



UNIVERSITÉ
PARIS-SUD 11



Stabilité de BiFeO_3 : stœchiométrie en oxygène et en température

Romain Jarrier¹, Raphaël Haumont¹, Patrick Berthet¹, Brahim Dkhil², Grégory Geneste²

¹ Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, bât. 410, Université Paris-Sud

² Laboratoire Structures, Propriété et Modélisation des Solides, Ecole Centrale Paris, Grande voie
des vignes, Châtenay-Malabry

GDR Matériaux et Interactions en Compétition

Aspect, « Le bois Perché », 12-15 octobre 2009

1 – Rappels sur BiFeO_3

2 – Synthèse des matériaux

3 – Propriétés électriques

4 – Calculs *ab initio*

a) Courbes de densité d'états

b) Déplacements atomiques

c) Magnétisme

5 – Stabilité en température

a) Etude en température de BFO pur

b) Etude en température de BFO + X% Bi

6 – Perspectives

1 - Rappels sur BiFeO₃

BiFeO₃ - matériau **multiferroïque**

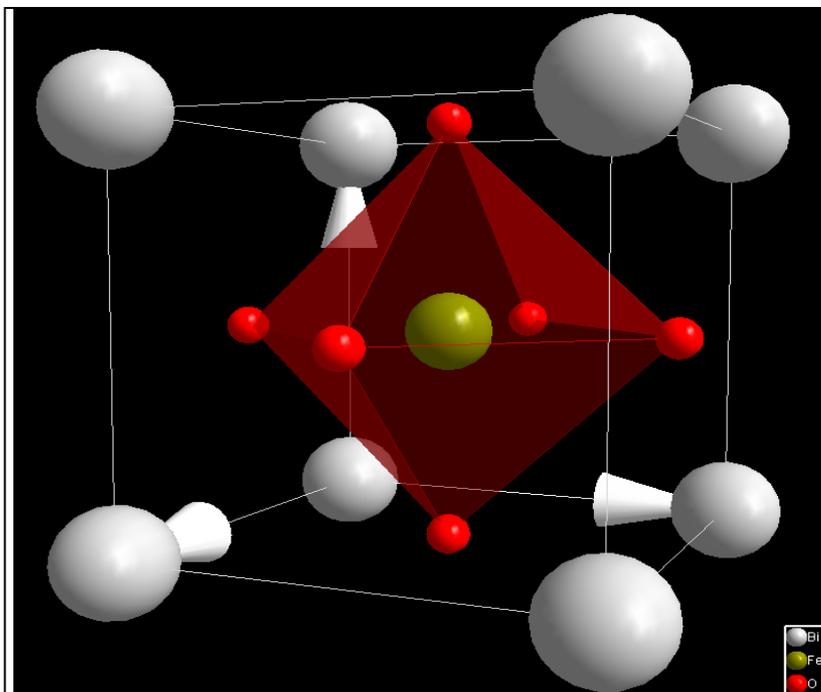
1 - Rappels sur BiFeO₃

BiFeO₃ - matériau **multiferroïque**

- structure **pérovskite** ($a_{pc} = 3,97 \text{ \AA}$), maille rhomboédrique ($R3c$) :

$$a, b, c = a_{pc} \sqrt{2} = 5,61 \text{ \AA}$$

$$\alpha, \beta, \gamma = 60,24^\circ$$



Structure pseudo-cubique de BiFeO₃

1 - Rappels sur BiFeO₃

BiFeO₃ - matériau **multiferroïque**

- structure **pérovskite** ($a_{pc} = 3,97 \text{ \AA}$), maille rhomboédrique ($R3c$) :

$$a, b, c = a_{pc} \sqrt{2} = 5,61 \text{ \AA}$$

$$\alpha, \beta, \gamma = 60,24^\circ$$

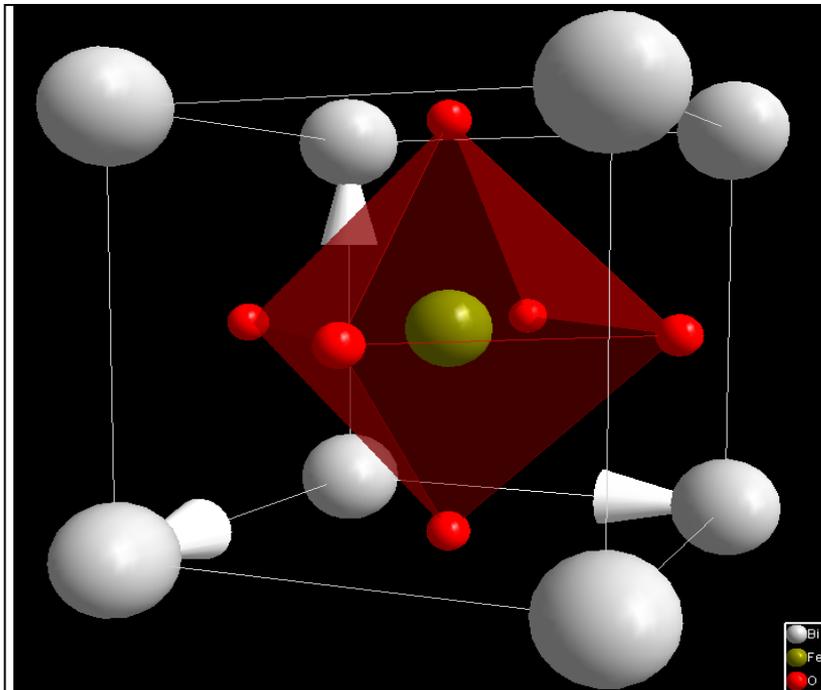
- ou un système hexagonal

$$a, b = a_{pc} \sqrt{2} = 5,61 \text{ \AA}$$

$$c = 2a_{ab} \sqrt{3} = 13,75 \text{ \AA}$$

$$\alpha, \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$



Structure pseudo-cubique de BiFeO₃

1 - Rappels sur BiFeO₃

BiFeO₃ - matériau **multiferroïque**

- structure **pérovskite** ($a_{pc} = 3,97 \text{ \AA}$), maille rhomboédrique ($R3c$) :

$$a, b, c = a_{pc} \sqrt{2} = 5,61 \text{ \AA}$$

$$\alpha, \beta, \gamma = 60,24^\circ$$

- ou un système hexagonal

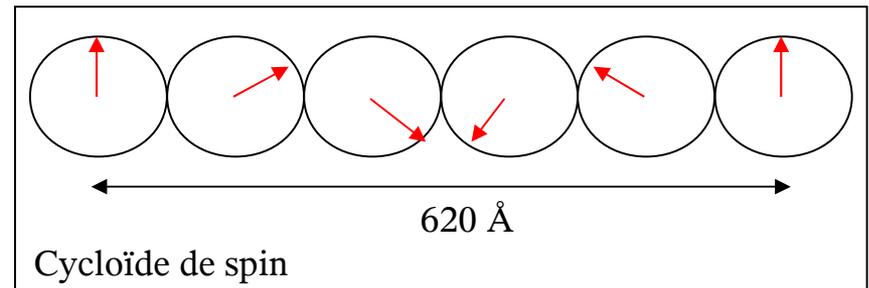
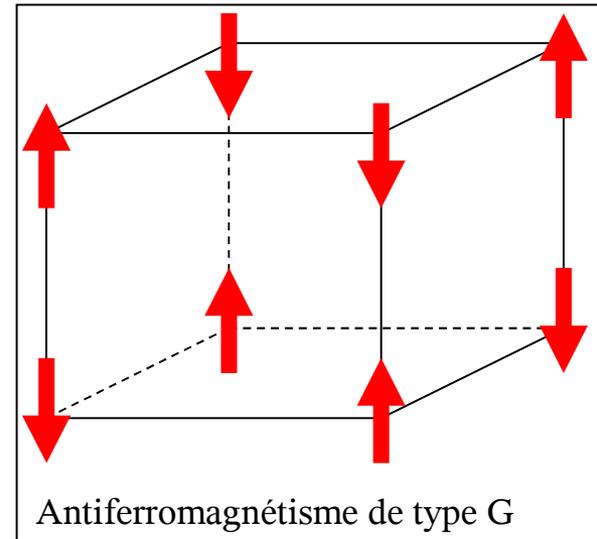
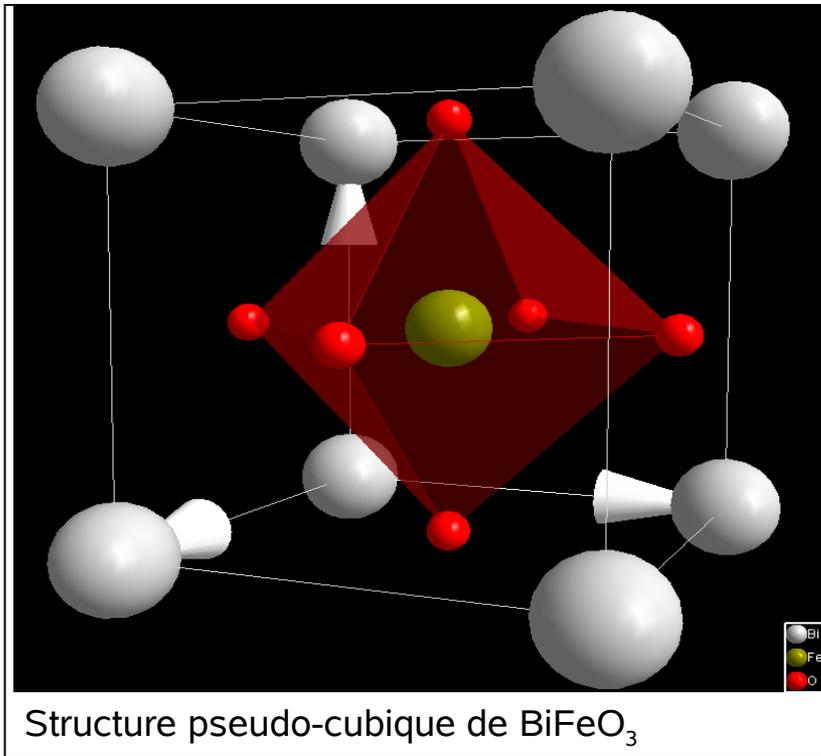
$$a, b = a_{pc} \sqrt{2} = 5,61 \text{ \AA}$$

$$c = 2a_{ab} \sqrt{3} = 13,75 \text{ \AA}$$

$$\alpha, \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$

- **Antiferromagnétisme** de type G ($T_N \approx 600 \text{ K}$), avec une cycloïde de spin ($\lambda = 620 \text{ \AA}$)



1 - Rappels sur BiFeO₃

BiFeO₃ - matériau **multiferroïque**

- structure **pérovskite** ($a_{pc} = 3,97 \text{ \AA}$), maille rhomboédrique ($R3c$) :

$$a, b, c = a_{pc} \sqrt{2} = 5,61 \text{ \AA}$$

$$\alpha, \beta, \gamma = 60,24^\circ$$

- ou un système hexagonal

$$a, b = a_{pc} \sqrt{3} = 5,61 \text{ \AA}$$

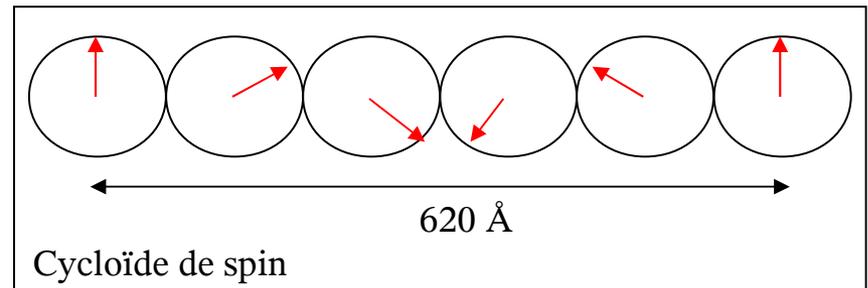
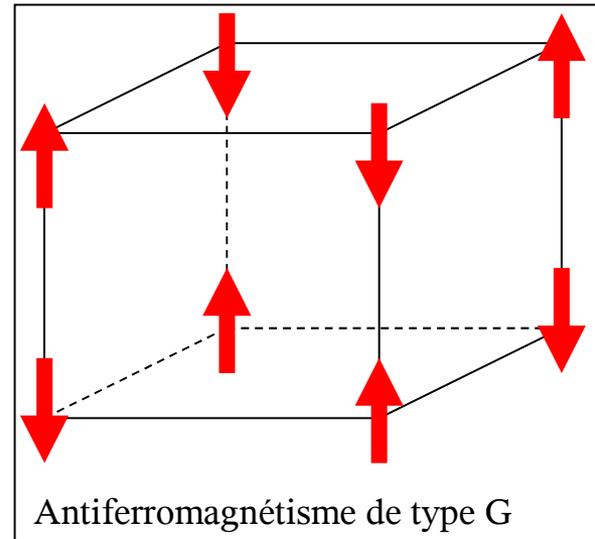
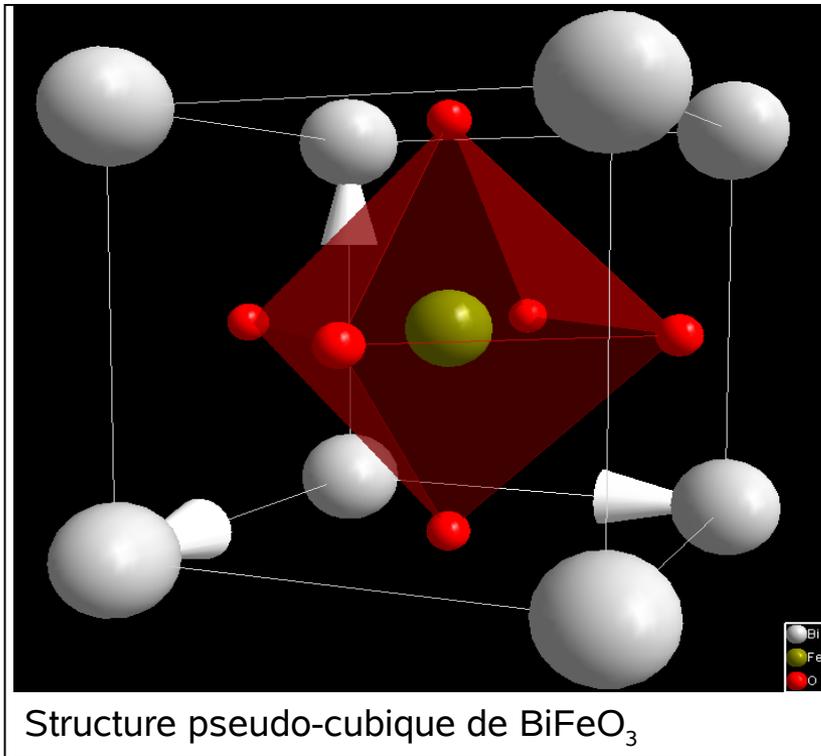
$$c = 2a_{ab} \sqrt{3} = 13,75 \text{ \AA}$$

$$\alpha, \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$

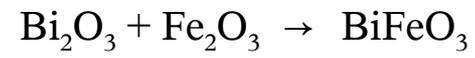
- **Antiferromagnétisme** de type G ($T_N \approx 600 \text{ K}$), avec une cycloïde de spin ($\lambda = 620 \text{ \AA}$)

- **Ferroélectrique** ($T_C \approx 1100 \text{ K}$), grâce à la « lone pair » du bismuth ($6s^2$)



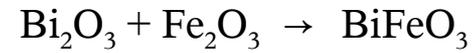
2 - Synthèse

Céramiques :

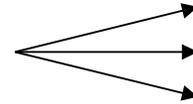


2 - Synthèse

Céramiques :



Modification de la stœchiométrie en oxygène,
recuits sous différentes pressions partielles d'oxygène :

- 
- Argon
 - Air synthétique
 - Oxygène

2 - Synthèse

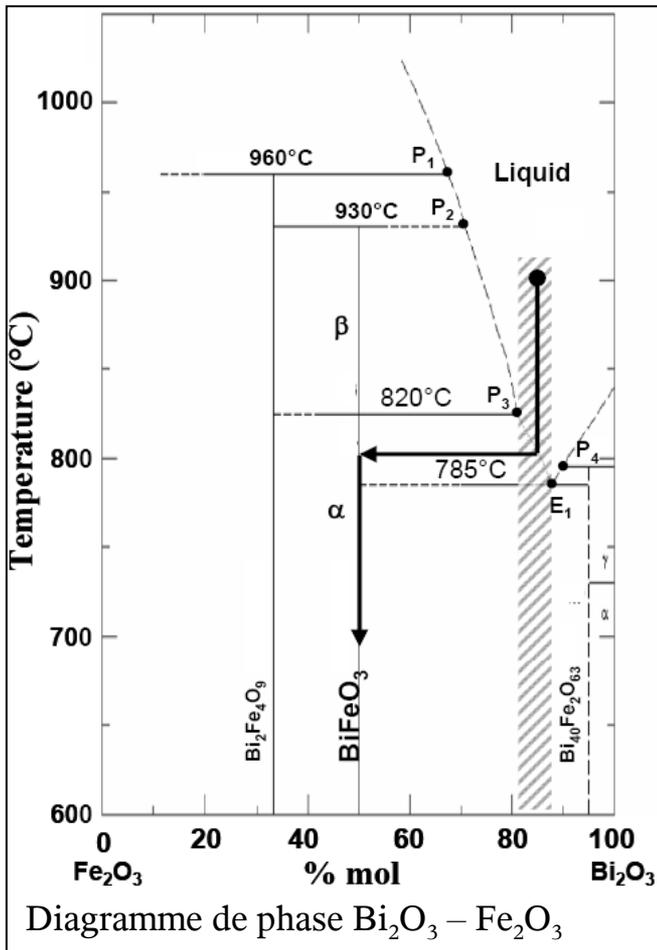
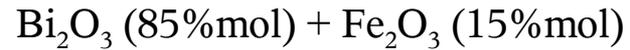
Céramiques :



Modification de la stœchiométrie en oxygène,
recuits sous différentes pressions partielles d'oxygène :

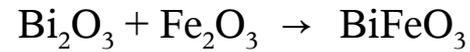
- Argon
- Air synthétique
- Oxygène

Monocristaux : Méthode par flux :



2 - Synthèse

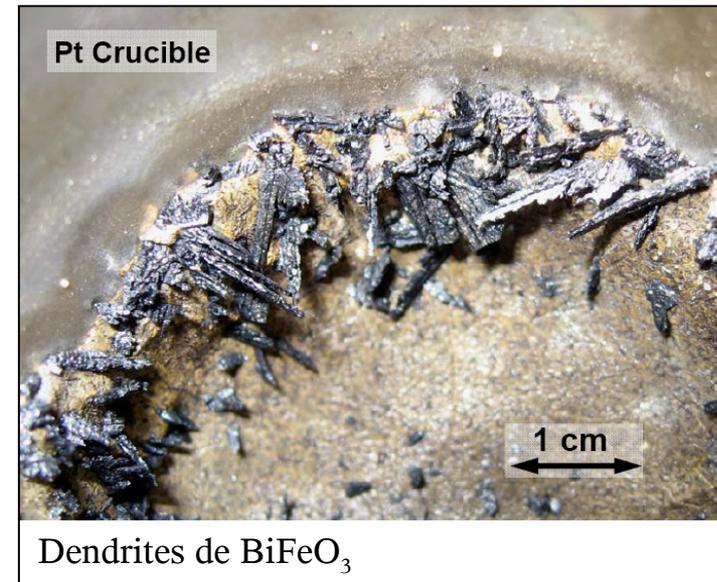
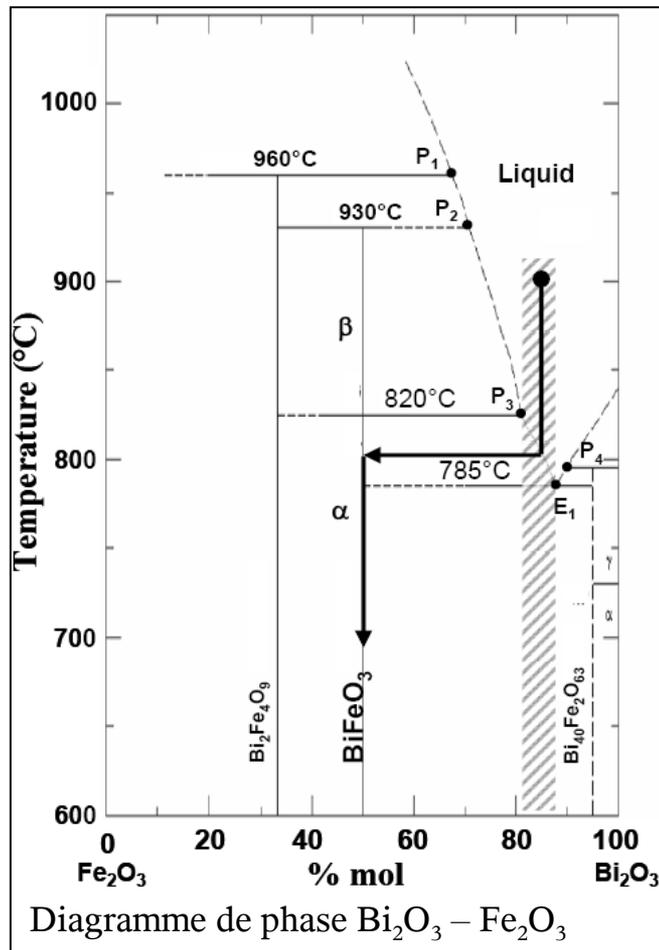
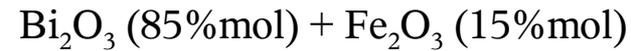
Céramiques :



Modification de la stœchiométrie en oxygène,
recuits sous différentes pressions partielles d'oxygène :

- Argon
- Air synthétique
- Oxygène

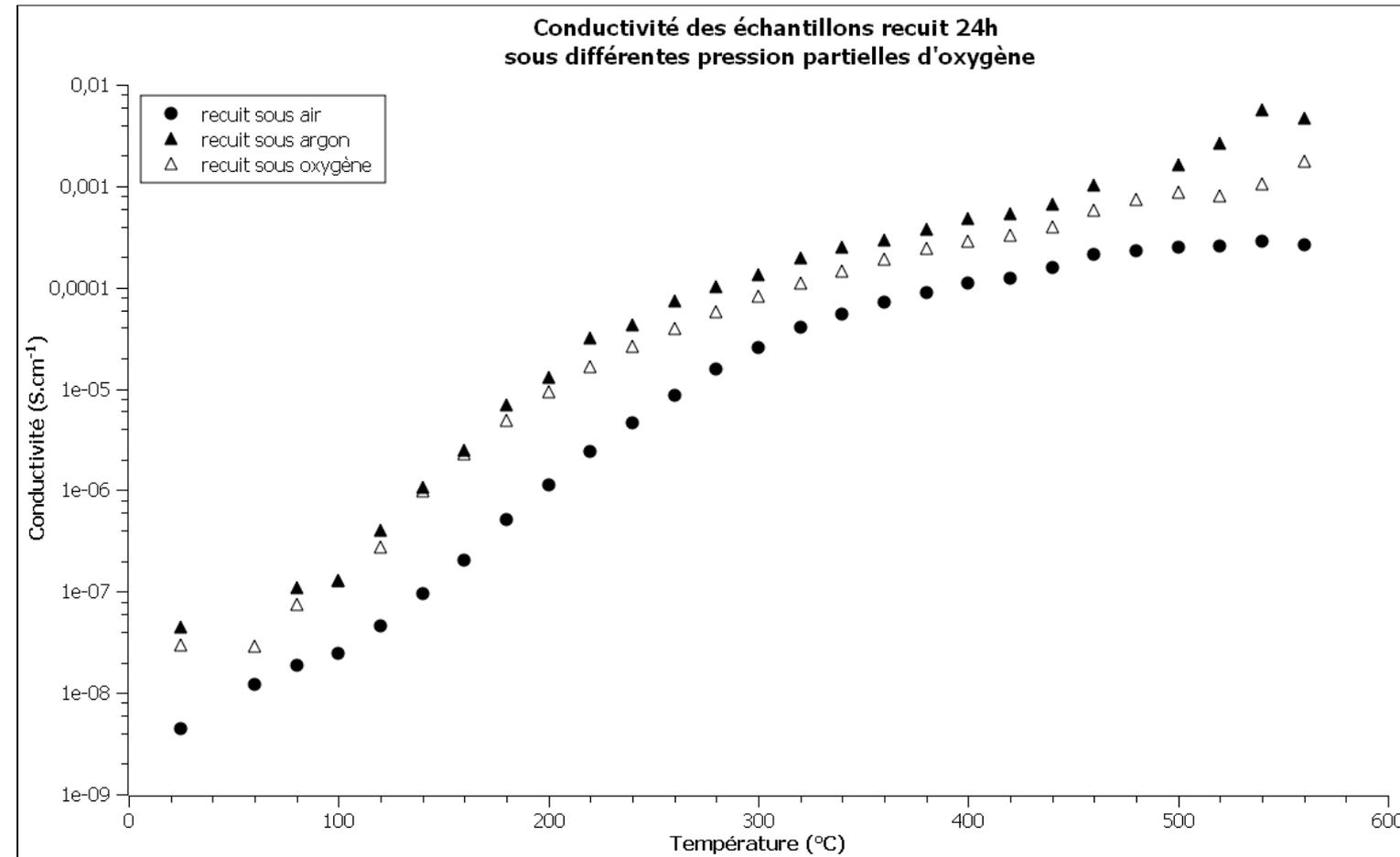
Monocristaux : Méthode par flux :



Mesure de la conductivité des céramiques recuites sous différentes pressions partielles d'oxygènes

