette conclusion fait surtout suite à l'étude cinétique à haute température de notre matériau, où nous avons toujours la

- décomposition de BiFeO_3 vers la phase parasite $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, et ce quelques soient les températures et les gaz d'analyse. Nous pouvons, sur les analyses thermiques différentielles (DSC) observée une possible transition $\beta \rightarrow \gamma$ à 913°C , mais en diffraction des rayons X, nous ne l'avons jamais observée. Ceci est dû à la différence de durée des deux mesures. Le seul fait nous démontrant une possibilité de la phase cubique est l'observation d'un singulet du massif principal de BiFeO_3 en phase β . Cependant ceci est en contradiction avec la présence simultanée des raies de surstructures, prouvant que le matériau est toujours sous forme d'une symétrie orthorhombique.
- En revanche, dans le cas de la substitution au zirconium sur le site B de la perovskite, nous avons clairement observé la phase cubique $Pm\bar{3}m$ (groupe d'espace n°221) pour un dopage à 10% de Zr. Celle-ci apparait à plus basse température ($\sim 905^\circ\text{C}$) que celle relevée dans la littérature pour la phase pure ($\sim 930^\circ\text{C}$). L'origine de cette diminution en température de la transition $\beta \rightarrow \gamma$, est la présence de lacunes de bismuth qui semblent faciliter le passage vers la phase cubique. De plus, la présence de l'ion Zr^{4+} permet la stabilisation de la structure BFO à haute température et ainsi l'observation de cette phase γ .
 - Lorsque nous avons préparé des composites $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiFeO}_3$ pour étudier son comportement à haute température, nous avons stabilisé la phase $Pm\bar{3}m$ (pour un ajout de 10% en Bi_2O_3 à $\sim 940^\circ\text{C}$). Ceci provient du fait que nous stabilisons encore une fois la structure : l'évaporation du bismuth est limitée par l'excès de Bi_2O_3 . La phase cubique existe mais est en compétition avec la décomposition. Le taux de 10% en Bi_2O_3 excédentaire est optimal : au-dessous nous avons la décomposition de la phase β , alors qu'au-dessus, l'oxyde de bismuth joue le rôle de fondant.

Au final, nous pouvons affirmer que sans stabilisation chimique du matériau, la phase cubique n'est pas observable sur les analyses structurales. Certains auteurs ont pu la mettre en évidence par des mesures électriques et de gap électroniques [109] ; mais, pour la phase pure, aucun diagramme de diffraction des rayons X de BiFeO_3 en phase $Pm\bar{3}m$ n'est présent dans la littérature.

Propriétés physiques

Les caractérisations physiques de BiFeO_3 non stoechiométriques nous ont permis de préciser plusieurs points.

Températures de fin d'ordres à longues portées

Aucune des températures de fin d'ordre à longues portées (T_C et T_N) n'est affectée par nos recuits sous atmosphères : nous mesurons toujours une température de Néel à ~ 640 K (avec un ordre antiferromagnétique de type G conservé) et de Curie à ~ 1100 K, quelle que soit la pression partielle d'oxygène. Pour le dopage avec le zirconium, nous ne relevons qu'une très faible modification de T_C . Seule T_N est légèrement augmentée suite à la modification du sous réseau magnétique de la structure.

Propriétés électriques

Selon les mesures de conductivité, BiFeO_3 présente bien un comportement semi-conducteur thermiquement activé. De plus, la conductivité des échantillons céramiques augmentent avec le pouvoir oxydant du gaz du recuit réalisé, cela induit la création de

défauts pour les plus fortes pressions d'oxygène, ce qui facilite la conduction des échantillons suite à l'augmentation du nombre de porteurs de charges (électrons ou trous électroniques). Deux hypothèses sont alors possibles :

1. BFO présente au préalable une sur-stœchiométrie en oxygène, qui est éliminée (ou réduite) par les recuits de faibles pressions partielles en O_2 : $BiFeO_{3+\delta} \rightarrow BiFeO_3$
2. BFO est au préalable proche de la stœchiométrie, et les recuits de fortes pressions partielles en O_2 induisent une sur-stœchiométrie en oxygène $BiFeO_3 \rightarrow BiFeO_{3+\delta}$

La seconde observation est un changement de comportement à la température de Néel pour les atmosphères les plus oxydantes (soit l'air et l'oxygène pure) où l'évolution de la conduction augmente sensiblement. Cet effet est aussi observé par l'équipe de Catalan *et al* [149], et est expliqué par un phénomène de magnétorésistance : l'énergie d'activation est diminuée d'un facteur deux lorsque le matériau présente un ordre antiferromagnétique. Cela suggère que le réseau magnétique dans le cas des recuits sous air et d'oxygène possèdent moins de défauts que les recuits non oxydants, sans modifier pour autant le réseau magnétique global de l'échantillon, ce qui favoriserait l'hypothèse 1. Dans ce dernier cas, la distance moyenne entre ces défauts magnétiques serait plus faible que la longueur d'onde des porteurs de charges, réduisant ainsi la conductivité.

Pour les mesures diélectriques, nous avons toujours un comportement différent pour les échantillons recuit sous forte P_{O_2} (air - O_2) où il apparaît une anomalie à ~ 420 K, ce qui n'est pas le cas du recuit sous argon. La microstructure étant sensiblement la même selon les images du microscope à balayage, il est alors possible que la nature du recuit affecte le réseau vibrationnel de la structure. Nous pouvons aussi remarquer sur ces mesures une très importante augmentation de la constante diélectrique à partir de ~ 600 K (pour la plus faible fréquence d'analyse). Cette température pour laquelle nous observons un début d'augmentation de la constante diélectrique augmente avec la fréquence, ce qui rappelle un comportement de type relaxeur ferroélectrique de BFO.

Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques nous indiquent un changement notable suite aux deux recuits les moins oxydants (Ar - air) : ces deux échantillons possèdent une aimantation plus élevées sur toute la gamme de température dans le cas des monocristaux, et, pour les céramiques, à partir de 250 K. L'hypothèse la plus simple est que le recuit sous O_2 donne l'échantillon le plus stœchiométrique, les autres recuits pourraient favoriser la création de défauts (lacune de bismuth et/ou d'oxygène) empêchant une compensation parfaite de la phase antiferromagnétique (destruction partielle de la cycloïde analogue à l'effet de la substitution par Zr^{4+}). Ce raisonnement est conforté par les simulations numériques, où nous avons une évolution de l'angle d'interaction magnétique (Fe-O-Fe) à proximité de la lacune d'oxygène et de bismuth, ce qui aurait pour effet de modifier le magnétisme du matériau. De plus, le spin total est plus élevé dans les cas de certaines lacunes de bismuth selon les mêmes calculs théoriques. Cependant, cette hypothèse est difficile à envisager pour le recuit sous air.

Pour la céramique substituée par du zirconium sur le site B, nous avons pu mettre en évidence la présence d'un faible ferromagnétisme grâce au cycle d'hystérésis en aimantation à température ambiante, mais aussi par le suivi de l'évolution des courbes FC-ZFC. Ce comportement est expliqué par la présence de lacunes de bismuth et/ou la présence de Zr sur le site du fer, qui provoquent la destruction de la cycloïde de spin (phénomène

observé lors de substitution du site A). Ainsi, nous observons à l'échelle macroscopique le faible ferromagnétisme habituellement masqué par la cycloïde. Un dopage sur le site B nous a permis de démontrer la complémentarité des deux sites (A et B). En effet, le sous réseau Fe-O nous est apparu extrêmement stable : le seul moyen pour la structure est alors de modifier le sous réseau A de la pérovskite en créant des lacunes.

Anomalies basses températures

Pour les études à basses températures, nous avons été amenés à utiliser différents types d'échantillons et techniques d'analyse :

- Monocristal : RAMAN, RX rasant, DSC, SRU, SQUID, impédance
- Céramique : SRU, pyroélectricité, SQUID
- Nanotube : RPE

Lors de l'analyse des résultats, ce point ne doit pas être négligé car certaines différences peuvent avoir pour origine aussi bien la technique utilisée que la nature de l'échantillon. Les mesures magnétiques réalisées sur céramique et monocristal illustrent bien cette difficulté.

La température de 140 K revient sur la plupart des mesures effectuées sur BiFeO_3 : structurale (DSC, RAMAN, SRU et RX rasant) et électrique (impédance, pyroélectricité et RPE). Il est fortement probable selon l'analyse de diffraction des rayons X rasant que tous ces effets soient confinés en surface du matériau, où nous observons une transition de phase à 140 K qui prend fin à 200 K. Les mesures RAMAN indiquent une nouvelle configuration de la maille cristalline avec une modification de toutes les liaisons de BiFeO_3 , soit un potentiel réarrangement atomique. Cette conclusion est appuyée par les mesures de résonance (SRU), où nous observons une instabilité structurale de BFO, en particulier les distances interréticulaires qui semblent être différentes au sein du matériau. Cette mesure étant macroscopique, nous ne pouvons clairement identifier l'origine de cette instabilité, mais au vu des autres mesures structurales et des températures observées, il est envisageable qu'elle se situe à la surface de notre composé. La conséquence de ces modifications sur les propriétés est une augmentation de la conductivité (RPE) qui semble provoquer la libération de charges (e^- et/ou h^+) piégées dans le matériau, ce qui se traduit par une soudaine libération d'un courant à 140 K (mesure pyroélectrique). Les mesures d'impédances indiquent une transition du 1^{er} ordre à 140 K, avec la présence d'une hystérésis entre la montée (160 K) et la descente (140 K) en température.

La transition structurale à la surface prend fin à 200 K pour retrouver les valeurs du massif selon l'analyse de diffraction des rayons X rasants. Les autres mesures structurales effectuées mettent aussi en évidence cette température par des réarrangements atomiques (RAMAN), ou la fin de l'état d'instabilité structurale (SRU). Nous observons aussi une anomalie en magnétisme, ainsi que de la conduction de l'échantillon (RPE, pyroélectricité), où nous avons un minimum local de cette propriété. Nous pouvons donc envisager un lien entre ces deux températures : nous avons la présence d'une seule transition qui s'étalerait de 140 à 200 K, et modifierait alors les propriétés magnétique et électrique de BFO. Au final, il existerait alors deux composantes dans BFO (surface et massif), avec des propriétés différentes et propres à chacune. Il est alors délicat, pour de nombreuses mesures, de faire la part des choses entre le comportement de la surface et du massif.

Par ailleurs, nous avons observé à basses températures un effet électrostrictif de BiFeO_3 à partir d'une température supérieure à 180 K grâce à la diffraction des rayons X sur le massif d'un monocristal auquel nous avons appliqué un champ électrique. Au-dessous de cette température, aucun effet du champ électrique n'est observable, nous avons là une température de gel pour l'effet d'électrostriction. Cette température est aussi relevée par spectroscopie RAMAN où de nombreux modes de vibration subissent un décalage en fréquence. Enfin, des mesures d'élasticité par spectroscopie de résonances ultrason confirment un comportement anormal de BFO à cette température, qui n'est pas relevée dans la littérature.

Enfin à 200-240 K, nous pouvons avancer un réarrangement ou instabilités structurales locales comme le montre les analyses RAMAN, ainsi que magnétique, où un nouveau changement de comportement à été mis en évidence.

Finalement, nous avons :

- 140 K : Transition structurale de la surface, apparition d'instabilité structurale, passage d'un état isolant vers un état un peu moins isolant
- 180 K : Modification de la structure du massif, électrostriction
- 200 K : Transition structurale de la surface, modification de la conduction, transition magnétique
- 240 K : modification structurale local, transition magnétique (magnétostriction ou piézomagnétisme)

Perspectives

Un des problèmes récurrents sur l'étude de BiFeO_3 est la reproductibilité de certains résultats qui est due à la technique de synthèse des échantillons ayant pour effet la modification de la microstructure et/ou de très faibles écarts à la stœchiométrie. Pour pallier cela, ces mesures à basses températures devraient être faites sur une série d'échantillons réalisés sur une seule synthèse, ou selon le même protocole. Dans ce but, l'optimisation de la méthode de synthèse des monocristaux décrite dans ce manuscrit serait un point important : modification des programmes du four, la taille des creusets et/ou les quantités relatives d'oxydes précurseurs. Ensuite, pour répondre à la question de la stœchiométrie des échantillons (existence et quantité des lacunes, valence mixte), il est possible que des études chimiques précises puissent nous renseigner sur la formule de nos échantillons (Etudes sous P_{O_2} variables à des températures inférieures à 500°C sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ pour limiter les pertes en Bi_2O_3 pour les échantillons BFO et BFZ). Pour déterminer si l'ordre magnétique et particulièrement sa qualité (présence de la cycloïde de spin, du faible ferromagnétisme et défauts magnétiques) ont un impact sur l'effet de magnétorésistance noté au dessous de T_N , des analyses neutroniques pourraient nous fournir des éléments de réponse. Ce type d'étude pourrait aussi déterminer si nous avons bien la disparition de la cycloïde de spin dont nous suspectons que sa disparition lors des recuits les moins oxydants a pour conséquence une augmentation de l'aimantation.

Bibliographie

- [1] M.C. Li, J. Driscoll, L.H. Liu, and L.C. Zhao. The phase transition and phase stability of magnetoelectric BiFeO₃. *Materials Science and Engineering A*, **438-440** :346–349, 2006.
- [2] M. Li and J.L. MacManus-Driscoll. Phase stability, oxygen non stoichiometry and magnetic properties of BiFeO_{3-δ}. *Applied Physics Letters*, **87** :252510, 2005.
- [3] M. Fiebig. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D : Applied Physics*, **38** :R123–R152, 2005.
- [4] C. Ederer. Toroidal moments as indicator for magneto-electric coupling : the case of BiFeO₃ versus FeTiO₃. *The European Physical Journal B*, **71** :349–354, 2009.
- [5] N.A. Spaldin and M. Fiebig. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, **309** :391, 2005.
- [6] W. Eerenstein, N.D. Mathur, and J.F. Scott. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, **442** :759, 2006.
- [7] T.H. O'dell. The field invariants in a magneto-electric medium. *Philosophical Magazine*, **8** :411–418, 1963.
- [8] W.F. Jr. Brown, R.M. Hornreigh, and S. Shtrikman. Upper bound on the magnetoelectric susceptibility. *Physical Review*, **168** :574, 1968.
- [9] N.A. Hill and A. Filippetti. Why are there *any* magnetic ferroelectrics? *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **242-245** :976–679, 2002.
- [10] N.A. Hill. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *Journal of Physical Chemistry B*, **104** :6694–6709, 2000.
- [11] E.F. Bertaut. Magnetic structure analysis and group theory. *Journal de physique*, **32** :C1–462, 1971.
- [12] C. Ederer and N.A. Spaldin. Recent progress in first-principles studies of magnetoelectric multiferroics. *Solid State and Materials Science*, **9** :128–139, 2005.
- [13] D.I. Khomskii. Multiferroics : Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **306** :1–8, 2006.
- [14] S. Fujino, M. Murakami, S.-H. Lim, M. Wuttig, L.G. Salamanca-Riba, and I. Takeuchi. Ferroelectric properties of multiphase Bi-Fe-O thin films. *Solid State Ionics*, **178** :1257–1261, 2007.
- [15] S.J. Clark and J. Robertson. Energy levels of oxygen vacancies in BiFeO₃ by screened exchange. *Applied Physics Letters*, **94** :022902, 2009.
- [16] J.M. Goodenough. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La,m(ii)]MnO₃. *Physical Review*, **100** :564, 1955.
- [17] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnett, and N. Menyuk. Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing Mn³⁺. *Physical Review*, **124** :373, 1961.

- [18] W.C. Röntgen. *Annals of Physics*, 35 :264, 1888.
- [19] H.A. Wilson and J.J. Thomson. On the electric effect of rotating a dielectric in a magnetic field. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **204** :121–137, 1905.
- [20] P. Curie. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *J. Physique*, **3** :393, 1894.
- [21] I.E. Dzyaloshinskii. *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki*, **38** :984, 1959.
- [22] I.E. Dzyaloshinskii. *Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics*, **10** :628, 1959.
- [23] G.T. Rado and V.J. Folen. Observation of the magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains. *Physical Review Letters*, **7** :310, 1961.
- [24] V.J. Folen, G.T. Rado, and E.W. Stalder. Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 . *Physical Review Letters*, **6** :607, 1961.
- [25] D.N. Astrov. *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki*, **38** :984, 1960.
- [26] D.N. Astrov. *Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics*, **11** :708, 1960.
- [27] B.I. Al'shin and D.N. Astrov. *Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics*, **17** :809, 1963.
- [28] G.T. Rado. Observation and possible mechanisms of magnetoelectric effects in a ferromagnet. *Physical Review Letters*, **13** :335, 1964.
- [29] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, and H. Stössel. Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite, $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$. *Journal of Applied Physics*, **37** :1404–1405, 1966.
- [30] R.P. Santoro, D.J. Segal, and R.E. Newnham. Magnetic properties of LiCoPO_4 and LiNiPO_4 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **27** :1192, 1966.
- [31] B.B. Krichevtsov, V.V. Pavlov, R.V. Pisarev, and A.G. Selitsky. Linear magnetoelectric effect in magnetic garnet thin films. *Ferroelectrics*, **161** :65–71, 1994.
- [32] T. Watanabe and K. Kohn. Magnetoelectric effect and low temperature transition of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ single crystal. *Phase Transitions*, **15** :57, 1989.
- [33] G.T. Rado, J.M. Ferrari, and W.G. Maisch. Magnetoelectric susceptibility and magnetic symmetry of magnetoelectrically annealed TbPO_4 . *Physical Review B*, **29** :4041–4048, 1984.
- [34] B.B. Krichevtsov, V.V. Pavlov, and R.V. Pisarev. Giant linear magnetoelectric effect in garnet ferrite films. *Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics*, **49** :535, 1989.
- [35] J.P. Rivera. The linear magnetoelectric effect in LiCoPO_4 revisited. *Ferroelectrics*, **161** :147–164, 1994.
- [36] G.A. Smolenskii and I.E. Chupis. *Soviet Physics - Uspekhi*, **25** :475, 1982.
- [37] H. Schmid. *Ferroelectrics*, **162** :317, 1994.
- [38] G.A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, and V.A. Isupov. *Soviet Physics - Solid State*, **1** :149, 1959.
- [39] Y.N. Venevtsev, V.V. Gagulin, and I.D. Zhitomorsky. *Ferroelectrics*, **73** :221, 1987.
- [40] E. Ascher, H. Schmid, and D. Tar. Dielectric properties of boracites and evidence for ferroelectricity. *Solid State Communications*, **2** :45, 1964.

- [41] H. Schmid, H. Rieder, and E. Ascher. Magnetic susceptibilities of some 3d transition metal boracites. *Solid State Communications*, **3** :327–330, 1965.
- [42] J.F. Scott. *Ferroelectrics*, **24** :127, 1980.
- [43] M. Eibschütz and H. J. Guggenheim. Antiferromagnetic-piezoelectric crystals : BaMe_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co}$ and Ni). *Solid State Communications*, **6** :737, 1968.
- [44] I. Dzyaloshinsky. A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **4** :241–255, 1958.
- [45] T. Moriya. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Physical Review B*, **120** :91, 1960.
- [46] T. Moriya. New mechanism of anisotropic superexchange interaction. *Physical Review Letters*, **4** :228, 1960.
- [47] L. Shekhtman, O. Entin-Wohlman, and A. Aharony. Moriya's anisotropic superexchange interaction, frustration and Dzyaloshinskii's weak ferromagnetism. *Physical Review Letters*, **69** :836, 1992.
- [48] I. A. Sergienko and E. Dagotto. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites. *Physical Review B*, **73** :094434, 2006.
- [49] D.L. Fox and J.F. Scott. Ferroelectrically induced ferromagnetism. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **10** :L329, 1977.
- [50] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, **426** :55, 2003.
- [51] L. Bellaiche, A. García, and D. Vanderbilt. Finite-temperature properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ alloys from first principles. *Physical Review Letters*, **84** :5427–5430, 2000.
- [52] M. Fiebig, C. Degenhardt, and R.V. Pisarev. Interaction of frustrated magnetic sublattices in ErMnO_3 . *Physical Review Letters*, **88** :027203, 2002.
- [53] B.B. Van Aken and T.T.M. Palstra. Influence of magnetic on ferroelectric ordering in LuMnO_3 . *Physical Review B*, **69** :134113, 2004.
- [54] B.B. Van Aken, T.T.M. Palstra, A. Filippetti, and N.A. Spaldin. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO_3 . *Nature Materials*, **3** :164–170, 2004.
- [55] H. Sugie, N. Iwata, and K. Kohn. Magnetic ordering of rare earth ions and magnetic-electric interaction of hexagonal RMnO_3 ($R = \text{Ho, Er, Yb}$ or Lu). *Journal of the Physical Society of Japan*, **71** :1558–1564, 2002.
- [56] C. Moure, M. Villegas, J.F. Fernandez, J. Tartaj, and P. Duran. Phase transition and electrical conductivity in the system $\text{YMnO}_3\text{-CaMnO}_3$. *Journal of Materials Science*, **34** :2565–2568, 1999.
- [57] B.B. Van Aken, J-W.G. Bos, R.A. de Groot, and T.T.M. Palstra. Asymmetry of electron and hole doping in YMnO_3 . *Physical Review B*, **63** :125127, 2001.
- [58] M. Bieringer, J.E. Greedan, and A.S. Wills. Investigation of magnetic structure evolution in the substitutional solid solution $\text{Sc}_x\text{Lu}_{(1-x)}\text{MnO}_3$. *Applied Physics A*, **74** :S601–S603, 2002.
- [59] T. Lonkai, D.G. Tomuta, U. Amann, J. Ihringer, R.W.A. Hendrikx, D.M. Töbrens, and J.A. Mydosh. Development of the high-temperature phase of hexagonal manganites. *Physical Review B*, **69** :134108, 2004.
- [60] M. Fiebig, T. Lottermoser, and R.V. Pisarev. Spin-rotation phenomena and magnetic phase diagrams of hexagonal RMnO_3 . *Journal of Applied Physics*, **93** :8194, 2003.

- [61] M. Fiebig, D. Fröhlich, K. Kohn, S. Leute, T. Lottermoser, V.V. Pavlov, and R.V. Pisarev. Determination of the magnetic symmetry of hexagonal manganites by second harmonic generation. *Physical Review Letters*, **84** :5620, 2000.
- [62] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, and M. Fiebig. Magnetic phase control by an electric field. *Nature*, **430** :541–544, 2004.
- [63] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kitô. Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4 . *Nature*, **436** :1136, 2005.
- [64] S.W. Cheong and M. Mostovoy. Multiferroics : a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, **6** :13–20, 2007.
- [65] F. Kubel and H. Schmid. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO_3 . *Acta Crystallographica Section B*, **46** :698–702, 1990.
- [66] G.L. Yuan, S.W. Or, Y.P. Wang, Z.G. Liu, and J.M. Liu. Preparation and multi-properties of insulated single-phase BiFeO_3 ceramics. *Solid State Communications*, **138** :76–81, 2006.
- [67] Y. P. Wang, L. Zhou, M. F. Zhang, X. Y. Chen, J.-M. Liu, and Liu Z. G. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO_3 ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. *Applied Physics Letters*, **84** :1731–1733, 2004.
- [68] Y.P. Wang, G.L. Yuan, X.Y. Chen, J.M. Liu, and Z.G. Liu. Electrical and magnetic properties of single-phased and highly resistive ferroelectromagnet BiFeO_3 ceramic. *Journal of Physics D : Applied Physics*, **39** :2019–2023, 2006.
- [69] A.K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J.B. Dadson, G.B. Loutts, P. Bhattacharya, R. Katiyar, J. Zhang, D.J. Sellmyer, U. N. Roy, Y. Cui, and A. Burger. Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO_3 . *Journal of Applied Physics*, **97** :093903, 2005.
- [70] 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_3 single crystals. *Physical Review B*, **76** :024116, 2007.
- [71] S.M. Selbach, T. Tybell, M.A. Einarsrud, and T. Grande. Phase transitions, electrical conductivity and chemical stability of BiFeO_3 at high temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, **183** :1205–1208, 2010.
- [72] T.T. Carvalho and P.B. Tavares. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO_3 . *Materials Letters*, **62** :3984–3986, 2008.
- [73] H. Koizumi, N. Nirizaki, and T. Ikeda. X-ray study of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system. *Japanese Journal of Applied Physics*, **3** :495–496, 1964.
- [74] E.I. Speranskaya, V.M. Skorikov, E.Y. Kode, and V.A Terektova. Phase diagram of the system of bismuth oxide-iron oxide. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR*, **5** :873–874, 1965.
- [75] S.M. Selbach, M.A. Einarsrud, and T. Grande. On the thermodynamic stability of BiFeO_3 . *Chemical Materials*, **21** :169–173, 2009.
- [76] S. Phapale, R. Mishra, and D. Das. Standard enthalpy of formation and heat capacity of compounds in the pseudo-binary $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ system. *Journal of Nuclear Materials*, **373** :137–141, 2008.
- [77] S.T. Zhang, M.H. Lu, D. Wu, Y.F. Chen, and N.B. Ming. Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO_3 ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure. *Applied Physics Letters*, **87** :262907, 2005.