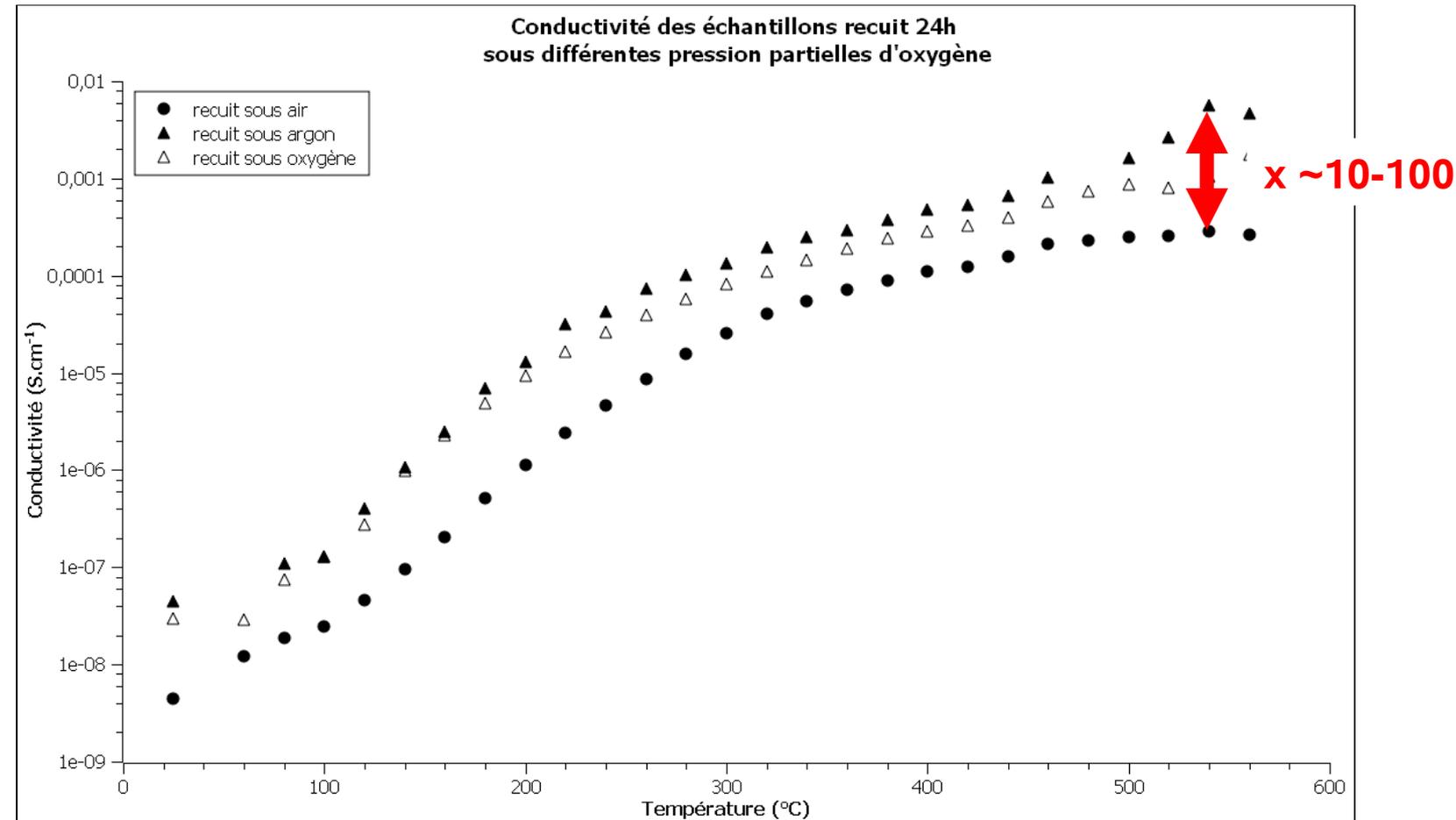
3 - Propriétés électriques

Mesure de la conductivité des céramiques recuites sous différentes pressions partielles d'oxygènes



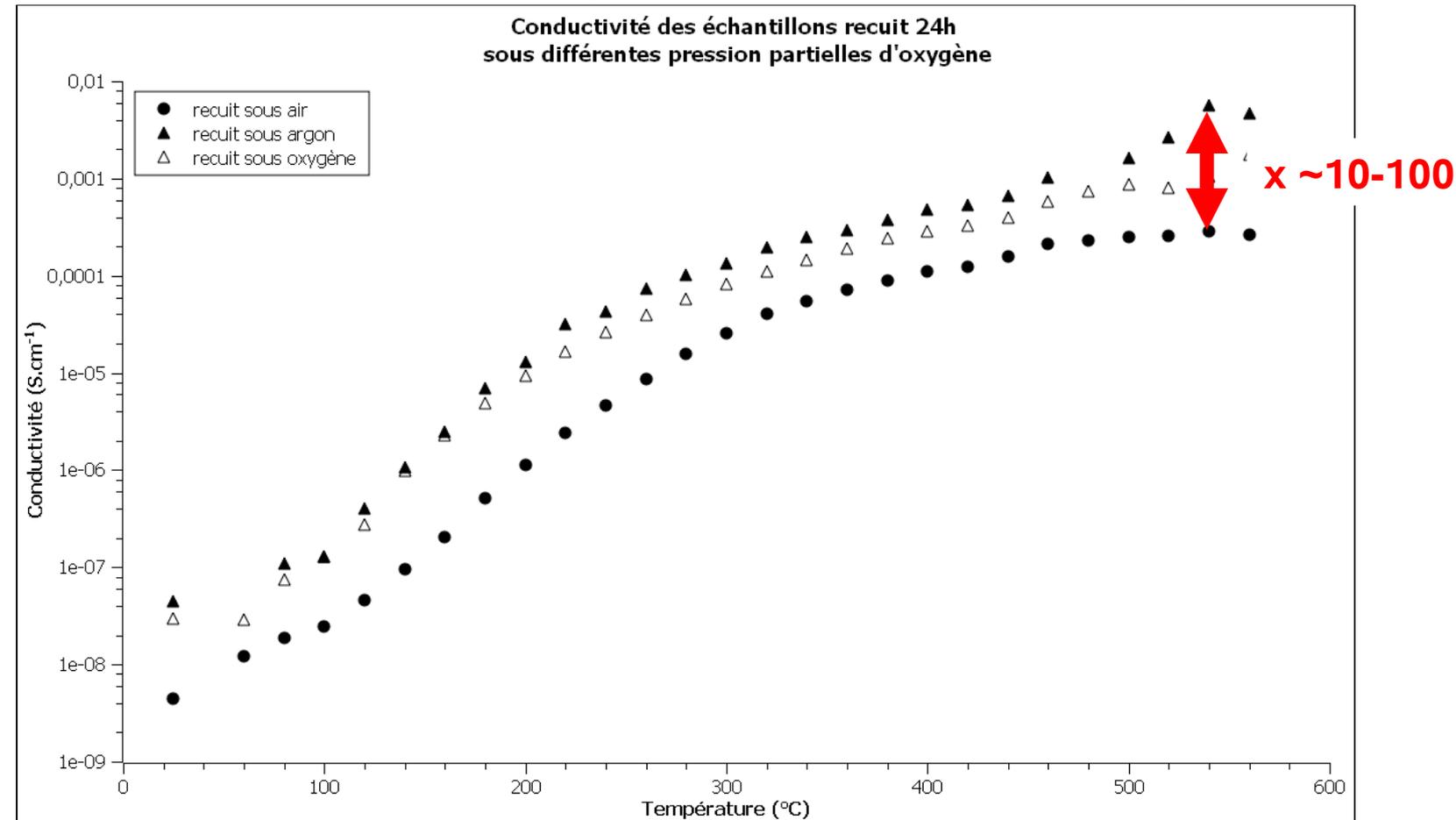
3 - Propriétés électriques

Mesure de la conductivité des céramiques recuites sous différentes pressions partielles d'oxygènes

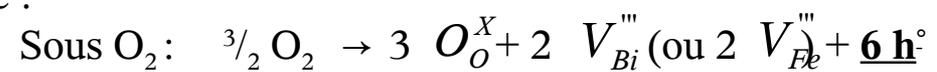


3 - Propriétés électriques

Mesure de la conductivité des céramiques recuites sous différentes pressions partielles d'oxygènes

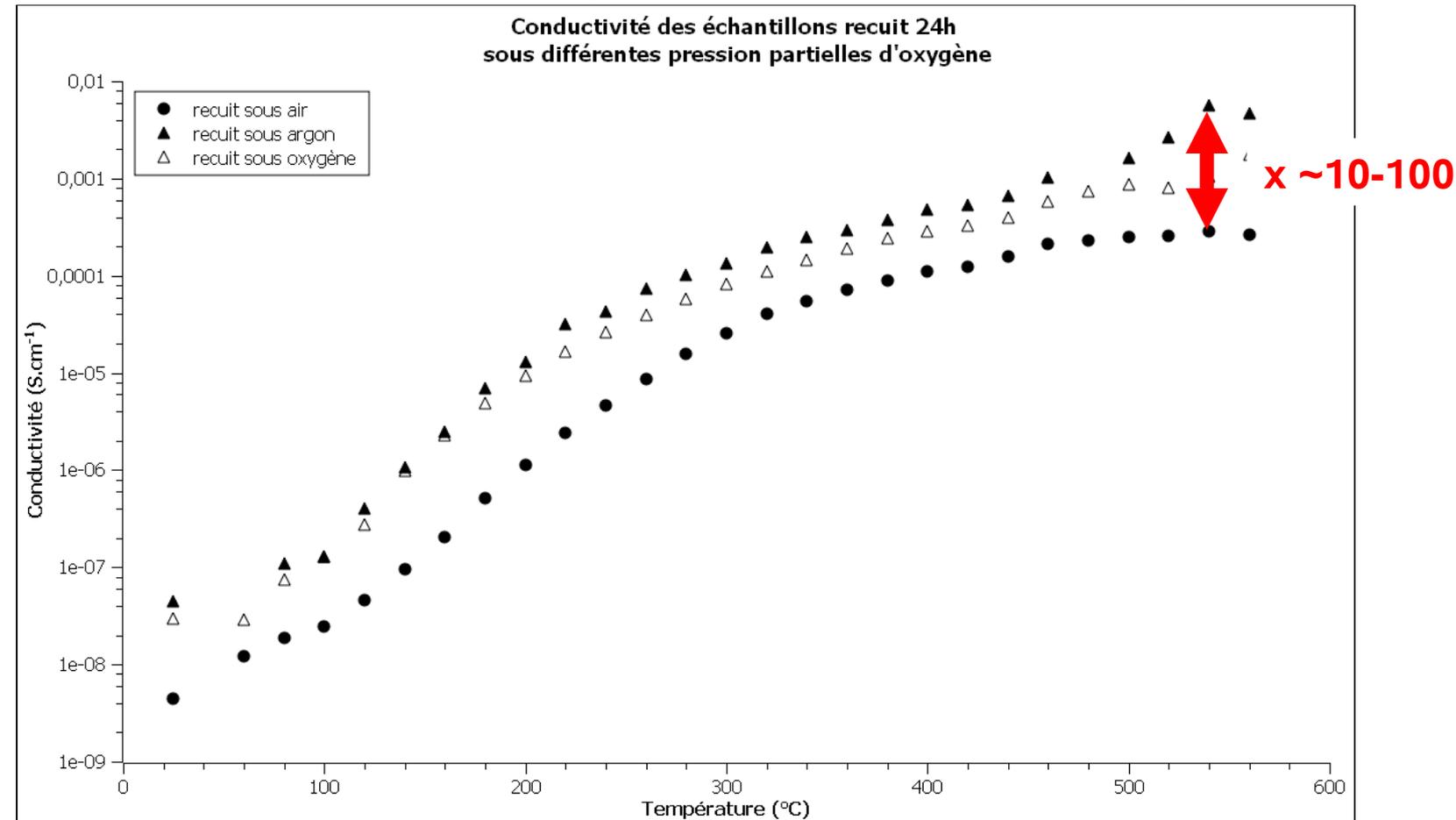


Hypothèse :

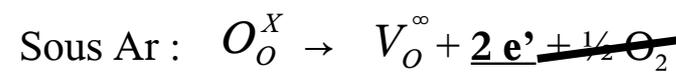
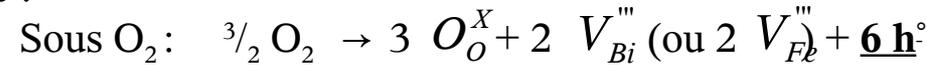


3 - Propriétés électriques

Mesure de la conductivité des céramiques recuites sous différentes pressions partielles d'oxygènes



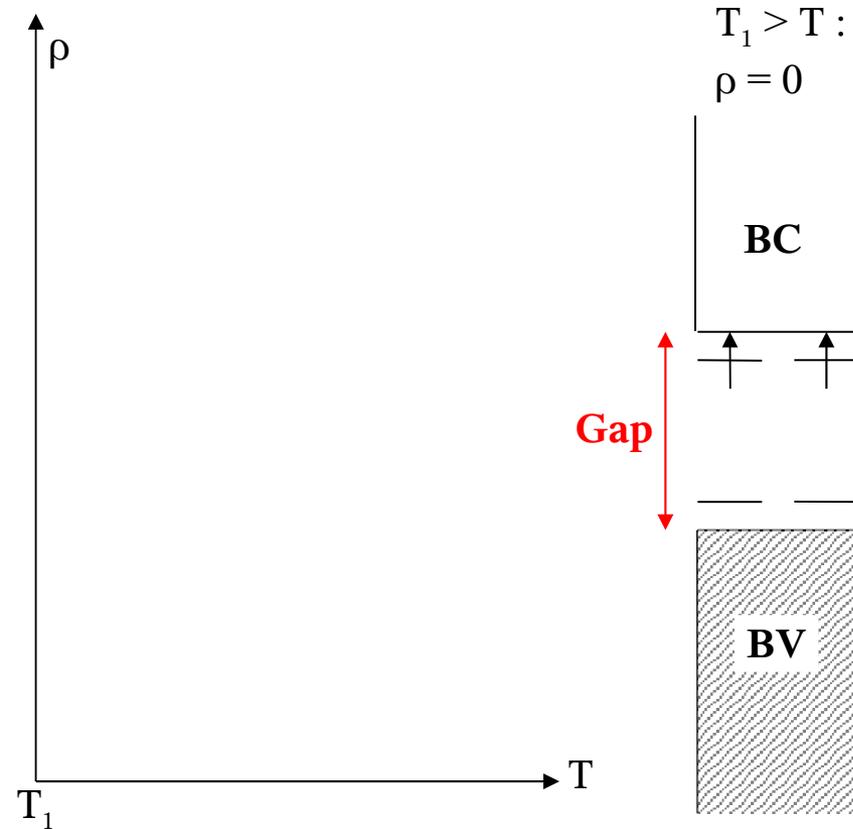
Hypothèse :



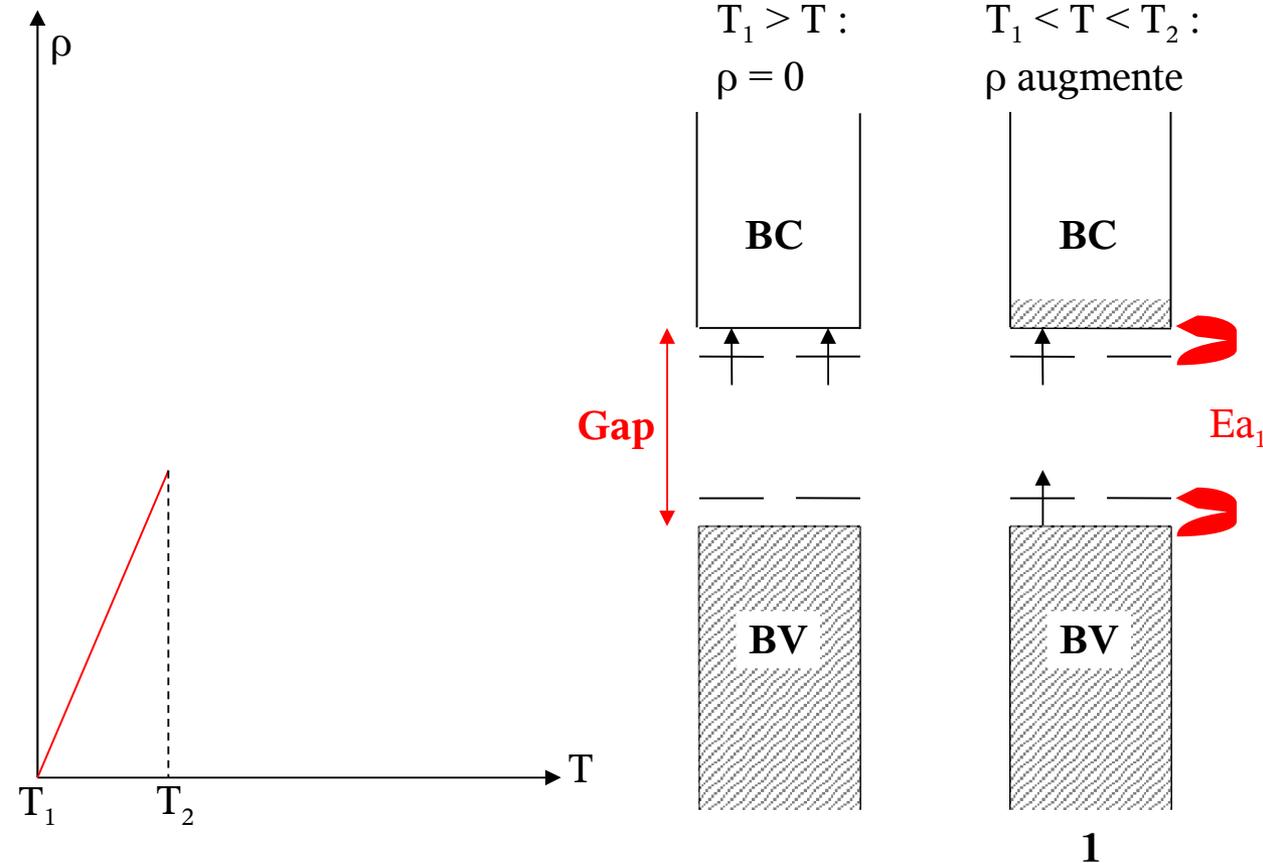
Augmentation de la conductivité

Le matériau doit présenter des niveaux électroniques libres au-dessus de la bande de valence, d'autres occupés en-dessous de la bande de conduction

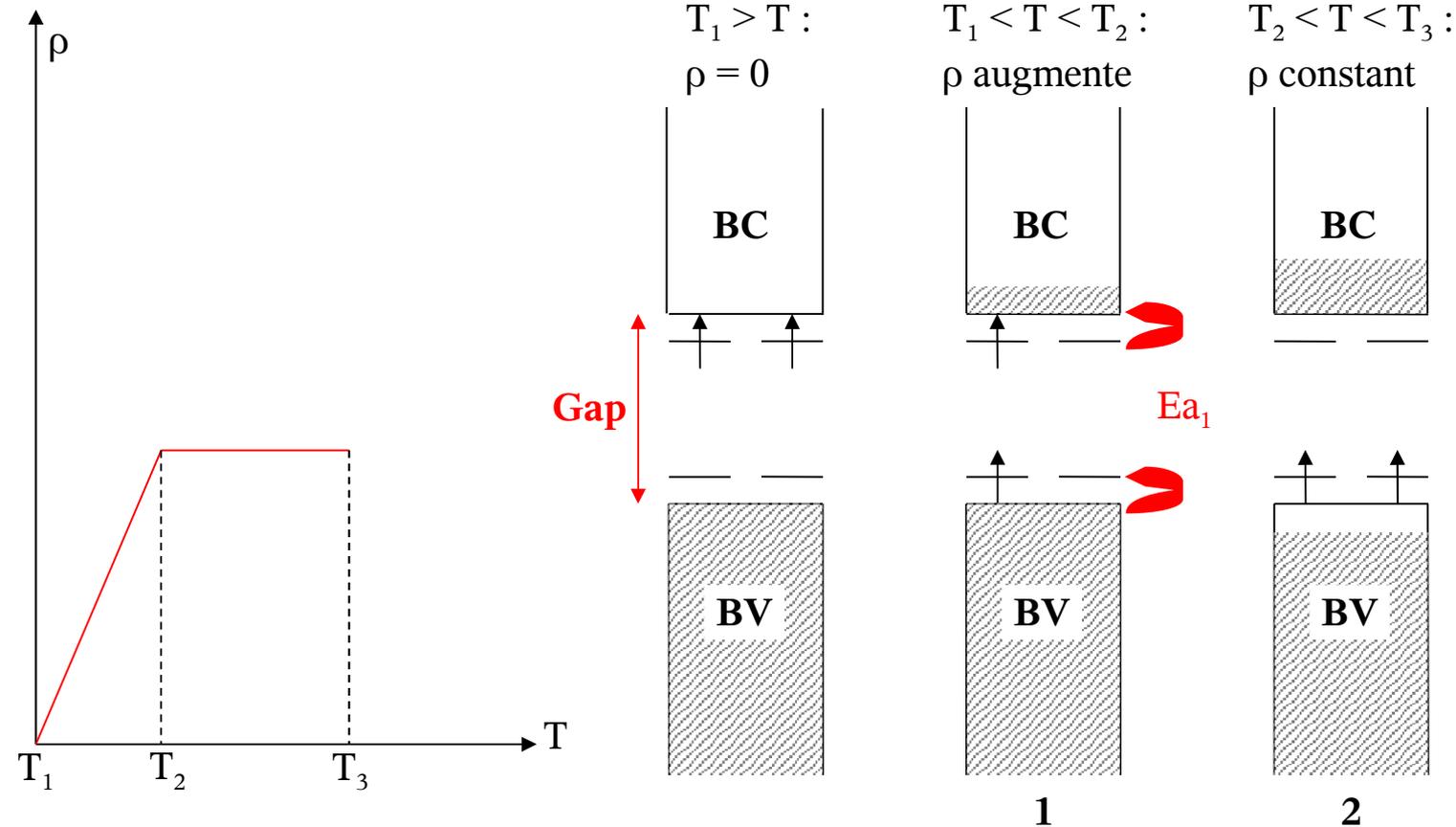
Le matériau doit présenter des niveaux électroniques libres au-dessus de la bande de valence, d'autres occupés en-dessous de la bande de conduction



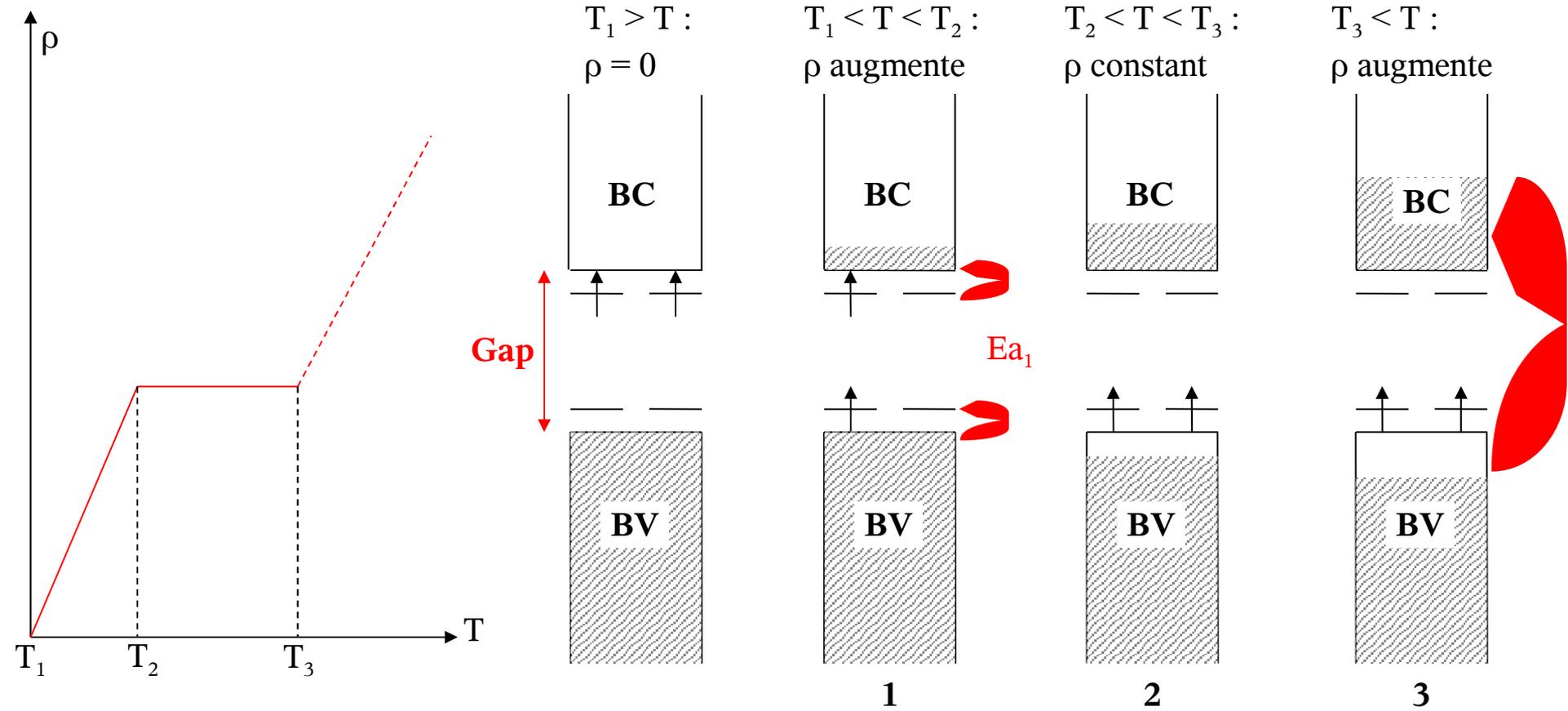
Le matériau doit présenter des niveaux électroniques libres au-dessus de la bande de valence, d'autres occupés en-dessous de la bande de conduction



Le matériau doit présenter des niveaux électroniques libres au-dessus de la bande de valence, d'autres occupés en-dessous de la bande de conduction



Le matériau doit présenter des niveaux électroniques libres au-dessus de la bande de valence, d'autres occupés en-dessous de la bande de conduction



4 - Calculs théoriques

Calcul LDA

Code SIESTA : équations de Kohn et Sham

→ Décomposition des fonctions d'ondes selon une base d'orbitales atomiques numériques

4 - Calculs théoriques

Calcul LDA

Code SIESTA : équations de Kohn et Sham

→ Décomposition des fonctions d'ondes selon une base d'orbitales atomiques numériques

Calcul sur 80 atomes : $2 \times 2 \times 2$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$

Bulk

4 - Calculs théoriques

Calcul LDA

Code SIESTA : équations de Kohn et Sham

→ Décomposition des fonctions d'ondes selon une base d'orbitales atomiques numériques

Calcul sur 80 atomes : $2 \times 2 \times 2$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$

Bulk, puis création de la lacune :

Bismuth : Chargé de 0 à -3

Oxygène : Chargé de 0 à +2

Calcul LDA

Code SIESTA : équations de Kohn et Sham

→ Décomposition des fonctions d'ondes selon une base d'orbitales atomiques numériques