- [78] M. Thrall, R. Freer, C. Martin, F. Azougha, 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** :2567–2572, 2008.
- [79] V.S. Filipév, I.P. Smolýaninov, E.G. Fesenko, and I.I. Belyaev. *Kristallografiya*, **5** :958, 1960.
- [80] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, and P. Lightfoot. The ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO_3 : Crystal structure of the orthorhombic β -phase. *Physical Review Letters*, **102** :027602, 2009.
- [81] A. Palewicz, R. Przenioslo, I. Sosnowska, and A.W. Hewat. Atomic displacements in BiFeO_3 as a function of temperature : neutron diffraction study. *Acta Crystallographica Section B*, **63** :537–544, 2007.
- [82] J.B. Neaton, C. Ederer, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, and K.M. Rabe. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO_3 . *Physical Review B*, **71** :014113, 2005.
- [83] H.M. Tütüncü and G.P. Srivastava. Electronic structure and lattice dynamical properties of different tetragonal phases of BiFeO_3 . *Physical Review B*, **78** :235209, 2008.
- [84] J.M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, and W.J James. Ferroelectric BiFeO_3 X-ray and neutron diffraction study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **32** :1315–1320, 1971.
- [85] H.D. Megaw and C.N.W. Darlington. Geometrical and structural relations in the rhombohedral perovskites. *Acta Crystallographica Section A*, **31** :161, 1975.
- [86] H.T. Stokes, E.H. Kisi, D.M. Hatch, and C.J. Howard. Group-theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, **58** :934–938, 2002.
- [87] V.M. Goldschmidt. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, **14** :477–485, 1926.
- [88] R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, **32** :751–767, 1976.
- [89] T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M.P. Cruz, Y.H. Chu, C. Ederer, N.A. Spaldin, R.R. Das, D.M. Kim, S.H. Baek, C.B. Eom, and R. Ramesh. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO_3 films at room temperature. *Nature Materials*, **5** :823–829, 2006.
- [90] S.M. Selbach, T. Tybell, M.A. Einarsrud, and T. Grande. The ferroic phase transitions of BiFeO_3 . *Advanced Materials*, **20** :3692–3696, 2008.
- [91] C. Ederer and N.A. Spaldin. Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite. *Physical Review B*, **71** :060401, 2005.
- [92] 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 BiFeO_3 ceramics. *Physical Review B*, **75** :024403, 2007.
- [93] J.D. Bucci, B.K. Robertson, and W.J. James. The precision determination of the lattice parameters and the coefficients of thermal expansion of BiFeO_3 . *Journal of Applied Crystallography*, **5** :187–191, 1972.
- [94] W. Zhong, R.D. King-Smith, and D. Vanderbilt. Giant LO-TO splittings in perovskite ferroelectrics. *Physical Review Letters*, **72** :3618, 1994.

- [95] D. Kothari, V. Raghavendra Reddy, V.G. Sathe, A. Gupta, A. Banerjee, and A.M. Awasthi. Raman scattering study of polycrystalline magnetoelectric BiFeO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **320** :548–552, 2008.
- [96] H. Fukumura, S. Matsui, H. Harima, T. Takahashi, T. Itoh, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, and M. Miyayama. Observation of phonons in multiferroic BiFeO₃ single crystals by Raman scattering. *Condensed Matter*, **19** :365224, 2007.
- [97] I. Sosnowska, R. Przenioslo, P. Fischer, and V.A. Murashov. Neutron diffraction studies of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃ and Bi_{0.93}La_{0.07}FeO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **160** :384–385, 1996.
- [98] G.P. Tütüncü, H.M. and Srivastava. Electronic structure and zone-center phonon modes in multiferroic bulk BiFeO₃. *Journal of Applied Physics*, **103** :083712, 2008.
- [99] R. Haumont, I.A. Kornev, S. Lisenkov, L. Bellaiche, J. Kreisel, and B. Dkhil. Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B*, **78** :134108, 2008.
- [100] A. Palewicz, T. Szumiata, R. Przenioslo, I. Sosnowska, and I. Margiolaki. Search for new modulations in the BiFeO₃ structure : SR diffraction and mössbauer studies. *Solid State Communications*, **140** :359–363, 2006.
- [101] R. Haumont, J. Kreisel, P. Bouvier, and F. Hippert. Phonon anomalies and the ferroelectric phase transition in multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B*, **73** :132101, 2006.
- [102] R. Haumont, R. Saint-Martin, and C. Byl. Centimeter-size BiFeO₃ single crystals grown by flux method. *Phase Transitions*, **81** :881–888, 2008.
- [103] R. Palai, R.S. Katiyar, and J.F. Scott. The β phase of multiferroic bismuth ferrite and its β - γ metal-insulator transition.
- [104] J.F. Scott, R. Palai, A. Kumar, M.K. Singh, N.M. Murari, N.K. Karan, and R.S. Katiyar. New phase transitions in perovskite oxides : BiFeO₃, SrSnO₃, and Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})_{1/2}Ti_{1/2}O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, **91** :1762–1768, 2008.
- [105] T. Rojac, M. Kosec, B. Budic, N. Setter, and D. Damjanovic. Strong ferroelectric domain-wall pinning in BiFeO₃ ceramics. *Journal of Applied Physics*, **108** :074107, 2010.
- [106] A. Maître, M. François, and J.C. Gachon. Experimental study of the Bi₂O₃ - Fe₂O₃ pseudo-binary system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **25** :59–67, 2004.
- [107] I.A. Kornev, S. Lisenkov, R. Haumont, B. Dkhil, and L. Bellaiche. Finite-temperature properties of multiferroic BiFeO₃. *Physical Review Letters*, **99** :227602, 2007.
- [108] I.A. Kornev and L. Bellaiche. Nature of the ferroelectric phase transition in multiferroic BiFeO₃ from first principles. *Physical Review B*, **79** :100105, 2009.
- [109] R. Palai, R.S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, J. Clark, J. Robertson, S.A.T. Redfern, G. Catalan, and J.F. Scott. β phase and $\beta - \gamma$ metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B*, **77** :014110, 2008.
- [110] J.F. Scott. Magnetic phases of bismuth ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321** :1689–1691, 2009.
- [111] M.K. Singh, R.S. Katiyar, and J.F. Scott. New magnetic phase transitions in BiFeO₃. *Condensed Matter*, **20** :252203, 2008.

- [112] S.A.T. Redfern, J.N. Walsh, S.M. Clark, G. Catalan, and J.F. Scott. Structural origin of the metal-insulator transition of multiferroic BiFeO₃. *arXiv*, page 0901.3748, 2009.
- [113] D.C. Arnold, K.S. Knight, G. Catalan, S.A.T. Redfern, J.F. Scott, P. Lightfoot, and F.D. Morrison. The β to γ transition in BiFeO₃ : A powder neutron diffraction study. *Advanced Functional Materials*, **20** :2116–2123, 2010.
- [114] S.J. Clark and J. Robertson. Band gap and Schottky barrier heights of multiferroic BiFeO₃. *Applied Physics Letters*, **90** :132903, 2007.
- [115] S. Tajima, M. Yoshida, N. Koshizuka, H. Sato, and S. Uchida. Raman-scattering study of the metal-insulator transition in Ba_{1-x}K_xBiO₃. *Physical Review B*, **46** :1232, 1992.
- [116] M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, R. de Sousa, D. Lebeugle, and D. Colson. Possible observation of cycloidal electromagnons in BiFeO₃. *Physical Review Letters*, **101** :037601, 2008.
- [117] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A.M. Bataille, and A. Gukasov. Electric-field-induced spin flop in BiFeO₃ single crystals at room temperature. *Physical Review Letters*, **100** :227602, 2008.
- [118] Y.F. Popov, A.K. Zvezdin, G.P. Vorobšev, Kadomtseva, V.A. Murashev, and D.N. Rakov. Linear magnetoelectric effect and phase transitions in bismuth ferrite BiFeO₃. *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki*, **57** :65–68, 1993.
- [119] I. Sosnowska, T.P. Neumaier, and E. Steichele. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **15** :4835, 1982.
- [120] A.V. Zaleskii, A.A. Frolov, T.A. Khimich, A.A. Bush, V.S. Pokatilov, and A.K. Zvezdin. ⁵⁷Fe NMR study of spin-modulated magnetic structure in BiFeO₃. *Europhysics Letters*, **50** :547–551, 2000.
- [121] I. Sosnowska and A.K. Zvezdin. Origin of the long period magnetic ordering in BiFeO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **140-144** :167–168, 1995.
- [122] R. Przenioslo, A. Palewicz, M. Regulski, I. Sosnowska, R.M. Ibberson, and K.S. Knight. Does the modulated magnetic structure of BiFeO₃ change at low temperatures? *Journal of Physics : Condensed Matter*, **18** :2069–2075, 2006.
- [123] A.V. Zaleskii, A.A. Frolov, A.K. Zvezdin, A.A. Gippius, E.N. Morozova, D.F. Khozeev, A.S. Bush, and V.S. Pokatilov. Effect of spatial spin modulation on the relaxation and NMR frequencies of ⁵⁷Fe nuclei in a ferroelectric antiferromagnet BiFeO₃. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, **95** :101–105, 2002.
- [124] M.K. Singh, R.S. Katiyar, W. Prellier, and J.F. Scott. The Almeida-Thouless line in BiFeO₃ : is bismuth ferrite a mean field spin glass? *Condensed Materials*, **21** :042202, 2009.
- [125] M.K. Singh, W. Prellier, H.M. Jang, and R.S. Katiyar. Anomalous magnetic ordering induced spin-phonon coupling in BiFeO₃ thin films. *Solid State Communications*, **149** :1971–1973, 2009.
- [126] J.F. Scott, M.K. Singh, and R.S. Katiyar. Critical slowing down of spin fluctuations in BiFeO₃. *Condensed Materials*, **20** :425223, 2008.
- [127] M.K. Singh, W. Prellier, M.P. Singh, R.S. Katiyar, and J.F. Scott. Spin-glass transition in single-crystal BiFeO₃. *Physical Review B*, **77** :144403, 2008.
- [128] B. Ruetter, S. Zvyagin, A.P. Pyatakov, A. Bush, J.F. Li, V.I. Belotelov, A.K. Zvezdin, and D. Viehland. Magnetic-field-induced phase transition in BiFeO₃ observed by

- high-field electron spin resonance : Cycloidal to homogeneous spin order. *Physical Review B*, **69** :064114, 2004.
- [129] X.S. Xu, T.V. Brinzari, S. Lee, Y.H. Chu, L.W. Martin, A. Kumar, S. McGill, R.C. Rai, R. Ramesh, V. Gopalan, S.W. Cheong, and J.L. Musfeldt. Optical properties and magnetochromism in multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B*, **79** :134425, 2009.
- [130] L. Pálková, P. Chandra, and K.M. Rabe. Magnetostructural effect in the multiferroic BiFeO₃-BiMnO₃ checkerboard from first principles. *Physical Review Letters*, **104** :037202, 2010.
- [131] C. Ederer and N.A. Spaldin. Effect of epitaxial strain on the spontaneous polarization of thin film ferroelectrics. *Physical Review Letters*, **95** :257601, 2005.
- [132] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvag, and O. Eriksson. Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃. *Physical Review B*, **74** :224412, 2006.
- [133] M. Cazayous, A. Sacuto, D. Lebeugle, and D. Colson. Interplay between magnetic and lattice excitations in BiFeO₃. *The European Physical Journal B*, **67** :209–212, 2009.
- [134] S. Kazhugasalamoorthy, P. Jegatheesan, R. Mohandoss, N.V. Giridharan, B. Karthikeyan, R.J. Joseyphus, and S. Dhanuskodi. Investigations on the properties of pure and rare earth modified bismuth ferrite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, **493** :569–572, 2010.
- [135] S. Sharma, D.A. Hall, and P.S. Mulage. Structural studies of BiFeO₃ modified BMZ-PT ceramics. *Materials Letters*, **61** :3352–3356, 2007.
- [136] W. Luo, Y.S. Li, J. Yuan, L. Zhu, Z. Liu, H. Tang, and S. Liu. Ultrasensitive fluorometric determination of hydrogen peroxide and glucose by using multiferroic BiFeO₃ nanoparticles as a catalyst. *Talanta*, **81** :901–907, 2010.
- [137] V. Fruth, L. Mitoseriu, D. Berger, A. Ianculescu, C. Matei, S. Preda, and M. Zaharescu. Preparation and characterization of BiFeO₃ ceramic. *Solid States Chemistry*, **35** :193–202, 2007.
- [138] M.M. Kumar, V. R. Palkar, K. Srinivas, and S. V. Suryanarayana. Ferroelectricity in a pure BiFeO₃ ceramic. *Applied Physics Letters*, **76** :2764–2766, 2000.
- [139] M. Azuma, M. Kanda, A.A. Belik, Y. Shimakawa, and M. Takano. Magnetic and structural properties of BiFe_{1-x}Mn_xO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310** :1177–1179, 2007.
- [140] J.R. Teague, R. Gerson, and W.J. James. Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃. *Solid State Communications*, **8** :1073–1074, 1970.
- [141] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, and M. Viret. Very large spontaneous electric polarization in BiFeO₃ single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields. *Applied Physics Letters*, **91** :022907, 2007.
- [142] J. Wang, J.B. Neaton, 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, and R. Ramesh. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, **299** :1719–1722, 2003.
- [143] O. Diéguez, K.M. Rabe, and D. Vanderbilt. First-principles study of epitaxial strain in perovskites. *Physical Review B*, **72** :144101, 2005.
- [144] L. Fu, E. Yaschenko, L. Resca, and R. Resta. Hartree-Fock studies of surface properties of BaTiO₃. *Physical Review B*, **60** :2697, 1999.

- [145] M. Budimir, D. Damjanovic, and N. Setter. Enhancement of the piezoelectric response of tetragonal perovskite single crystals by uniaxial stress applied along the polar axis : A free energy approach. *Physical Review B*, **72** :064107, 2005.
- [146] A. Toumanari, B. Er-Raha, L. Lisfal, D. Khatib, and W. Kinase. Calculation of the spontaneous polarization in the ferroelectric phases of BaTiO_3 . *Solids, fluids : magnetic and electrical properties*, **2** :781–786, 2001.
- [147] S.A.T. Redfern, C. Wang, J.W. Hong, G. Catalan, and J.F. Scott. Elastic and electrical anomalies at low-temperature phase transitions in BiFeO_3 . *Condensed Matter Materials*, **20** :452205, 2008.
- [148] P. Rovillain, M. Cazayous, A. Sacuto, D. Lebeugle, and D. Colson. Piezoelectric measurements on BiFeO_3 single crystal by raman scattering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321** :1699–1701, 2009.
- [149] G. Catalan and J.F. Scott. Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*, **21** :2463–2485, 2009.
- [150] B. Ramachandran, A. Dixit, R. Naik, G. Lawes, and M.S. Ramachandra Rao. Charge transfer and electronic transitions in polycrystalline BiFeO_3 . *Physical Review B*, **82** :012102, 2010.
- [151] Y. Yang, J.Y. Sun, K. Zhu, Y.L. Liu, J. Chen, and X.R. Xing. Raman study of BiFeO_3 with different excitation wavelengths. *Physica B*, **404** :171–174, 2009.
- [152] V. Fruth, E. Tenea, M. Gartner, M. Anastasescu, D. Berger, R. Ramerc, and M. Zaharescu. Preparation of BiFeO_3 films by wet chemical method and their characterization. *Journal of the European Ceramic Society*, **27** :937–940, 2007.
- [153] T. Higuchi, Y.S. Liu, P. Yao, P.A. Glans, J. Guo, C. Chang, Z. Wu, W. Sakamoto, N. Itoh, T. Shimura, T. Yogo, and T. Hattori. Electronic structure of multiferroic BiFeO_3 by resonant soft x-ray emission spectroscopy. *Physical Review B*, **78** :085106, 2008.
- [154] C. Tabares-Muñoz, J.-P. Rivera, A. Bezinges, A. Monnier, and H. Schmid. Measurement of the quadratic magnetoelectric effect on single crystalline BiFeO_3 . *Japanese Journal of Applied Physics*, **24** :1051–1053, 1985.
- [155] R. Wardecki, D. Przenioslo, I. Sosnowska, and M. Skourski, Y. and Loewenhaupt. Magnetization of polycrystalline BiFeO_3 in high magnetic fields. *Journal of the Physical Society of Japan*, **77** :103709, 2008.
- [156] A.K. Zvezdin, A.M. Kadomtseva, S.S. Krotov, A.P. Pyatakov, Y.F. Popov, and Vorob'ev G.P. Magnetoelectric interaction and magnetic field control of electric polarization in multiferroics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **300** :224–226, 2006.
- [157] C. Ederer and C.J. Fennie. Electric-field switchable magnetization via the Dzyaloshinskii-Moriya interaction : FeTiO_3 versus BiFeO_3 . *Journal of Physics : Condensed Matter*, **20** :434219, 2008.
- [158] C.J. Fennie. Ferroelectrically induced weak ferromagnetism by design. *Physical Review Letters*, **100** :167203, 2008.
- [159] S. Lee, W. Ratcliff II, S-W. Cheong, and V. Kiryukhin. Electric field control of the magnetic state in BiFeO_3 single crystals. *Applied Physics Letters*, **92** :192906, 2008.
- [160] S. Lee, W. Choi, T. adn Ratcliff II, R. Erwin, S-W. Cheong, and V. Kiryukhin. Single ferroelectric and chiral magnetic domain of single-crystalline BiFeO_3 in an electric field. *Physical Review B*, **78** :100101, 2008.

- [161] D. Talbayev, S.A. Trugman, S. Lee, H.T. Yi, S.-W. Cheong, and A.J. Taylor. Long-wavelength magnetic and magnetoelectric excitations in the ferroelectric antiferromagnet BiFeO_3 . *Physical Review B*, **83** :094403, 2011.
- [162] P. Rovillain, M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, R.P.S.M. Lobo, D. Lebeugle, and D. Colson. Polar phonons and spin excitations coupling in multiferroic BiFeO_3 crystals. *Physical Review B*, **79** :180411, 2009.
- [163] J.F. Scott, M.K. Singh, and R.S. Katiyar. Critical phenomena at the 140 and 200 K magnetic phase transitions in BiFeO_3 . *Condensed Matter*, **20** :322203, 2008.
- [164] N. Koshizuka and S. Ushioda. Inelastic-light-scattering study of magnon softening in ErFeO_3 . *Physical Review B*, **22** :5394, 1980.
- [165] X. Martí, P. Ferrer, J. Herrero-Albillos, J. Narvaez, V. Holy, N. Barrett, M. Alexe, and G. Catalan. Skin layer of BiFeO_3 single crystals. *Physical Review Letters*, **106** :236101, 2011.
- [166] J. Herrero-Albillos, G. Catalan, J.A. Rodriguez-Velamazan, M. Viret, D. Colson, and J.F. Scott. Neutron diffraction study of the BiFeO_3 spin cycloid at low temperature. *Journal of physics : Condensed Matter*, **22** :256001, 2010.
- [167] V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, E.K. Selezneva, J.M. Vieira, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov, J.P. Araujo, and A.L. Kholkin. Weak ferromagnetism in diamagnetically-doped $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ (A=Ca, Sr, Pb, Ba) multiferroics. *Materials Letters*, **62** :1927–1929, 2008.
- [168] P. Uniyal and K.L. Yadav. Observation of the room temperature magnetoelectric effect in Dy doped BiFeO_3 . *Condensed Matter*, **21** :012205, 2009.
- [169] P. Singh and J.H. Jung. Effect of oxygen annealing on magnetic, electric and magnetodielectric properties of Ba-doped BiFeO_3 . *Physica B*, **405** :1086–1089, 2010.
- [170] K.S. Nalwa, A. Garg, and A. Upadhyaya. Effect of samarium doping on the properties of solid-state synthesized multiferroic bismuth ferrite. *Materials Letters*, **62** :878–881, 2008.
- [171] V.A. Khomchenko, J.A. Paixão, V.V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, D.V. Karpinsky, and A.L. Kholkin. Effect of Sm substitution on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO_3 . *Scripta Materialia*, **62** :238–241, 2010.
- [172] V.B. Naik and R. Mahendiran. Magnetic and magnetoelectric studies in pure and cation doped BiFeO_3 . *Solid State Communications*, **149** :754–758, 2009.
- [173] J. Wei, R. Haumont, R. Jarrier, P. Berhtet, and B. Dkhil. Nonmagnetic Fe-site doping of BiFeO_3 multiferroic ceramics. *Applied Physics Letters*, **96** :102509, 2010.
- [174] V.F. Freitas, H.L.C. Grande, S.N. de Medeiros, L.F. Santos, I.A. Cótica, and A.A. Coelho. Structural, microstructural and magnetic investigations in high-energy ball milled BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ powders. *Journal of Alloys and Compounds*, **461** :48–52, 2008.
- [175] J. Dhahri, M. Boudard, S. Zemni, H. Roussel, and M. Oumezzine. Structure and magnetic properties of potassium doped bismuth ferrite. *Journal of Solid State Chemistry*, **181** :802–811, 2008.
- [176] Y. Du, Z.X. Cheng, M. Shahbazi, E.W. Collings, Dou S.X., and X.L. Wang. Enhancement of ferromagnetic and dielectric properties in lanthanum doped BiFeO_3 by hydrothermal synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, **490** :637–641, 2010.
- [177] G.L. Yuan, S.W. Or, J.M. Liu, and Z.G. Liu. Structural transformation and ferroelectromagnetic behavior in single-phase $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ multiferroic ceramics. *Applied Physics Letters*, **89** :052905, 2006.

- [178] G.L. Yuan, S.W. Or, and H.L.W. Chan. Raman scattering spectra and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ($x=0-0.2$) multiferroic ceramics. *Journal of Applied Physics*, **101** :064101, 2007.
- [179] G.L. Yuan and S.W. Or. Enhanced piezoelectric and pyroelectric effects in single-phase multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ($x=0-0.15$) ceramics. *Applied Physics Letters*, **88** :062905, 2006.
- [180] P. Singh, Y.A. Park, K.D. Sung, N. Hur, J.H. Jung, W.-S. Noh, J.-Y. Kim, J. Yoon, and Y. Jo. Magnetic and ferroelectric properties of epitaxial Sr-doped BiFeO_3 thin films. *Solid State Communications*, **150** :431–434, 2010.
- [181] V.R. Palkar, D.C. Kundaliya, S.K. Malik, and S. Bhattacharya. Magnetoelectricity at room temperature in the $\text{Bi}_{0.9-x}\text{Tb}_x\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ system. *Physical Review B*, **69** :212102, 2004.
- [182] Z. Yan, K.F. Wang, J.F. Qu, Y. Wang, Z.T. Song, and S.L. Feng. Processing and properties of Yb-doped BiFeO_3 ceramics. *Applied Physics Letters*, **91** :082906, 2007.
- [183] V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, I.K. Bdikin, V.V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, J.M. Vieira, and A.L. Kholkin. Crystal structure and multiferroic properties of Gd-substituted BiFeO_3 . *Applied Physics Letters*, **93** :262905, 2008.
- [184] D.H. Wang, W.C. Goh, M. Ning, and C.K. Ong. Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in multiferroic BiFeO_3 at room temperature. *Applied Physics Letters*, **88** :212907, 2006.
- [185] V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, J.M. Vieira, A.L. Kholkin, M.A. Sá, and Y.G. Pogorelov. Synthesis and multiferroic properties of $\text{Bi}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{FeO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) ceramics. *Applied Physics Letters*, **90** :242901, 2007.
- [186] B. Kundys, A. Maignan, C. Martin, N. Nguyen, and C. Simon. Magnetic field induced ferroelectric loop in $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_{3-\delta}$. *Applied Physics Letters*, **92** :112905, 2008.
- [187] V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, J.M. Vieira, L. Jian, A.L. Kholkin, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov, J.P. Araujo, and M. Maglione. Effect of diamagnetic Ca, Sr, Pb, and Ba substitution on the crystal structure and multiferroic properties of the BiFeO_3 perovskite. *Journal of Applied Physics*, **103** :024105, 2008.
- [188] N. Wang, J. Cheng, A. Pyatakov, A.K. Zvezdin, J.F. Li, L.E. Cross, and D. Viehland. Multiferroic properties of modified BiFeO_3 - PbTiO_3 -based ceramics : Random-field induced release of latent magnetization and polarization. *Physical Review B*, **72** :104434, 2005.
- [189] G. Le Bras, D. Colson, A. Forget, N. Genand-Riondet, R. Tourbot, and P. Bonville. Magnetization and magnetoelectric effect in $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$). *Physical Review B*, **80** :134417, 2009.
- [190] P. Uniyal and K.L. Yadav. Study of dielectric, magnetic and ferroelectric properties in $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$. *Materials Letters*, **62** :2858–2861, 2008.
- [191] K.S. Nalwa and A. Garg. Phase evolution, magnetic and electrical properties in sm-doped bismuth ferrite. *Journal of Applied Physics*, **103** :044101, 2008.
- [192] S.T. Zhang, L.H. Pang, Y. Zhang, M.H. Lu, and Y.F. Chen. Preparation, structures, and multiferroic properties of single phase $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x=0-0.40$) ceramics. *Journal of Applied Physics*, **100** :114108, 2006.
- [193] V.A. Khomchenko, V.V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, D.A. Kiselev, I.K. Bdikin, J.M. Vieira, and A.L. A.L. Kholkin. Effect of gd substitution on the crystal structure and multiferroic properties of BiFeO_3 . *Acta Materialia*, **57** :5137–5145, 2009.

- [194] Y.H. Lin, Q. Jiang, Y. Wang, C.W. Nan, L. Chen, and J. Yu. Enhancement of ferromagnetic properties in BiFeO₃ polycrystalline ceramic by La doping. *Applied Physics Letters*, **90** :172507, 2007.
- [195] S.T. Zhang, Y. Zhang, M.H. Lu, C.L. Du, Y.F. Chen, Z.G. Liu, Y.Y. Zhu, N.B. Ming, and X.Q. Pan. Substitution-induced phase transition and enhanced multiferroic properties of Bi_{1-x}La_xFeO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*, **88** :162901, 2006.
- [196] A.V. Zaleskii, A.A. Frolov, T.A. Khimich, and A.A. Bush. Composition-induced transition of spin-modulated structure into a uniform antiferromagnetic state in a Bi_{1-x}La_xFeO₃ system studied using ⁵⁷Fe NMR. *Physics of the Solid State*, **45** :141–145, 2003.
- [197] S. Dong, K. Yamauchi, S. Yunoki, R. Yu, S. Liang, A. Moreo, J.-M. Liu, S. Picozzi, and E. Dagotto. Exchange bias driven by the Dzyaloshinskii-Moriya interaction and ferroelectric polarization at G-type antiferromagnetic perovskite interfaces. *Physical Review Letters*, **103** :127201, 2009.
- [198] Julienne Chaigneau. *Compétitions cationiques dans les péroskites au bismuth (Bi,Pb)(Sc,Ti,Fe)O₃ : Influence sur les ordres polaire et magnétique*. PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 26 septembre 2008.
- [199] S. Karimi, I.M. Reaney, Y. Han, J. Pokorny, and I. Sterianou. Crystal chemistry and domain structure of rare-earth doped BiFeO₃ ceramics. *Journal of Materials Science*, **44** :5102–5112, 2009.
- [200] C.-H. Yang, T.Y. Koo, and Y.H. Jeong. How to obtain magnetocapacitance effects at room temperature : The case of Mn-doped BiFeO₃. *Solid State Communications*, **134** :299–301, 2005.
- [201] J.R. Sahu and C.N.R. Rao. Beneficial modification of the properties of multiferroic BiFeO₃ by cation substitution. *Solid State Sciences*, **9** :950–954, 2007.
- [202] I. Sosnowska, W. Schäfer, W. Kockelmann, K.H. Andersen, and I.O. Troyanchuk. Crystal structure and spiral magnetic ordering of BiFeO₃ doped with manganese. *Applied Physics A*, **74** :1040–1042, 2002.
- [203] I. Sosnowska, W. Schäfer, and I.O. Troyanchuk. Investigations of crystal and magnetic structure of BiMn_{0.2}Fe_{0.8}O₃. *Physica B*, **276-278** :576–577, 2000.
- [204] H.W. Jang, S.H. Baek, D. Ortiz, C.M. Folkman, C.B. Eom, Y.H. Chu, P. Shafer, R. Ramesh, V. Vaithyanathan, and D.G. Schlom. Epitaxial (001) BiFeO₃ membranes with substantially reduced fatigue and leakage. *Applied Physics Letters*, **92** :062910, 2008.
- [205] C.X. Lou, X.J. and Yang, T.A. Tang, Y.Y. Lin, M. Zhang, and J.F. Scott. Formation of magnetite in bismuth ferrite under voltage stress. *Applied Physics Letters*, **90** :262908, 2007.
- [206] K. Takahashi, N. Kida, and M. Tonouchi. Terahertz radiation by an ultrafast spontaneous polarization modulation of multiferroic BiFeO₃ thin films. *Physical Review Letters*, **96** :117402, 2006.
- [207] V. Ryzhii. Heterostructure terahertz devices. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **20** :380301, 2008.
- [208] J. Nogués and I.K. Schuller. Exchange bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **192** :203–232, 1999.
- [209] H. Béa, M. Bibes, S. Cherifi, F. Nolting, B. Warot-Fonrose, S. Fusil, G. Herranz, C. Deranlot, E. Jacquet, K. Bouzehouane, and A. Barthélémy. Tunnel magnetoresistance and robust room temperature exchange bias with multiferroic BiFeO₃ epitaxial thin films. *Applied Physics Letters*, **89** :242114, 2006.

- [210] J. Dho, X. Qi, H. Kim, J.L. MacManus-Driscoll, and M.G. Blamire. Large electric polarization and exchange bias in multiferroic BiFeO₃. *Advanced Materials*, **18** :1445–1448, 2006.
- [211] Y.H. Chu, L.W. Martin, M.B. Holcomb, M. Gajek, S.J. Han, Q. He, N. Balke, C.H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P.L. Yang, A. Fraile-Rodríguez, A. Scholl, S.X. Wang, and R. Ramesh. Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nature Materials*, **7** :478–482, 2008.
- [212] P. Borisov, A. Hochstrat, X. Chen, W. Kleemann, and C. Binek. Magnetoelectric switching of exchange bias. *Physical Review Letters*, **94** :117203, 2005.
- [213] V. Laukhin, V. Skumryev, X. Martí, D. Hrabovský, F. Sánchez, M.V. García-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, U. Lüders, J.F. Bobo, and J. Fontcuberta. Electric-field control of exchange bias in multiferroic epitaxial heterostructures. *Physical Review Letters*, **97** :227201, 2006.
- [214] M. Bibes and A. Barthélémy. Multiferroics : towards a magnetoelectric memory. *Nature Materials*, **7** :425–426, 2008.
- [215] H. Béa, M. Gajek, M. Bibes, and A. Barthélémy. Spintronics with multiferroics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **20** :434221, 2008.
- [216] H. Béa, S. Fusil, K. Bouzehouane, M. Bibes, M. Sirena, G. Herranz, E. Jacquet, J.-P. Contour, and A. Barthélémy. Ferroelectricity down to at least 2 nm in multiferroic BiFeO₃ epitaxial thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, **45** :L187–L189, 2006.
- [217] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, and A. Fert. Tunnel junctions with multiferroic barriers. *Nature Materials*, **6** :296–302, 2007.
- [218] U.A. Joshi, J.K. Jang, P.H. Borse, and J.S. Lee. Microwave synthesis of single-crystalline perovskite BiFeO₃ nanocubes for photoelectrode and photocatalytic applications. *Applied Physics Letters*, **92** :242106, 2008.
- [219] J. Luo and P.A. Maggard. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of SrTiO₃-coated Fe₂O₃ and BiFeO₃. *Advanced Materials*, **18** :514–517, 2006.
- [220] Z.J. Shen, W.P. Chen, G.L. Yuan, J.M. Liu, Y. Wang, and H.L.W. Chan. Hydrogen-induced degradation in multiferroic BiFeO₃ ceramics. *Materials Letters*, **61** :4354–4357, 2007.
- [221] F. Gao, Y. Yuan, K.F. Wang, X.Y. Chen, F. Chen, J.-M. Liu, and Z.F. Ren. Preparation and photoabsorption characterization of BiFeO₃ nanowires. *Applied Physics Letters*, **89** :102506, 2006.
- [222] A.A. Markov, M.V. Patrakeev, O.A. Savinskaya, A.P. Nemudry, I.A. Leonidov, O.N. Leonidova, and V.L. Kozhevnikov. Oxygen nonstoichiometry and high-temperature transport in SrFe_{1-x}W_xO_{3-δ}. *Solid State Ionics*, **179** :99–103, 2008.
- [223] Z. Zhang, P. Wu, L. Lu, and C. Shu. *Ab initio* study of formations of neutral vacancies in ferroelectric PbTiO₃ at different oxygen atmospheres. *Journal of Alloys and Compounds*, **449** :362–365, 2008.
- [224] M.V. Raymond and D.M. Smyth. Defects and charge transport in perovskite ferroelectrics. *Journal of physical chemistry solids*, **57** :1507–1511, 1996.
- [225] B. Yu, M. Li, J. Liu, D. Guo, L. Pei, and X. Zhao. Effects of ion doping at different sites on electrical properties of multiferroic BiFeO₃ ceramics. *Journal of Physics D : Applied Physics*, **41** :065003, 2008.

- [226] J.F. Berar. Reduction of the number of parameters in real time rietveld refinements. In *Meeting "Powder diffractometry"*, juillet 1990.
- [227] J. Rodriguez-Carvajal. Les facteurs d'accord. In *T.R., Rennes*, Mars 2003.
- [228] R.A. Young. *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 1993.
- [229] N. Hirose and A.R. West. Impedance spectroscopy of undoped BaTiO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **79** :1633–1641, 1996.
- [230] G. Singh and V.S. Tiwaria. Effect of Zr concentration on conductivity behavior of (1-x)PMN-xPZ ceramic : An impedance spectroscopy analysis. *Journal of Applied Physics*, **106** :124104, 2009.
- [231] A.K. Jonscher. Universal dielectric response. *Nature*, **167** :637–639, 1977.
- [232] L. Curecheriu, F. Gheorghiu, A. Ianculescu, and L. Mitoseriu. Non-linear dielectric properties of BiFeO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*, **99** :172904, 2011.
- [233] T.P. Comyn, S.P. McBride, and A.J. Bell. Processing and electrical properties of BiFeO₃-PbTiO₃ ceramics. *Materials Letters*, **58** :3844–3846, 2004.
- [234] X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M.G. Blamire, and J.L. MacManus-Driscoll. Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃. *Applied Physics Letters*, **86** :062903, 2005.
- [235] M. Kumar and K.L. Yadav. Rapid liquid phase sintered Mn doped BiFeO₃ ceramics with enhanced polarization and weak magnetization. *Applied Physics Letters*, **91** :242901, 2007.
- [236] M. Kumar and K.L. Yadav. Study of room temperature magnetoelectric coupling in Ti substituted bismuth ferrite system. *Journal of Applied Physics*, **100** :074111, 2006.
- [237] P. Ordejón, E. Artacho, and J.M. Soler. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Physical Review B*, **53** :R10441, 1996.
- [238] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. The siesta method for *ab initio* order-N materials simulation. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **14** :2745–2779, 2002.
- [239] W. Kohn and L.J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, **140** :A1133, 1965.
- [240] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, **77** :3865–3868, 1996.
- [241] J.P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B*, **54** :16533, 1996.
- [242] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, **46** :6671, 1992.
- [243] J. Izquierdo, A. Vega, L.C. Balbás, D. Sánchez-Portal, J. Junquera, E. Artacho, J.M. Soler, and P. Ordejón. Systematic *ab initio* study of the electronic and magnetic properties of different pure and mixed iron systems. *Physical Review B*, **61** :13639, 2000.
- [244] P. Hermet, M. Goffinet, J. Kreisel, and P. Ghosez. Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles. *Physical Review B*, **75** :220102, 2007.

- [245] H. Fukumura, H. Harima, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, and M. Miyayama. Raman scattering study of multiferroic BiFeO₃ single crystal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310** :367–369, 2007.
- [246] M. Cazayous, D. Malka, D. Lebeugle, and D. Colson. Electric field effect on BiFeO₃ single crystal investigated by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **91** :071910, 2007.
- [247] J. Hlinka, J. Pokorny, S. Karimi, and I.M. Reaney. Angular dispersion of oblique phonon modes in BiFeO₃ from micro-Raman scattering. *Physical Review B*, **83** :020101, 2011.
- [248] R.S. Wang, Y.C. and Lakes. Resonant ultrasound spectroscopy in shear mode. *Review of scientific instruments*, **74** :1371, 2003.
- [249] G. Catalan and J.F. Scott. Is CdCr₂S₄ a multiferroic relaxor? *Nature*, **448** :E4–E5, 2007.
- [250] G. Catalan, D. O’Neill, R.M. Bowman, and J.M. Gregg. Relaxor features in ferroelectric superlattices : A Maxwell-Wagner approach. *Applied Physics Letters*, **77** :3078, 2000.
- [251] W. Liu and C.A. Randall. Thermally stimulated relaxation in Fe-doped SrTiO₃ systems : II. degradation of SrTiO₃ dielectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, **91** :3251–3257, 2008.
- [252] F.J. Dyson. Electron spin resonance absorption in metals. II. theory of electron diffusion and the skin effect. *Physical Review*, **98** :349, 1955.
- [253] S.A. Baudron, P. Batail, C. Coulon, R. Clérac, E. Canadell, V. Laukhin, R. Melzi, P. Wzietek, D. Jérôme, P. Auban-Senzier, and S. Ravy. (EDT-TTF-CONH₂)₆[Re₆Se₈(CN)₆], a metallic Kagome-type organic-inorganic hybrid compound : Electronic instability, molecular motion, and charge localization. *Journal of American Chemical Society*, **127** :11785–11797, 2005.
- [254] C. Coulon, G. Lalet, J.P. Pouget, P. Foury-Leylekian, A. Moradpour, and J.M. Fabre. Anisotropic conductivity and charge ordering in (TMTTF)₂X salts probed by ESR. *Physical Review B*, **76** :085126, 2007.
- [255] J.H. Pifer and R. Magno. Conduction-electron spin resonance in a lithium film. *Physical Review*, **3** :663, 1971.

Quatrième partie

Annexes

Annexe A

Précurseurs, appareils de synthèse et de mesure

A.1 Précurseurs utilisés

Bi_2O_3 : 99%, numéro CAS : 1304-76-3, ALFA AESAR

Fe_2O_3 (synthèse céramique) : 99,8%, numéro CAS : 1317-60-8, STREM CHEMICALS

Fe_2O_3 (synthèse flux) : 99%, numéro CAS : 1309-37-1, VWR PROLABO

HNO_3 : 68%, numéro CAS : 7697-37-2, VWR PROLABO

A.2 Appareils de synthèse

Four pour la réaction à l'état solide :

- EF11/8, LENTON THERMAL DESIGN
- MRF-2, VECSTAR FURNACE

Four de recuit sous atmosphère : TH1265, PYROX

Four pour la méthode de flux : LHT 04-17, NABERTHERM

Presse isostatique : INFINITY C Process, TOP-INDUSTRIE (3000 bars)

A.3 Appareils de mesure

Diffractions des rayons X :

- A température ambiante : PW 3040/60 X'Pert PRO, PANALYTICAL
- Haute température : HTK 1200N, ANTON PAAR
- Anode tournante : RU-300 18 kW, RIGAKU

Générateur haute tension : 33120A, AGILENT

Mesures diélectriques : impédancemètre 4294A 40 Hz - 110 MHz, AGILENT

Mesures pyroélectriques : électromètre 617, KEITHLE

Mesures de conductivité électrique haute température :

- Canne de mesure : ProboStat A, NorECs AS
- Impédancemètre : Solartron 1260, SCHLUMBERGER
- Contrôle O₂ : Mass Flow controller 5850 TR series, BROOKS

Mesures magnétiques : SQUID MPMS-5, QUANTUM DESIGN

Mesures RAMAN : Labram, JOBIN YVON

Mesure d'analyse thermique différentielle :

- Haute température : DSC Labsys, SETARAM
- Basse température : TG-DTA 92 thermoanalyzer, SETARAM

Microscope à balayage électronique : Supra 55VP, ZEISS

Annexe B

Extrait des fiches JCPDS

B.1 BiFeO₃ - Phase α

Code référence :	86-1518
Nom ICSD :	Bismuth Iron Oxide
Formule empirique :	BiFeO ₃
Formule chimique :	Bi (FeO ₃)

Paramètres cristallographiques

Système cristallographique :	Rhombohedral
Groupe d'espace :	<i>R3c</i>
Numéro du groupe d'espace :	161
a (Å) :	5,5775
b (Å) :	5,5775
c (Å) :	13,8616
α (°) :	90,0000
β (°) :	90,0000
γ (°) :	120,0000

Densité calculée :	8,34
Volume de la cellule :	373,44
Z :	6,00
RIR :	8,70

Références

Référence primaires :	Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Structure :	Sosnowska, I., Przenioslo, R., Fischer, P., Murashov, V.A., J. Magn. Magn. Mater., 160, 384, (1996)

B.2 Bi₂Fe₄O₉

Code référence : 74-1098
Nom ICSD : Bismuth Iron Oxide
Formule empirique : Bi₂Fe₄O₉
Formule chimique : Bi₂Fe₄O₉

Paramètres cristallographiques

Système cristallographique : Orthorhombique
Groupe d'espace : *Pbam*
Numéro du groupe d'espace : 55
a (Å) : 7,9500
b (Å) : 8,4280
c (Å) : 6,0050
 α (°) : 90,0000
 β (°) : 90,0000
 γ (°) : 90,0000

Densité calculée : 6,48
Volume de la cellule : 402,35
Z : 2,00
RIR : 4,96

Références

Référence primaires : Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Structure : Niizeki, N., Wachi, M., Z. Kristallogr., Kristallgeom.,
Kristallphys., Kristallchem., 127, 173, (1968)

B.3 $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$

Code référence :	77-0865
Nom ICSD :	Bismuth Iron Oxide
Formule empirique :	$\text{Bi}_{12,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{19,5}$
Formule chimique :	$\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$

Paramètres cristallographiques

Système cristallographique :	Cubique
Groupe d'espace :	$I23$
Numéro du groupe d'espace :	197
a (Å) :	10,1840
b (Å) :	10,1840
c (Å) :	10,1840
α (°) :	90,0000
β (°) :	90,0000
γ (°) :	90,0000

Densité calculée :	9,28
Densité mesurée :	9,30
Volume de la cellule :	1056,22
Z :	2,00
RIR :	11,59

Références

Référence primaires :	Calculated from ICSD using POWD-12++
Structure :	Radaev, S.F., Simonov, V.I., Kristallografiya, 37, 914, (1992)

B.4 Bi₂₄Fe₂O₃₉

Code référence : 42-0201
Nom ICSD : Bismuth Iron Oxide
Formule empirique : Bi₂₄Fe₂O₃₉
Formule chimique : Bi₂₄Fe₂O₃₉

Paramètres cristallographiques

Système cristallographique : Tétragonal
Groupe d'espace : $P\bar{4}2_1c$
Numéro du groupe d'espace : 114
a (Å) : 7,7050
b (Å) : 7,7050
c (Å) : 7,7050
 α (°) : 90,0000
 β (°) : 90,0000
 γ (°) : 90,0000

Densité calculée : 8,73
Volume de la cellule : 336,43
Z : 0,31
RIR : -

Références

Référence primaires : Troemel, M., Delicat, U., Ducke, J., Muench, E., Inst. Anorg. Chem., Frankfurt, Germany., ICDD Grant-in-Aid, (1991)

B.5 Bi₂₅FeO₄₀

Code référence : 46-0416
Nom ICSD : Bismuth Iron Oxide
Formule empirique : Bi₂₅FeO₄₀
Formule chimique : Bi₂₅FeO₄₀

Paramètres cristallographiques

Système cristallographique : Cubique
Groupe d'espace : *I*23
Numéro du groupe d'espace : 197
a (Å) : 10,1812
b (Å) : 10,1812
c (Å) : 10,1812
 α (°) : 90,0000
 β (°) : 90,0000
 γ (°) : 90,0000

Densité calculée : 9,31
Volume de la cellule : 1055,35
Z : 1,00
RIR : -

Références

Référence primaires : Ivanov, S., Zhurov, V., Karpov Inst. of Physical Chemistry, Moscow, Russia., ICDD Grant-in-Aid, (1994)
Structure : Radaev, S., Muradyan, L., Kargin, Yu., Kristallografiya, 35,1126, (1990)

B.6 Bi₃₆Fe₂O₅₇

Code référence : 42-0181
Nom ICSD : Bismuth Iron Oxide
Formule empirique : Bi₃₆Fe₂O₅₇
Formule chimique : Bi₃₆Fe₂O₅₇

Paramètres cristallographiques

Système cristallographique : Cubique
Groupe d'espace : *I*23
Numéro du groupe d'espace : 194
a (Å) : 10,1870
b (Å) : 10,1870
c (Å) : 10,1870
 α (°) : 90,0000
 β (°) : 90,0000
 γ (°) : 90,0000

Densité calculée : 9,18
Volume de la cellule : 1057,16
Z : 0,68
RIR :

Références

Référence primaires : Troemel, M., Delicat, U., Ducke, J., Muench, E.,
Inst. Anorg. Chem., Frankfurt, Germany., ICDD Grant-in-Aid, (1991)
Structure : Craig, D., Stephenson, N., J. Solid State Chem.,
15, 1, (1975)

B.7 $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$

Code référence : 20-0170
Nom ICSD : Bismuth Iron Oxide
Formule empirique : $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$
Formule chimique : $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$

Paramètres cristallographiques

Système cristallographique : Cubique
Groupe d'espace : $I23$
Numéro du groupe d'espace : 197
a (Å) : 10,1900
b (Å) : 10,1900
c (Å) : 10,1900
 α (°) : 90,0000
 β (°) : 90,0000
 γ (°) : 90,0000

Densité calculée : 9,29
Volume de la cellule : 1058,09
Z : 1
RIR : -

Références

Référence primaires : Speranskaya, Skorikov., Inorg. Mater. (Engl. Transl.),
3, 300, (1967)

Annexe C

Synthèse des nanotubes de BiFeO_3 pour analyse RPE

Les nanotubes sont préparés par voie liquide : Nous ajoutons $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dans de l'éthylène glycol afin de totalement le dissoudre, suivi de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ pour atteindre un ratio molaire Bi : Fe de 1 : 1. La solution est portée à 80°C sous agitation pendant 1 heure qui prend la forme d'un sol après évaporation de l'éthylène glycol excédentaire. Nous prélevons des gouttes de ce sol avec une seringue pour les déposer à la surface d'un template poreux d'alumine (Whatman Anodisc $\text{\textcircled{R}}$), puis nous appliquons une pression pour insérer le produit à l'intérieur. Plusieurs templates ont été utilisés avec des pores de 100 et 200 nm. Le tout est placé dans une étuve à 100°C pendant une heure, puis trois fois successivement dans un four à 400°C avec une rampe en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ pour éliminer les hydrocarbures et les impuretés NO_x . Ensuite nous réalisons un recuit à 600°C pendant 30 minutes. Les nanotubes de BFO et les templates sont séparés en immergeant le tout dans une solution de NaOH 6M à température ambiante pendant 24h. Cette solution basique est ensuite diluée dans de l'eau distillée puis de l'éthanol. Les nanotubes sont finalement récupérés par centrifugation.

Annexe D

Articles

D.1 Article publié

Nonmagnetic Fe-site doping of BiFeO₃ multiferroic ceramics

Jie Wei,^{1,2,a)} Raphael Haumont,¹ Romain Jarrier,^{1,3} Patrik Berhete,¹ and Brahim Dkhil³

¹Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, ICMMO, CNRS-UMR 8182, Université Paris-Sud XI, Bâtiment 410, 15 rue Georges Clémenceau, 91405 Orsay Cedex, France

²Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, People's Republic of China

³Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides, CNRS-UMR8580, Ecole Centrale Paris, Grande Voie des Vignes, 92295 Chatenay-Malabry Cedex, France

(Received 17 November 2009; accepted 1 February 2010; published online 10 March 2010)

In this paper, we show that a pure single phase by doping Fe-site of BiFeO₃ (BFO) using tetravalent Zr⁴⁺ ions can be achieved by introducing cation (Bi³⁺) vacancies. The structural analysis reveals that the ferroelectric nature of BFO should be weakly affected by 10% of Zr⁴⁺ doping as the *c/a* ratio and the Curie temperature T_C remain roughly unchanged compared to that of pure BFO. In contrast, the magnetic properties are affected as a weak ferromagnetism and a change of Néel temperature T_N are observed. Beyond the double-exchange interactions arising from the creation of Fe²⁺, we propose another simple model inducing a local ferromagnetic coupling rather than an antiferromagnetic which considers the replacement of the magnetically active Fe³⁺, time to time, by a nonactive Zr⁴⁺. © 2010 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3327885]

Multiferroic materials that display simultaneously magnetic, dipolar, and structural order parameters, are gaining much more attention due to their considerable application potentials as well as their fascinating fundamental physics.^{1–3} Among them, BiFeO₃ (BFO), which is considered as the prototypical multiferroic oxide with the perovskite structure (ABO₃), is intensively studied because both the polar and magnetic ordering coexist at room temperature (the Curie temperature T_C ~ 820 °C and the Néel temperature T_N ~ 370 °C). In addition to the G-type antiferromagnetic (AFM) spin ordering, a cycloid-type spatial spin modulation that prevents the observation of an intrinsic and weak ferromagnetic moment driven by Dzyaloshinsky–Moriya (DM) interactions, occurs below the Néel temperature T_N. Nevertheless, it is possible to perturb this spatial spin modulation by doping the crystal structure in order to allow the appearance of a net magnetization through the canting of the spins. Several groups have reported Bi-site substitution results by using either rare-earth (RE) elements (La, Nd, Gd, Tb, Sm, etc.)^{4–8} or IIA group metals (Ca, Sr, Pb, Ba, etc.),^{9,10} especially at room temperature; the temperature dependence investigations being very rare.¹¹ Moreover, as Bi³⁺-ion drives the structural distortion, and thus the ferroelectricity through its 6s² lone pair in BFO, such Bi-site doping changes also the structure and, as a consequence, affects the ferroelectric behavior of BFO.¹² Therefore, as the magnetic property of BFO is associated to the Fe-site, through Fe–O–Fe superexchange interactions, it appears much more convenient to perturb this Fe-site, while providing the ferroelectric behavior to be weakly affected, if any. However, such doping is very scarce.^{13–15} Here, we show that a pure single phase by doping Fe-site of BFO using the nonmagnetically active Zr⁴⁺ ions can be achieved by introducing Bi-deficiency. As a result, such doping induces appearance of a nonzero macroscopic magnetization and Néel temperature T_N increases. A high temperature cubic phase above 905 °C is also observed just before the irreversible decomposition of the compound.