Calcul sur 80 atomes : $2 \times 2 \times 2$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$

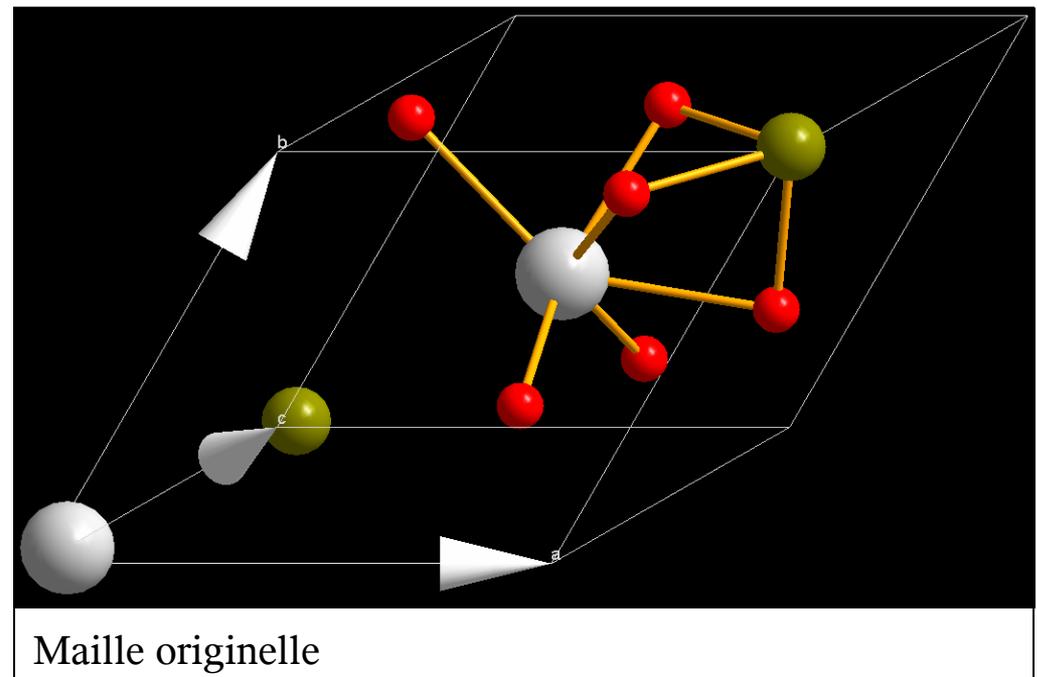
Bulk, puis création de la lacune :

Bismuth : Chargé de 0 à -3

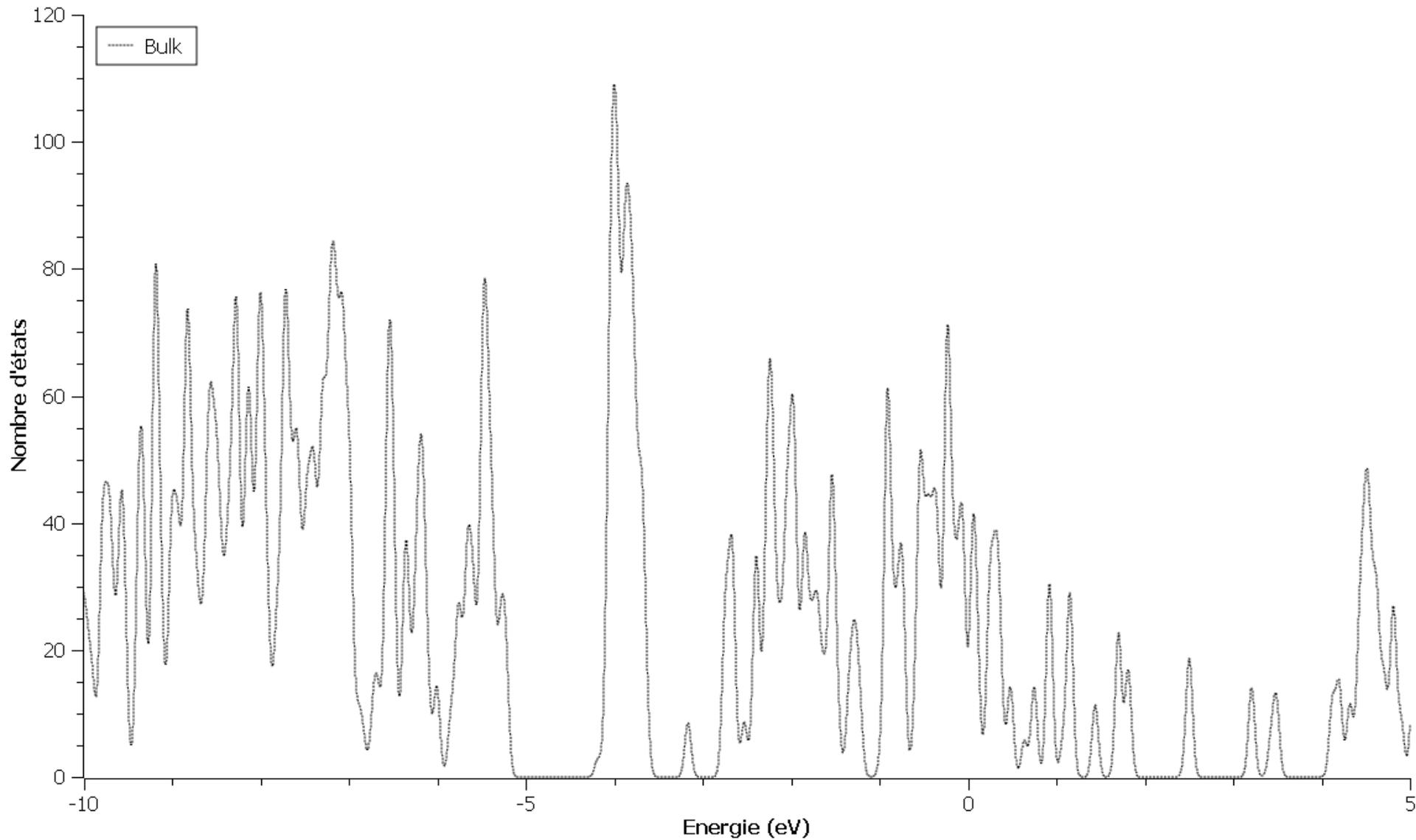
Oxygène : Chargé de 0 à +2

Paramètres de maille de $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$

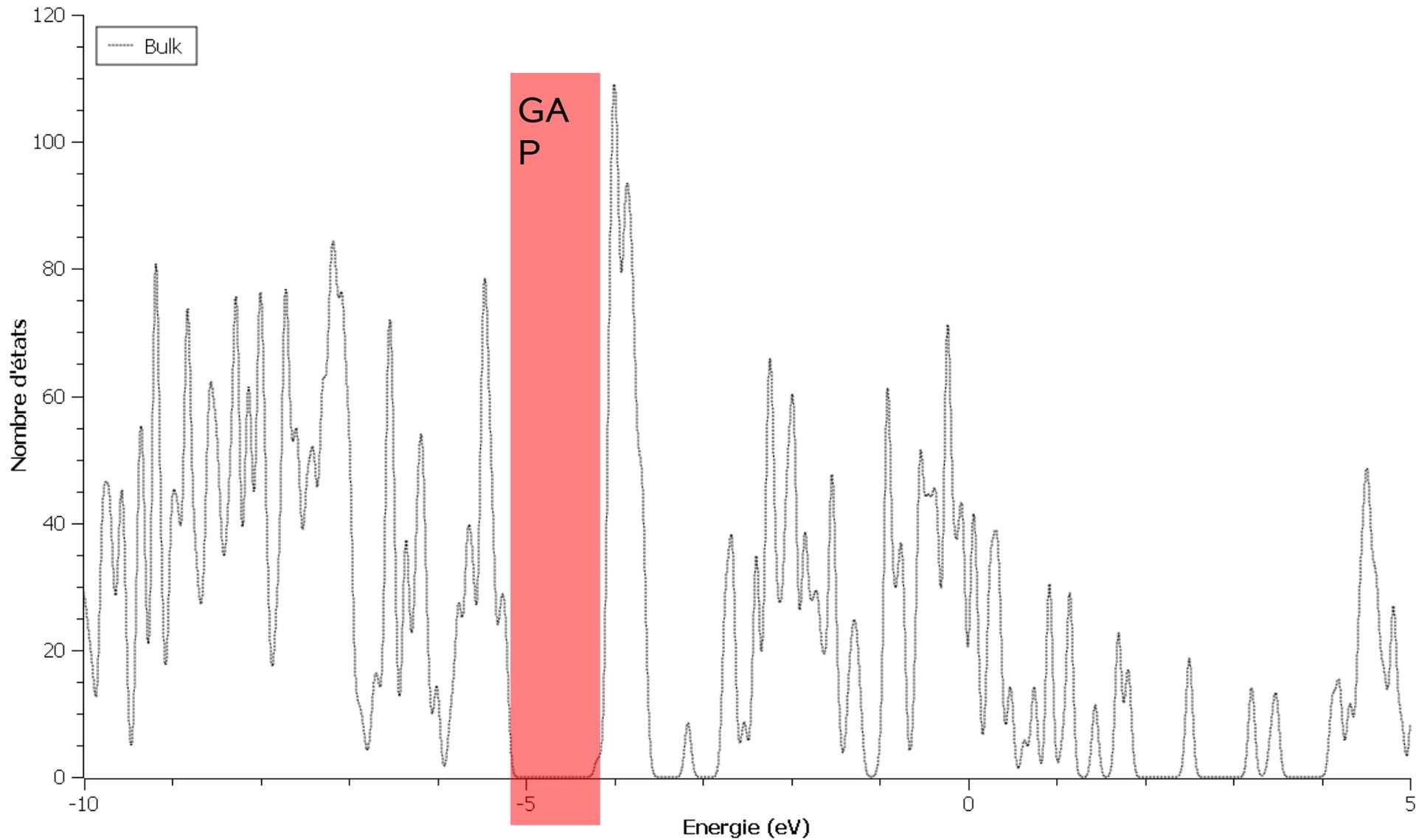
Atome	x	y	z
Bi1	0	0	0
Bi2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Fe1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
Fe2	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
O1	$\frac{1}{2}$	0	0
O2	0	$\frac{1}{2}$	0
O3	0	0	$\frac{1}{2}$
O4	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
O5	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
O6	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0



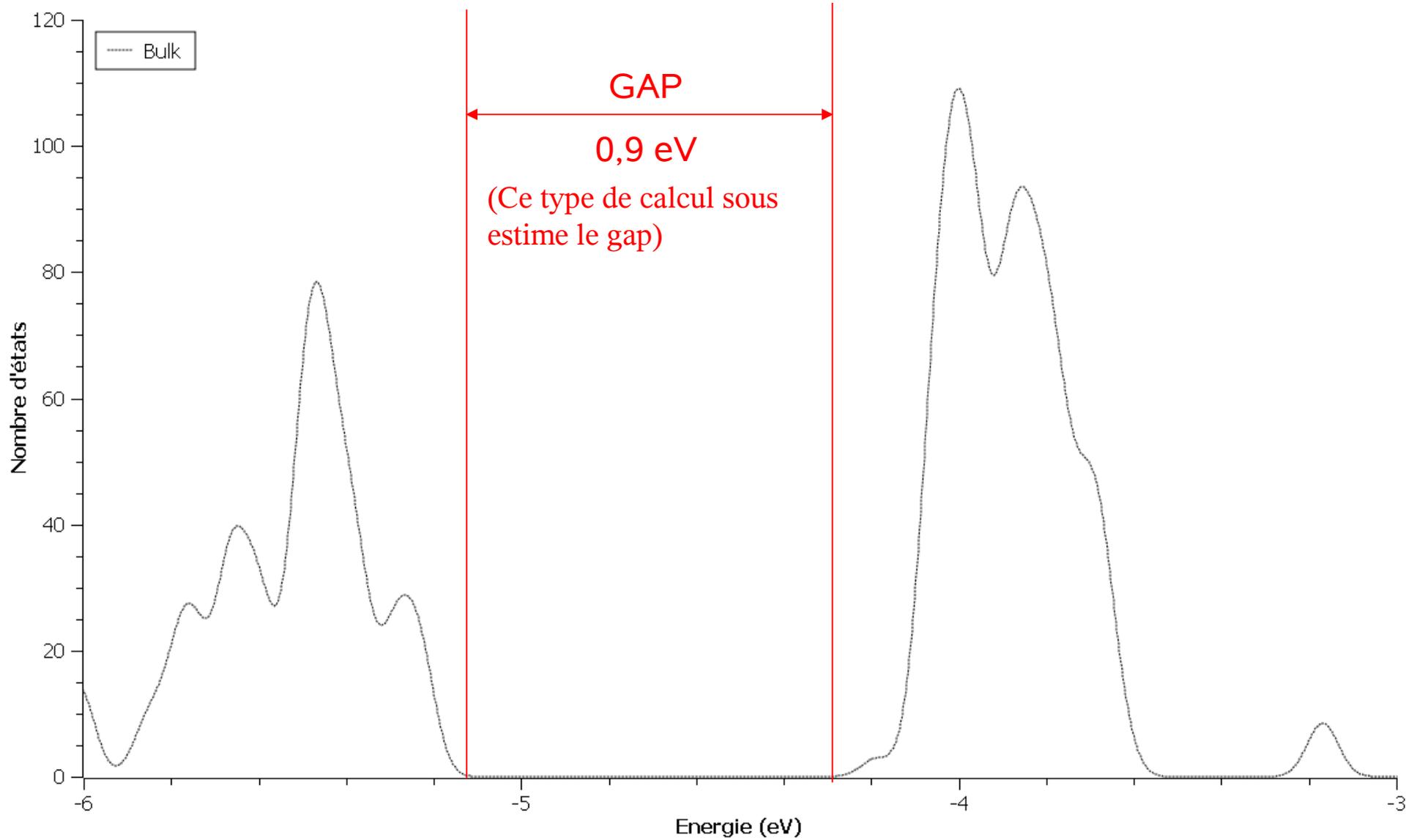
4a - Courbes de densité d'états



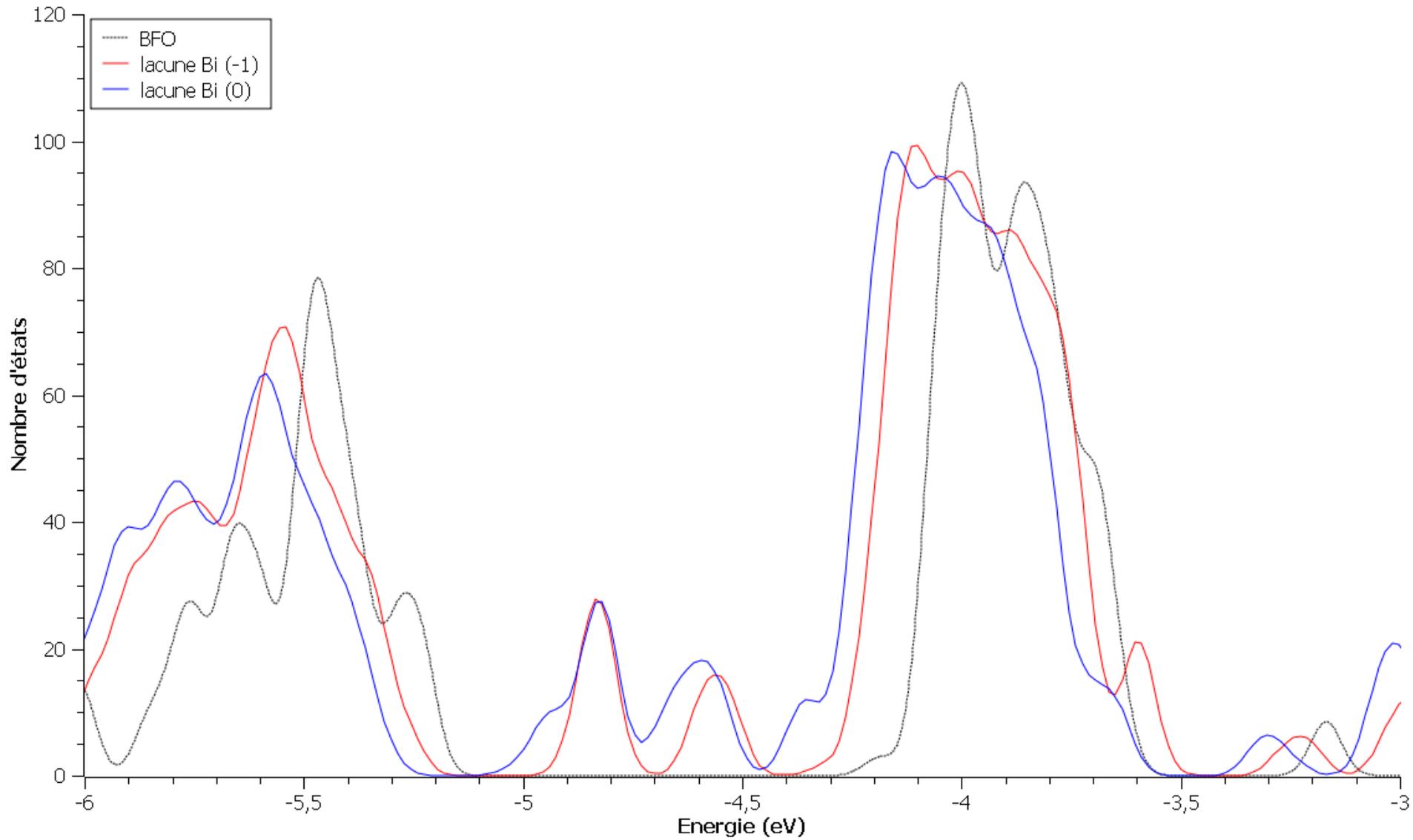
4a - Courbes de densité d'états



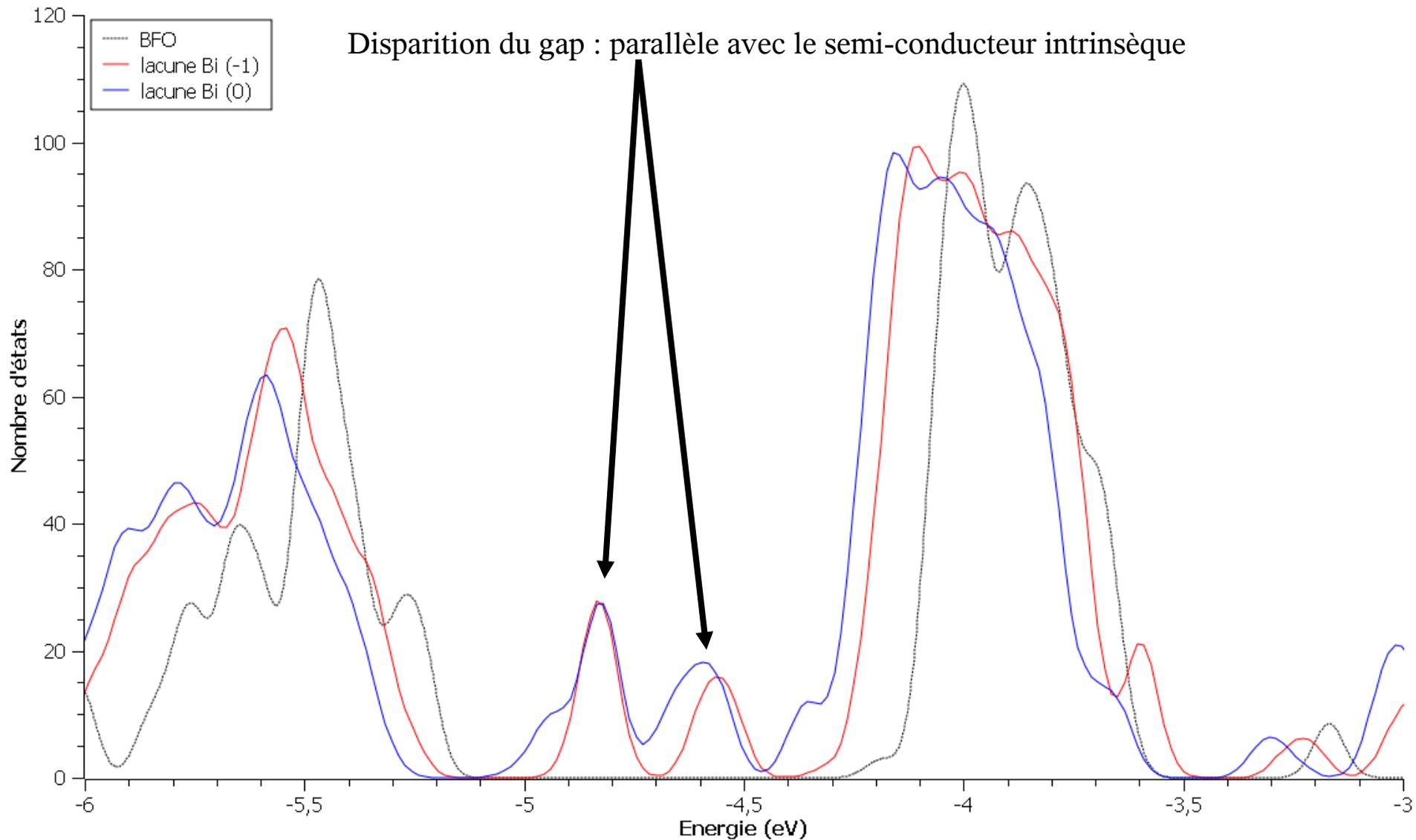
4a - Courbes de densité d'états



4a - Courbes de densité d'états

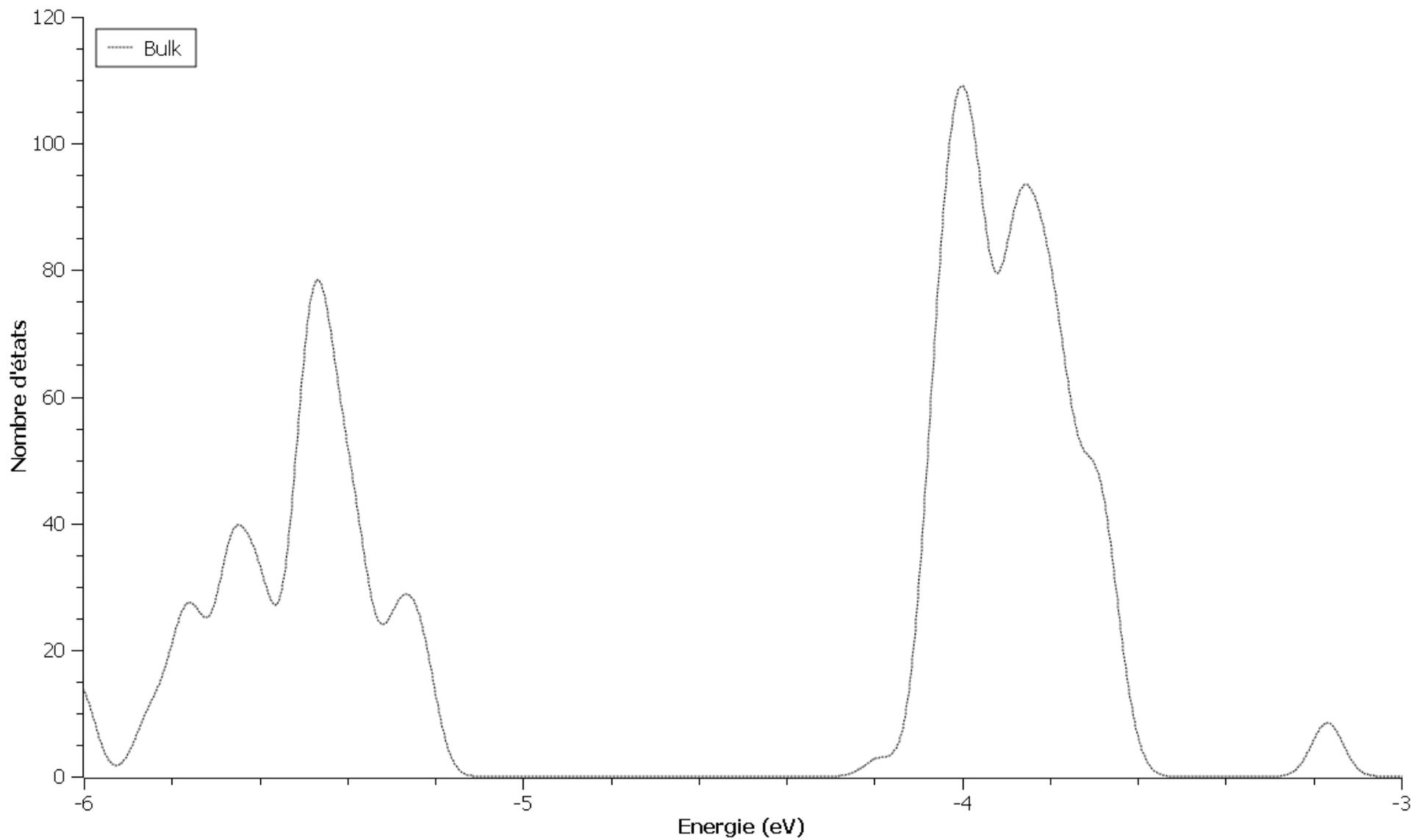


4a - Courbes de densité d'états

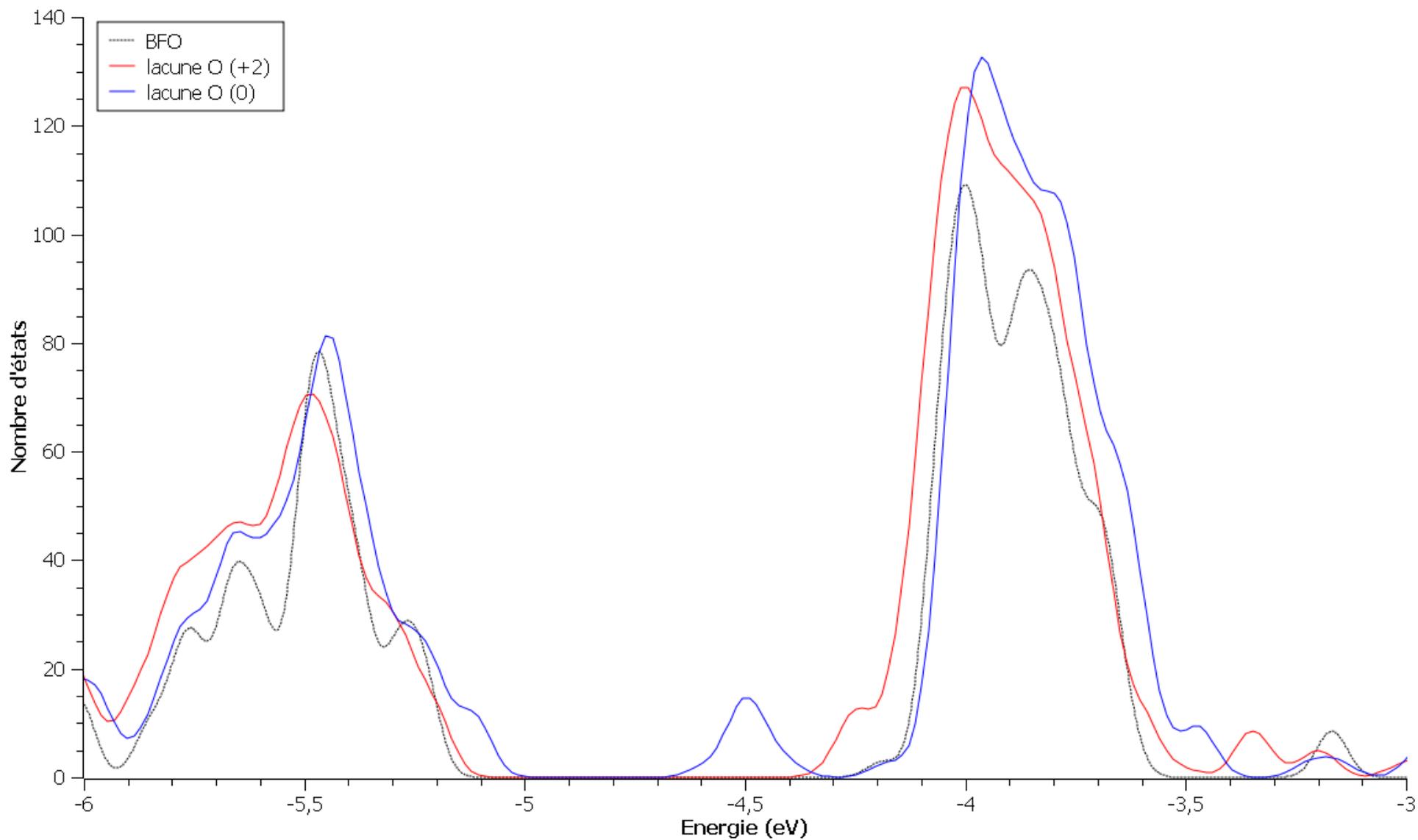


Défaut en bismuth des échantillons pour expliquer ce comportement électronique ???

4a - Courbes de densité d'états

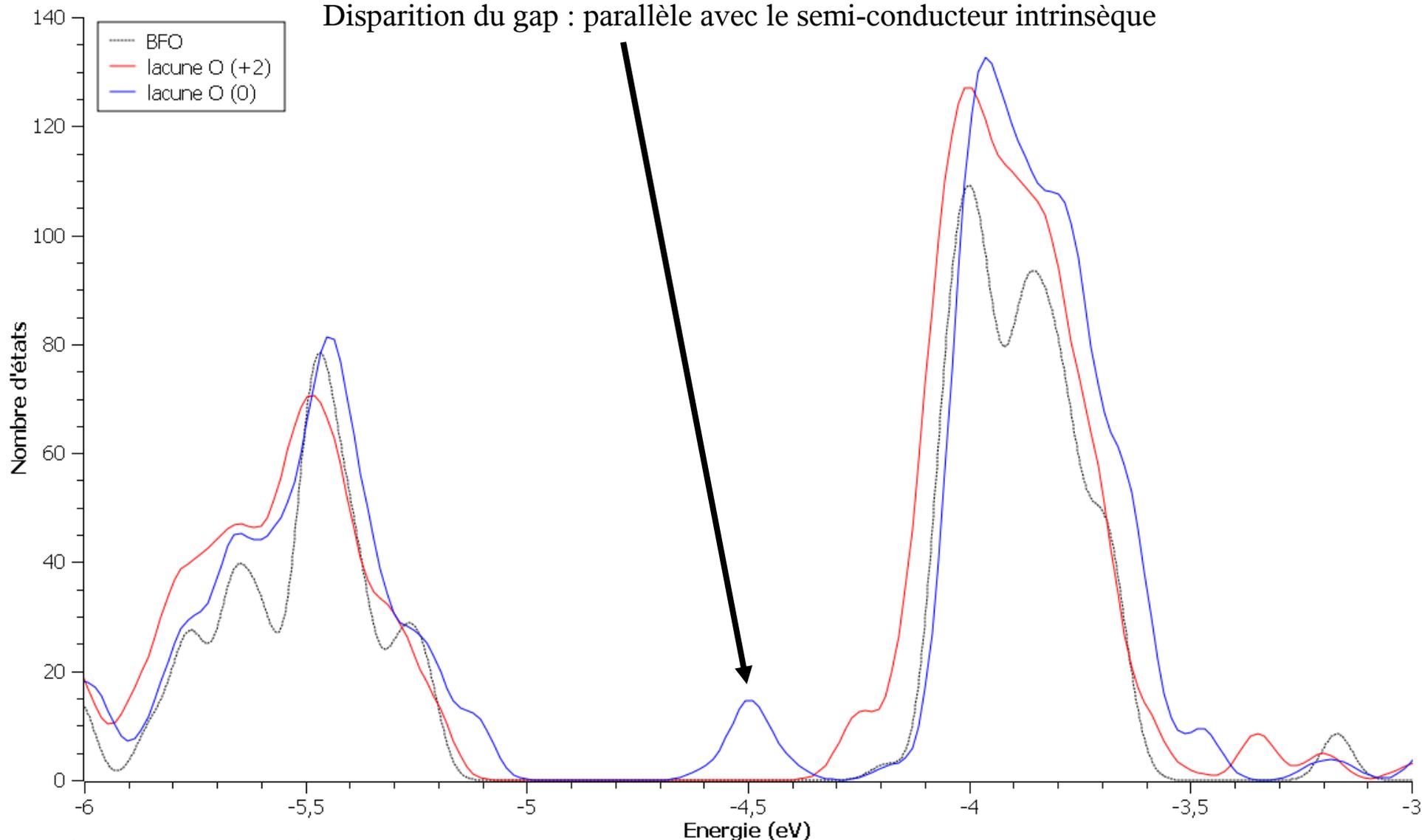


4a - Courbes de densité d'états



4a - Courbes de densité d'états

Disparition du gap : parallèle avec le semi-conducteur intrinsèque



Défaut en oxygène dans nos composés? Pour se prononcer :

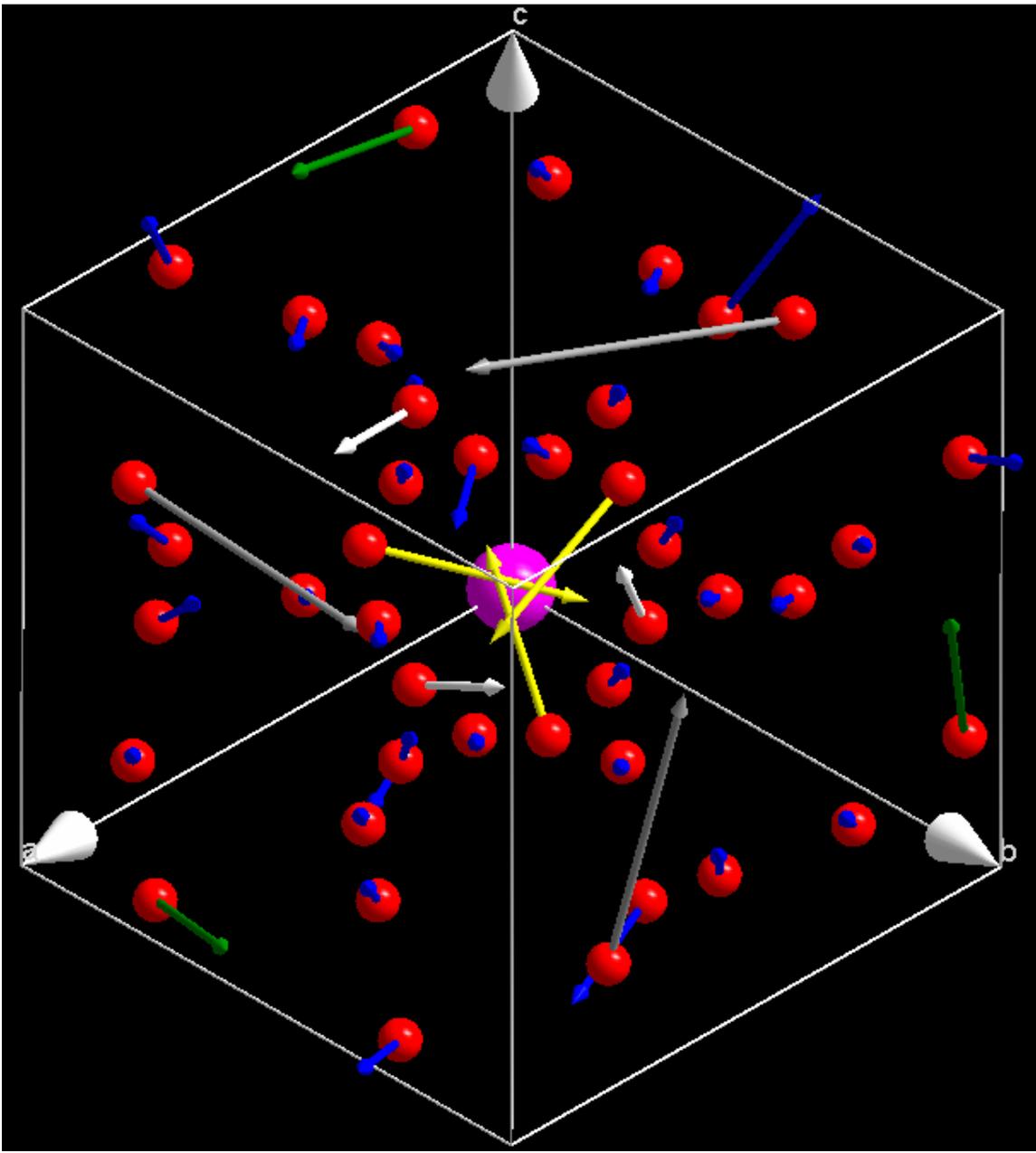
- Calcul des énergies de formation
- Calcul $V_o (+1)$

4b - Déplacements atomiques

Possibilités d'observer les déplacements atomiques avec les systèmes lacunaires

4b - Déplacements atomiques

Possibilités d'observer les déplacements atomiques avec les systèmes lacunaires



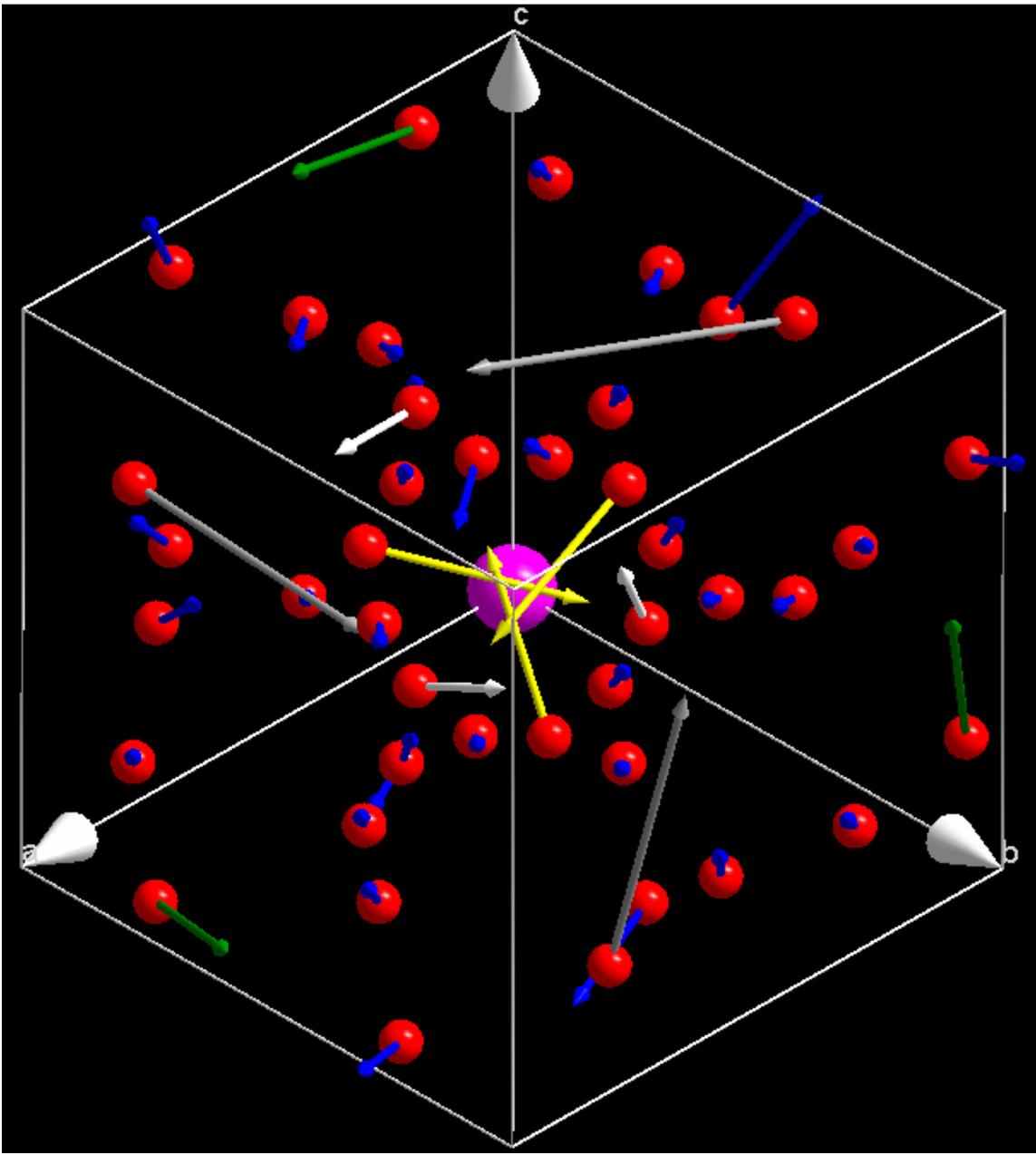
Déplacements atomiques multipliés par 10 pour observer les évolutions

Figure ne représentant que les atomes d'oxygène

Lacune Bismuth chargée 0

4b - Déplacements atomiques

Possibilités d'observer les déplacements atomiques avec les systèmes lacunaires



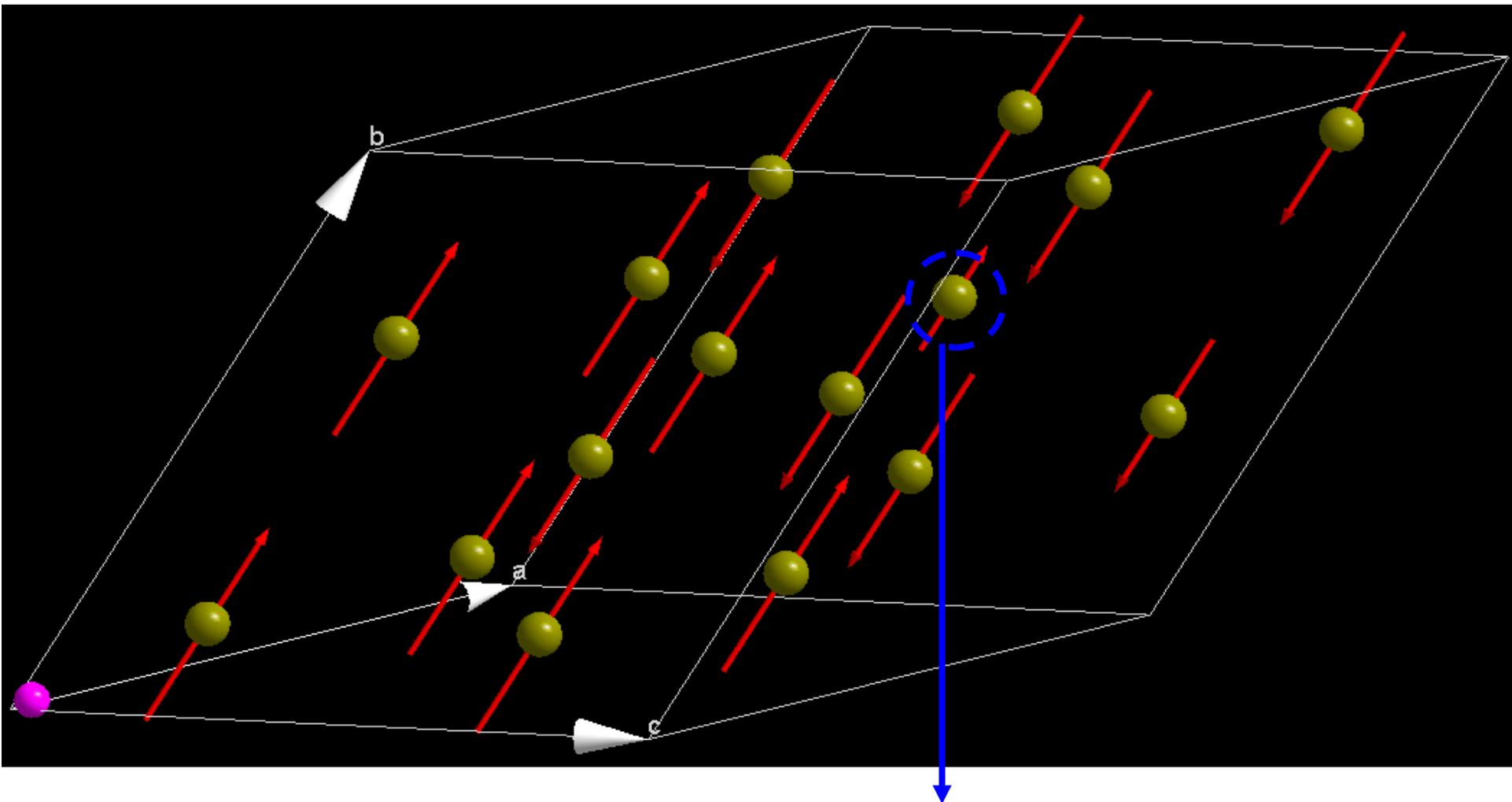
Déplacements atomiques multipliés par 10 pour observer les évolutions

Figure ne représentant que les atomes d'oxygène

Lacune Bismuth chargée 0

- Symétrie $R3c$ conservée
- Modification de la ferroélectricité ???

Les spins des atomes de fers ne varient quasiment pas, exceptés pour les lacunes de bismuth



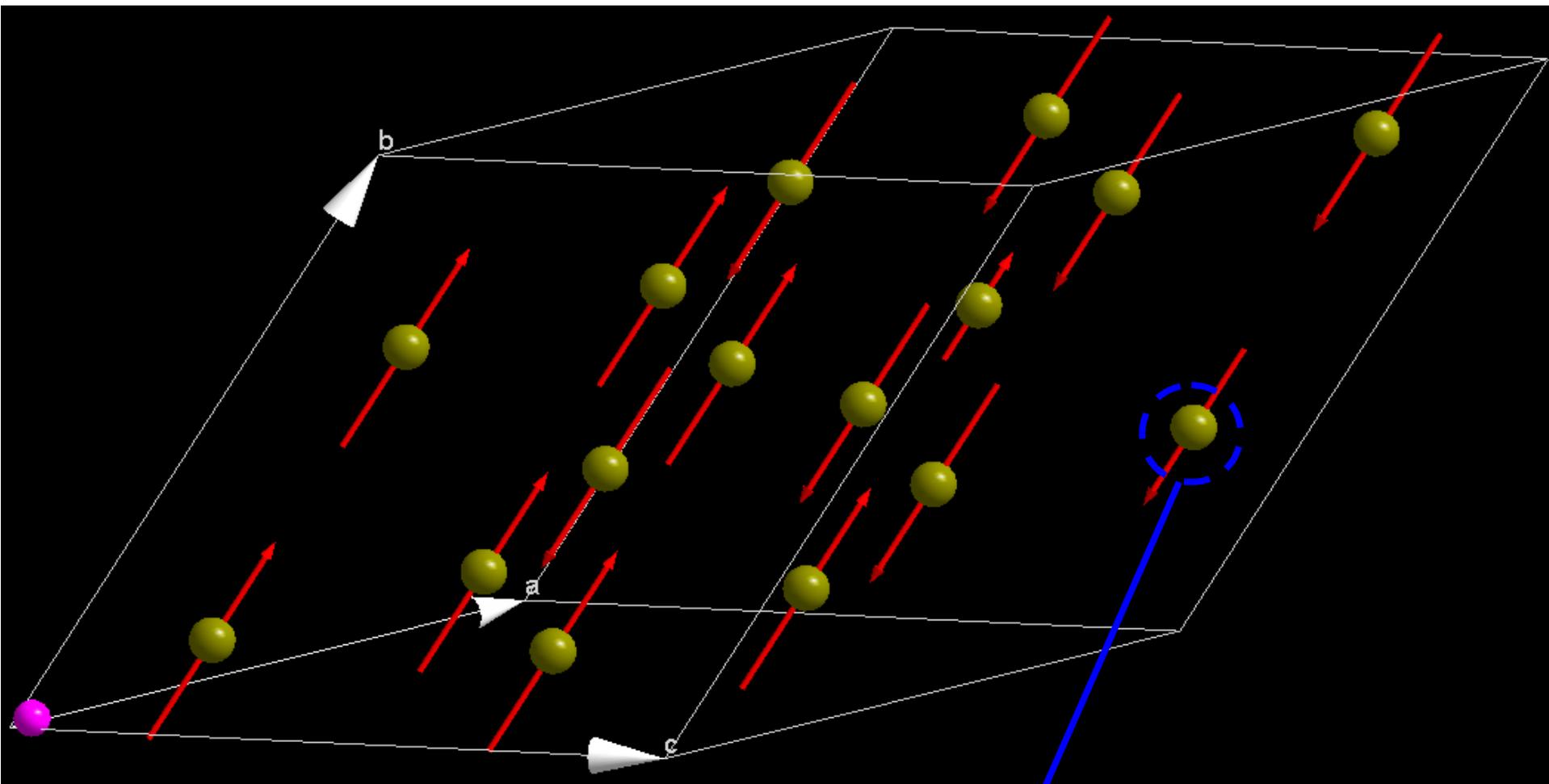
Cet atome de fer a une perte de $1,779 \mu_B$.

Coordonnées : $x \approx y \approx z \approx 0,63$

Distance à la lacune : $d_{\text{VBi}} \approx 6,53 \text{ \AA}$

Cette évolution apparaît dans les deux calculs mettant en place une lacune de bismuth (charges 0 et -1)

Les spins des atomes de fers ne varient quasiment pas, exceptés pour les lacunes de bismuth



Cet atome de fer a une perte de $0,842 \mu_B$.