BiFe_{0.9}Zr_{0.1}O₃ (BFZ₁₀₀) ceramic was prepared by solid-state reaction through two steps. In the first stage, high-purity bismuth oxide Bi₂O₃, iron oxide Fe₂O₃, and zirconium 2, 4-pentanedionate Zr(O₂C₅H₇)₄ powders were homogeneously mixed and then, first, calcined at 650 °C for 2 h to get rid of the organic structure and make reaction among the oxides. In the second step, the mixture was ground and pressed into 2-mm-thick disks with a diameter of 10 mm before final sintering at 830 °C for 2 h. However, it was not possible to get pure single phase even if the sintering temperature increased upon 880 °C using a rapid liquid sintering technology.¹⁶ Indeed, doping with nonisovalent ions can result in the appearance of impurities and thus addition of Zr⁴⁺ ions into BFO host crystal requires charge compensation, which can be achieved by one, or more, of the following mechanisms: (1) filling of the intrinsic oxygen vacancies, (2) change of cation valence, i.e., formation of Fe²⁺, and (3) creation of cation vacancies.¹⁷

In our case, we decided to voluntarily favor cation vacancies of Bi³⁺ by reducing the content of Bi and finally we prepared Bi_XFe_{0.9}Zr_{0.1}O₃ (X=1, 0.975, and 0.95) ceramics using the as-mentioned two steps approach. Diffraction patterns were collected with a Philips X-celerator Bragg-Brentano diffractometer equipped with a copper source (λ = 1.540 56 Å), at 25, 700, 830, and 910 °C under air atmosphere by using a furnace with an accuracy less than 2 °C. Rietveld refinements were performed using XND analysis program. Differential scanning calorimetry (DSC) (Setaram Labsys DSC) was used to follow the phase transformations involved up to 1000 °C with a rate of 2.5 °C/min. The magnetization hysteresis loop (*M-H* curve) and zero field cooling/field cooling (ZFC-FC) curves as a function of temperature were obtained using a superconducting quantum interference device magnetometer (Quantum Design). Ferroelectric hysteresis loops (*P-E* curve) were measured by the conventional Sawyer–Tower circuit.

Figure 1 shows the diffraction patterns for sintered Bi_XFe_{0.9}Zr_{0.1}O₃ (X=1, 0.975, and 0.95) ceramics. As already mentioned, some impurities (of Bi₂Fe_{4–y}Zr_yO₉ type) are seen in BiFe_{0.9}Zr_{0.1}O₃ (BFZ₁₀₀). By decreasing the Bi-content,

^{a)}Electronic mail: jackw2005@gmail.com.

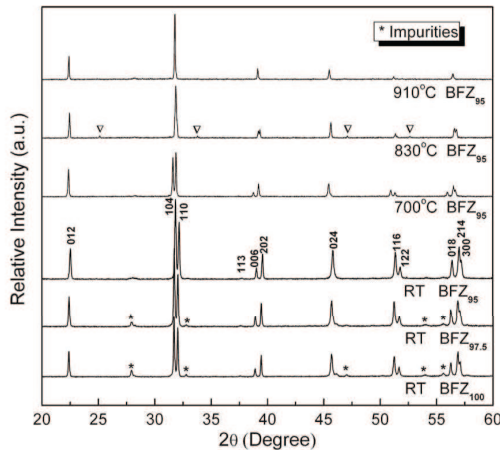


FIG. 1. X-ray diffraction patterns from $2\theta=20^\circ$ to 60° of $\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ($X=1, 0.975,$ and 0.95) ceramics at room temperature and at 700, 830, and 910 °C for BFZ_{95} sample (“▽:” weak peaks observed in the diffraction pattern recorded at 830 °C).

through $\text{Bi}_{0.975+\square}\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ($\text{BFZ}_{97.5}$) where \square -symbol represents the cation vacancy, the amount of impurity continuously decreases until a pure single phase (in the limit of our resolution) is achieved for $\text{Bi}_{0.95+\square}\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BFZ_{95}). This result attests that beyond the mixed valences processes for charge compensation, the main mechanism involves creation of Bi-vacancies. Interestingly, the majority phase in the BFZ_{100} and $\text{BFZ}_{97.5}$ compounds has the same structure as that of BFZ_{95} , i.e., $R3c$, implying that Zr-substitution does not affect the crystalline structure of the parent BFO compound, which is of interest if one wants to maintain the ferroelectric nature of pure BFO.

The results of Rietveld refinement for all $\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ($X=1, 0.975,$ and 0.95) diffraction patterns compared to pure BFO (shown in the supplementary material¹⁸) show that the c/a ratio of BFZ_X compounds remains unaffected and close to that of pure BFO despite introduction of Bi-vacancies resulting in a decrease of both a and c parameters. As c/a distortion is related to the polarization, this finding strongly suggests that the ferroelectric features of BFZ_X should be close to that of BFO.

As a result, we have undertaken a room temperature ferroelectric hysteresis loop measurement. However, as in case of pure BFO ceramic, it was impossible to observe a saturated loop because of high coercive field and low resistivity of BFZ_X samples. Such unsaturated loops were also observed in other B-site doped BFO ceramics.^{14,19} Despite the evaluation of the polarization was not possible, we studied the phase transitions occurring as a function of temperature. As the c/a ratio was found to be very close to that of BFO, one may anticipate that T_C is also close to that of BFO which will bring a further support to our assumption on the closeness of the polarization of both BFZ_X and BFO.

Figure 2 shows the DSC curves for BFZ_{95} recorded during the heating and cooling processes by focusing on the temperature region from 700 to 950 °C. The data were limited to 920 °C because this temperature corresponds to the irreversible decomposition of the sample (not shown here). There are two obvious endothermic (exothermic) DSC peaks on heating (cooling) at 815 °C (790 °C) and 905 °C (902 °C) indicative of reversible phenomena. To get more

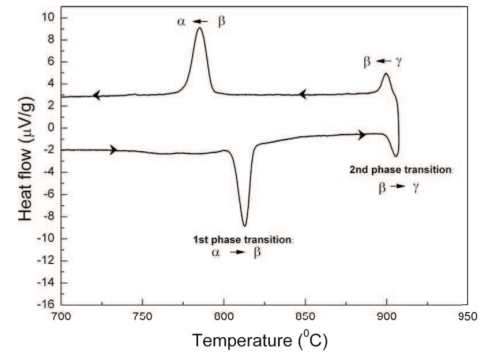


FIG. 2. DSC signal vs temperature in the BFZ_{95} ceramic, which is recorded during the heating and cooling processes on focusing on the temperature region from 700 to 950 °C.

insight in the nature of these changes, we also measured x-ray diffraction patterns at 700, 830, and 910 °C (Fig. 1). Whereas the diffraction pattern at 700 °C is close to that at room temperature, i.e., well represented by a $R3c$ symmetry, significant changes occur at 830 °C (above 815 °C) as the distortions (peak splittings) are different and new weak peaks (“▽”) appear. Rietveld refinements using a monoclinic $P2_1/m$ phase similar to that reported for pure BFO (β -phase) gave a satisfactory agreement reproducing the experimental features of the pattern.²⁰ Despite controversies on the symmetry of the β -phase,²¹ it can be concluded that 815 °C in the BFZ_{95} sample corresponds to the Curie temperature. This ferroelectric-paraelectric transition is of first-order as depicted in Fig. 2 by the strong difference of T_C (~25 °C) on heating and cooling regimes. As anticipated, this T_C is very close to that of pure BFO ($T_C \sim 820$ °C) suggesting, in addition to the similar c/a ratio at room temperature, very close ferroelectric properties for both systems. Upon further heating above T_C , a DSC signal occurs at $T=905$ °C (on heating) and corresponds to a phase transition toward the cubic γ -phase. Indeed, Rietveld refinement of the diffraction pattern recorded at 910 °C gave a good agreement using the cubic space group $Pm-3m$. As seen on Fig. 2, this high temperature phase transition is weakly of first-order or rather of second-order as the difference of temperature between heating and cooling is down to 3 °C. Such lowering of the cubic transition in BFZ_{95} , compared to that reported at 930 °C in pure BFO,²¹ can be attributed to the insertion of the larger Zr^{4+} ion which leads to a tolerance factor closer to 1 and thus favors a cubic symmetry.

Finally, despite the high current leakage preventing a valuable polarization measurement, our structural analysis suggests that the ferroelectric structural features, namely, the c/a ratio and T_C , are weakly modified, if any, compared to pure BFO. As a consequence one may expect a polarization value in 10% Zr-doped BFO close to that of pure BFO. Note that the weak change of T_C might be explained by the incorporation of Zr^{4+} -ions which are accompanied by Bi-vacancies thus affecting the ferroelectricity. Now, let us turn our attention to the magnetic properties. Figure 3 shows the ZFC magnetization of BFZ_{95} from 300 K down to 5 K. The extremely low Curie-type increase toward 0 K definitively indicates an almost magnetic impurity-free ceramic. The susceptibility measured in the FC regime with an applied field of 100 Oe is not so different compared to that of ZFC ex-

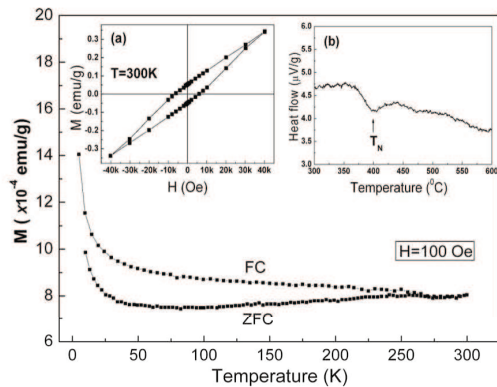
102509-3 Wei *et al.*Appl. Phys. Lett. **96**, 102509 (2010)

FIG. 3. ZFC and FC Curves of BFZ_{0.95} ceramic; inset (a) M - H curve of BFZ_{0.95} ceramic and (b) DSC signal vs temperature (from 400 to 600 °C) showing the Néel temperature.

cluding any kind of spin glass state.²² However, one may see a significant deviation between ZFC and FC curves, which is quite different from the overlapped curves expected for typical antiferromagnet. This observation thus suggests the existence of a weak ferromagnetism which is clearly confirmed by the magnetic M - H hysteresis loop measured at room temperature displayed in inset (a) of Fig. 3. A remanent magnetization value of 0.05 emu/g is found which is comparable to that reported, e.g., in 15% La-doped BFO ceramic.²³ This significant net magnetization suggests, as usually reported, a destroying of the spiral spin modulation, resulting in a canted net ferromagnetic moment. A careful inspection of the DSC signal [see inset (b) in Fig. 3] reveals an endothermic peak on heating at ~ 400 °C which is close but higher than the Néel temperature T_N of pure BFO ($T_N \sim 370$ °C). Such increase was also reported in Ca-doped BFO (CBFO) and thus can also be explained by a chemical-like pressure.¹¹ *Indeed, our refinements reveal a decrease in the average Fe-O-Fe bond angle which changes from 157.7° in pure BFO to 151.5° in BFZ_{0.95}, thus doping seems to buckle the octahedra, which is a result of the decrease in the lattice parameter. As a consequence because Fe ions are closer to each other, the oxygen-related superexchange interaction becomes stronger and T_N increases.* However, compared to CBFO the enhancement of T_N in BFZ_{0.95} is much bigger suggesting others mechanisms. Actually both the T_N enhancement and the non-zero magnetization at room temperature can be explained as a result of Zr⁴⁺ insertion in the AFM order in the Fe sublattice. Of course, Zr⁴⁺ ions being nonmagnetically active cannot contribute directly to the nonzero remanent magnetization, but by replacing time to time some magnetically active Fe³⁺ ions, they perturb the spatial spin modulation and thus destroy the spiral. However, if we consider the originally AFM order arising from superexchangelike interactions through oxygen then by replacing one Fe³⁺ time to time by Zr⁴⁺ allows to ferromagneticlike coupling rather than an AFM one as illustrated in Fig. 4. Such coupling via oxygen can be favored thanks to the straightening of the Fe-O-Zr angle. Therefore in this simplistic model, higher the ordering between Fe³⁺ and Zr⁴⁺ the higher should be the magnetization value.

Nevertheless, our speculative microscopic model needs further investigations and is probably too simplistic as we do not take into account the possible coupling along the [111]

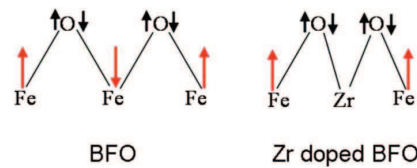


FIG. 4. (Color online) Scheme of the spins arrangement on pure BFO and Zr-doped BFO along (100)-like direction.

direction via Bi-vacancies or the more common superexchange interactions associated to the presence of Fe²⁺.

In summary, we have found that pure single-phase Bi_xFe_{0.9}Zr_{0.1}O₃ multiferroic ceramics can be achieved at $X = 0.95$ by introducing cation (Bi³⁺) vacancies. The Zr doping affects the AFM order while the ferroelectric properties are believed to remain unchanged. We argue that replacement of Fe³⁺ time to time by Zr⁴⁺ locally breaks the AFM superexchange, allowing a macroscopic magnetization contribution in the material.

We wish to thank Celine Byl for interesting discussions and experimental help. Financial support by the Agence Nationale de la Recherche (PROPER), the National Basic Research Program of China under Grant No. 2009CB623306, and the National Nature Science Foundation of China under Grant No. 50632030 is gratefully acknowledged.

¹M. Fiebig, *J. Phys. D* **38**, R123 (2005).

²W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature (London)* **442**, 759 (2006).

³R. Ramesh and N. A. Spaldin, *Nature Mater.* **6**, 21 (2007).

⁴I. Sosnowska, R. Przenioslo, P. Fischer, and V. A. Murashov, *J. Magn. Mater.* **160**, 384 (1996).

⁵V. R. Palkar, D. C. Kundaliya, S. K. Malik, and S. Bhattacharya, *Phys. Rev. B* **69**, 212102 (2004).

⁶G. L. Yuan and S. W. Or, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 052905 (2006).

⁷Z. Yan, K. F. Wang, J. F. Qu, and Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 082906 (2007).

⁸V. A. Khomchenko, D. A. Kiselev, I. K. Bdikin, V. V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, J. M. Vieira, and A. L. Kholkin, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 262905 (2008).

⁹D. H. Wang, W. C. Goh, M. Ning, and C. K. Ong, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 212907 (2006).

¹⁰V. A. Khomchenko, D. A. Kiselev, J. M. Vieira, A. L. Kholkin, M. A. Sá, and Y. G. Pogorelov, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 242901 (2007).

¹¹G. Catalan, K. Sardar, N. S. Church, J. F. Scott, R. J. Harrison, and S. A. T. Redfern, *Phys. Rev. B* **79**, 212415 (2009).

¹²V. A. Khomchenko, D. A. Kiselev, J. M. Vieira, L. Jian, A. L. Kholkin, A. M. L. Lopes, Y. G. Pogorelov, J. P. Araujo, and M. Maglione, *J. Appl. Phys.* **103**, 024105 (2008).

¹³I. Sosnowska, W. Schäfer, and I. O. Troyanchuk, *Physica B* **15**, 4835 (1982).

¹⁴M. Kumar and K. L. Yadav, *J. Appl. Phys.* **100**, 074111 (2006).

¹⁵Y. K. Jun, W. T. Moon, C. M. Chang, H. S. Kim, H. S. Ryu, J. W. Kim, K. H. Kim, and S. H. Hong, *Solid State Commun.* **135**, 133 (2005).

¹⁶Y. P. Wang, L. Zhou, M. F. Zhang, X. Y. Chen, J.-M. Liu, and Z. G. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1731 (2004).

¹⁷X. D. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, and J. L. MacManus-Driscoll, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 062903 (2005).

¹⁸See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.3327885> for Bi_xFe_{0.9}Zr_{0.1}O₃ ($x = 1, 0.975$, and 0.95) and BFO parameters.

¹⁹M. Kumar and K. L. Yadav, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 242901 (2007).

²⁰R. Haumont, I. A. Kornev, S. Lisenkov, J. Kreisel, and B. Dkhil, *Phys. Rev. B* **78**, 134108 (2008).

²¹G. Catalan and J. F. Scott, *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009), and references therein.

²²M. K. Singh, W. Prellier, M. P. Singh, R. S. Katiyar, and J. F. Scott, *Phys. Rev. B* **77**, 144403 (2008).

²³Y. H. Lin, Q. H. Jiang, Y. Wang, and C. W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 172507 (2007).

D.2 Articles en soumission

D.2.1 Observation of high-temperature ferroic phase transitions and paraelectric cubic phase in multiferroic $\text{Bi}_{0.95+\delta}\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$

Jie Wei^{1,2}, Raphael Haumont¹, Romain Jarrier^{1,3}, Patrik Berhét¹, Brahim Dkhil³

¹Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, ICMMO, CNRS-UMR 8182, Bâtiment 410 - Université Paris-Sud XI, 15 rue Georges Clémenceau 91405 Orsay Cedex, France

²Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

³Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides, CNRS-UMR8580, Ecole Centrale Paris, Grande Voie des Vignes, 92295 Chatenay-Malabry Cedex, France

Abstract

The temperature-dependent phase transitions of $\text{Bi}_{0.95+\delta}\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ has been carried out by using high-temperature x-ray powder diffraction together with differential scanning calorimetry measurements. The results show that $\text{Bi}_{0.95+\delta}\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ undergoes two phase transitions, firstly from rhombohedral phase $R3c$ (α) to monoclinic phase $P21/m$ (β) and finally to cubic phase $Pm\bar{3}m$ (γ). Both the sharp contraction in the unit-cell volume and enthalpy shown by thermal analysis display the ferroelectric phase transition ($\alpha \leftrightarrow \beta$) is first order. Contrary to the $\alpha \leftrightarrow \beta$ transition, the $\beta \leftrightarrow \gamma$ phase transition appears to be second-order-like one, evident by a continuous volume change.

I. Introduction

Multiferroic materials, which show simultaneous ferroelectric and magnetic ordering, have been attracting tremendous interest due to the promising multifunctional device applications and interest in the fundamental physics as well¹⁻³. Among them, BiFeO_3 (BFO), that is considered as the prototypical multiferroic oxide with the perovskite structure (ABO_3), is intensively studied due to its relatively high Neel temperature ($T_N \sim 370^\circ\text{C}$) and Curie temperature ($T_C \sim 830^\circ\text{C}$)^{4,5}. At ambient conditions, the BFO phase is described by the rhombohedral $R3c$ space group, which allows antiphase octahedral tilting and ionic displacements from the centrosymmetric positions about and along a same $\langle 111 \rangle$ cubic-like direction⁶. In addition to the G-type antiferromagnetic spin ordering⁷, a cycloid-type spatial spin modulation⁸ occurs below the Néel temperature. It is believed that such spiral modulation prevents the observation of an intrinsic and weak ferromagnetic moment driven by Dzyaloshinsky-Moriya (DM) interactions, which, in turn, results in a poor linear magnetoelectric effect. Structure and properties of BFO ceramics and thin films at room temperature have been extensively investigated⁴⁻¹³, but studies of the ferroic phase transitions are scarce.

It has been known that there present two ferroic phase transitions in BFO¹⁴, from antiferromagnetism to paramagnetism at $T_N \sim 370^\circ\text{C}$ and between the ferroelectric α phase and paraelectric β phase at $T_C \sim 830^\circ\text{C}$ respectively. However, the nature of ferroelectric phase transition of BFO and the structure of its paraelectric β phase above 830°C , which has been suggested several different structures as cubic $Pm\bar{3}m$, rhombohedral $R3m$ or $R\bar{3}c$, orthorhombic $Pbnm$ or $P2mm$, and tetragonal $I4/mcm$, and monoclinic $P2_1/m$ ¹⁴⁻²⁰, is still an open question. Furthermore, Palai et al¹⁷ reported a cubic γ phase at 925°C just below the peritectic decomposition temperature T_{per} of about 935°C on the basis of Raman scattering studies, which was believed as a second-order transition coincide with a metal-insulator transition observed at high pressure experiments^{21,22}. However, the vicinity of the phase transition at 925°C to the peritectic temperature has hampered structural studies of the cubic polymorph and other groups observed decomposition of BFO before reaching this phase. The decomposition of BFO above T_C may be one of the reasons for existence of different structural description for β phase or no observation of γ phase, because that BFO is going to be unstable due to bismuth volatility and be partly decomposed into the second phase of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ and $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ above 830°C . Several groups²³⁻²⁵ made attempt to stabilize the crystal structure of BFO at high temperature by adding dopant to BFO. However, some questions rised that the Curie temperature of doped BFOs were quite lower than that of pure BFO or the different sequence of phase transitions was observed at these doped BFOs, which could not reveal the intrinsic phase transitions of BFO.

More recently, we reported the synthesis and properties of Zr doped BFO²⁶. The previous results showed that Zr doped BFO has both the same crystalline structure and Curie temperature T_C as that of the parent BFO compound, which displayed that Zr-BFO system is different from other doped BFOs and better to reveal the intrinsic phase transitions of BFO. In this paper, we report the temperature-dependent phase transitions of polycrystalline $\text{Bi}_{0.95+\delta}\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BFZ95). In addition to Curie and Néel phase transitions, a monoclinic-cubic β - γ transition is also observed in BFZ system.

II. Experimental

$\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ($x=0.95, 0.975, 0.95$) ceramics were prepared by a improved solid-state reaction of high-purity bismuth oxide Bi_2O_3 , iron oxide Fe_2O_3 and zirconium 2, 4-pentanedionate $\text{Zr}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_4$ powders, which can be found elsewhere²⁶. Diffraction patterns from $2\theta = 5$ to 120 degrees with a step of 0.04 degrees were collected with a Philips X-celerator Bragg-Brentano diffractometer equipped with a Copper source ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$), at 25°C , 700°C , 830°C and 910°C under air atmosphere by using a furnace with an accuracy less than 2°C . Rietveld refinements were performed using XND analysis program²⁷. Differential Scanning Calorimetry (DSC) (Setaram Labsys DSC) was used to follow the phase transformations involved up to 1000°C . Heating/cooling processes with a rate of $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ and several cycles were performed. Any appearance of endothermic/exothermic peaks is related to either structural or phase changes.

III. Results

During the synthesis of $\text{BiFe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BFZ₁₀₀) ceramic, we found it was impossible to get the pure phase even if the sintering temperature increased upon 880 °C using a rapid liquid sintering technology²⁸. Indeed, doping with non-isovalent ions can result in the appearance of impurities and thus addition of Zr^{4+} ions into BFO host crystal requires charge compensation, which can be achieved by one, or more, of the following mechanisms : (1) filling of the intrinsic oxygen vacancies, (2) change of cation valence i.e. formation of Fe^{2+} , and (3) creation of cation vacancies²⁹.

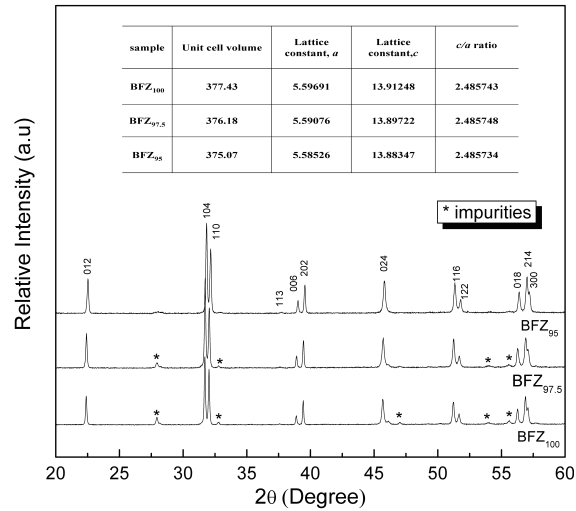


FIGURE D.1 – The x-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ($x=1, 0.975, 0.95$) ceramics (Table inset showed its cell parameters)

In our case, we decided to favor cation vacancies of Bi^{3+} by reducing the content of Bi and finally we prepared $\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ($x=1, 0.975, 0.95$) ceramics. Figure D.1 shows the XRD results of the sintered $\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ($x=1, 0.975, 0.95$) ceramics. As seen in fig. D.1, there have some impurities in the samples of $\text{BiFe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BFZ₁₀₀) and $\text{Bi}_{0.975}\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BFZ_{97.5}, "δ" represents the cation vacancy). However, the impurities apparently decreased as the content of Bi reduced. When $x=0.95$, the pure phase was achieved at the ceramic of $\text{Bi}_{0.95+\delta}\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BFZ₉₅). The XRD results show that the BFZ₉₅ ceramic is a single-phase perovskite compound crystallizing in the same structure as that of the parent BFO according to JCPDS card no.86-1518. Furthermore, the major phase in the BFZ₁₀₀ and BFZ_{97.5} ceramics has the same structure as that of BFZ₉₅, which implies that the substitution of Zr has not affected the crystalline structure of the parent compounds. The XRD results confirmed our prediction that the addition of Zr^{4+} ions to BFO created the cation vacancies in the $\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ceramics due to requirement of the charge compensation.

Another apparently evidence to confirm the existence of cation vacancies in Bi-Fe-Zr-O system, is that the unit cell volume of $\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ($x=1, 0.975, 0.95$) ceramics reduced as the content of Bi decreased. For each diffraction recorded under different content of Bi, we performed a Rietveld refinement by using the XND software. Table inset of fig.D.1 showed the variation in the parameters of unit cell as the content of Bi changed in the $\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ($x=1, 0.975, 0.95$) ceramics (for the BFZ₁₀₀ and BFZ_{97.5} ceramics, we only calculated their structures of the major phase). With the decrease in the content of Bi there was a decrease both in *a* and *c* parameters of the unit cell, leading to the decrease in the unit cell volume. It illuminated that the concentration of cation vacancies (Bi^{3+}) in the $\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BFZ_{*x*}) ceramics increased as the content of Bi reduced, which finally led to the decrease in the unit cell volume. In spite of the decrease in both *a* and *c* parameters, the *c/a* ratio remains almost unaffected. This is the reason why $\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ceramics have the same crystalline structure as that of the parent BFO, and it also shows promise for maintaining the ferroelectric nature in $\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ samples and keeping the same phase transitions sequence as that of the parent BFO.

We now turn our attention to the high temperature phase evolutions of the pure phase BFZ₉₅ ceramic, as existing of the cation vacancies.

Figure D.2 shows DSC results recorded during the heating process. There present four obvious endothermic peaks in the DSC curves, which can be seen at 400°C, 815°C, 920°C and 960°C. The four peaks are accordance with our previous report²⁰ on the phase transitions of pure BFO. Two endothermic peaks at 400°C and 815°C in the DSC curves are corresponding to the magnetic phase transition temperature (T_N) and ferroelectric phase transition temperature (T_C), respectively. The ferroelectric phase temperature is almost same as that of the pure BFO, which implies that the doping of Zr does not disturb its ferroelectric nature and BFZ system is better to reveal the intrinsic phase transitions of BFO compound. However, the magnetic phase transition temperature is little higher than that of the pure BFO. It implies that the space-modulated spin structure may be changed by the doping of Zr, which has been discussed in our previous paper²⁶.

Upon further heating above T_C , an irreversible decomposition occurs at 920°C as seen in DSC curve (fig. D.2b), which is characterized by the loss of the BFZ₉₅ diffraction pattern and the appearance of the $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-y}\text{Zr}_y\text{O}_9$ pattern, accompanied with few of $\text{Zr}_{0.932}\text{O}_3$ and Fe_2O_3 (pattern D of fig.D.3. For good investigation of the phase transitions and paraelectric crystal of Bi-Fe-Zr-O system above T_C , we performed the HTXRD measurement of BFZ₉₅ ceramic from room temperature to 1000°C under air atmosphere, as seen in fig. D.3. Combined with DSC data, we can sufficiently describe the phases' stability by using the HTXRD results.). $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-y}\text{Zr}_y\text{O}_9$, like its parent phase of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, is a main parasitic phase, which appears during the sintering process when the annealing temperature is too high. We also observed it appeared at 880°C (below the decomposition temperature of 920°C) after long-time annealing treatment. Another strong endothermic peak

occurs at 960°C , which is corresponding to a peritectic plateau. Above 960°C , the diffraction pattern (pattern E in fig.D.3a) displays the complete decomposition of $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-y}\text{Zr}_y\text{O}_9$ and coexistence of $\text{Zr}_{0.932}\text{O}_3$, Fe_2O_3 and a large amount of liquid.

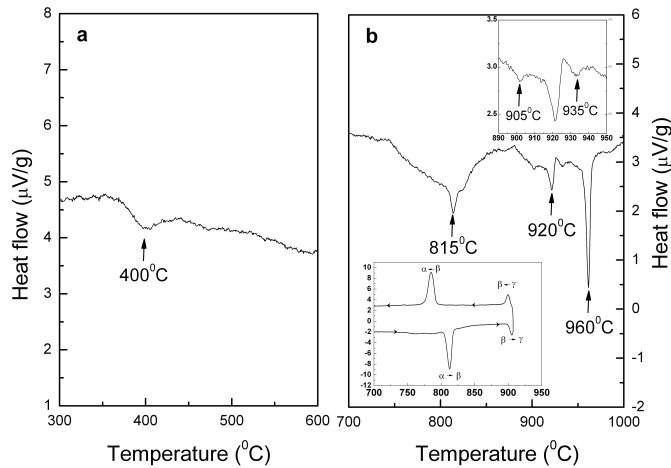


FIGURE D.2 – DSC signal versus temperature in the $\text{Bi}_{0.95+\delta}\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ceramic (Up Inset of fig D.2b : Zoom around the first decomposition temperature; Down inset of fig D.2b : zoom around the ferroelectric transition at 820°C versus increasing and decreasing temperatures)

However, by further observed, we found that there have two weak peaks (at 905°C and 935°C , respectively) around the first decomposition temperature of 920°C [upper inset of fig.D.2b], which implied that there should be a new phase transition different from that of the pure BFO. In our previous study on the phase transition of pure BFO²⁰, we didn't find any phase transition between the T_C and the first decomposition temperature. Therefore, we carefully performed another DSC measurement with recording the heating/cooling processes between the 700°C and the first decomposition temperature (nether inset of fig.D.2b). The first endothermic peak at 815°C is well corresponding to the Curie Temperature (T_C), and a reversible exothermic peak with almost same intensity/area than the endothermic one appears at 790°C during the cooling process, which implies that the ferroelectric phase transition is a first-order one. Another obvious endothermic peak appears near 905°C , which confirms our prediction for existence of new phase transition. A reversible exothermic peak with almost same position as the endothermic one appears at 902°C during the cooling process unlike the Curie temperature. The latter suggests a second-order-like phase transition. Existence of the new phase transition is also confirmed by the HTXRD result. The pattern C in the fig.D.3 recorded at 910°C shows a new phase with typical cubic structure, because each reflection in this pattern presents the shape of single peak. For another weak endothermic peak at 935°C , we argue that it maybe correspond to the disappearance of cubic phase, because we found the loss of cubic reflections in the diffraction recorded at 940°C .

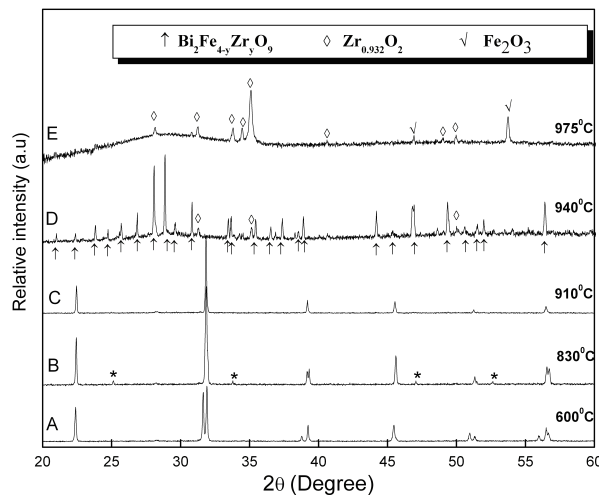


FIGURE D.3 – The x-ray diffraction patterns recorded under different temperature (Asterisk : weak peaks observed in the diffraction pattern recorded at 830°C)

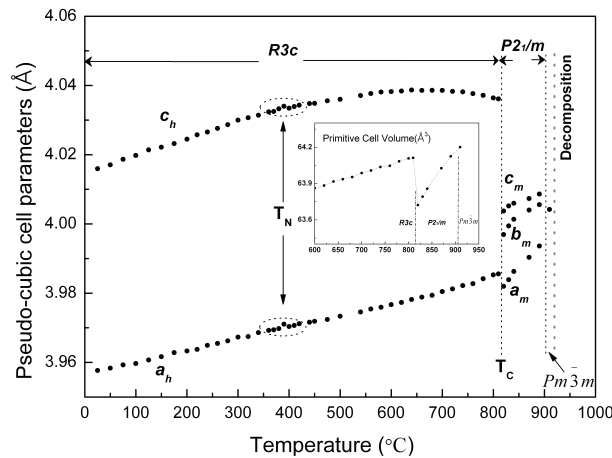
Another direct evidence to well describe the ferroic phase transitions of BFZ system is the high temperature X-ray diffraction (HTXRD). Figure D.3 shows the diffraction patterns of BFZ_{95} ceramic recorded under different temperatures (from RT to 1000°C). Below the Curie temperature, T_C , the structure is well described by $R3c$ space group. Concerning the phase above T_C , we performed a Rietveld analysis for each diffraction pattern recorded below 900°C , by using the XND software. Each diffraction pattern is refined using pseudo-Voigt peak-shape function including asymmetric broadening, linear interpolation for the background, and isotropic thermal factors (As seen in Table D.1). Because there present some weak peaks evidenced in the diffraction pattern recorded at 830° (see asterisks in pattern B of Fig.D.3), it is impossible to well describe the whole diffraction pattern just using the classical perovskite symmetries (including cubic $Pm\bar{3}m$, tetragonal $P4mm$, orthorhombic $Bmm2$, rhombohedral $R3m$, and monoclinic Cm or Pm phases). As reported in our previous paper

²⁰, we have carefully indexed all the observed superstructure reflections. Using the double perovskite unit cell, we found that these weak peaks correspond to $[oee]$ reflections (where o and e are *odd* and *even* Miller indexes, respectively), involving presence of clockwise and counter clockwise oxygen octahedra rotation. As the above T_C phase is expected to be paraelectric, centrosymmetric groups in agreement with such tilt systems ($Cmcm$, $Pbnm$, $P2_1/m$, and $P4_2/nmc$) were tested by Rietveld refinements. Consequently, the best agreement matching between the observed and calculated profiles is obtained with the monoclinic $P2_1/m$ space group (Space Group SG n°11 of the International Tables of Crystallography ³⁰) with constrained oxygen atom positions (the lattice parameters recorded at 830°C are $a_M=5.6341(1)$ Å, $b_M=7.9988(3)$ Å, $c_M=5.6642(1)$ Å, $\gamma=90.010(3)^\circ$, as seen in Table D.1). Moreover, this space group is centrosymmetric, which implies that the phase is not ferroelectric. This result shows that the crystal structure of BFZ_{95} ceramic between T_C and 905°C has the similar type as that of the pure BFO reported in our previous paper ²⁰.

Température Symétrie -Phase		$Bi_{0,95}Fe_{0,9}Zr_{0,1}O_3$				
		25°C $R3c$ - phase α	830°C $P2_1/m$ - phase β			910°C $Pm\bar{3}m$ - phase γ
Paramètres de mailles	a (Å)	5,5852(6)	5,6341(1)			4,0041(3)
	b (Å)	5,5852(6)	7,9988(3)			
	c (Å)	13,8834(7)	5,6642(1)			
Position de Bi	x	0	0	1/2		0
	y	0	0	0		0
	z	0	0	1/2		0
Position de Fe	x	0	0,5010(28)	0,0029(71)		1/2
	y	0	1/4	1/4		1/2
	z	0,2231(60)	0,0169(35)	0,5148(89)		1/2
Position de O	x	0,4392(46)	1/2		0	1/2
	y	0	0		0	1/2
	z	0,9545(90)	0		1/2	0
Position de O	x	-	1/4	1/4	0,7789(88)	0,7789(88)
	y	-	1/4	1/4	1/4	1/4
	z	-	0,1797(01)	3/4	3/4	0,1797(01)
R_Bragg (%)		5,3	6,5			4,7
R_exp (%)		8,5	15,7			16,8
R_p (%)		10	13,1			14,9
R_wp (%)		12,6	18,1			19,8
GoF		1,28	1,15			1,17

TABLEAU D.1 – Résultats des analyses Rietveld sur le système $Bi_{0,95}Fe_{0,9}Zr_{0,1}O_3$

For the new phase between 905°C and 920°C, only one diffraction pattern with a short range of scanning angle is recorded at 910°C, because the BFZ_{95} ceramic became very unstable under such high temperature. We also performed a Rietveld analysis for this diffraction pattern by using the XND software. The result shows that it is well described by the classical perovskite symmetries - cubic $Pm\bar{3}m$ (Space Group SG n°221 of the International Tables of Crystallography ³⁰, and the lattice parameters recorded at 910°C is $a_C=4.0041(3)$ Å, as seen in Table D.1). The reason for the new phase transition from monoclinic to cubic structure need to be further investigated, perhaps combined with the stronger analysis tools for the crystal structure, i.e. neutron diffraction and micro-Raman diffusion.

FIGURE D.4 – Temperature-dependence evolution of the $R3c$, the $P2_1/m$ and $Pm\bar{3}m$ cell parameters described in a pseudo-cubic cell ($a_h = a_H / \sqrt{2}$, $c_h = c_H / \sqrt{12}$, and $a_m = a_M / \sqrt{2}$, $b_m = b_M / 2$, $c_m = c_M / \sqrt{2}$)

Normalized lattice parameters of BFZ_{95} ceramic, a_h and c_h for hexagonal cell ($a_h = a_H / \sqrt{2}$, $c_h = c_H / \sqrt{12}$) and a_m , b_m and c_m for monoclinic ($a_m = a_M / \sqrt{2}$, $b_m = b_M / 2$, $c_m = c_M / \sqrt{2}$) as function of temperature from 25°C to 1000°C, are shown in fig.D.4. The magnetic transition is always associated with anomalous lattice expansion, reported in earlier reports ²². An obvious anomaly is observed in the lattice parameters of a_h and c_h near 400°C, which presents another evidence for the Neel temperature confirming the result of DSC. Increasing the temperature around T_C , the cell parameters of a_h and c_h present sudden and abrupt change, which also induces important discontinuous in the unit cell volume (inset of fig.D.4). Palai *et al.* ¹⁷ have reported that the phase transition at T_C is accompanied by a strong decrease in the unit cell

volume with a variation $\Delta V/V \approx -1.4\%$. Such an important change in the unit cell volume confirms the first-order nature of the ferroelectric phase transition. Our calculation results show that the change in unit cell volume around T_C is $\Delta V/V \approx -0.6\%$, but it is important enough to confirm the first-order nature of the ferroelectric phase transition. However, for new phase transition from monoclinic to cubic structure, the unit cell volume smoothly changes from 64.13 \AA^3 (calculated as pseudocubic cell) at 890°C to 64.20 \AA^3 at 910°C (inset of fig. D.4), which suggests a second-order-like phase transition agreed well with the DSC results.

In order to clearly show the phase transitions, we focused on the X-ray diffraction patterns of the $(110)_c$ peak of BFZ_{95} as a function of temperature through the $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$ phase transitions (subscript "c" here refers to indexing based on the primitive cubic unit cell), as shown in fig.D.5. The result clearly identifies the phase transitions sequence as $R3c \leftrightarrow P2_1/m \leftrightarrow Pm\bar{3}m$. The rhombohedral α phase $R3c$ is kept up to 810°C . Between 820°C and 890°C , the intermediate β phase $P2_1/m$ is evident from the super-reflections (the weak peaks in pattern B of fig.D.3) and the splitting of the pseudocubic $(110)_c$ reflection (the arrows shown in fig.D.5). At 910° , the disappearance of super-reflections and splitting of the $(110)_c$ reflection identifies this phase as the cubic perovskite structure $Pm\bar{3}m$, which is also supported by the symmetric singlet peak at the $(110)_c$ reflection and a significant reduction in the full width at half maximum of the Bragg reflections from 890 to 910°C .

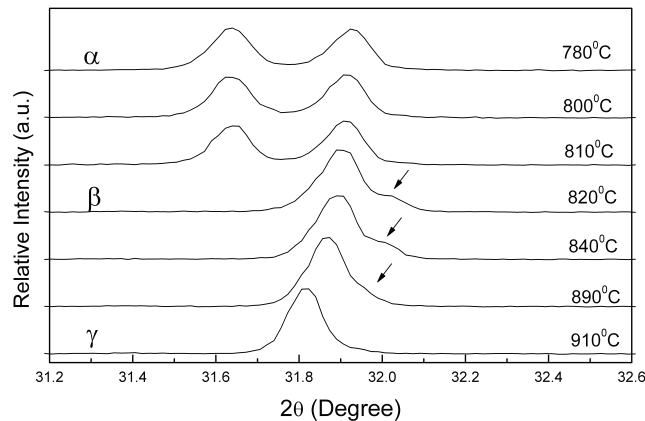


FIGURE D.5 – Temperature-dependence evolution of the $R3c$, the $P2_1/m$ and $Pm\bar{3}m$ cell parameters described in a pseudocubic cell ($a_h = a_H / \sqrt{2}$, $c_h = c_H / \sqrt{12}$, and $a_m = a_M / \sqrt{2}$, $b_m = b_M / 2$, $c_m = c_M / \sqrt{2}$).

IV. Discussions

DSC and HTXRD results clearly display that BFZ_{95} undergoes two phase transitions, as $\alpha \leftrightarrow \beta$ and $\beta \leftrightarrow \gamma$ at 815°C and 905°C respectively. The first structural phase transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ is definitely confirmed as a first-order one, which is supported by both the temperature difference between exothermic and endothermic peaks in DSC result and a strong decrease in the unit cell volume ($\Delta V/V \approx -0.6\%$) observed in HTXRD result. As for the crystalline structure of the intermediate β phase, we got a different structure as monoclinic $P2_1/m$ from orthorhombic $Pbnm$ reported by Arnold *et al*¹⁸. In that paper, the authors observed that the intermediate β phase ($Pbnm$) of BFO accompanied with the $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ secondary phase existed between 820 and 890°C . We argue that the authors maybe attributed the weak peaks presented in the β phase (as observed in our sample) to the reflections from the $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ secondary phase. However, we did not find any decomposition or impure phases in our sample between 820 and 905°C . The weak peaks presented in our sample (as seen in pattern B of fig.D.3) can not be indexed as any other phase impurities. Therefore, on basis of the superstructure reflections in our sample, we preferred the monoclinic $P2_1/m$ for intermediate β phase, other than orthorhombic $Pbnm$. In fact, the monoclinic phase was also observed between 3.5 and 10 GPa in the recent high pressure experiments of BFO^{31,32}. Contrary to the $\alpha \leftrightarrow \beta$ transition, the second phase transition $\beta \leftrightarrow \gamma$ at 905°C appears to be second-order-like one, which is significant because the cell volume has a continuous change. We did not find sharp changes in the primitive unit-cell volume through $\beta \leftrightarrow \gamma$ phase transition, which was different from the result observed in $\text{BiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{3+\delta}$ ²⁵. The highest temperature phase (γ phase) is well confirmed to be a cubic $Pm\bar{3}m$ structure, which is evidently supported by the disappearance of super-reflections in monoclinic β phase and the symmetric singlet peaks in the diffraction pattern (pattern C in Fig.D.3).

V. Conclusions

In summary, pure polycrystalline $\text{Bi}_{0.95+\delta}\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ceramic has been successfully prepared by a improved solid-state reaction, as cation vacancies (Bi^{3+}) necessary existence. $\text{Bi}_{0.95+\delta}\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ displays a phase transitions sequence as $R3c \leftrightarrow P2_1/m \leftrightarrow Pm\bar{3}m$. The crystal structure of intermediate β phase has been identified as monoclinic structure $P2_1/m$. This ferroelectric phase transition is of the first order as confirmed by the sharp contraction in the primitive unit-cell volume. On contrary, $P2_1/m \leftrightarrow Pm\bar{3}m$ phase transition accompanied by continuous volume change displays a second-order one.

Acknowledgements We wish to thank Celine Byl for interesting discussions and experimental help. Financial support by the Agence Nationale de la Recherche (PROPER), the National Basic Research Program of China under Grant No.2009CB623306 and the National Nature Science foundation of China under Grant No. 50632030, is gratefully acknowledged.

References

- ¹ M. Fiebig, *Pm $\bar{3}m$ J. Phys. D* **38**, R123 (2005)
- ² W. Eerenstein, N. D. Mathur and J. F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006)
- ³ R. Ramesh and N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* **6**, 21 (2007)

- ⁴ C. Tabares-Munoz, J. P. Rivera, A. Monnier, H. Schmid, *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.*, **24**, 1051 (1985).
- ⁵ P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski, *J. Phys. C*, **13**, 1931 (1980).
- ⁶ G. A. Smolenskii and I. Chupis, *Sov. Phys. Usp.* **25**, 475 (1982).
- ⁷ F. Kubel and H. Schmid, *Acta Crystallogr., Sect. B : Struct. Sci.* **46**, 698 (1990).
- ⁸ I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, *J. Phys. C* **15**, 4815 (1982).
- ⁹ I. Sosnowska and A.K. Zvezdin, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140**,167(1995)
- ¹⁰ M. Mahesh Kumar, V. R. Palkara, K. Srinivas and S. V. Suryanarayana, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 8 (2000)
- ¹¹ J. Wang, J. B. Neaton, 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, R. Ramesh, *Science*, **299**, 1719(2003).
- ¹² M. K. Singh, S. Ryu, and H. M. Jang, *Phys. Rev. B* **72**, 132101(2005).
- ¹³ H. Béa, M. Bibes, S. Petit, J. Kreisel, and A. Barthélémy, *Philos. Mag. Lett.* **87**, 165 (2007).
- ¹⁴ R. Haumont, J. Kreisel, P. Bouvier, F. Hippert, *Phys. Rev. B*, **73**,132101(2006).
- ¹⁵ A. Maitre, M. Francois, J. C. Gachon, *J. Phase Equilib.*, **25**, 59(2004).
- ¹⁶ S. M. Selbach, T. Tybell, M.-A. Einarsrud, T. Grande, *Adv. Mater.*, **20**, 3692(2008)
- ¹⁷ R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan, J. F. Scott, *Phys. Rev. B* , **77**, 014110(2008).
- ¹⁸ Donna C. Arnold, Kevin S. Knight, Finlay D. Morrison, and Philip Lightfoot, *Phys Rev. Lett.* **102**, 027602 (2009)
- ¹⁹ I. A. Kornev, S. Lisenkov, R. Haumont, B. Dkhil, L. Bellaiche, *Phys Rev. Lett.*, **99**, 227602(2007).
- ²⁰ R. Haumont, I. A. Kornev, S. Lisenkov, L. Bellaiche, J. Kreisel, B. Dkhil, *Phys. Rev. B*, **78**, 134108(2008).
- ²¹ A. G. Gavriluk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin, M. Y. Hu, and H. K. Mao, *JETP Lett.* **82**, 224(2005).
- ²² G. Catalan and J. F. Scott, *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009)
- ²³ Q. H. Jiang, F. T. Liu, Ce-Wen Nan, Yuan-Hua Lin, M. J. Reece, H. X. Yan, H. P. Ning, and Z. J. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 012909 (2009)
- ²⁴ Anar Singh, Jay Prakash Patel, and Dhananjai Pandey, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 142909 (2009)
- ²⁵ Sverre M. Selbach, Thomas Tybell, Mari-Ann Einarsrud, and Tor Grande, *Phys. Rev. B* **79**, 214113 (2009)
- ²⁶ Jie Wei, Raphael Haumont, Romain Jarrier, Patrik Berhtet, and Brahim Dkhil, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 102509 (2010)
- ²⁷ J. F. Béarar, IUCr. Satellite Meeting on Powder Diffractometry, Toulouse, France, 1990 (unpublished).
- ²⁸ Y. P. Wang, L. Zhou, M. F. Zhang, X. Y. Chen, J.-M. Liu, and Z. G. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1731 (2004)
- ²⁹ X. D. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, and J. L. MacManus-Driscoll, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 062903 (2005)
- ³⁰ International Tables for Cystallography (Kluwer, Dordrecht, 1992).
- ³¹ R. Haumont, I. A. Kornev, S. Lisenkov, L. Bellaiche, J. Kreisel, B. Dkhil, *Phys. Rev. B*, **78**, 134108(2008).
- ³² R. Haumont, P. Bouvier, A. Pashkin, K. Rabia, S. Frank, B. Dkhil, W. A. Crichton, C. A. Kuntscher, and J. Kreisel, *Phys. Rev. B* **79**, 184110 (2009)

D.2.2 Surface phase transitions in BiFeO₃ below room temperature

R. Jarrier^{1,2}, X. Marti³, J. Herrero-Albillos^{4,5}, P. Ferrer^{6,7}, R. Haumont^{1,2}, P. Gemeiner², G. Geneste², P. Berthet¹, T. Schüllli⁸, P. Cvec⁹, R. Blinc⁹, Stanislaus S. Wong^{10,11}, Tae-Jin Park^{10,12}, M. Alexe¹³, M. A. Carpenter¹⁴, J.F. Scott¹⁵, G. Catalan¹⁶, B. Dkhil^{2,*}

¹ *Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, ICMMO, CNRS-UMR 8182, Bâtiment 410 - Université Paris-Sud XI, 15 rue Georges Clémenceau 91405 Orsay Cedex, France*

² *Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides, CNRS-UMR8580, Ecole Centrale Paris, Grande Voie des Vignes, 92295 Chatenay-Malabry Cedex, France* ³ *Department of Physics, Charles University, Prague*

⁴ *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GMBH, Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin, Germany.*

⁵ *Centro Universitario de la Defensa, Academia General Militar-Universidad de Zaragoza, 50090 Zaragoza, Spain*

⁶ *SpLine (BM25), ESRF, Grenoble, France*

⁷ *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid ICMM-CSIC, Madrid, Spain*

⁸ *ESRF Beamline ID01, Grenoble, France.*

⁹ *Jozef Stefan Institute, Jamova 39, Ljubljana 1000, Slovenia*

¹⁰ *Department of Chemistry, State University of New York at Stony Brook, Stony Brook, NY 11794-3400, USA*

¹¹ *Also at Condensed Matter Physics and Materials Sciences Department, Brookhaven National Laboratory, Building 480, Upton, NY 11973, USA*

¹² *Also at Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), 989-111 Daedeok-daero, Yuseong, Daejeon, Korea 305-353*

¹³ *Max Planck Institute for Microstructural Physics, Halle, Saale, Germany*

¹⁴ *Dept. of Earth Sciences, University of Cambridge, Downing Street, Cambridge CB2 3EQ, U. K.*

¹⁵ *Dept. Physics, Cavendish Lab., Cambridge Univ., Cambridge CB3 0HE, U. K.*

¹⁶ *ICREA and CIN2 (CSIC-ICN), Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra 08193, Spain*

Keywords : multiferroics, BiFeO₃, surface phase transition, low temperature anomalies

*brahim.dkhil@ecp.fr

Abstract

We combine a wide variety of experimental techniques to analyze two heretofore mysterious phase transitions in multiferroic bismuth ferrite at low temperature. Raman spectroscopy, resonant ultrasound spectroscopy, EPR, X-ray lattice constant measurements, conductivity and dielectric response, specific heat and pyroelectric data have been collected for two different types of samples : single crystals and, in order to maximize surface/volume ratio to enhance surface phase transition effects, BiFeO₃ nanotubes were also studied. The transition at T=140.3K is shown to be a surface phase transition, with an associated sharp change in lattice parameter and charge density at the surface. Meanwhile, the 201K anomaly appears to signal the onset of glassy behaviour.