Coordonnées : $x \approx 0,89$

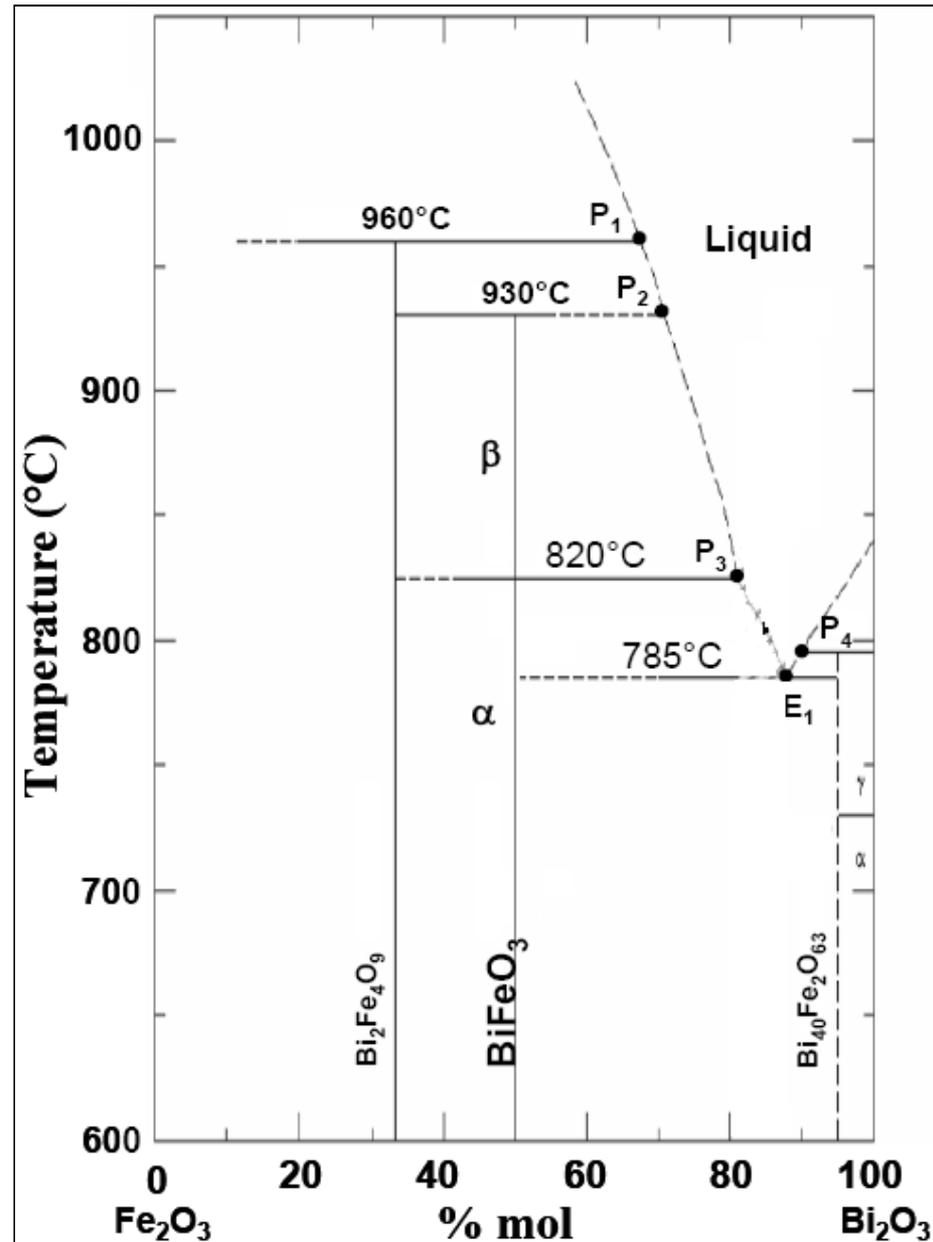
$y \approx 0,38$

$z \approx 0,89$

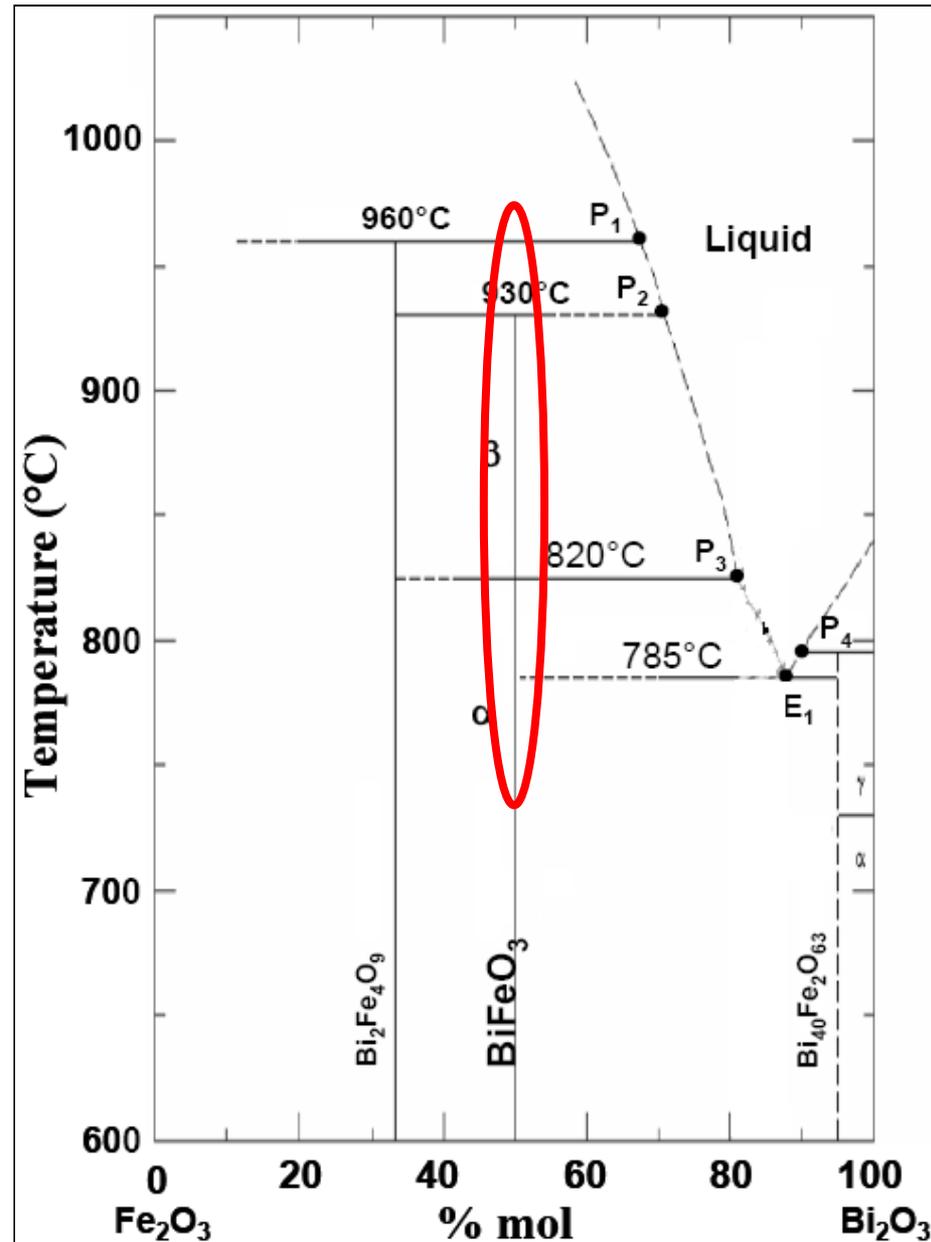
Distance à la lacune : $d_{\text{VFe}} \approx 3,26 \text{ \AA}$

Cette évolution n'apparaît que dans le calcul de la lacune de bismuth chargé 0

5 - Stabilité en température



5 - Stabilité en température



Incertitudes :

- Domaines d'existence des phases α et β
- Nature phase β
- Existence phase γ

5 - Stabilité en température

Diagramme rietveld de la phase Béta ($P2_1/m$)

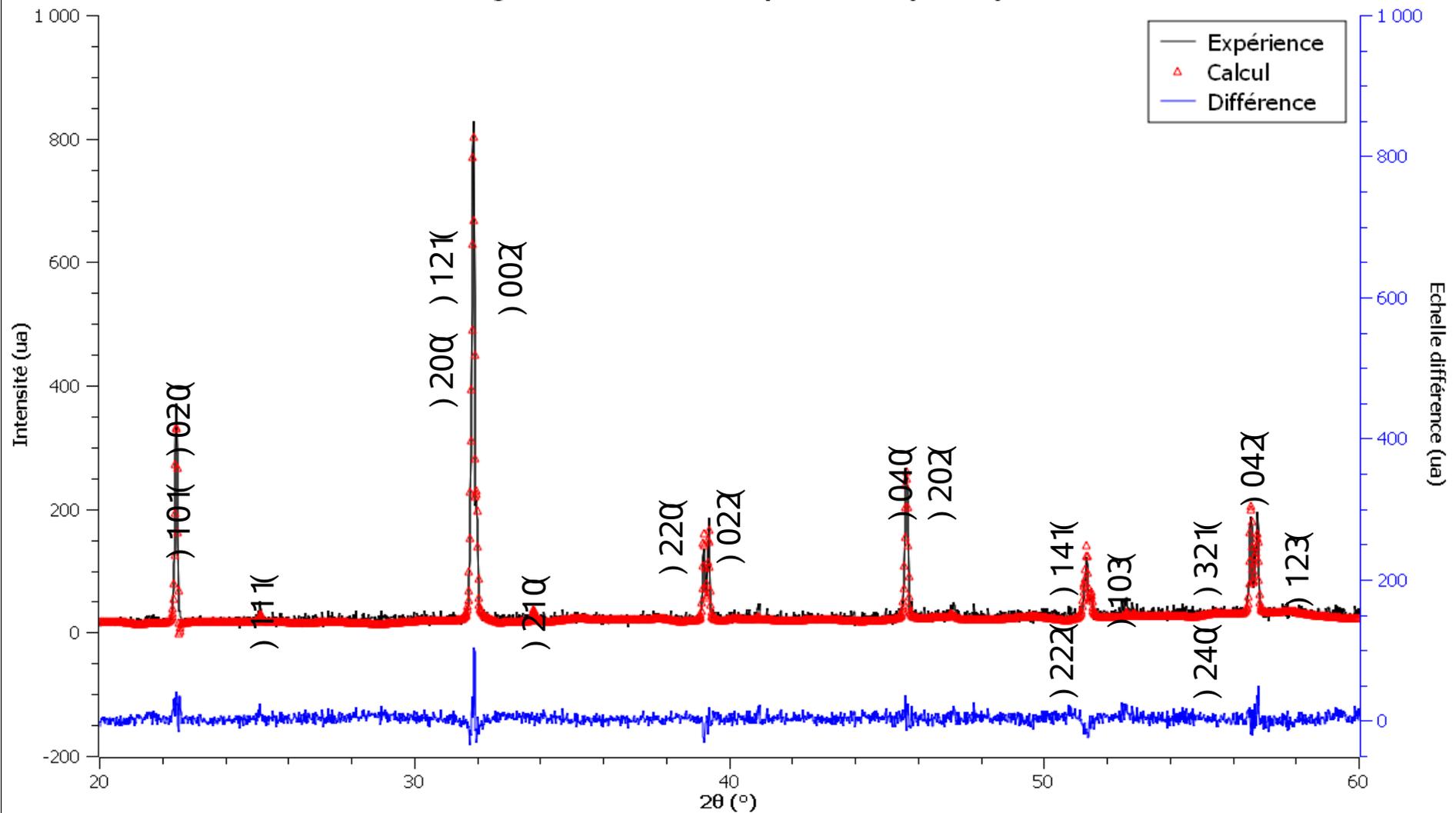


Diagramme à 840°C ; calcul selon la phase $P2_1/m$, paramètres de maille obtenus:

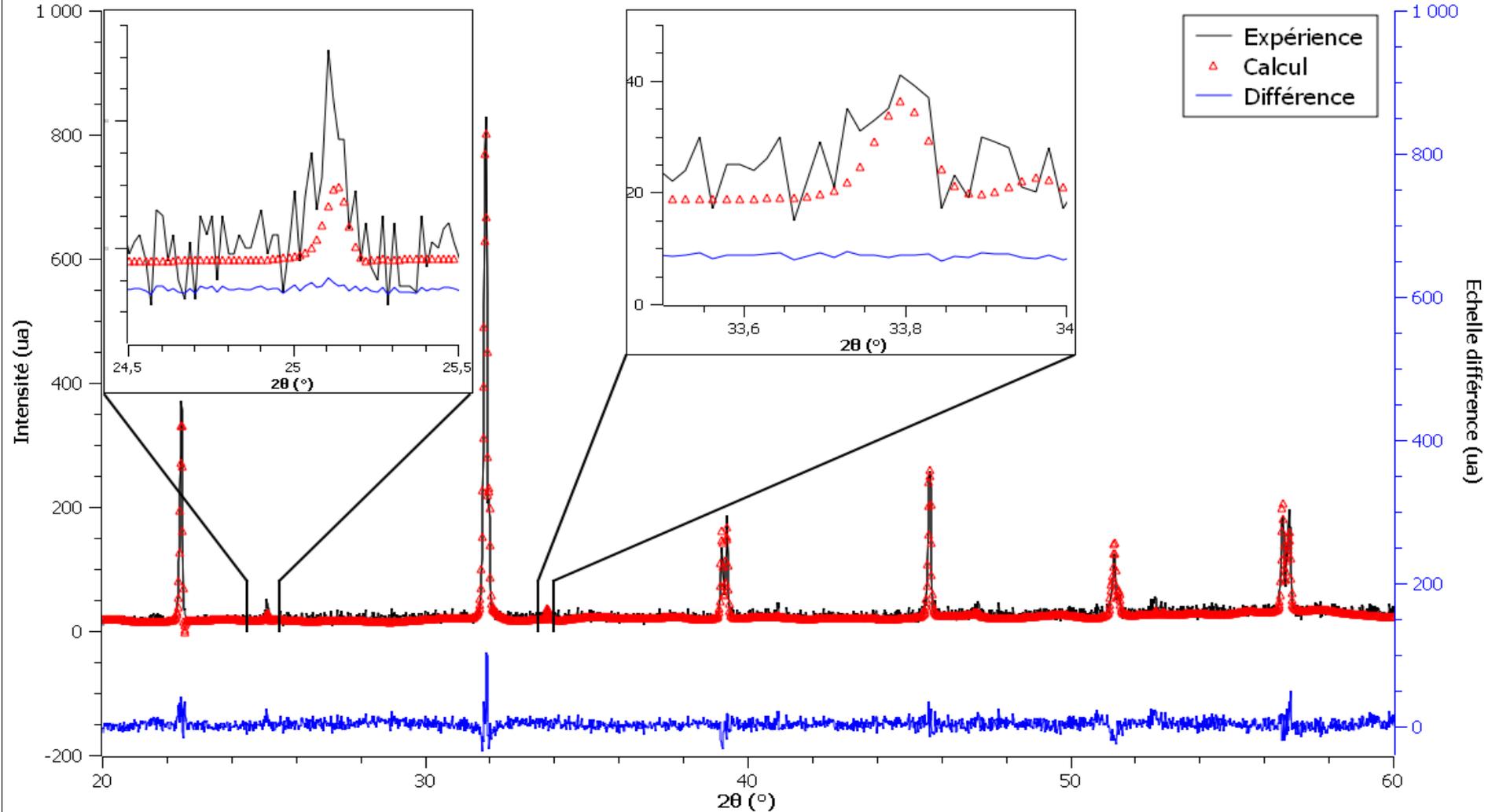
$a = 5,63 \text{ \AA}$	$b = 7,99 \text{ \AA}$	$c = 5,66 \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90,02^\circ$

GoF = 1,25

Problème d'intensité sur la raie

5 - Stabilité en température

Diagramme rietveld de la phase Béta ($P2_1/m$)



La phase $P2_1/m$ est vérifiée par le fait que nous retrouvons sur le Rietveld les pics de sur-structure

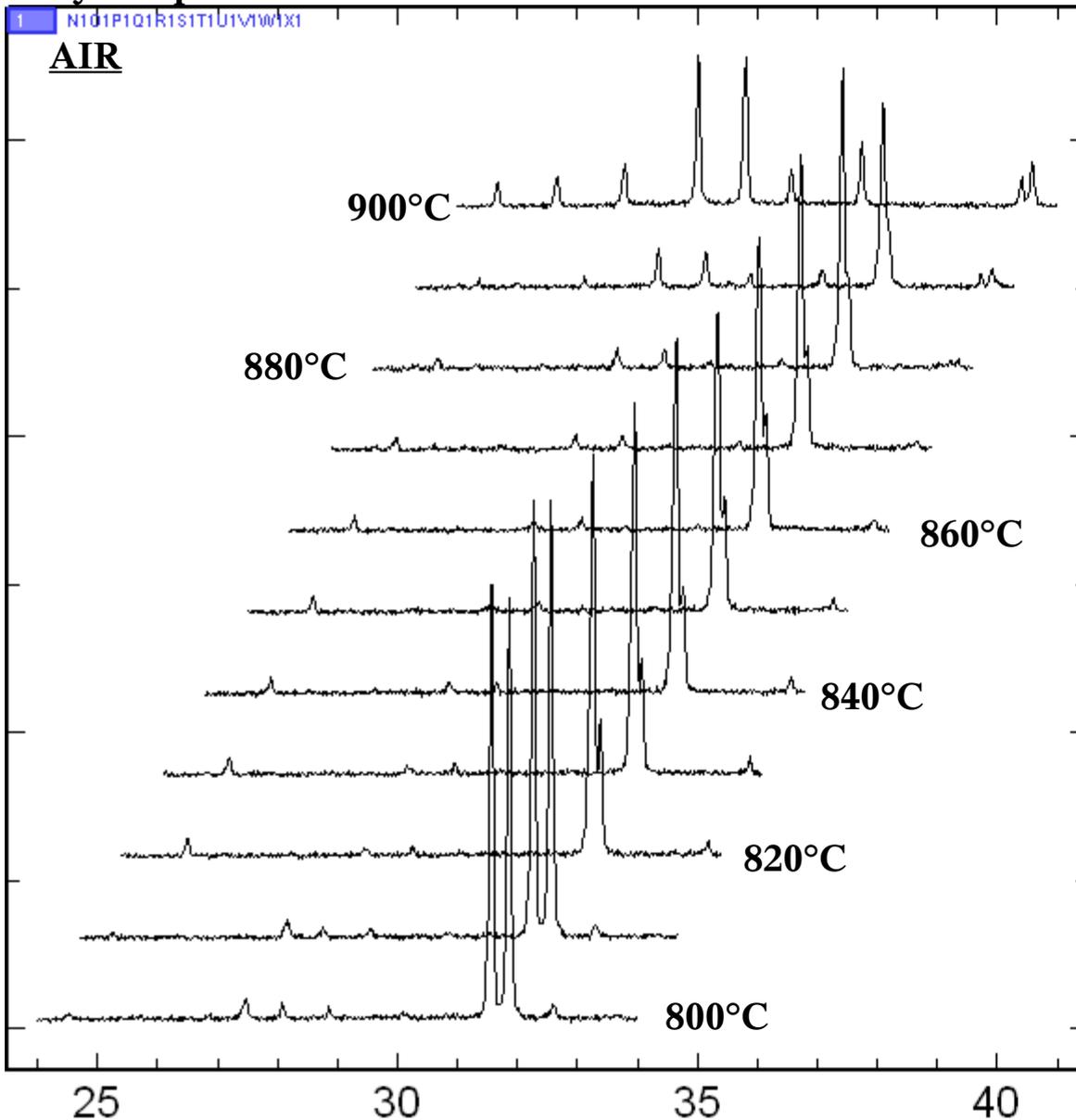
5a – Etude de BFO pur

Etude sur BFO sans recuits oxydant/réducteur de 25 à 930°C sous flux gazeux (Air, Ar, N₂). 2θ ∈ [24°-34°],
analyse rapide

5a – Etude de BFO pur

Etude sur BFO sans recuits oxydant/réducteur de 25 à 930°C sous flux gazeux (Air, Ar, N₂). 2θ ∈ [24°-34°],

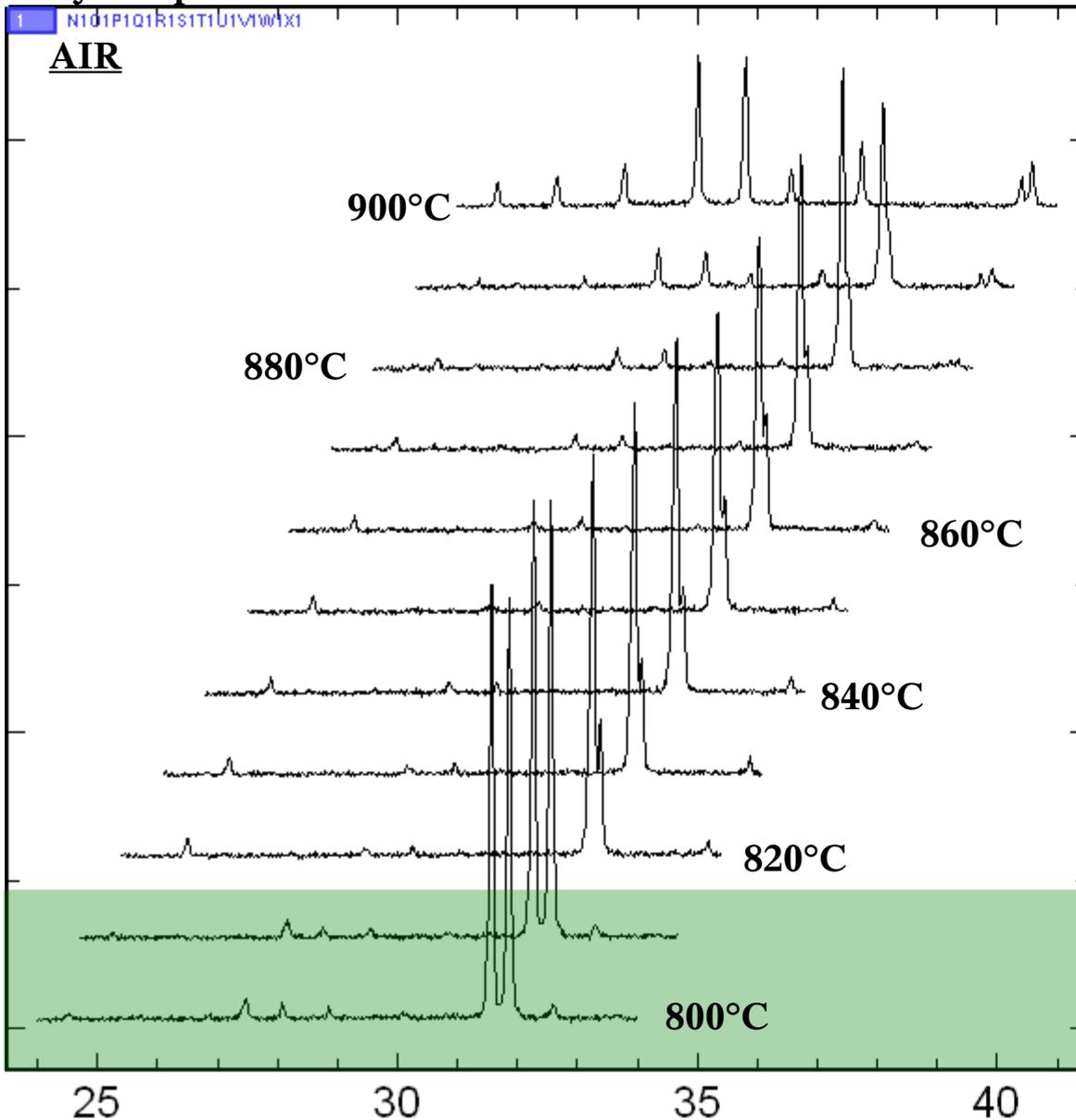
analyse rapide



5a – Etude de BFO pur

Etude sur BFO sans recuits oxydant/réducteur de 25 à 930°C sous flux gazeux (Air, Ar, N₂). 2θ ∈ [24°-34°],

analyse rapide

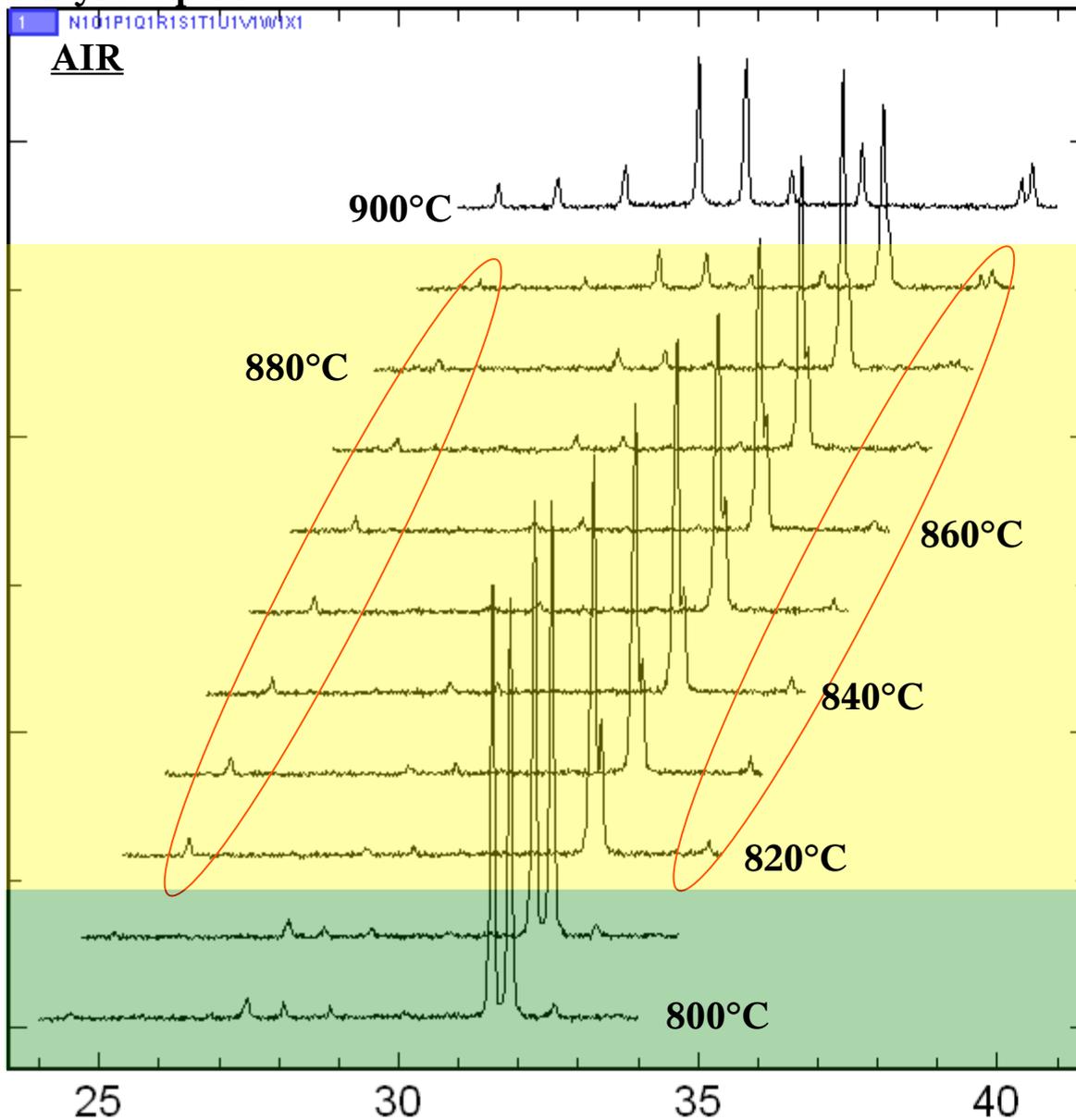


25 – 810°C : R3c

5a – Etude de BFO pur

Etude sur BFO sans recuits oxydant/réducteur de 25 à 930°C sous flux gazeux (Air, Ar, N₂). $2\theta \in [24^\circ-34^\circ]$,