1. Introduction

Bismuth ferrite BiFeO₃ (BFO) is one of the most popular research materials in condensed matter physics at present. [1,2]. Despite the intense activity, however, there remain a number of unanswered questions concerning its structure and phase diagrams. From the beginning [3] a large number of phases were reported as a function of temperature, and more recently [4,5,6,7,8,9] more as a function of hydrostatic pressure. The high temperature end of the phase diagram is now resolved, based upon the neutron studies of Arnold *et al.* [10,11] and involves an ambient rhombohedral *R3c* phase, a first-order transition to orthorhombic *Pbnm* near 1103K, [10] and an iso-symmetric *Pbnm* – *Pbmm* Mott-like metal-insulator transition near 1220K. [11] The powder neutron results show that the latter structure cannot be resolved by X-ray studies, because only the oxygen ions are significantly displaced; and it further shows that there are no high-T monoclinic or tetragonal phases, contrary to claims elsewhere. [12] In some non-powder thin-film specimens, a cubic *Pm3m* phase is inferred a few degrees below the melting temperature of ca. 1225K [13] but it still remains to be confirmed. [14]

Although the high-temperature phases have been identified, questions remain about lower-temperature anomalies. The true nature and stability of its long-period (ca. 63 nm), incommensurate cycloidal spin structure has been controversial [18,19,20,21,22,23,24,25,26] and there are a number of cryogenic phase transitions whose origin has not been clarified. For example, anomalies near 140K and 201K [27,28] have been interpreted as spin reorientation transitions, [28] analogous to those in orthoferrites such as ErFeO₃, and evidence has also been reported for spin-glass behaviour, [29,30] with an Almeida-Thouless line (AT-line) terminating at 140K, [31] a clear separation of field-cooled and zero-field-cooled susceptibilities beginning at 230K, additional magnon light-scattering cross-section divergences near 90K and 230K, and a bump in the dielectric constant near 50K. [32,33,34] At ca. 30K, there are two anomalies : an extrapolated freezing temperature from a Vogel-Fulcher analysis of data (29.4K). These studies therefore indicate up to six cryogenic anomalies at temperatures at 30, 50, 90, 140, 201, and 230K. On the other hand, neutron diffraction experiments and other bulk-sensitive probes, such as single crystal magnetometry, show no indication of any magnetic transition, with the spin cycloid seemingly unaltered all the way down to 4K. [19,26] There is therefore a clear contradiction at the core of all these results that needs to be resolved.

Probably the most thoroughly studied transitions are those at 140.3K and 201 K, reported independently by Cazayous *et al.* [27] and Singh *et al.* [28]. These transitions are manifest in magnon Raman scattering as divergences in cross-section, but they have remained controversial because they do not appear in careful measurements of bulk magnetometry or specific heat, such as those in Figure D.6. This has led to speculation that these may be anomalies of extrinsic origin (e.g. second phases, magnetic impurities, or simple artefacts). However, the measurement of Raman magnon linewidth narrowing [27,28] rules

out magnetic impurities, as does the observation of critical exponents for Raman cross-sections^[33,34] and Almedia-Thouless dependence for field-cooled and zero-field-cooled magnetization in thin film samples.^[31]

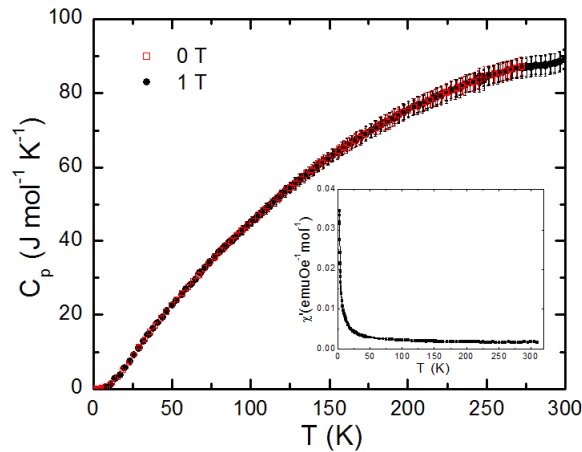


FIGURE D.6 – Specific heat at 0 and 1 T and ac magnetic susceptibility at 0 T (inset) as a function of temperature for BFO single crystal

Very recently (2011), two papers have shed additional light on this aspect. Marti *et al.*^[16] have shown, using impedance analysis and grazing incidence x-ray diffraction, that the surface-layer ("skin") of BiFeO₃ has a surface-confined phase transition^[16], and suggested that some of the cryogenic anomalies of BiFeO₃ may also be confined to its skin layer. Meanwhile, Ramazanoglu *et al.*^[35] have shown that extremely small uniaxial pressures change the magnetic domain structure strongly, and inferred from that that the low-T transitions (at 140K and 201K) may be linked to such phenomena, which mimic magnetic reorientation transitions like those in orthoferrites. Certainly the fact that the low temperature anomalies tend to be clearer in surface-sensitive probes such as back-scattering Raman experiments would support the idea that these transitions are confined in the surface. At the same time, the strong effect of stress on the magnetic configuration suggests that if the surface is structurally different from the interior, so will its magnetic behaviour. In the present paper, we show that the 140K transition in BiFeO₃ is indeed that of a surface phase, and we characterize its structural and electronic properties.

2. Raman spectroscopy

As already mentioned, the low-T phase transitions were evidenced using Raman spectroscopy techniques, especially in the low-wavelength region through the analysis of the Magnetic Field Cooling (MFC) versus Zero Field Cooling (MZFC) regime and the study of the electromagnons.^[23,24] The Raman spectrum measured at 80K on a single crystal shows no significant change compared to that at room temperature. However, it is known that any static and/or dynamic changes in the structure should, in principle, lead to a variation in the phonon behaviour, and the analysis of the wave-number, intensity and/or linewidth evolution of the whole spectra as a function of temperature is expected to give insight into those changes. Figure D.7 shows typical temperature dependences of the wavelength position for two different Raman bands. Several features are noteworthy. First, all the Raman phonon modes, and not only those related to the electromagnons,^[23,24] show changes in the low temperature regime : whatever the mode, a change of slope occurs at 140K. However, the sign of the slope change (softening vs hardening) is different for different modes. At higher temperature, a new change of slope appears either at 200K or higher or unexpectedly at 180K. As an example, the E-type phonon mode position at around 80cm⁻¹ (Figure D.7a) is nearly constant at ~83cm⁻¹ from 80K to 140K and then continuously increases until 180K, reaching a value of ~97cm⁻¹ that remains constant until room temperature.

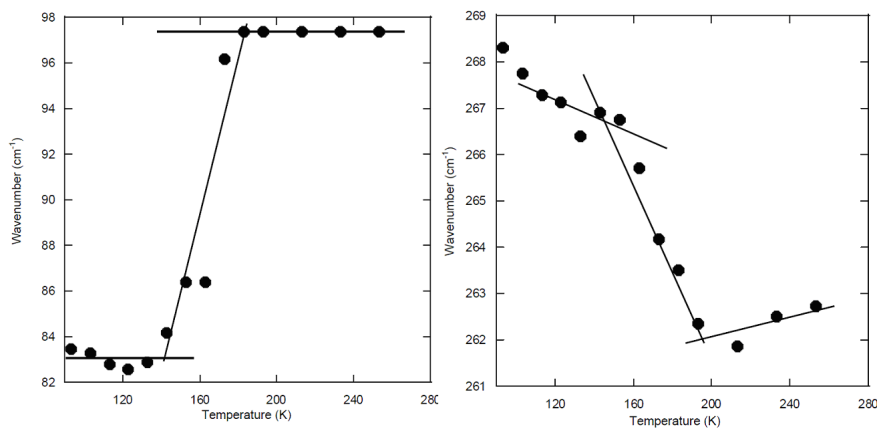


FIGURE D.7 – Positions of two Raman peaks as a function of temperature, showing shifts beginning at 140K, with sharp anomalies at 180K, and further changes of slope at 200K

3. Elasticity

Phonon frequencies are directly linked to inter-atomic forces, so the fact that all the Raman lines shift in the 140-200K range signals that changes in the elastic constants are taking place. In order to test the extent to which these are related to changes in elastic properties, single crystal and ceramic samples have been investigated by Resonant Ultrasound Spectroscopy (RUS).^[36] Elastic resonances are dominated by shearing motions and the measured elastic constants scale with f^2 (where f are the frequencies of resonance peaks). The inverse mechanical quality factor, usually given as $Q^{-1} = \Delta f/f$, is a measure of anelastic losses associated with the application of a dynamic shear stress. For the present study, RUS spectra in a frequency range 0.1-2MHz were collected in the temperature range ~ 10 -295 K in a helium flow cryostat described by McKnight *et al.*^[37,38] Results for f and Q^{-1} obtained from different resonance peaks are given in Figure D.8.

Resonance frequencies, normalized to their value at 300K, all decrease with increasing temperature, consistent with thermal softening of the lattice. A deviation from the linear thermal softening starts to appear around 150 K, with a steep increase (elastic stiffening) between ~ 175 and ~ 200 K. An equivalently steep drop back to the baseline occurs between ~ 225 and ~ 250 K. The breaks in slope of resonance frequencies of the single crystal sample near 150 and 200 K coincide with breaks in slope of the Raman data (Figure D.7).

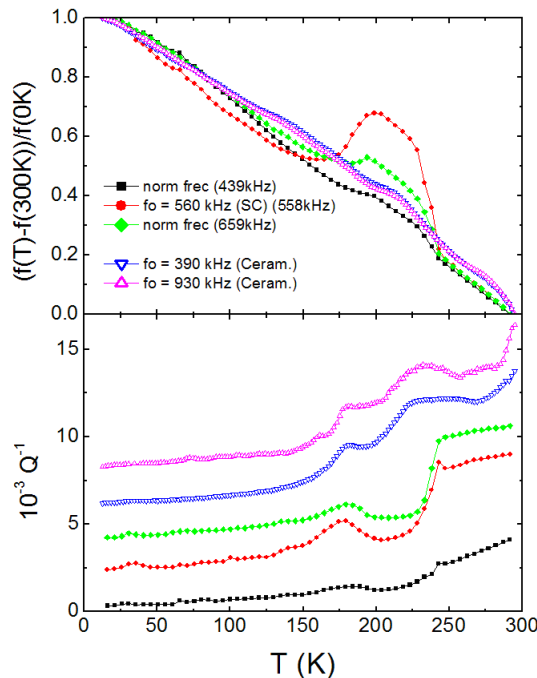


FIGURE D.8 – (top)RUS results for a BFO single crystal (full symbols) and a ceramic sample (open symbols) : the resonant frequencies increase between ~ 140 and ~ 240 K, indicating a hardening of the lattice between these two temperatures. (below)The elastic loss (inverse of the quality factor) shows gradual increase above ~ 150 K, with peaks at ~ 180 K and at 220-240 K depending on the sample

Frequency data for resonances of the ceramic sample do not show these sharp features, but data for Q^{-1} (elastic losses) from both the ceramic and single crystal samples show similar anomalies in the temperature range of interest : (i) there is a slight break in the slope of the baseline variation in the vicinity of 150 K, from relatively low and fairly constant losses at low temperatures to a trend of increasing loss with increasing temperature; (ii) all the resonances show a peak in Q^{-1} centred on ~ 180 K, and (iii) there is a further peak or break in slope at ~ 240 K for the single crystal data, and less well resolved anomalies above ~ 225 K for the ceramic sample. The break in the slope of Q^{-1} near 150 K is reminiscent of increasing dissipation due to disordering of protons during heating of the mineral lawsonite,^[38] though the magnitude of the effect is much smaller. If the analogy is correct, some element of structural or magnetic disordering occurs within the samples above ~ 150 K. Increasing dissipation implied by the Q^{-1} data could be understood as implying that the structure stable above ~ 150 K has more disorder (static or dynamic) in comparison with the structure stable at lower temperatures.

All in all, the RUS measurements indicate significant coupling of strain with the changes in structural or magnetic properties identified in other measurements, and suggest the presence of a dissipative -perhaps disordered- state in the temperature range 150K-250K. The measurements, however, do not allow discrimination between phase transitions which occur within the bulk of the sample from one which only occurs within the skin. We nevertheless note that elastic properties probed by sound-propagation measurements (which are only sensitive to bulk as the sound wavelength is of the order of hundreds of microns) show no anomalies at all in this temperature range.^[39]

4. X-ray diffraction

In order to gain further insight, x-ray diffraction (XRD) was also used. In particular, to discriminate between surface and bulk contributions, we will compare data collected in grazing incidence diffraction (GID) and standard co-planar geometry. The grazing incidence measurements were performed in the ID01 line at the ESRF synchrotron in Grenoble. In contrast to the bulk-sensitive coplanar diffraction, GID allows tuning of the information depth by tuning the incidence angle and/or the photon energy. Following the approach of the preceding high-temperature study,^[13] we monitored only the changes in the length of the reciprocal space vectors (modulus of q) rather than both their length and direction (vector q). This allows

for evidence of structural changes confined in skin layers while circumventing the alignment difficulties inherent to single crystals with strong twinning and mosaicity.

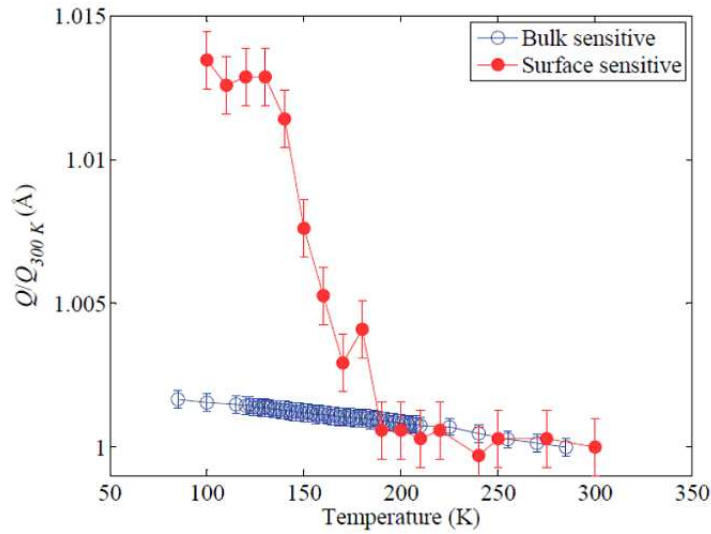


FIGURE D.9 – Relative change of the reciprocal lattice vector $|q|$ as a function of temperature probing the bulk of the crystal (blue open symbols) and the top-most surface (red solid symbols). The surface data show a rapid expansion of the lattice parameter upon heating above 140K, and this feature is absent from the bulk

Figure D.9 (open symbols) shows the relative change of $|q|$ for the (202) reflection measured on a single crystal as a function of temperature in the heating regime from 100K to 300K. The bulk temperature dependence displays no hint of structural change inside the crystal in this temperature range, and only a subtle change in thermal dilatation coefficient from $6.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ to $9.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at 180K - which is also the temperature of the first peak in anelastic loss. In contrast, the surface-sensitive data for the (101) peaks reveal an abrupt expansion up to $\sim 1\%$ between $T = 140 \text{ K}$ and $T \sim 180 \text{ K}$ (Figure. D.9, solid symbols). This anomaly was not detected in coplanar diffraction where the information depth surpasses few microns. This indicates that the structural change is confined in a surface layer. The surface layer thickness cannot be stated beyond the upper bound placed by the penetration depth of the coplanar geometry (microns), but the sample is nevertheless the same for which a transition at $T^* = 550 \text{ K}$ was estimated to be within the topmost 10nm.

5. Impedance analysis and pyroelectric-like currents

Impedance analysis is an effective tool to probe the electronic properties of surface layers. In particular, it has been noted that Maxwell-Wagner behaviour usually arises whenever there is a substantial difference in conductivity between the bulk and interfacial regions : at low enough frequencies, the contact impedance dominates and the interfacial properties are evidenced^[40,41,42]. Indeed, this appears to be the case also for our single crystals (Figure D.10).

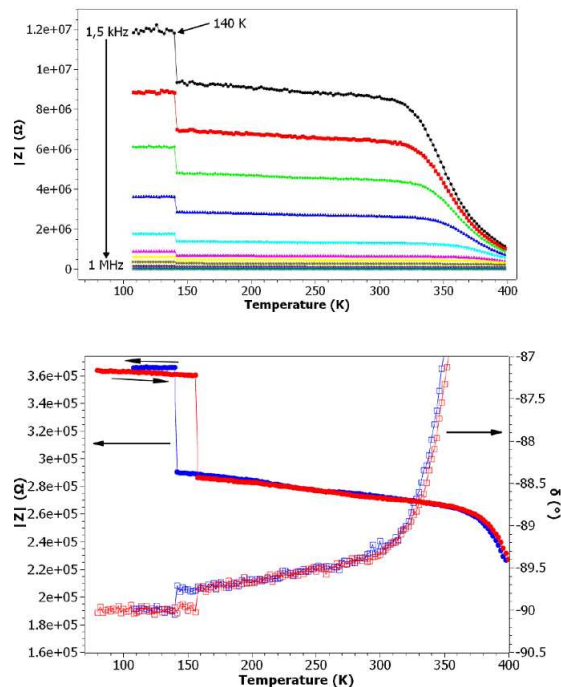


FIGURE D.10 – (Top) Z modulus vs temperature and frequency ; (bottom) : Z modulus and impedance phase angle as a function of temperature on heating and cooling showing a first-order phase transition at $\sim 140 \text{ K}$

The impedance shows a strong frequency dependence typical of two lossy dielectric components in series.^[40,41,42] However, a sudden drop of the impedance (which is equivalent to a sudden increase of the capacitance) is also observed at 140K, which is frequency-independent and thus corresponds to a true phase transition. The fact that the jump in the impedance is bigger for lower frequencies is consistent with the phase transition occurring at the interface of the crystal, in a behaviour analogous to that observed in the interfacial T^* transition at 550K.^[13] The surface transition appears to be first order, as attested by the sharpness of the jump and by the difference in the critical temperatures on cooling and heating regime (Fig D.10 bottom). This is also consistent with the change in the unit cell volume observed in the grazing incidence diffraction results shown in Figure D.9. Recently, Ashok Kumar *et al.*^[43] have discovered abrupt onsets of in-plane dielectric loss at 550K and 201K by using interdigital electrodes, which are more sensitive to in-plane surface impedance. This complements our data and supports our interpretation as surface transitions.

In order to test the electronic properties of the surface, we also performed pyroelectric measurements. These are shown in Figure D.11. The results show a very sharp and sudden peak in pyroelectric current near 140K. We measured the current discharge both for zero-field-cooling-and-heating and for zero-field-heating-after-field-cooling regimes; in addition to the 140K anomaly, the field-cooled sample shows a further broad anomaly around 200K, plus a sharp jump at 280K.

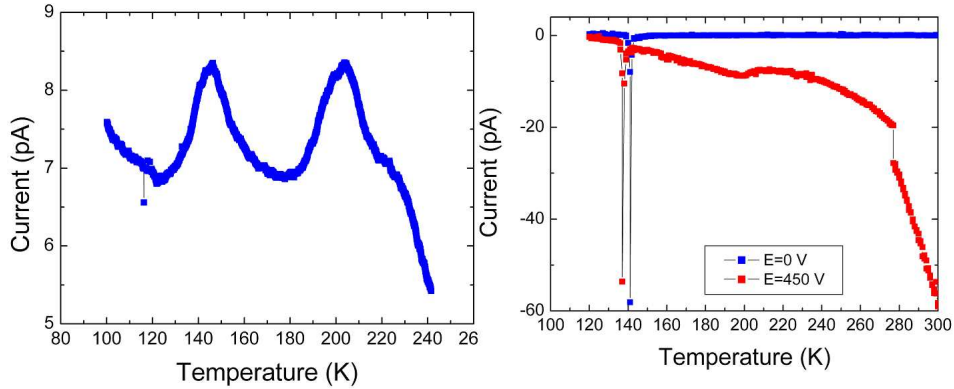


FIGURE D.11 – Discharge current anomalies in BFO. The sharp peak at 140K shows that the phase transition at this temperature is associated with carrier emission from trap levels.

Unlike in a classical ferroelectric phase transition, where the pyroelectric peak position in temperature does not depend on the poling history of the sample, here the field-cooled sample has the peak at a significant lower temperature (5K less) than the zero-field-cooled one. This shift of peak position toward lower temperatures is a fingerprint of a thermally stimulated current : a current that is generated by emission of trapped charge from a trap level in the forbidden gap of BFO.^[44] So, while pyroelectric currents are often related to changes in polarization, here we believe that the current we measured is not due to ferroelectricity but to charge injection and thermally stimulated emission from trapping centres. When the skin layer undergoes the phase transition, the Fermi level is likely to experience an abrupt re-arrangement. As a result, interfacial defect states below the Fermi level might cross over above it and release their charge, causing the abrupt thermally-stimulated peak in current. The electronic mechanism for the 140K pyroelectric-like anomaly is also consistent with electron paramagnetic resonance results in large surface-to-volume samples (BiFeO₃ nanotubes), discussed in the next section.

6. Electron Paraelectric Resonance (EPR) and magnetism in BiFeO₃ nanotubes

Because the analyses above emphasize surface phase transitions, it seems useful to prepare samples which maximize the surface to volume ratio. To this aim, we prepared BFO nanotubes and characterized them via EPR, which is sensitive to relatively small volumes. Details of the fabrication process are given in the appendix. The EPR curves are fitted with a Lorentzian line shape when the sample is purely insulator and then the line is perfectly symmetric, or with a Dysonian type function when the line is an asymmetric reflecting conduction component : $EPR_{Dysonian} = \text{Absorption} \times \cos(\alpha) + \text{Dispersion} \times \sin(\alpha)$. The asymmetry is described by the parameter α and its value for insulator is zero and 1 for a full conductor.^[45]

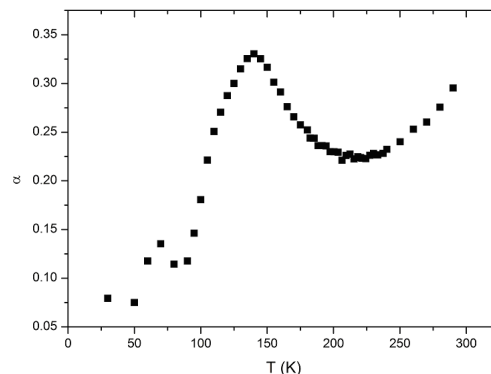


FIGURE D.12 – Alpha parameter reflecting the asymmetry of the EPR curves

It is clear from the EPR data (Figure D.12) that the sample's conductivity is maximum at $\sim 140\text{K}$ and that the conductivity behaviour changes again, less abruptly, at $\sim 200\text{K}$. Therefore, the EPR data for the nanotubes also indicate an increase in surface charge density at 140K , consistent with detrapping trap levels; the charge released at 140K causes the large pyroelectric-like current observed in Figure D.11.

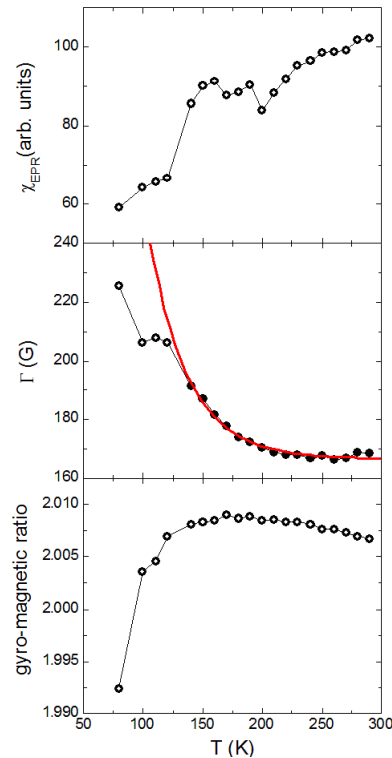


FIGURE D.13 – (top panel) Electron paramagnetic susceptibility, showing an increase between $\sim 125\text{K}$ and 200K , which is close to the temperature range where elastic softening and anomalous skin expansion has been detected; (middle panel) an exponential fitting to the EPR linewidth yields an extrapolated freezing temperature of c.a. 33K ; the experimental data departs from the glassy fit for temperatures below 140K ; (lower panel) the gyromagnetic factor also shows a rather abrupt drop below the skin transition temperature. The EPR susceptibility shows a sharp drop at 201K , whereas the g -value (bottom panel) shows a broad maximum near this temperature

Also relevant to the results here, we note that BiFeO_3 samples with large surface to volume ratios (e.g., nanocrystals) have been shown to display spin-glass behaviour. [46] Glassy effects are well known for small particles of antiferromagnets in general, where the lack of spin compensation at the surface is thought to frustrate the long range magnetic order (e.g. NiO [47,48]). Three new EPR observations (Figure D.13) are similar to those known in other spin glasses, especially that in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [49] (1) The gyro-magnetic ratio is $g > 2$ above the apparent spin-glass transition at $T_{\text{sg}} = 140\text{K}$ and $g =$ approximately 2.0 below; (2) the decrease in g -value at 140K is rather abrupt with temperature and nearly 1% in magnitude; (3) there is a divergence in EPR linewidth that satisfies a dependence $\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_1 \exp[-T/T_f]$, as shown in Figure D.13, with an extrapolated freezing temperature $T_f = 33 \pm 3\text{K}$ that is in good agreement with that measured independently as $29.4 \pm 0.2\text{K}$. [29]

We note also that the EPR susceptibility of the nanotubes is increased between 125K and 200K , which is essentially the same temperature range (bearing in mind the sample difference between the nanotubes and the single crystals) where structural disorder has been inferred from elastic spectroscopy. This suggests that the structural disorder has its replica in the magnetic behaviour. We note also that the glassy fitting to the EPR linewidth (Figure D.13-middle) departs from the actual data below the skin transition temperature, suggesting a transition from a glassy or magnetically soft state to a more rigidly ordered configuration, the details of which are at this point unknown. We nevertheless emphasize that it is not easy to distinguish magnetoelectric spin-glasses from crystals with domain-wall pinning, [50,51] both of which would be consistent with the magnetic and elastic results. An extremely fine pattern of domains has in fact been observed in the near-surface region of BiFeO_3 [52] so this is not out of the question.

7. Electronic structure

To gain further insight on the origin of the surface properties, we also performed some first-principle density-functional calculations by introducing some defects which can exist at the surface of BFO samples. Due to bismuth volatility, the most likely defects are Bi vacancies. The calculations have been performed with the SIESTA code. [53,54] Two approximations for the exchange-correlation energy have been tested : the Local Density Approximation (LDA) and the Generalized Gradient Approximation in the form of Perdew, Burke and Ernzerhof (GGA-PBE). [55] Troullier-Martins pseudopotentials have been used. Semicore electrons ($3p$ for Fe, $5d$ for Bi) are explicitly treated as valence electrons. The equivalent plane wave cutoff for the grid is 200Ry in the LDA case and 400Ry in the GGA case. The excitation energy defining the range of the atomic orbitals is 0.01Ry . The periodic parts of the Kohn-Sham wave functions are expanded on a basis of numerical atomic orbitals of double zeta type (plus polarization orbitals). A single-zeta $7s$ type orbital is added in the basis set of Bi.

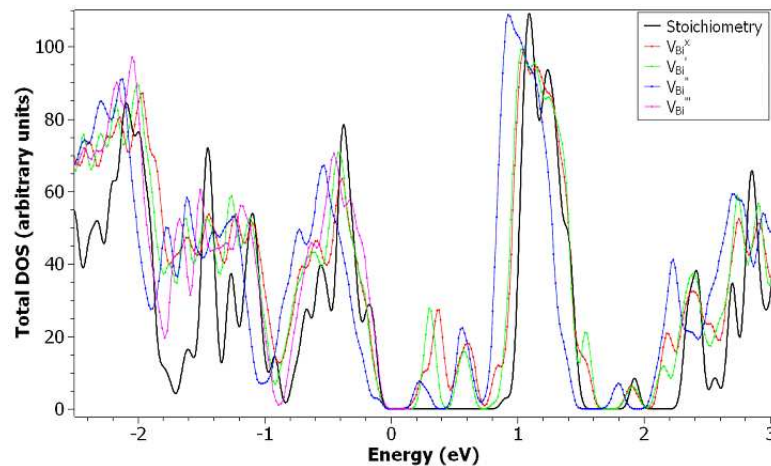


FIGURE D.14 – Density Of States versus energy from *ab initio* calculations for pure BFO (black) and BFO with V_{Bi} vacancies in different charge states (V_{Bi}^X , V_{Bi}^+ , V_{Bi}^- , $V_{\text{Bi}}^'''$)

We first optimized bulk BFO in its *R3c* phase (both in LDA and GGA) and used the lattice constant obtained to build a $2 \times 2 \times 2$ supercell (thus containing 80 atoms), whose shape and volume was kept fixed. Then Bi vacancies were introduced in the supercell, in different charge states (0, -1, -2, -3). In the case of charged defects, neutrality is insured by adding a background compensating jellium. Finally the atomic geometries were optimized by using a conjugate-gradient scheme, so as to obtain Cartesian components of atomic forces below 0.04 eV/Ångström. Figure D.14 shows the electronic Density of States (DOS) versus energy for stoichiometric (black curve) and non-stoichiometric BFO supercells containing Bi vacancies.

The calculated LDA energy band-gap for stoichiometric BFO is 0.8 eV, an underestimate compared with the experimental value 2.74 eV ;^[13] this underestimate is typical of LDA calculations. The main effect of Bi vacancies, whatever the charge of the defect, is to introduce energy levels within the band-gap. These levels can explain the trapping-detrapping process suggested by our electrical measurements.

It is also interesting to remark that Bi vacancies modify the magnetism of the system. Electrons are rearranged giving rise in some cases to a net magnetic moment probably associated with a hole polaron. This rearrangement which can occur within the surface may then explain the concomitant magnetic anomalies observed in the magnon spectra and in the EPR susceptibility. The possibility of the existence of polaron within the close surface is reinforced because this charge-phonon coupling would also explain the anomalies observed in XRD, Raman and RUS data.

8. Discussion

The grazing incidence XRD results show unambiguously that the anomaly at 140K corresponds to a surface phase transition. Its key features are an abrupt change in unit cell volume (which expands by 1% on heating, Figure D.9), and a concomitant change in electronic structure, with an impurity level crossing the Fermi level and releasing charge, as signalled by the field-dependent pyroelectric-like discharge (Figure D.11) and increased conductivity inferred from AC impedance (Figure D.10) and EPR analysis (Figure D.11). *Ab initio* calculations show that Bi vacancies might be at the origin of the impurity levels (Figure D.14). The Raman spectra also show that the 140K anomaly is strongest in the magnon peaks, and EPR confirms that this transition affects the magnetic structure, as also suggested by the first-principle calculations.

Now the question is what could be the origin of these anomalies. In the perovskite structure, two structural degrees of freedom can be considered ; either atomic (polar) displacements or oxygen octahedral tilts. In the case of magnetic materials, as is BiFeO_3 , a third degree of freedom is the spin. Raman spectroscopy is very sensitive to oxygen octahedral rotations,^[56] and yet the number of peaks in the Raman spectra was not observed to change as a function of temperature -though surface-sensitive UV Raman would be desirable to confirm this. The abrupt change in the lattice volume, as indicated by the grazing incidence XRD, points out instead to a change in atomic distances without a change in symmetry. Given that the in-plane lattice parameters of the surface must be coherent with those of the skin, means that a strong uniaxial strain is developed at 140K, which is relevant because uniaxial strain has recently been reported to have a very strong effect on the magnetism of BiFeO_3 .^[35] The change in unit cell volume is the likely culprit of the crossover of a shallow impurity level across the Fermi line, resulting in charge release.

9. Conclusions

The data presented here confirm the interpretation of the 140K anomaly in BiFeO_3 as a surface phase transition, with surface effects detected in bulk single crystals and exacerbated in nanotubes owing to their very high surface to volume ratio. The main features of this phase transition are a sharp volume change without actual change of symmetry ; sharp emission of charge at 140K (pyroelectric-like current) and maximum in conductivity (peak in the parameter of the EPR dysonian lineshape), consistent with a crossover between an impurity level and the Fermi level, and structural and magnetic disorder between 140K and c.a. 200K.

As was argued for its high temperature T^* counterpart, the surface phase transition at 140K is likely to be aided by the inherent complexity of the phase diagram of BiFeO_3 , which is very sensitive to even small perturbations^[57] such as surface tension or local strain fields around vacancies and defects. A melting of the Bi sublattice has been reported for BiFeO_3 powders with a radius smaller than 9nm :^[58] if there were Bi vacancies at the surface layer, these would be able to provide both electronic impurity levels and local strain fields capable of explaining the electronic, magnetic and structural changes.

More generally, these results indicate that it is not appropriate in general to treat BiFeO_3 as a homogeneous material. Its skin layer is rather different from the bulk, having its own structural, electronic and magnetic properties, and its own phase diagram that already includes at least two confirmed phase transitions at 140K and 550K, as well as a probable glassy state between 140K and 230K. The surface is at least as important as the bulk for functional devices, as it determines key properties such as magnetic exchange bias and conductive barrier height. It is therefore of utmost importance that its nature and properties be fully understood.

10. Appendix

BiFeO_3 (BFO) single crystal growth

BFO single crystals were grown using a method similar to the original method proposed by Kubel and Schmid.^[59] Adjusting the cooling rate allows growing of millimeter diameter of rosette-like pyramidal crystals, as described by Burnett *et al.* ^[60] All crystals were polished parallel to the surface, which in rosette crystals is the (100) crystallographic plane. Samples typically larger than $1 \times 1 \text{ mm}^2$ area and $300 \mu\text{m}$ thick were obtained. Optical quality crystal surfaces were obtained by polishing using $0.25 \mu\text{m}$ diamond paste. The remaining damaged surface layer and polishing scratches were removed by chemical mechanical polishing (CMP). CMP was performed usually for 30 min using SiO_2 colloidal solution (Syton) diluted with water in a 1 :1 ratio.

BFO nanotube growth

The nanotubes were prepared via wet-chemistry synthesis : In a typical synthesis, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ was initially added to ethylene glycol to ensure complete dissolution followed by $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ to yield a molar ratio in solution of Bi :Fe as 1 :1. ^[39,61] The resulting mixture was stirred at 80°C for 1 h, after which a transparent sol was recovered upon evaporation of the excess ethylene glycol. Droplets of the sol were deposited using a syringe onto a porous anodic alumina (AAO) template (Whatman Anodisc $\text{\textcircled{R}}$) surface with application of pressure. ^[40,41] AAO membranes with different pore sizes, such as 200 nm and 100 nm, have been used. The resultant samples of AAO templates containing the BiFeO_3 precursors were subsequently oven-dried at 100°C for an hour and then preheated to 400°C for three separate runs at a ramp-rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ in order to get rid of excess hydrocarbons and NO_x impurities. The sample was further annealed at 600°C for 30 min. BiFeO_3 nanotubes were isolated after removal of the AAO template, following its immersion in 6M NaOH solution at room temperature for 24 h. Thereafter, to retrieve reasonable quantities of nanotubes, the base solution was diluted in several steps with distilled water and lastly ethanol. Tubes were collected by centrifugation. An SEM electron micrograph of the tubes is shown in Figure ?? (left side). The tubes were shown to be ferroelectric, with switching hysteresis demonstrated in Figure ?? (right side). The nanotubes were subjected to electrical switching by applying a voltage across a single tube, with the Ir/Pt tip of an atomic force microscope serving as the top electrode. The measured piezoelectric constant hysteresis is quite large (about $2/3$ the value of PZT, shown as a comparison standard). The small wiggles on the hysteresis sides usually indicate a slightly damaged surface.

Grazing incident diffraction (GID)

For the GID experiments (performed at Id01 beamline at ESRF), we chose 7 keV and 0.2 degrees as incidence angles, thereby limiting our information depth to few nanometers. The BiFeO_3 crystal was cooled using the Oxford Cryojet blowing cold nitrogen gas on the sample, while temperature was measured in the gas stream and by a thermocouple attached at one side of the crystal (1 mm thick). The crystal employed was the same one as in the GID high temperature study ^[13].

Acknowledgements

Research at Stony Brook and Brookhaven National Laboratory (including support for TJP and SSW as well as for synthesis experiments) was supported by the U.S. Department of Energy, Basic Energy Sciences, Materials Sciences and Engineering Division under contract number DE-AC02-98CH10886. G.C. acknowledges funding from project MAT2010-17771. J.F.S, G. C and M.A thank the Leverhulme trust for supporting their collaboration. The ESRF and the ID01 Beamline staff are acknowledged for their support. X.M. acknowledges "Czech Science Foundation (Project P204/11/P339)". All the authors want to dedicate this paper in memoriam to their colleague and friend Robert Blinc who unfortunately just passed away.

References

- ¹Wang J, Neaton JB, Zheng H, Nagarajan V, Ogale SB, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom DG, Waghmare UV, Spaldin NA, Rabe KM, Wuttig M, Ramesh R, *Science* **299** (2003) 1719.
- ²Catalan G and Scott J F; *Adv. Mater.* **21** (2009) 2463-2485.
- ³Smolenskii G, Isupov V, Agranovskaya A, Kranik N, *Sov. Phys. Solid State* **2** (1961) 2651.
- ⁴ Gavriiliuk AG, Lyubutin IS, and Strukin VV *JETP Lett.* **86** (2007) 532; *JETP Lett.* **86** (2007) 197; *JETP Lett.* **82** (2005) 224; ⁵Gavriiliuk AG, Lyubutin IS, and Strukin VV, *Materials at High Pressure : MRS Proc.* **987** (2007) 147.
- ⁶Gavriiliuk AG, Struzhkin VV, Lyubutin IS, Trojan IA, Hu MY, Chow P (2008) (MRS Website).
- ⁷Gavriiliuk AG, Struzhkin VV, Lyubutin IS, Ovchinnikov SG, Hu MY, Chow P, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 155112.
- ⁸Haumont R, Bouvier P, Pashkin A, Rabia K, Frank S, Dkhil B, Crichton WA, Kuntscher CA, Kreisel J, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 184110.
- ⁹Guennou M, Bouvier P, Chen GS, Dkhil B, Haumont R, Garbarino G, Kreisel J, arXiv :1108.0704v1 (2011).
- ¹⁰Arnold DC, Knight KS, Morrison FD, Lightfoot P, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 027602.
- ¹¹Arnold DC, Knight KS, Catalan G, Redfern SAT, Scott JF, Lightfoot P and Morrison FD, *Adv. Funct. Mater.* **20** (2010) 2116-2123.
- ¹²Kornev IA, Lisenkov S, Haumont R, Dkhil B, Bellaiche L, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 227602.
- ¹³Palai R, Katiyar R S, Schmid H, Tissot P, Clark S J, Robertson J, Redfern S A T, Catalan G, and Scott J F, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 014110.
- ¹⁴H. Toupet, F. Le Marrec, C. Lichtensteiger, B. Dkhil, M. G. Karkut *Phys. Rev. B* **81** (2010) R140101.
- ¹⁵Haumont R, Kreisel J, Bouvier P, Hippert F, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 132101.
- ¹⁶Fischer P, Polomska M, Sosnowska I, Szymanski M, *J. Phys. C* **13** (1980) 1931.
- ¹⁷Martí X, Ferrer P, Herrero-Albillos J, Narvaez J, Holy V, Barrett N, Alexe M, and Catalan G, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 236101.
- ¹⁸Sosnowska I, Peterlin-Neumaier T, Steichele E, *J. Phys. C : Sol. St.* **15** (1982) 4835.
- ¹⁹Przenioslo R, Regulski M, Sosnowska I, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 084718.
- ²⁰Palewicz A, Przenioslo R, Sosnowska I, Hewat AW, *Acta Cryst. B* **63** (2007) 537.
- ²¹Palewicz A, Szumiata T, Przenioslo R, Sosnowska I, Margiolaki I, *Sol. St. Commun.* **140** (2006) 359.

- ²²Bush A, Gippius AA, Zalesskii AV, Morozova EN, *JETP Lett.* **78** (2003) 389
- ²³Zalesskii AV, Frolov AA, Khimich TA, Bush A, *Phys. Sol. St.* **45** (2003) 141
- ²⁴Zalesskii AV, Frolov AA, Zvezdin AK, Gippius AA, Morozova EN, Khozeev DF, Bush A, Pokatilov VS *JETP* **95** (2002) 101.
- ²⁵Zalesskii AV, Zvezdin AK, Frolov AA, Bush AA, *JETP Lett.* **71** (2000) 465
- ²⁶Herrero-Albillos J, Catalan G, Rodriguez-Velamazan JA, Viret M, and Scott JF; *J. Phys. Cond. Mat.* **22** (2010) 256001.
- ²⁷Cazayous M, Gallais Y, Sacuto A, de Sousa R, Lebeugle D, Colson D, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 037601.
- ²⁸Singh MK, Katiyar RS, and Scott JF, *J. Phys. : Condens. Matter* **20** (2008) 252203;
- ²⁹Singh MK, Prellier W, Singh MP, Katiyar RS, and Scott JF, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 144403.
- ³⁰Zhou H, Park TJ, Wong SS *J. Mater. Res.* **21** (2006) 2941.
- ³¹Singh MK, Katiyar RS, Prellier W, Scott JF; *J. Phys. Cond. Mat.* **21** (2009) 042202.
- ³²Redfern SAT, Wang C, Catalan G, Hong JW, Scott JF; *J. Phys. Cond. Mat.* **20** (2008) 452205.
- ³³Scott JF, Singh MK, Katiyar RS; *J. Phys. Cond. Mat.* **20** (2008) 425223.
- ³⁴Scott JF, Singh MK, and Katiyar RS, *J. Phys. Cond. Mat.* **20** (2008) 322203.
- ³⁵Ramazanoglu M, Ratchiff W, II, Yi HT, Sirenko AA, Cheong SW, Kiryukhin V, *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 067203.
- ³⁶Migliori A and SL Sarrao, Resonant Ultrasound Spectroscopy : Applications to Physics, Materials Measurements and Nondestructive Evaluation (1997) New York, Wiley.
- ³⁷McKnight REA, Carpenter MA, Darling TW, Buckley A, *PA Taylor American Mineralogist* **92** (2007) 1665-1672.
- ³⁸McKnight REA, Howard CJ, Carpenter MA, *J Phys : Cond. Matter* **21** (2009) 015901.
- ³⁹Smirnova EP, Sotnikov A, Ktitorov S, Zaitseva N, Schmidt H, Weihnacht M, *Eur. Phys. J. B* (2011) DOI : 10.1140/epjb/e2011-20418-1.
- ⁴⁰Hippel A. von, Dielectrics and Waves (1995) Artech House, London.
- ⁴¹Catalan G, O'Neill D, Bowman, RM Gregg JM, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 3078-3080.
- ⁴²Catalan G, Scott JF, *Nature* **448** (2007) E4-E5.
- ⁴³A. Kumar, R. Katiyar *et al* private communication.
- ⁴⁴Liu W, Randall CA, *J. Am. Ceram. Soc.* **91** (2008) 3251.
- ⁴⁵Anton Potocnik, Private communication.
- ⁴⁶Park TJ, Papaefthymiou GC, Viescas AJ, Moodenbaugh AR, Wong SS, *Nano Lett.* **7** (2006) 766.
- ⁴⁷Richardson JT, Milligan WO, *Phys. Rev.* **102** (1956) 1289.
- ⁴⁸Richardson JT, Yiagas DI, Turk B, Forster K, Twigg MV, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 6977.
- ⁴⁹Glinchuk M D, Eliseev E A, Morozovska A N, Blinc R, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 024106.
- ⁵⁰Doussineau P, de Lacerda-Arôso, Levelut A, *Europhys. Lett.* **46** (1999) 401
- ⁵¹Alberici-Kious F, Bouchaud JP, Cugliandolo L, Doussineau P, Levelut A, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4987.
- ⁵²Narvaez J, Domingo N, *et al* unpublished.
- ⁵³Ordejón P, Artacho E, Soler JM, *Phys. Rev. B* **53** (1996) R10441.
- ⁵⁴Soler JM, Artacho E, Gale JD, Garcia A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D, *J. Phys. : Cond. Mat.* **14** (2002) 2745
- ⁵⁵Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- ⁵⁶Fleury PA, Scott JF, Worlock JM, *Phys. Rev. Lett.* **21** (1968) 16-19.
- ⁵⁷Dieguez O, Gonzalez-Vazquez OR, Wojdel JC, Iniguez J, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 0940105.
- ⁵⁸Petkov V, Selbach SM, Einarsrud MA, Grande T, Shastri SD, *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 185501.
- ⁵⁹Kubel F, Schmid H, *J. Cryst. Growth* **129** (1993) 515-524.
- ⁶⁰Burnett TL, Comyn TP, Bell AJ, *J. Cryst. Growth* **285** (2005) 156-161.
- ⁶¹Xu XS, Brinzari TV, Lee S, Chu YH, Martin LW, Kumar A, McGill S, Rai RC, Ramesh R, Gopalan V, Cheong SW, Musfeldt JL, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 134425.