analyse rapide



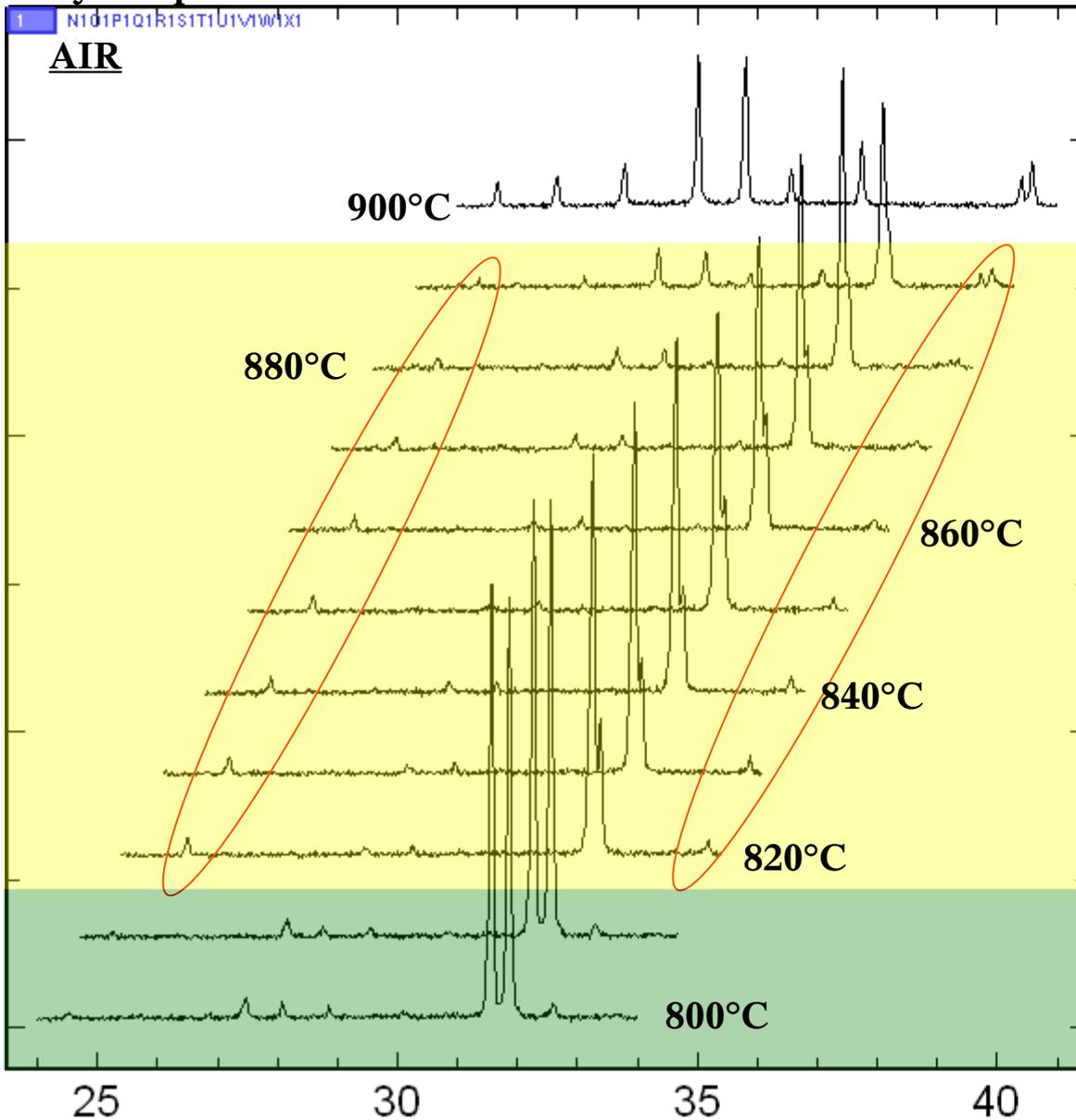
820 – 890°C : **P₂₁/m**

25 – 810°C : **R3c**

5a – Etude de BFO pur

Etude sur BFO sans recuits oxydant/réducteur de 25 à 930°C sous flux gazeux (Air, Ar, N₂). 2θ ∈ [24°-34°],

analyse rapide



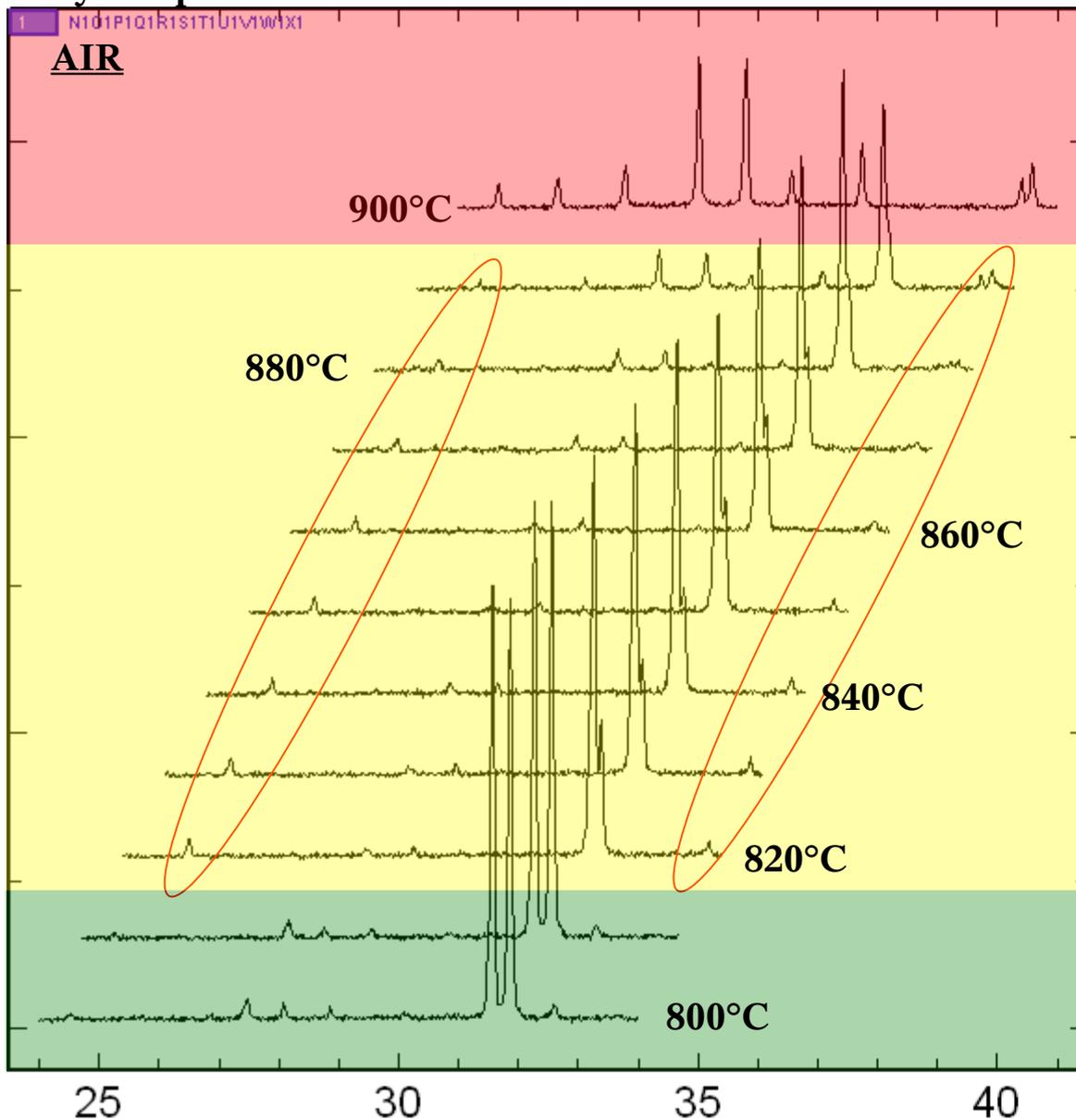
890°C : forte phase parasite

820 – 890°C : P₂/m

25 – 810°C : R3c

5a – Etude de BFO pur

Etude sur BFO sans recuits oxydant/réducteur de 25 à 930°C sous flux gazeux (Air, Ar, N₂). 2θ ∈ [24°-34°], analyse rapide



900°C : décomposition
en Bi₂Fe₄O₉

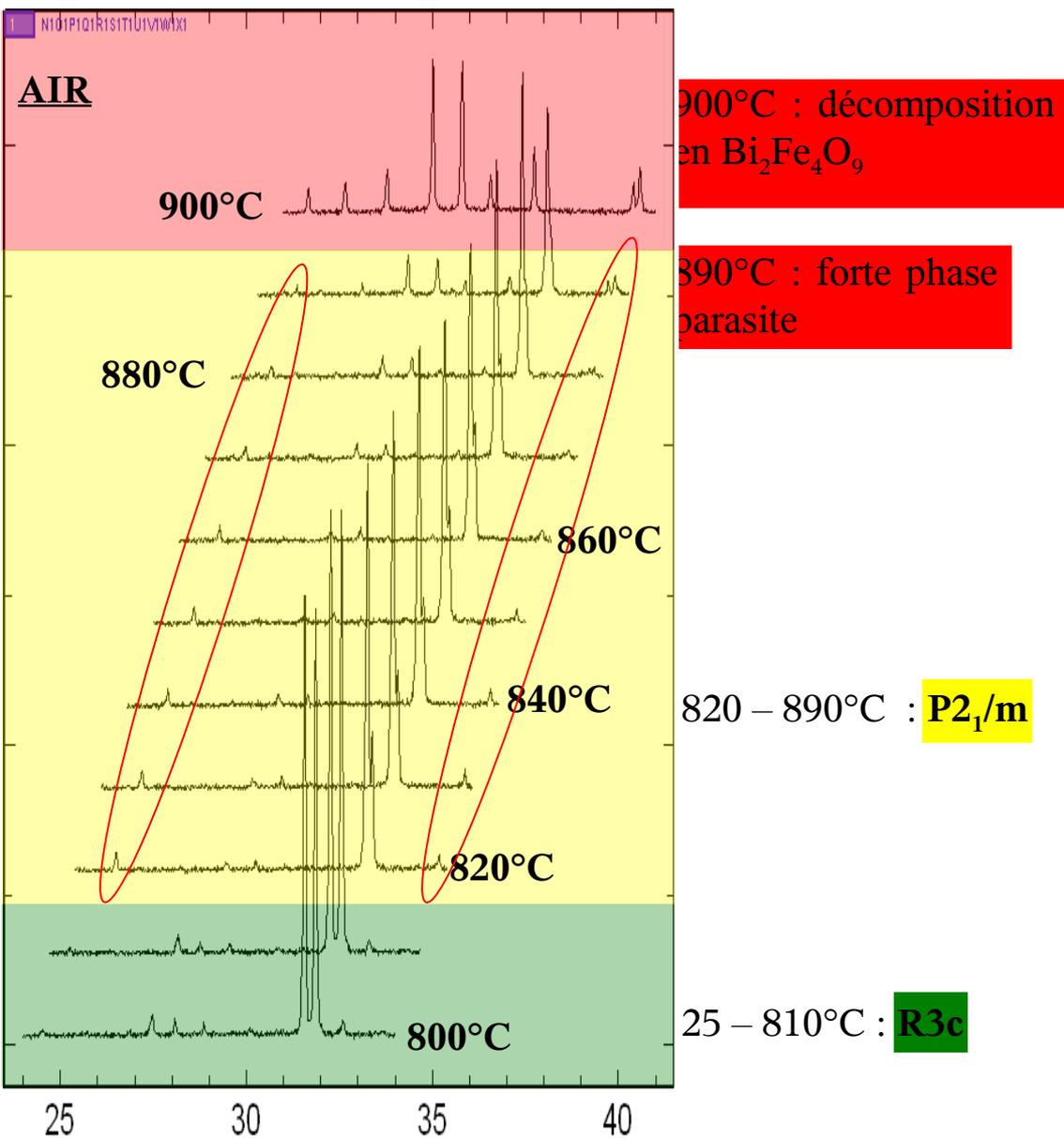
890°C : forte phase parasite

820 – 890°C : P2₁/m

25 – 810°C : R3c

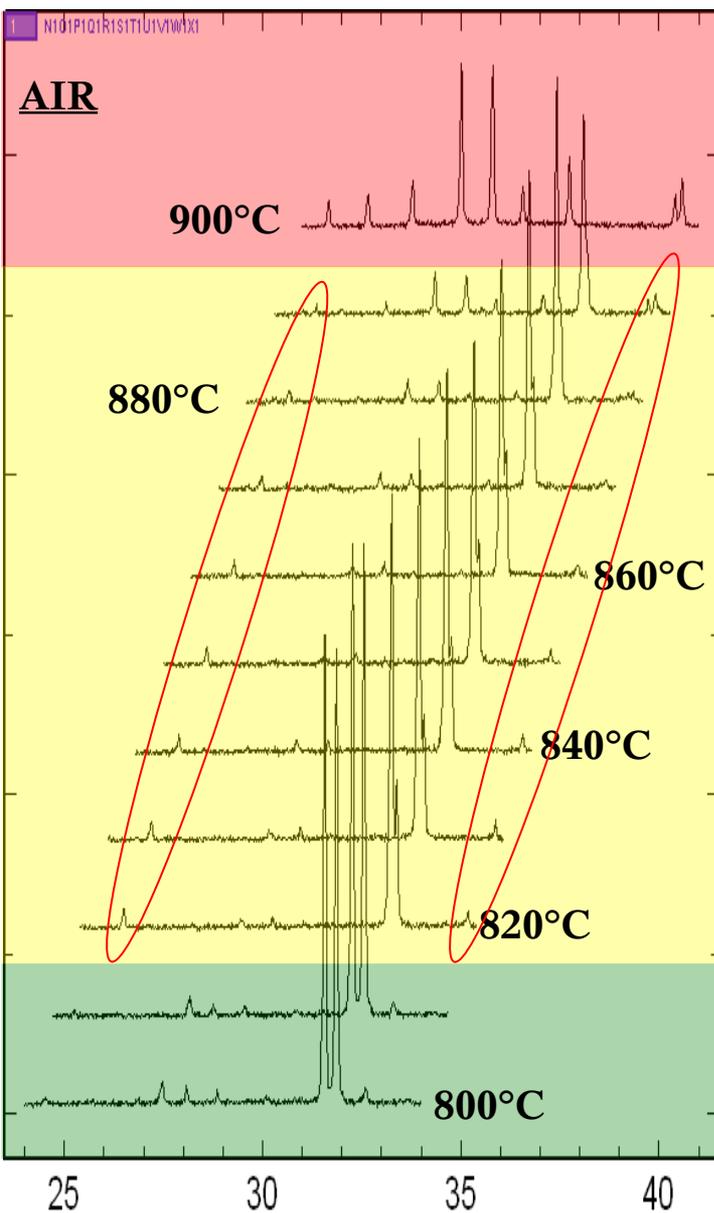
5a – Etude de BFO pur

Etude sur BFO sans recuits oxydant/réducteur de 25 à 930°C sous flux gazeux (Air, Ar, N₂). $2\theta \in [24^\circ-34^\circ]$, analyse rapide



5a – Etude de BFO pur

Etude sur BFO sans recuits oxydant/réducteur de 25 à 930°C sous flux gazeux (Air, Ar, N₂). 2θ ∈ [24°-34°], analyse rapide



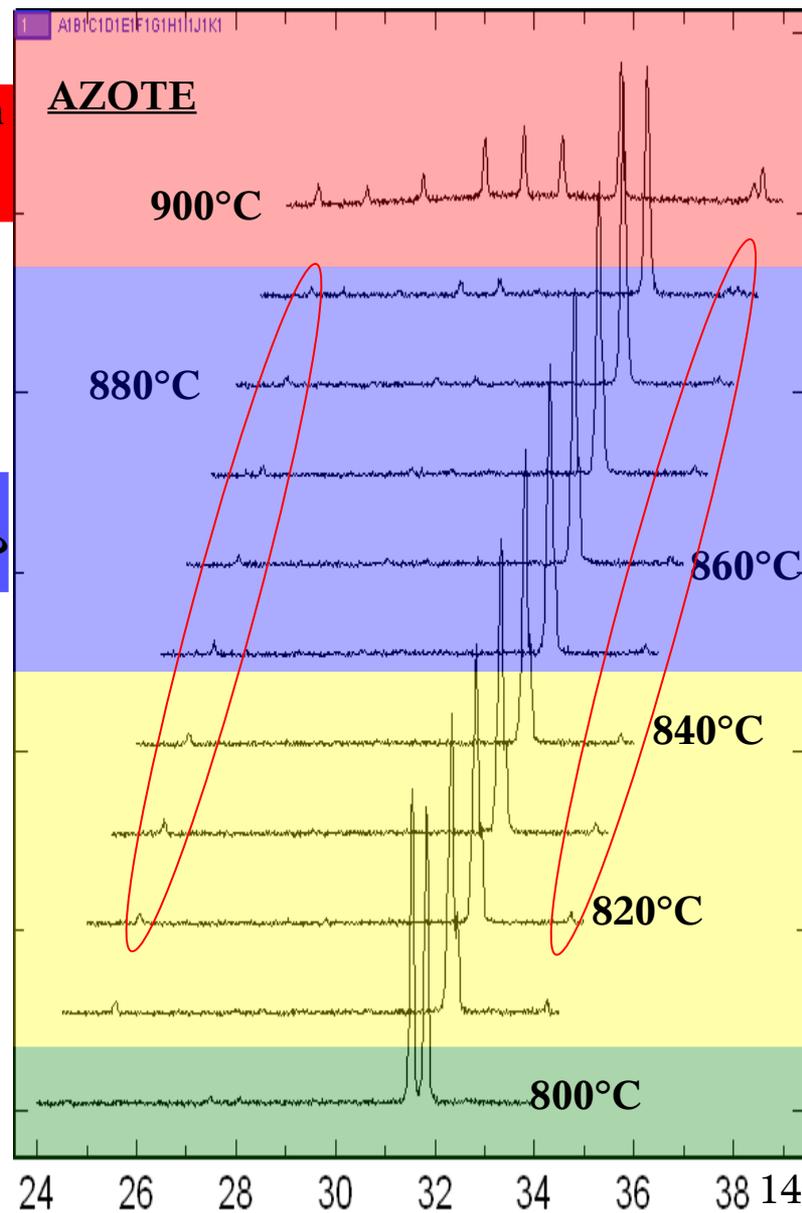
900°C : décomposition
en Bi₂Fe₄O₉

890°C : forte phase
parasite

850 – 880°C :
Phase cubique ??

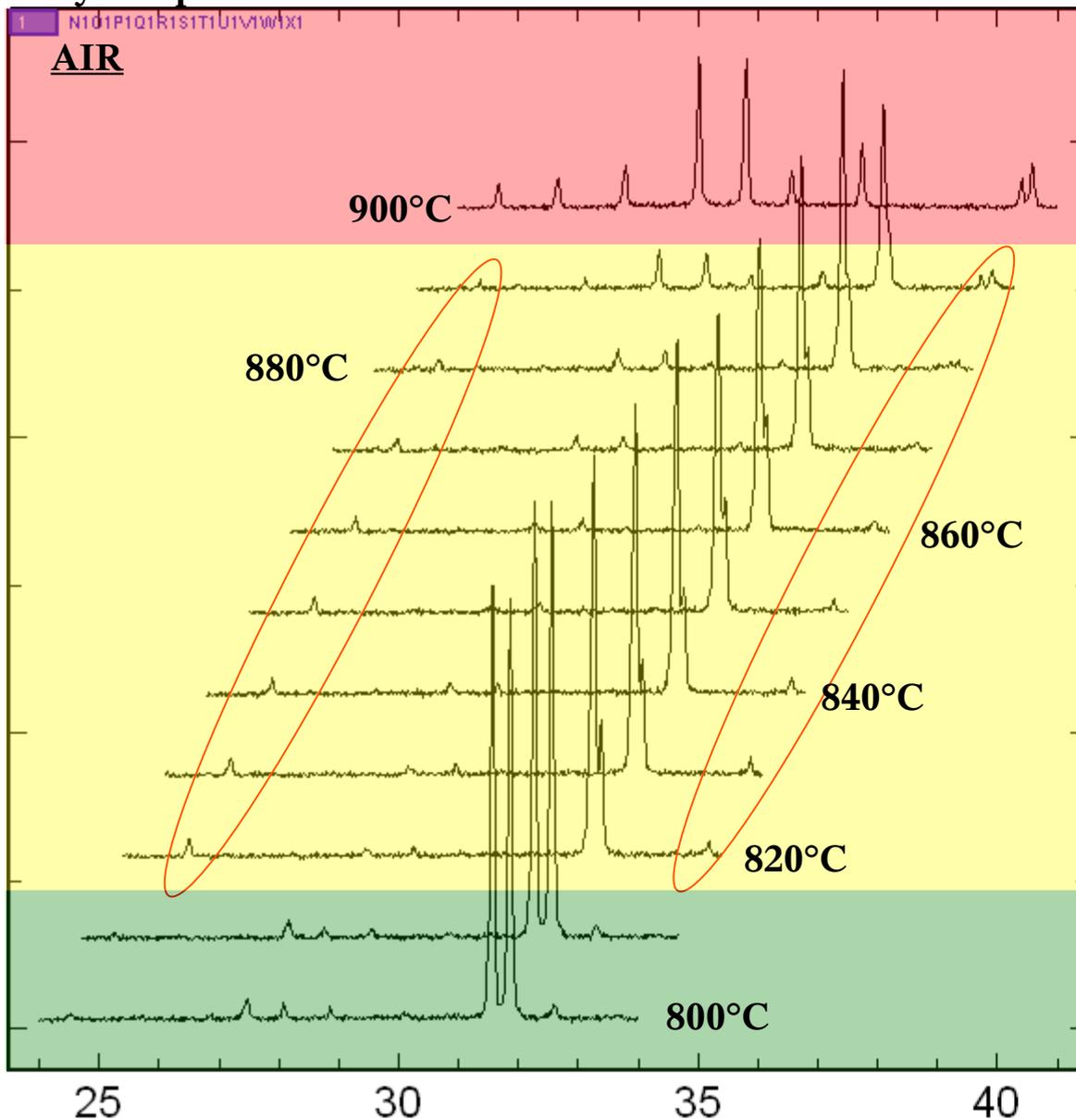
820 – 890°C : P2₁/m

25 – 810°C : R3c



5a – Etude de BFO pur

Etude sur BFO sans recuits oxydant/réducteur de 25 à 930°C sous flux gazeux (Air, Ar, N₂). 2θ ∈ [24°-34°],
analyse rapide

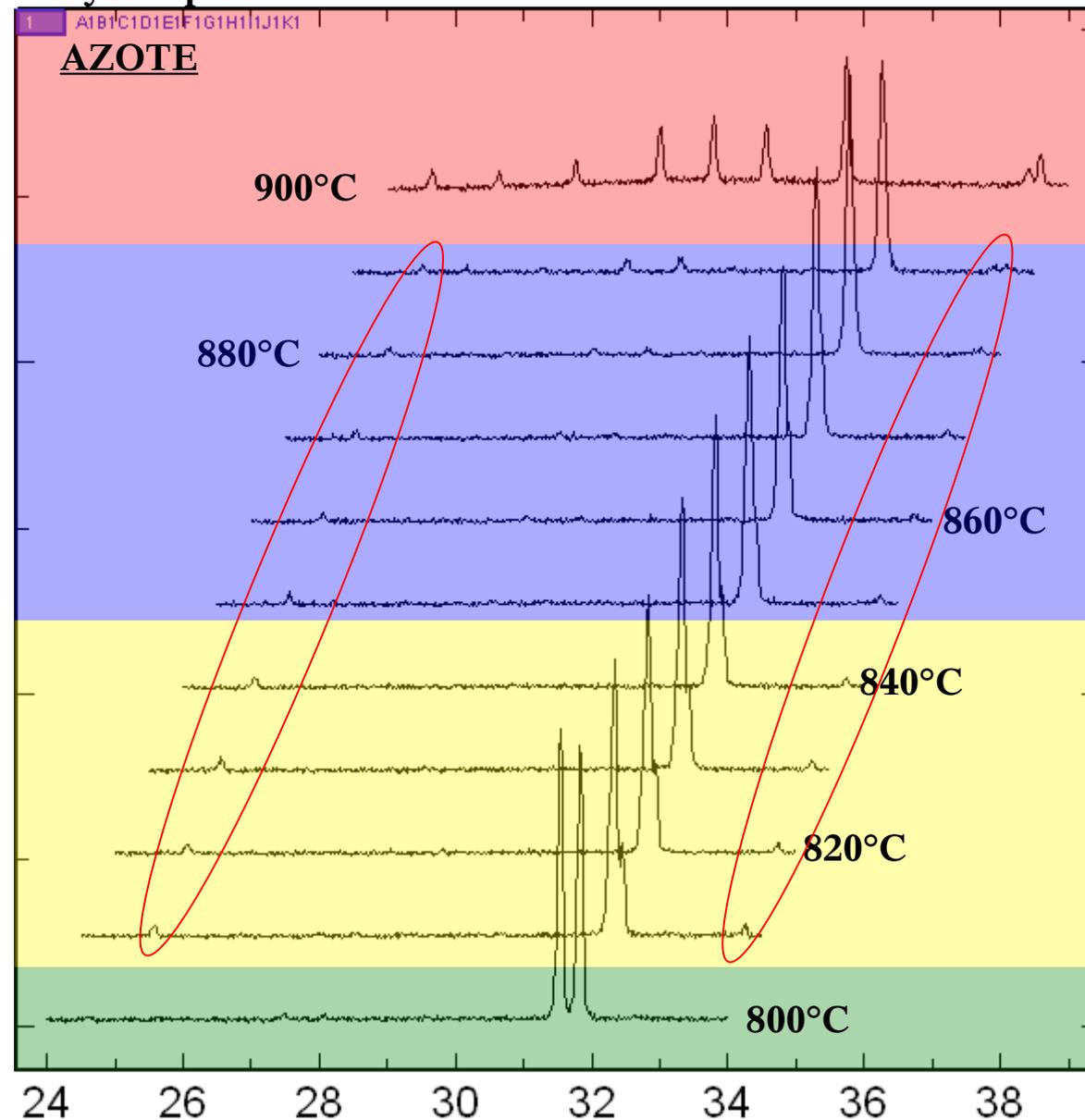


Cas sous air : pas de phase γ

5a – Etude de BFO pur

Etude sur BFO sans recuits oxydant/réducteur de 25 à 930°C sous flux gazeux (Air, Ar, N₂). 2θ ∈ [24°-34°],

analyse rapide



Cas sous air : pas de phase γ

Sous Ar, N₂ : phase γ

Analyses rapides sous Air : **pas de phase cubique**

Analyses rapides sous gaz réducteur (Ar, N₂) : **phase cubique**

Analyses rapides sous Air : **pas de phase cubique**

Analyses rapides sous gaz réducteur (Ar, N₂) : **phase cubique**

Analyses longues (Rietveld) : **pas de phase cubique**

Analyses rapides sous Air : **pas de phase cubique**

Analyses rapides sous gaz réducteur (Ar, N₂) : **phase cubique**

Analyses longues (Rietveld) : **pas de phase cubique**

Conclusions :

- **compétition stabilité entre BiFeO₃/Bi₂O₃**
- **problème de cinétique**

Analyses rapides sous Air : **pas de phase cubique**

Analyses rapides sous gaz réducteur (Ar, N₂) : **phase cubique**

Analyses longues (Rietveld) : **pas de phase cubique**

Conclusions :

- **compétition stabilité entre BiFeO₃/Bi₂O₃**
- **problème de cinétique**

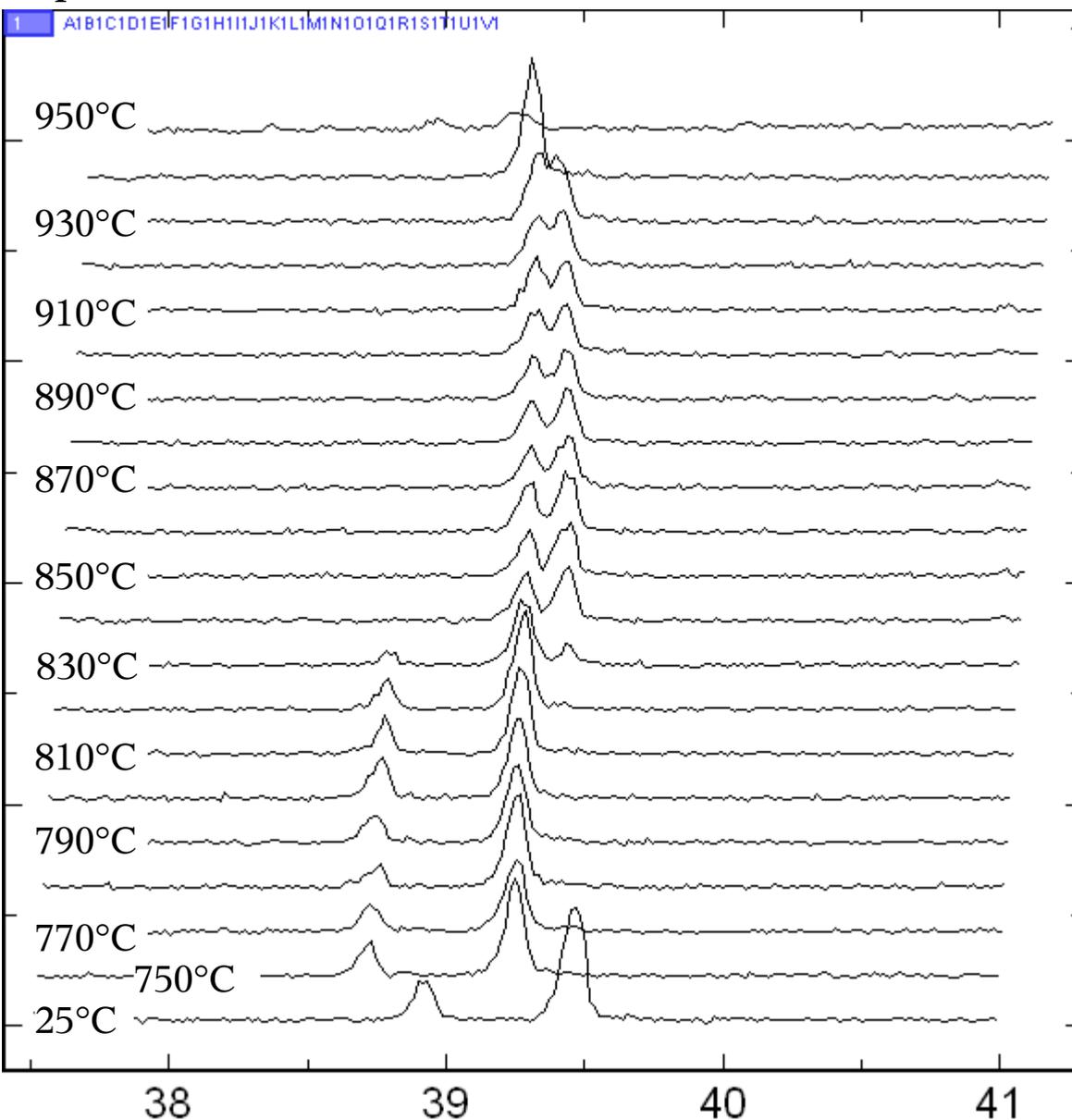
Un excès de bismuth résout-il le problème???

5b - Dopage en bismuth

Etude sur BFO sans recuits oxydant/réducteur de 25 à 950°C sans flux gazeux. $2\theta \in [37,5^\circ-41^\circ]$, **analyse rapide 10% de bismuth en excès**

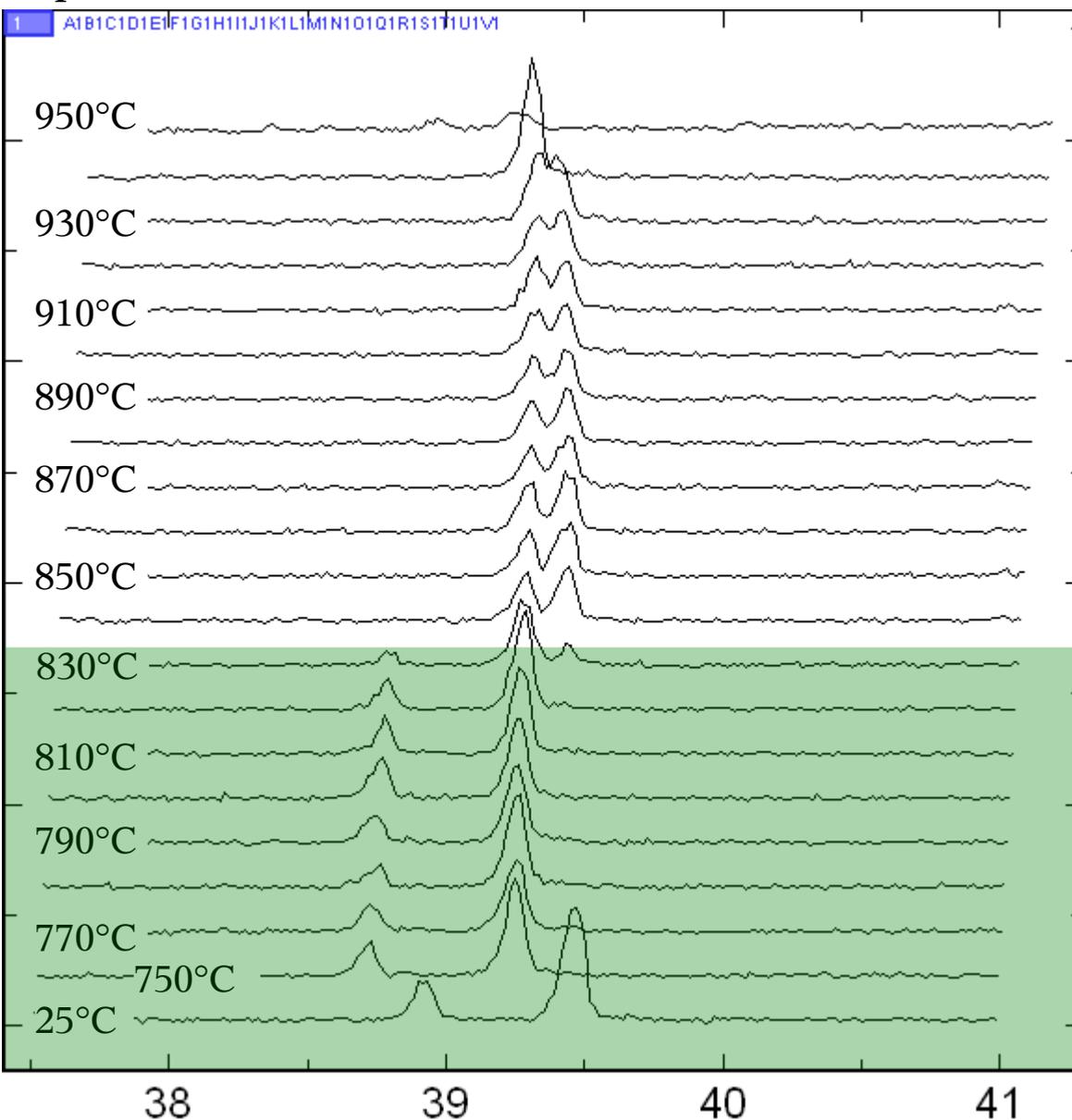
5b - Dopage en bismuth

Etude sur BFO sans recuits oxydant/réducteur de 25 à 950°C sans flux gazeux. $2\theta \in [37,5^\circ-41^\circ]$, **analyse rapide 10% de bismuth en excès**



5b - Dopage en bismuth

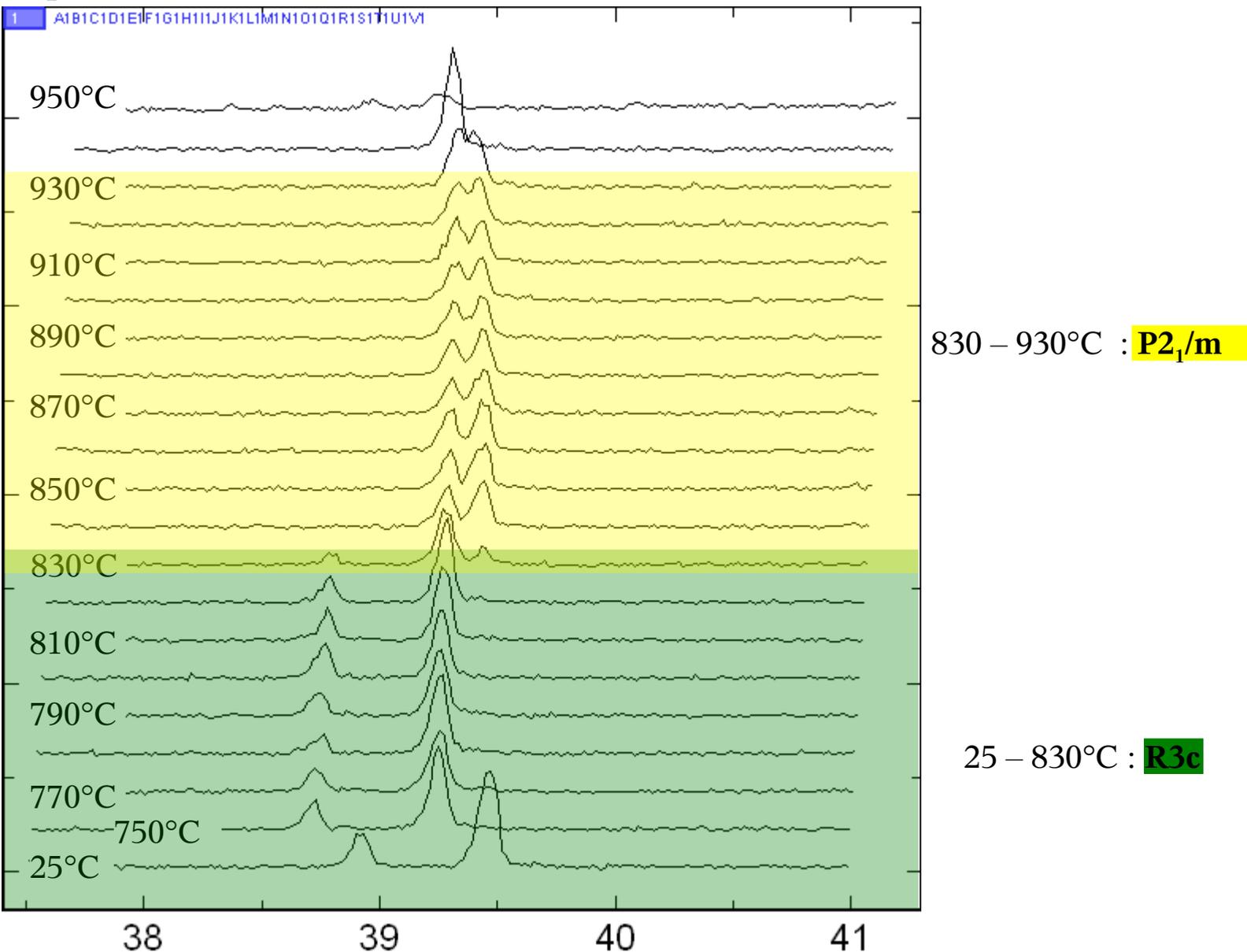
Etude sur BFO sans recuits oxydant/réducteur de 25 à 950°C sans flux gazeux. $2\theta \in [37,5^\circ-41^\circ]$, **analyse rapide 10% de bismuth en excès**



25 – 830°C : **R3c**

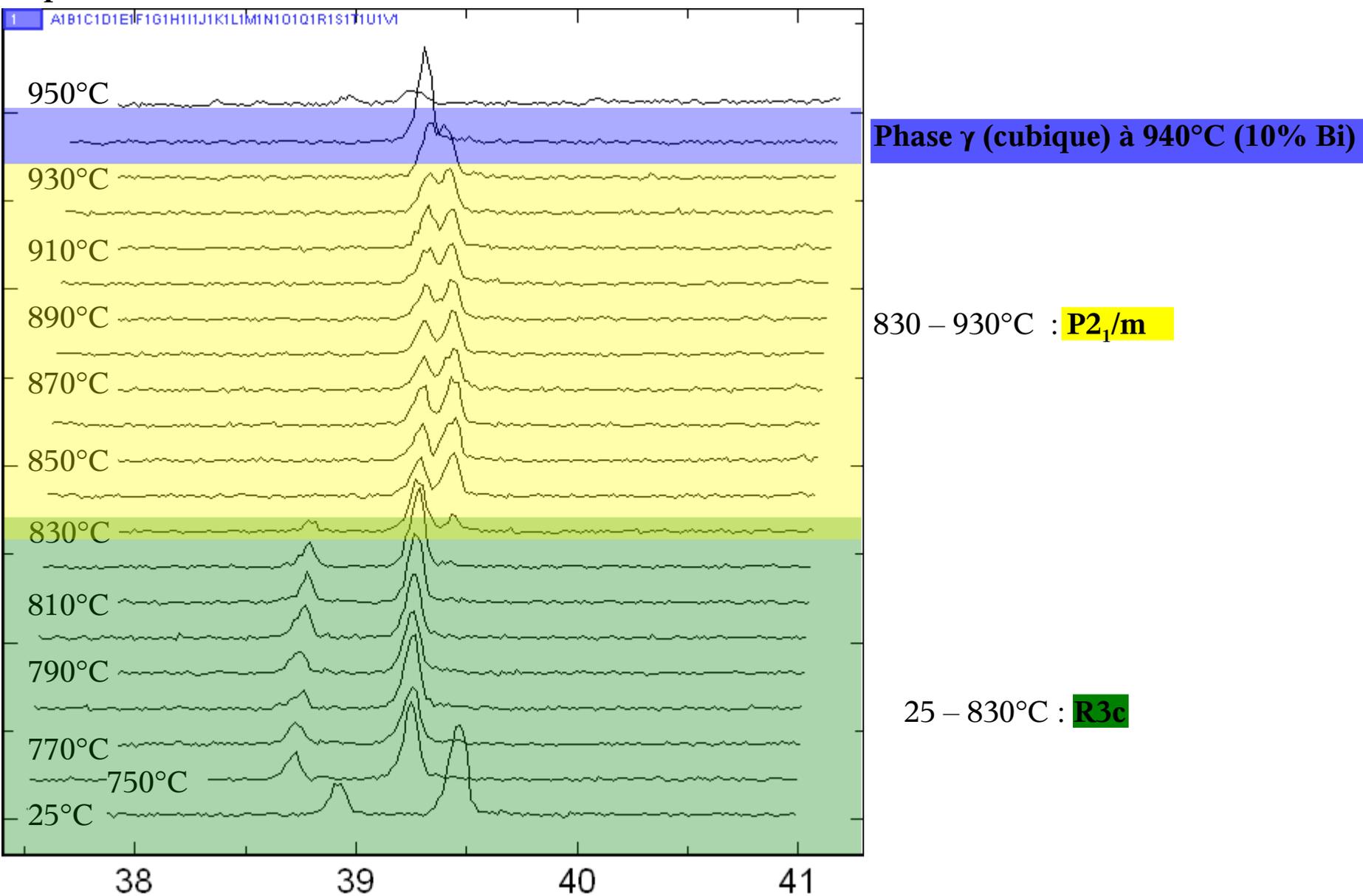
5b - Dopage en bismuth

Etude sur BFO sans recuits oxydant/réducteur de 25 à 950°C sans flux gazeux. $2\theta \in [37,5^\circ-41^\circ]$, **analyse rapide 10% de bismuth en excès**



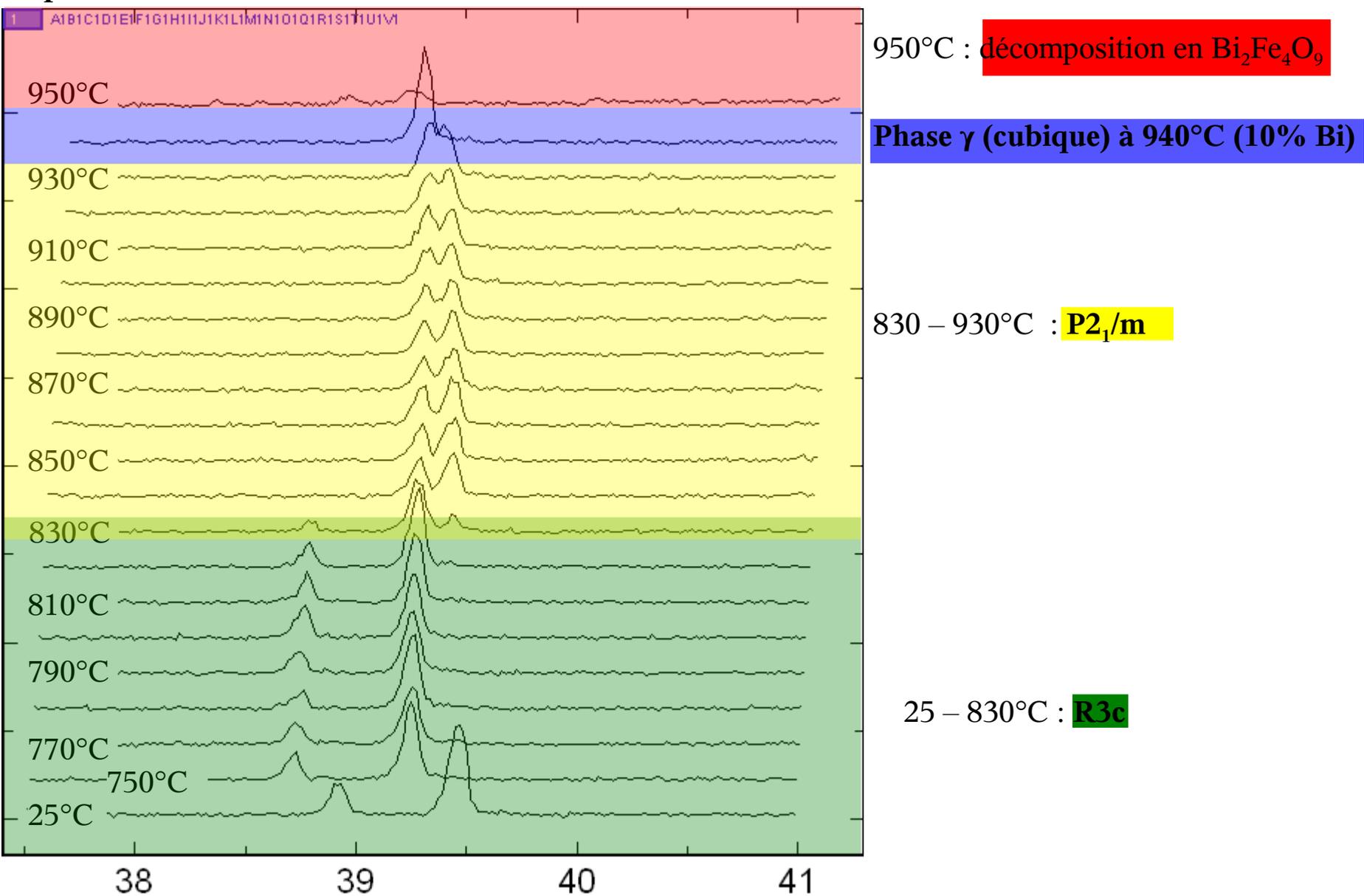
5b - Dopage en bismuth

Etude sur BFO sans recuits oxydant/réducteur de 25 à 950°C sans flux gazeux. $2\theta \in [37,5^\circ-41^\circ]$, **analyse rapide 10% de bismuth en excès**



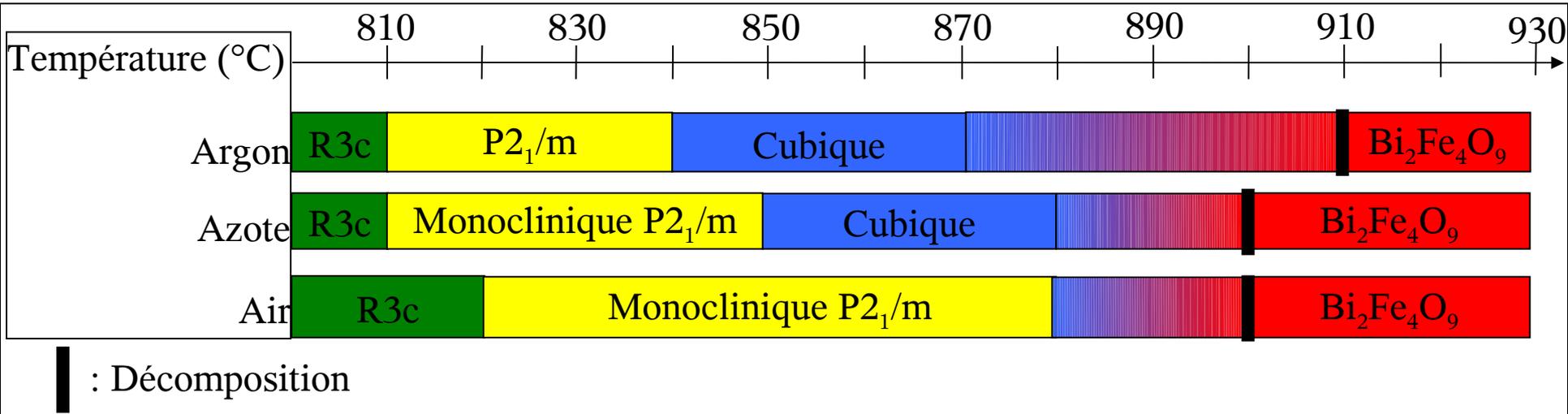
5b - Dopage en bismuth

Etude sur BFO sans recuits oxydant/réducteur de 25 à 950°C sans flux gazeux. $2\theta \in [37,5^\circ-41^\circ]$, **analyse rapide 10% de bismuth en excès**

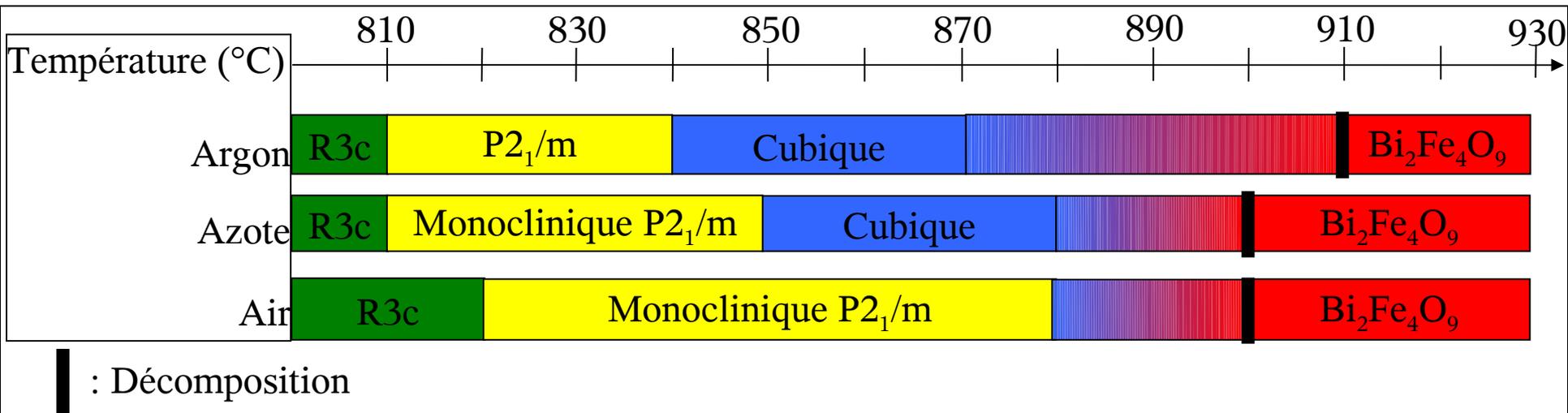


5 - Stabilité en température

Différents domaines de stabilités pour les phases hautes températures de BFO (Phases β et γ)



Différents domaines de stabilités pour les phases hautes températures de BFO (Phases β et γ)



Hypothèse :

- Air : Bi s'évapore : pas de phase γ
- Ar, N₂ : Bi et O s'évaporent : Phase γ
- Air + x % Bi : Phase γ ; le Bi évaporé remplacé par l'excès

6 - Perspectives

- Etude du magnétisme des systèmes lacunaires (calculs et expérimental)
- Calcul des énergies de formations des systèmes lacunaires
- Etat de valence du fer (Mössbauer)
- Dopage plus fort de bismuth (étude en température)
- Technique de synthèse fortement réductrice (Ti^0)
- Etude de la conductivité à des températures plus fortes (Validation du modèle de semi-conducteur intrinsèque)

Merci de votre attention

Diagramme rietveld de la phase Béta (P2₁/m)