Table des figures

1.1	Nombre de publications par an référencé avec le terme "magnetoelectric" [3]	5
1.2	Cycle d'hystérésis	6
1.3	Couplage multiferroïque [5]	7
1.4	Les différents couplages magnétoélectriques [6]	7
1.5	Hétérostructure magnéto-électrique	9
1.6	Cas d'un matériau ferroélectrique : pérovskite BaTiO ₃ : polarisation selon l'axe [111] _{p.c.}	10
1.7	Schéma d'orbitale moléculaire lors du déplacement du cation B vers certains oxygènes de l'octaèdre	10
1.8	Hystérésis de polarisation de nano composite BiFeO ₃ [14]	11
1.9	Différents types d'antiferromagnétisme	12
1.10	Interactions magnétiques de super échange entre les orbitales d_{z^2}	13
1.11	Interaction magnétique du double échange	13
1.12	Influence de l'angle sur l'interaction de double échange	13
1.13	Evolution de l'aimantation et de la chaleur spécifique divisée par la température en fonction de la température (a), et la polarisation en fonction de la température selon les axes principaux (b) pour le matériau TbMnO ₃ [50]	16
1.14	Orientation des spins dans la structure HoMnO ₃ en l'absence de champs électrique (a), et sous champ électrique (b) [62]	17
1.15	Degrés d'oxydation du fer au dessus de 350 K (a) et au dessous (b) dans le composé LuFe ₂ O ₄ [64]	18
2.1	Evolution des paramètres d'ordres magnétique et électrique en fonction de la température	19
2.2	Diagramme de phase Bi ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ [73, 74]	20
2.3	Maille pseudo-cubique BiFeO ₃ : pérovskite	22
2.4	Maille rhomboédrique BiFeO ₃ construite sur 2 mailles pérovskites [89]	22
2.5	Maille hexagonale de BiFeO ₃	23
2.6	Evolution des distances Fe-O (a) et Bi-O (b) en fonction de la température [99]	24
2.7	a) évolution des paramètres de mailles et du volume pseudo-cubiques en fonction de la température, les paramètres de mailles au-dessus de T _C sont ceux de la phase β. b) mesure de dilatométrie et paramètre de maille autour de T _N [90]	24
2.8	Evolution du gap de BiFeO ₃ en fonction de la température [109]	27
2.9	Evolution de la résistivité de BiFeO ₃ en fonction de la température [109]	27
2.10	Système antiferromagnétique colinéaire (a) et faible ferromagnétisme(b) [12, 91]	28
2.11	Direction des propagations de la cycloïde de spin et du moment magnétique du fer dans la maille pseudo-cubique [91, 116]	28

2.12	Cycloïde de spin dans BiFeO_3 , notations pseudo-cubique [117]	29
2.13	Courbes FC-ZFC sur monocristaux à différents champs magnétiques [124] .	29
2.14	Fit de type Almeida-Thouless déterminé à partir des températures irréversibles des courbes FC-ZFC [124]	29
2.15	Loi d'Arrhenius de la résistivité de BiFeO_3 [149]	32
2.16	Dépendance de la polarisation électrique en fonction du champ magnétique [118]	33
2.17	Evolution de l'aimantation à forts champs magnétiques [155]	33
2.18	Evolution de la constante diélectrique d'un monocristal de BFO à basse température en fonction de la fréquence [147]	34
2.19	Perte et constante diélectrique d'une céramique de BFO à basse température [147]	34
2.20	Analyse thermique différentielle de BFO à basse température [147]	34
2.21	Mesure du module d'Young et du facteur d'amortissement ($\tan \delta$) à basse température en fonction de la fréquence [147]	34
2.22	Suivi des intensités Raman des modes de magnons de BiFeO_3 à basse température (le pic à 273 K est un artefact de mesure) [110, 163]	35
2.23	Analyse Raman de BiFeO_3 à basse température : évolution de la fréquence et de l'asymétrie (paramètre q en insert) pour le pic à 1250 cm^{-1} . [133] . .	35
2.24	Spectre des électromagnons dans BiFeO_3 en fonction de la polarisation de la rétrodiffusion [110, 111]	35
2.25	Evolution en température de l'intensité (a) et de la largeur à mi-hauteur (b) de la résonance de l'électromagnon à $\sim 18 \text{ cm}^{-1}$ [111]	35
2.26	Evolution en température de la fréquence et l'intensité de différentes résonances de type électromagnon dans BFO [116]	36
2.27	Evolution en température de l'intensité de résonances Raman aux environs de 150 cm^{-1} dans BFO [125]	36
2.28	Anomalie diélectrique (fréquence en kHz sur les courbes) : capacité (a) et perte diélectrique (b) en fonction de la température [165]	37
2.29	Mesure de la valeur du paramètre c sur le massif et en surface, par diffraction des rayons X rasant [165]	37
2.30	Evolution simplifiée des phases et des ordres à longues portées de BFO en fonction de la température (AFM : Antiferromagnétique, FE : Ferroélectrique, PM : Paramagnétique, PE : Paraélectrique)	37
2.31	Cycles d'aimantations à température ambiante des céramiques de BiFeO_3 dopé sur le site A. Insert : aimantation spontanée en fonction du rayon ionique moyen du site A [167]	39
2.32	Mise en évidence du couplage magnétoélectrique dans le cas des composés $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$, mesure à température ambiante [168]	39
2.33	Système de mesure du couplage magnétoélectrique [172]	40
2.34	Mesure magnétoélectrique transversale et longitudinale en fonction du champ magnétique alternatif appliqué des composés $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ [172]	40
2.35	Constante diélectrique du système $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ [176]	41
2.36	Mesure du courant de fuite J , en fonction du champ électrique appliqué, sur le système $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ céramique [179]	41
2.37	Evolution de la constante diélectrique en fonction du champ magnétique pour le système $\text{BiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$ [200]	42
2.38	Mesures DSC des systèmes $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. Insert : évolution de T_C en fonction du taux de dopage [201]	42

2.39	Réponse magnétique de type "exchange-bias" sur une couche de Co déposé sur BiFeO ₃ selon [100] (a), [010] (b), [0 $\bar{1}$ 0] (c) et [$\bar{1}$ 00] (d) [209]	44
2.40	Plot mémoire d'un ilot ferromagnétique Co-Fe sur une couche de BiFeO ₃ de type "exchange-bias" modifié par un champ électrique. Les couleurs blancs et noirs correspondent aux différentes polarités magnétiques [211]	44
2.41	Système pour effet tunnel. BiFeO ₃ peut éventuellement jouer le rôle de la barrière tunnel (rouge), ainsi que du matériau FE-AFM (vert) [214]	44
2.42	Effet de magnéto-résistance par effet tunnel de BiFeO ₃ entre des couches minces de (La,Sr)MnO ₃ et Co [215]	44
3.1	Diagramme de rayons X après le 1 ^{er} recuit à 800°C	49
3.2	Diagramme de rayons X après le 2 ^{ond} recuit à 800°C	50
3.3	Diagramme comparatif après le 2 ^{ond} recuit des synthèses stœchiométriques, en excès et en défaut de Bismuth	51
3.4	Etude par diffraction des rayons X de la synthèse de BiFeO ₃ à partir des oxydes précurseurs	52
3.5	Diagramme de rayons X après le recuit sous argon	55
3.6	Diagramme de rayons X après le recuit sous oxygène	55
3.7	Schéma final de la réalisation des échantillons céramique	57
3.8	Images par microscopie à balayage de BiFeO ₃ céramique, 24 heures sous air	57
3.9	Schéma des creusets pour la technique de flux	58
3.10	Evolution de la température en fonction du temps pour la synthèse de monocristaux	58
3.11	Détail du chemin en température suivi par le flux	58
3.12	Image de monocristaux isolés par chauffage du flux solidifié dans l'acide nitrique	59
3.13	Diagramme de rayons X des monocristaux broyés	59
3.14	Décalage hypothétique de la courbe de liquidus (en rouge), et conséquence sur les synthèses à 85 et 70% molaire en Bi ₂ O ₃	60
3.15	Détail du temps d'acquisition des analyses hautes températures, effectuées sous air	61
3.16	Détail du temps d'acquisition des analyses hautes températures, cas sous air	61
3.17	Paramètres de mailles pseudo-cubiques selon la température et le gaz d'analyse	62
3.18	Volume hexagonal selon la température et le gaz d'analyse	63
3.19	Valeur de c/a pseudo-cubique selon la température et le gaz d'analyse	63
3.20	Analyse DSC en fonction du gaz d'analyse, 2,5°C/min	64
3.21	Analyse Rietveld de l'étude sous azote à 820°C selon la phase $P2_1/m$	66
3.22	Analyse Rietveld de l'étude sous azote à 820°C selon la phase $Pbnm$	67
3.23	Zoom des raies de Bragg (131) et (311) _{ortho} (a), et (113) et (311) _{mono} (b), cas sous azote, 820°C	70
3.24	Cas d'un pic quasi unique pour la phase haute température de BFO sous argon	71
3.25	Largeur à 1/8 de la hauteur du massif en fonction de la température pour l'étude sous azote. Insert : cas de l'argon à 810°C	71
3.26	Mise en évidence par DSC d'une transition vers 913°C vers une phase γ , pour les recuits sous faible pression d'oxygène (N ₂ , 2,5°C/min)	72
3.27	Evolution de la position des raies (112) et (200) orthorhombique en fonction du temps, cas de l'azote à 850°C	73

3.28	Evolution de l'intensité des raies (112) et (200) orthorhombique en fonction du temps, cas de l'azote à 850°C	74
3.29	Evolution des phases haute température dans l'étude en excès de bismuth	75
3.30	Phase cubique obtenue avec 10% molaire de Bi_2O_3 excédentaire	75
4.1	Aimantation des échantillons céramique en fonction de la température et du gaz de recuit, en montée de température, sous 1000 G	78
4.2	Les différentes phases de BiFeO_3 à haute température, en fonction de l'atmosphère de recuit	79
4.3	Diagramme de Nyquist pour l'analyse sous O_2	80
4.4	Circuit équivalent pour l'analyse des diagrammes de Nyquist	80
4.5	Conductivité électrique des échantillons céramiques en fonction de la température et de la pression partielle en oxygène	81
4.6	Evolution de la constante diélectrique à basse température, en fonction du gaz de recuit, échantillons céramiques recuits 12h, 500 kHz. Insert : Cas de la descente en température en fonction de la fréquence, pour le recuit sous air de 12h	83
4.7	Evolution de la constante diélectrique à haute température, en fonction du gaz de recuit, échantillons céramiques recuits 12h, 500 kHz. Insert : Zoom sur la plage en température 300 - 550K	84
4.8	Composantes imaginaire (a) et réelle (b) de la constante diélectrique, échantillon céramique recuit 12h sous O_2	85
4.9	Evolution de la constante diélectrique à haute température, en fonction de la fréquence d'analyse, échantillon céramique recuit 12h sous O_2 , en montée de température. Insert : Zoom sur la plage en température 300 - 550K	85
4.10	Mesure magnétique en montée de température sous 200 G sur des céramiques en fonction du gaz de recuit	86
4.11	Mesure magnétique en montée de température sous 200 G sur monocristaux en fonction du gaz de recuit	87
4.12	Cycles d'aimantation à 10 K après les différents recuits, échantillon céramique	88
4.13	Cycles d'aimantation à 5 et 300 K du composé céramique recuit sous air	88
4.14	Evolution de la pente des hystérésis en aimantation en fonction du recuit et de la température, échantillon céramique, sous ± 5000 G	89
4.15	Evolution de la pente des hystérésis en aimantation en fonction du recuit et de la température, échantillon monocristallin, sous ± 5000 G	89
4.16	Pente des hystérésis des échantillons céramiques et monocristallins en fonction de la température sous ± 5000 G	89
5.1	Diagrammes de diffractions des rayons X des composés $\text{Bi}_x\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ à température ambiante	93
5.2	Mesures DSC de $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$	94
5.3	Diagramme de diffraction de $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ à haute température	95
5.4	Evolution de la réflexion (110) _{p.c.} du système $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ en fonction de la température	96
5.5	Evolution des paramètres de mailles (exprimés dans le système d'axes pseudo cubiques) du matériau $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ en fonction de la température	97
5.6	Hystérésis en polarisation de $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ à température ambiante	98
5.7	Mesures ZFC-FC de $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ sous 100 Oe. Insert a : hystérésis en aimantation à température ambiante, insert b : Mesure DSC entre 300 et 600°C	99

6.1	Maille originelle : $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$	102
6.2	Courbe de densité d'états de la maille stœchiométrique de BiFeO_3 , calcul LDA	103
6.3	Déplacements atomiques des atomes d'oxygènes (multipliés par 10), en projection selon la direction $[111]_{\text{rhomboédrique}}$, cas de la lacune de bismuth neutre en calcul LDA	103
6.4	Diagramme des rayons X de la fiche JCPDS n° 86-1518, et simulé du calcul V_{O}^{X} en GGA	104
6.5	Courbes de densité d'états alignées au niveau de Fermi, des structures lacunaire en oxygène en calcul LDA	105
6.6	Evolution de la distance Fe-O en fonction de la distance lacune-fer, pour les systèmes lacunaires en oxygène chargé +1 et +2, en calcul LDA	106
6.7	Evolution de la valeur de l'angle Fe-O-Fe en fonction de la distance lacune-oxygène, pour le système lacunaire en oxygène chargé +2, en calcul LDA et GGA	107
6.8	Courbes de densité d'états alignées au niveau de Fermi, des structures lacunaire en Bismuth en calcul LDA	109
6.9	Réseau magnétique pour le système lacunaire en bismuth de charge neutre, calcul LDA	110
6.10	Evolution de la valeur de l'angle Fe-O-Fe en fonction de la distance lacune-oxygène, pour le système lacunaire en bismuth neutre, en calcul LDA et GGA	111
6.11	Evolution de la distance Fe-O en fonction de la distance lacune-fer, pour le système lacunaire en bismuth chargée -3, en calcul LDA	112
7.1	Etude DSC à basse température de BiFeO_3 monocristallin sans recuit, montée à $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Insert : analyse effectuée par le groupe Redfern <i>et al</i> [147] .	118
7.2	Evolution de la distance interréticulaire normalisée de la raie 208_{hex} en fonction de la température, échantillon monocristallin	119
7.3	Spectres RAMAN avec et sans polarisation sur BFO monocristallin à 133 K	121
7.4	Evolution des fréquences 265 (3E) & 375 (6E) cm^{-1} en température, polarisation nulle	122
7.5	Evolution de la fréquence 265 (3E) cm^{-1} en température, polarisation perpendiculaire	122
7.6	Evolution des fréquences 90 (1E) & 265 (3E) cm^{-1} en température, polarisation parallèle	122
7.7	Evolution de l'amplitude relative des fréquences 527 (8E)/ 540 (9E) & 180 ($2A_1$)/ 230 ($3A_1$) cm^{-1} en température, polarisation parallèle	122
7.8	Exemple d'un spectre de résonance ultrasons, cas d'un granit	124
7.9	Fréquences de résonance élastique normalisées à 0K (valeur extrapolée) de BiFeO_3 céramiques et monocristaux	124
7.10	Pertes inélastiques de BiFeO_3 céramiques et monocristaux	124
7.11	Image microscopique du dépôt d'or sur un échantillon monocristallin de BiFeO_3	125
7.12	Schéma du montage	125
7.13	Evolution du pic de diffraction 208_{hex} en présence et absence de champ électrique à 206 K	126
7.14	Evolution de la distance normalisée interréticulaire de la raie $(208)_{\text{hex}}$, en fonction de la température et du champ électrique	126

8.1	Aimantation en fonction de la température de l'échantillon monocristallin et céramique de BiFeO_3 sous 200 G	130
8.2	Comparaison des évolutions de la pente des courbes d'hystérésis en aimantation (céramique et monocristal) sous ± 5000 G, insert : cycles d'aimantation de l'échantillon monocristallins à 10 et 290 K	131
8.3	Impédance de BiFeO_3 monocristallin en fonction de la température et de la fréquence, acquisition en descente de température	132
8.4	Diagramme de Nyquist à 364 K de BiFeO_3 et circuit équivalent. Insert : Diagrammes de Bode du module de l'impédance $ Z $ (a), et de la phase (b)	132
8.5	Impédance et perte de BiFeO_3 monocristallin en fonction de la température, 50 kHz	133
8.6	Composantes réelle (a) et imaginaire (b) de l'impédance en fonction de la température, 50 kHz	133
8.7	Mesure pyroélectrique sur BiFeO_3	134
8.8	Exemple de déconvolution RPE asymétrique. Les paramètres A/B caractérisent l'asymétrie [255]	135
8.9	Evolution du paramètre d'asymétrie des mesures RPE (α) de BiFeO_3 sous forme de nanoparticules en fonction de la température	135
8.10	Evolution du vecteur Q du réseau réciproque, normalisées selon leurs valeurs à 300 K, de BiFeO_3 en surface et du massif en fonction de la température	136
D.1	The x-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ($x=1, 0.975, 0.95$) ceramics (Table inset showed its cell parameters)	XIX
D.2	DSC signal versus temperature in the $\text{Bi}_{0.95+\delta}\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ceramic (Up Inset of fig D.2b : Zoom around the first decomposition temperature ;Down inset of fig D.2b : zoom around the ferroelectric transition at 820°C versus increasing and decreasing temperatures)	XX
D.3	The x-ray diffraction patterns recorded under different temperature (Asterisk : weak peaks observed in the diffraction pattern recorded at 830°C)	XX
D.4	Temperature-dependence evolution of the $R3c$, the $P2_1/m$ and $Pm\bar{3}m$ cell parameters described in a pseudocubic cell ($a_h = a_H / \sqrt{2}$, $c_h = c_H / \sqrt{12}$, and $a_m = a_M / \sqrt{2}$, $b_m = b_M / 2$, $c_m = c_M / \sqrt{2}$)	XXI
D.5	Temperature-dependence evolution of the $R3c$, the $P2_1/m$ and $Pm\bar{3}m$ cell parameters described in a pseudocubic cell ($a_h = a_H / \sqrt{2}$, $c_h = c_H / \sqrt{12}$, and $a_m = a_M / \sqrt{2}$, $b_m = b_M / 2$, $c_m = c_M / \sqrt{2}$)	XXII
D.6	Specific heat at 0 and 1 T and ac magnetic susceptibility at 0 T (inset) as a function of temperature for BFO single crystal	XXV
D.7	Positions of two Raman peaks as a function of temperature, showing shifts beginning at 140K, with sharp anomalies at 180K, and further changes of slope at 200K	XXV
D.8	(top)RUS results for a BFO single crystal (full symbols) and a ceramic sample (open symbols) : the resonant frequencies increase between ~ 140 and ~ 240 K, indicating a hardening of the lattice between these two temperatures. (below)The elastic loss (inverse of the quality factor) shows gradual increase above ~ 150 K, with peaks at ~ 180 K and at 220-240 K depending on the sample	XXVI

D.9	Relative change of the reciprocal lattice vector $ q $ as a function of temperature probing the bulk of the crystal (blue open symbols) and the top-most surface (red solid symbols). The surface data show a rapid expansion of the lattice parameter upon heating above 140K, and this feature is absent from the bulk	XXVII
D.10	(Top) Z modulus vs temperature and frequency; (bottom) : Z modulus and impedance phase angle as a function of temperature on heating and cooling showing a first-order phase transition at $\sim 140\text{K}$	XXVII
D.11	Discharge current anomalies in BFO. The sharp peak at 140K shows that the phase transition at this temperature is associated with carrier emission from trap levels.	XXVIII
D.12	Alpha parameter reflecting the asymmetry of the EPR curves	XXVIII
D.13	(top panel) Electron paramagnetic susceptibility, showing an increase between $\sim 125\text{K}$ and 200K , which is close to the temperature range where elastic softening and anomalous skin expansion has been detected; (middle panel) an exponential fitting to the EPR linewidth yields an extrapolated freezing temperature of c.a. 33K ; the experimental data departs from the glassy fit for temperatures below 140K ; (lower panel) the gyromagnetic factor also shows a rather abrupt drop below the skin transition temperature. The EPR susceptibility shows a sharp drop at 201K , whereas the g-value (bottom panel) shows a broad maximum near this temperature . .	XXIX
D.14	Density Of States versus energy from <i>ab initio</i> calculations for pure BFO (black) and BFO with V_{Bi} vacancies in different charge states (V_{Bi}^{X} , $V_{\text{Bi}}^{\text{'}}$, $V_{\text{Bi}}^{\text{'}}$, $V_{\text{Bi}}^{\text{'}}$)	XXX

Liste des tableaux

1.1	Influence des inversions de symétrie spatiale et temporelle sur les ordres ferroïques	6
1.2	Les différentes origines de la ferroélectricité dans les matériaux multiferroïques	18
2.1	Paramètres de mailles des différentes phases β proposées dans les travaux haute température sur BFO	26
2.2	Positions atomiques de Bi, Fe et O des différentes phases β proposées dans les travaux haute température sur BFO	26
2.3	Valeurs du ratio des distances Fe-O _i des composés Bi _{1-x} La _x FeO ₃ [176] . . .	41
3.1	Perte de masse relative des échantillons après le recuit sous atmosphère . .	56
3.2	Récapitulatif des températures de transitions α/β des analyses RX et DSC	64
3.3	Détail des analyses Rietveld pour les premiers diagrammes de 2h10, selon les structures $P2_1/m$ et $Pbnm$	68
3.4	Valeurs des paramètres de mailles obtenues, selon les structures $P2_1/m$ et $Pbnm$, d'après le diagramme enregistré sous azote à 820°C	69
3.5	Sites et positions atomiques selon la structure $P2_1/m$, d'après le diagramme enregistré sous azote à 820°C	69
3.6	Sites et positions atomiques selon la structure $Pbnm$, d'après le diagramme enregistré sous azote à 820°C	69
3.7	Températures et temps nécessaires pour la décomposition lors des analyses cinétiques en fonction de l'atmosphère	73
4.1	Valeurs des énergies d'activation de conduction électrique en fonction de l'atmosphère	82
5.1	Paramètres de mailles des différents composés Bi _x Fe _{0,9} Zr _{0,1} O ₃ à température ambiante suite aux affinements Rietveld	93
5.2	Résultats des analyses Rietveld sur le système Bi _{0,95} Fe _{0,9} Zr _{0,1} O ₃	97
6.1	Positions atomiques du motif originel Bi ₂ Fe ₂ O ₆ (selon le calcul GGA) . . .	102
6.2	Déplacements minimum et maximum (Å) dans les systèmes lacunaires en oxygène, calcul LDA	105
6.3	Déplacements minimum et maximum (Å) dans les systèmes lacunaires en oxygène, calcul GGA	105
6.4	Nombre des liaisons et distance Bi-O lors des calculs LDA et GGA pour la lacune V _O ^{oo}	106
6.5	Déplacements minimum et maximum (Å) dans les systèmes lacunaires en bismuth, calcul LDA	108
6.6	Déplacements minimum et maximum (Å) dans les systèmes lacunaires en bismuth, calcul GGA	108

6.7	Evolution du spin sur les sites d'anomalies magnétiques du fer pour les systèmes en bismuth V_{Bi}^{X} et V'_{Bi} , en calcul LDA	109
6.8	Evolution du spin sur les sites d'anomalies magnétiques du fer pour les systèmes en bismuth V_{Bi}^{X} et V'_{Bi} V''_{Bi} , en calcul GGA	110
6.9	Spin total des supercellules présentant des anomalies magnétiques	111
6.10	Nombre et distance des liaisons Bi-O lors des calculs LDA et GGA pour la lacune V_{Bi}^{X}	112
7.1	Fréquences et type de résonnances de BiFeO_3 à 133 K en polarisation nulle, selon notre travail et des références [244], [245] et [246]	121
8.1	Valeur des composants du circuit équivalent de la mesure d'impédance à 364 K	133
D.1	Résultats des analyses Rietveld sur le système $\text{Bi}_{0,95}\text{Fe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$	XXI

Influence de la stœchiométrie sur les propriétés physiques du multiferroïque BiFeO₃

Mots clés :

BiFeO₃, multiferroïque, propriétés physiques, structure, dopage, simulation numérique, anomalie basse température

Résumé :

Le matériau BiFeO₃ (BFO) est le sujet de très nombreuses études fondamentales dans le domaine des matériaux multiferroïques. Cet intérêt est dû au fait que cet oxyde présente deux ordres à longue distance à la température ambiante : ferroélectricité et antiferromagnétisme de type G (ce dernier est aussi non colinéaire avec la présence de faible ferromagnétisme ainsi qu'une modulation de spin de type cycloïdale possédant une longueur d'onde de 620 Å). Il est alors possible d'étudier les comportements de couplage entre les propriétés électrique et magnétique.

Ce travail concerne principalement la synthèse, les structures haute température, et les propriétés physiques (électronique et magnétique principalement) du matériau BiFeO₃ ayant subi des recuits de différentes pressions partielles d'oxygène. La première étape de ce travail concerne l'étude de la synthèse afin de déterminer le protocole optimal de réalisation des céramiques. Les recuits sous atmosphère ont eu pour but de modifier la stœchiométrie en oxygène du matériau, afin d'affecter ses propriétés physiques. Des modifications de faible amplitude de certaines propriétés ont été détectées, mais à l'inverse, la température de Néel et la température de Curie ne sont pas affectées.

Concernant la nature des structures haute température, les phases β et γ , sujettes à de nombreuses controverses dans la littérature, ont été étudiées par diffraction des rayons X et analyse DSC sur BFO pur ou avec excès de bismuth. Cet excès a permis de stabiliser la phase γ entre 940 et 950°C, en évitant sa décomposition. Pour compléter ce travail sur BFO en phase pure, nous avons dopé des céramiques avec 10 % de Zr⁴⁺ pour étudier le comportement structural à haute température, ainsi que les propriétés magnétiques et électriques de cette nouvelle composition. Enfin, des simulations numériques sur le composé stœchiométrique, lacunaire en bismuth ou en oxygène ont été réalisées pour comprendre les évolutions structurale, électronique et magnétique du matériau suite aux recuits.

La dernière partie est une étude sur le comportement basse température de BFO pur sous différentes formes : nanotubes, céramiques et monocristaux. Nous avons analysé le comportement électrique (impédance, pyroélectricité, RPE et électrostriction), magnétique (aimantation en fonction de la température et du champ magnétique) et structurale (rayon X en θ - 2θ et rasant, DSC, microRaman et résonance d'ultrasons). Suite à ces études, trois températures sont observées comme présentant un comportement particulier : 140 et 200 K, qui semblent liées par de nombreuses techniques d'analyses et ressortent comme étant une transition à la surface de BFO, mais aussi 180 K où nous avons un écart à la linéarité de la dilatation thermique et un effet d'électrostriction.

Stoichiometry influence on physical properties of multiferroic BiFeO₃

Keywords :

BiFeO₃, multiferroic, physical properties, structure, substitution, numeric simulation, low temperature anomaly

Summary :

BiFeO₃ material is the subject of number fundamental studies in multiferroic materials. This interest is mainly caused by the existence of two long range order at room temperature : ferroelectricity and G type antiferromagnetism (this one is also non collinear with the presence of a weak ferromagnetism, and a cycloidal spin modulation with a wave length of 620 Å). So, it is possible to study coupling behaviour between electrical and magnetic properties.

This work is mainly about the synthesis, high temperature structures, and physical properties (principally electronic and magnetic one) in BFO material after sintering it under different oxygen partial pressure. The first step of this work is about the synthesis study in order to optimize the protocol of ceramic formation. The sintering under atmosphere are done in order to change the oxygen stoichiometry of BFO, we expected to affect this physical properties. We saw some weak modifications of few properties, but Néel and Curie temperature are not altered.

Concerning the nature of BFO high temperature structure, β and γ phase, which are subject of number controversies in literature, were studied with X-rays and DSC analysis, in pure or in bismuth excess phase. This excess leads to stabilize the γ phase between 940 and 950°C, and avoid decomposition. To complete this work on pure phase BFO, we doped ceramic with 10 % of Zr⁴⁺ in order to study the high temperature structural behaviour, electrical and magnetic properties of this new composition. At last, numerical simulation on the stoichiometric, bismuth or oxygen lacunar system are done to understand structural, electrical and magnetic evolution after the sintering.

The last part is a study on behaviour of pure phase BFO at low temperature with different form : nanotube, ceramic and single crystal. We analysed electrical (impedance, pyroelectricity, EPR and electrostriction), magnetic (magnetization function of temperature and magnetic field) and structural comportment (X-rays in θ - 2θ and grazing incidence, DSC, microRaman and ultrasonic resonance). It reveals that three temperature show a specific behaviour : 140 and 200 K, which are link by several analysis technical and seems to be a surface transition (skin effect) in BFO, but also 180 K where we found a non constant evolution in the thermal dilatation, and an electrostriction effect.