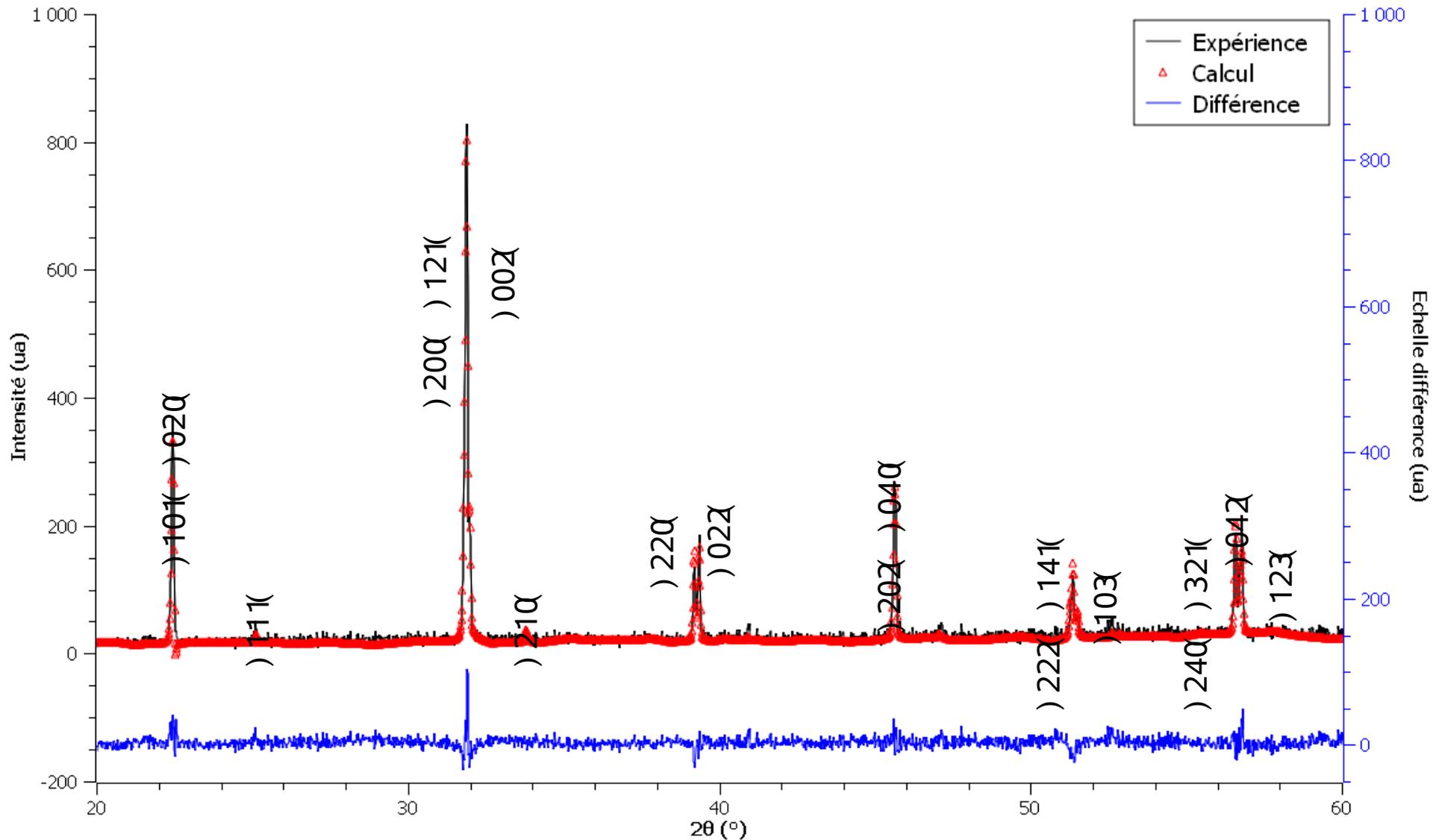


Diagramme à 840°C ; calcul selon la phase P2₁/m, paramètres de maille obtenus:

$$a = 5,63 \text{ \AA}$$

$$b = 7,99 \text{ \AA}$$

$$c = 5,66 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

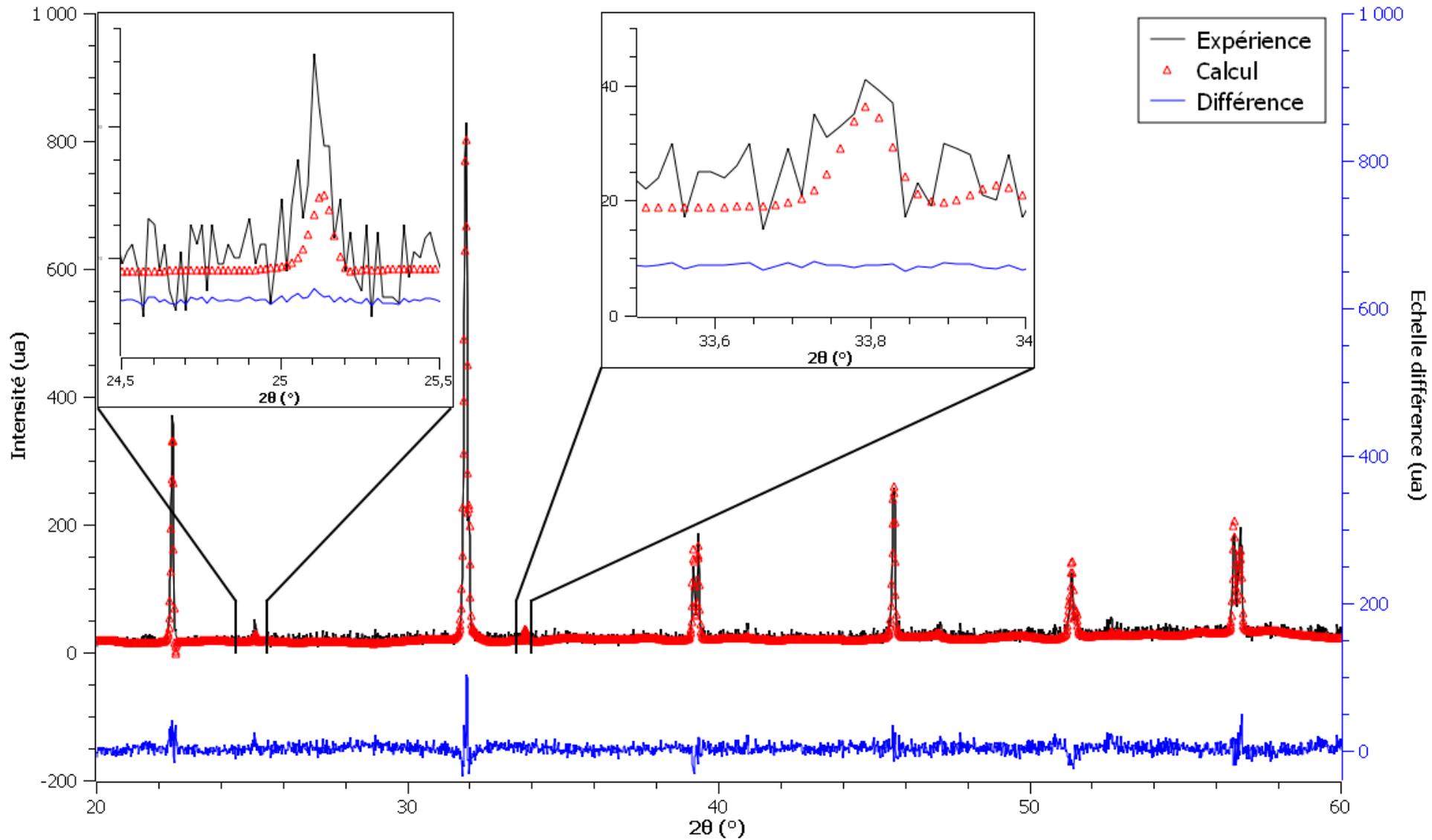
$$\beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 90,02^\circ$$

GoF = 1,25

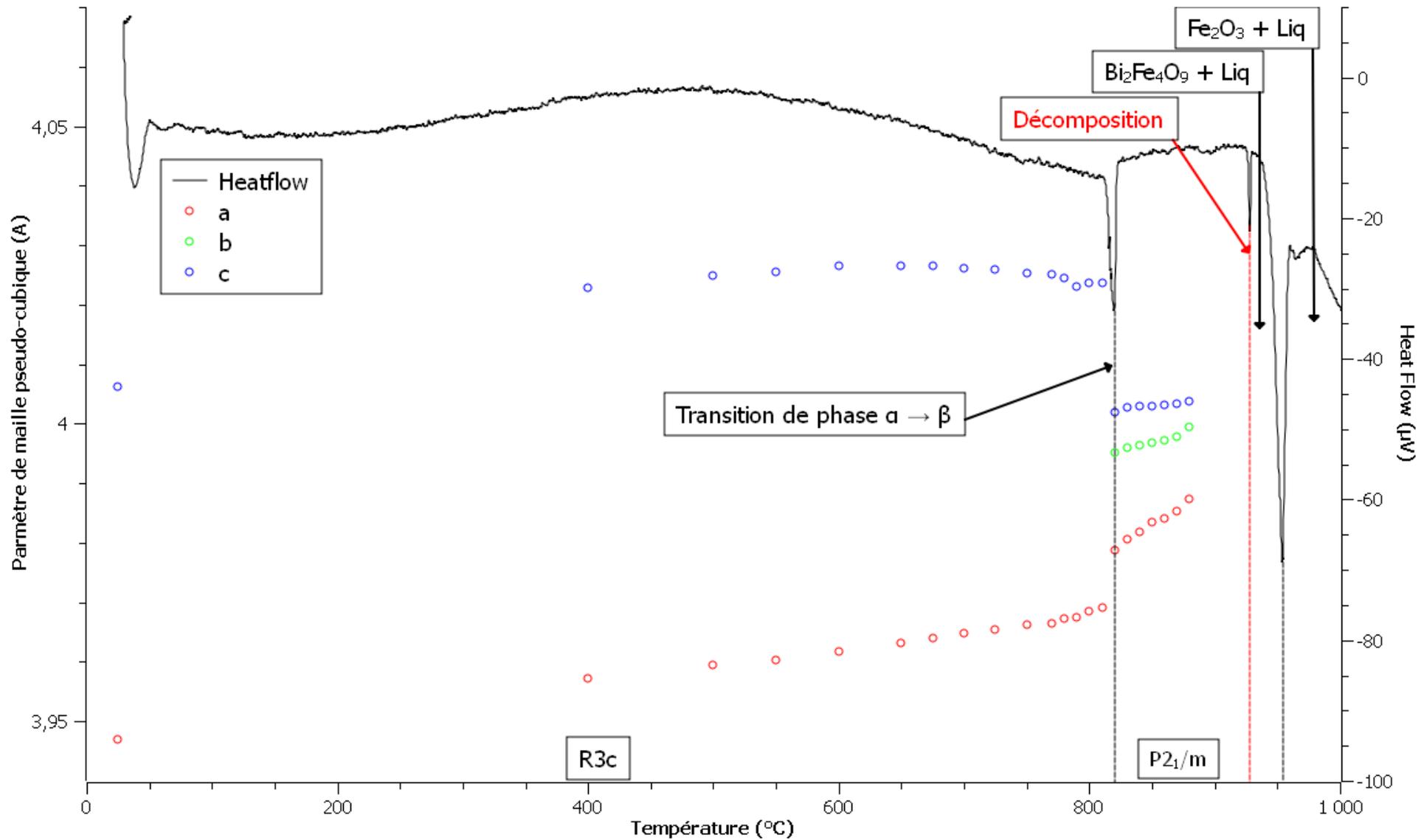
Problème d'intensité sur la raie

Diagramme rietveld de la phase Béta ($P2_1/m$)

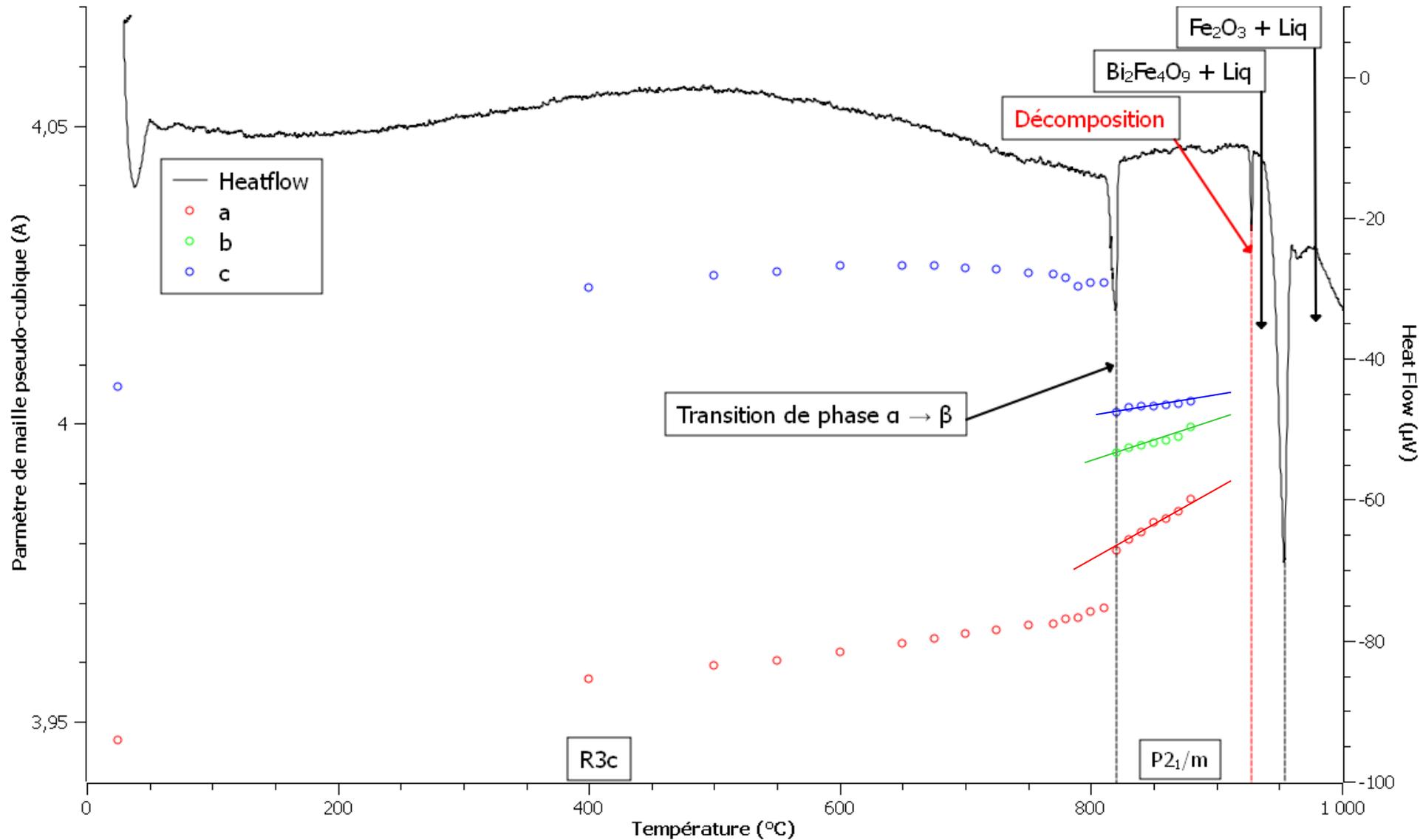


La phase $P2_1/m$ est vérifiée par le fait que nous retrouvons sur le Rietveld les pics de sur-structure

5a - Stabilité en température



5a - Stabilité en température



Les paramètres de mailles pseudo-cubique convergent vers une valeur particulière

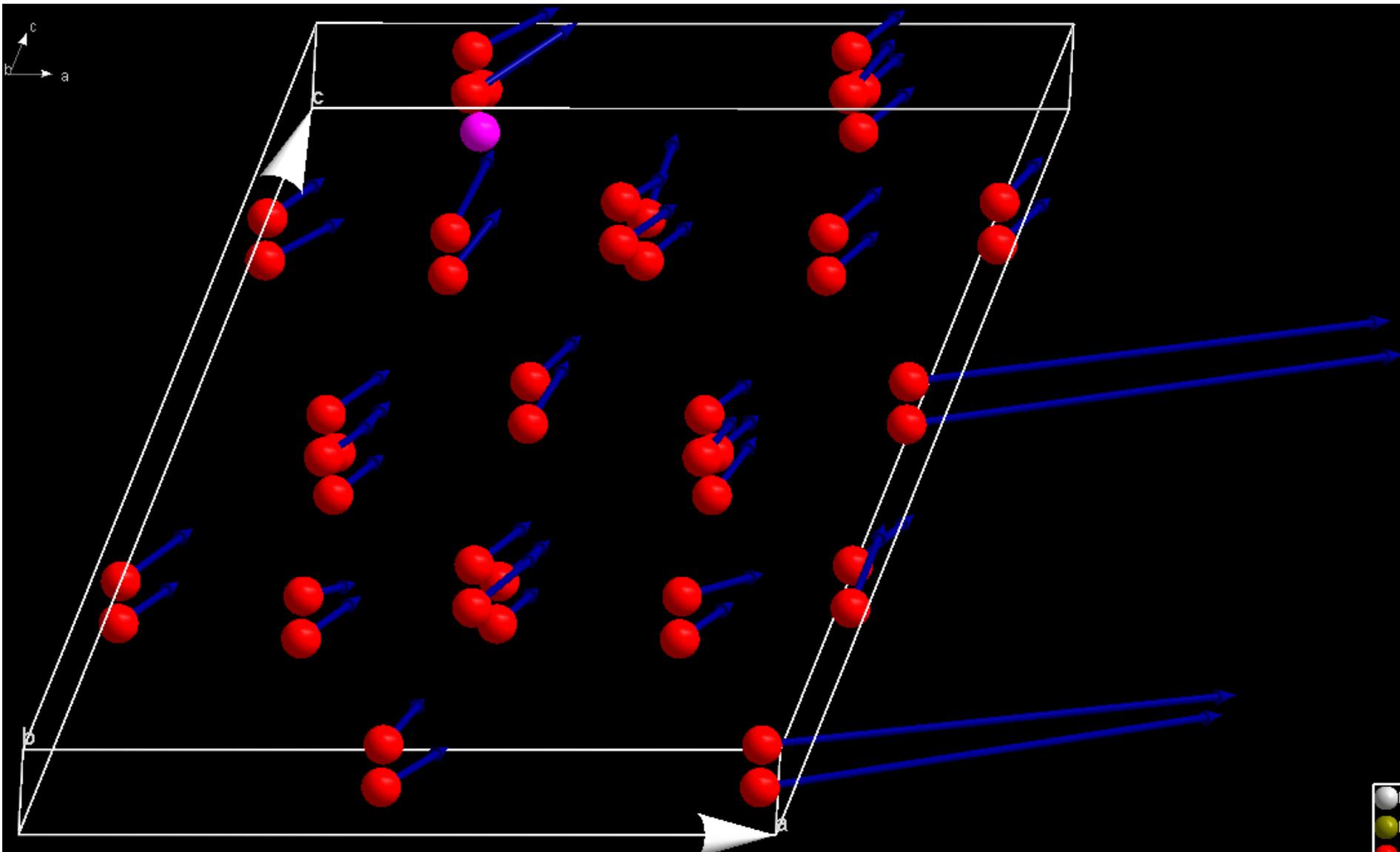
→ Existence d'une phase cubique stable ???

4b - Déplacements atomiques

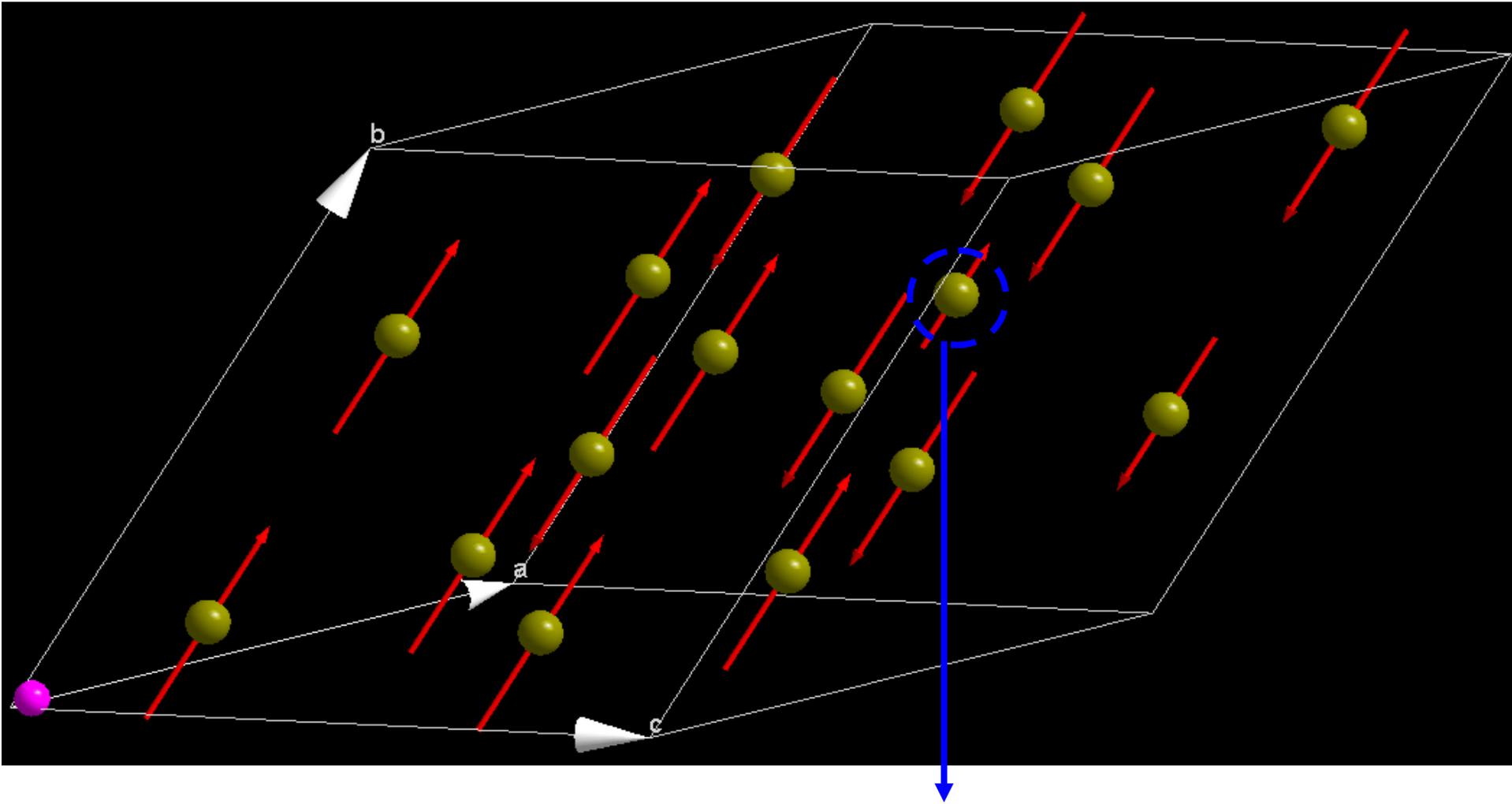
Les déplacements atomiques au sein de chacun des calculs possèdent une symétrie de type C3 pour la plupart des atomes, si nous observons la maille le long de l'axe (x,y,z).

Une différence de taille réside sur les systèmes lacunaires en oxygène : 4 atomes d'oxygènes sortent de la maille

Cas de la lacune d'oxygène chargée 0 (idem pour le cas de la charge +2)
Déplacements atomiques multipliés par 10 pour observé les évolutions



Les spins des atomes de fers ne varient quasiment pas, exceptés pour les lacunes de bismuth



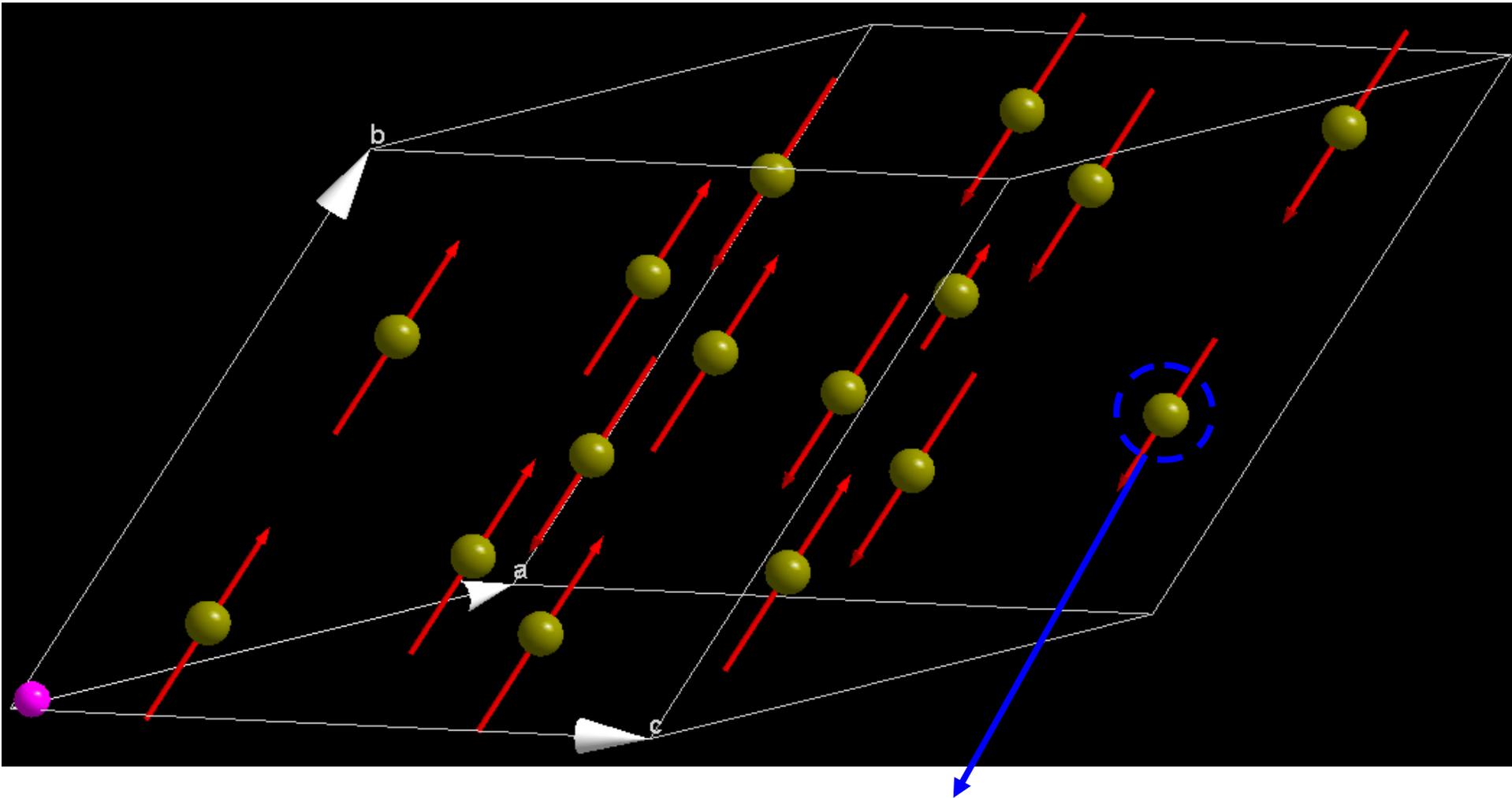
Cet atome de fer a une perte de $1,779 \mu_B$.

Coordonnées : $x \approx y \approx z \approx 0,63$

Distance à la lacune : $d_{\text{VBi}} \approx 6,53 \text{ \AA}$

Cette évolution apparaît dans les deux calculs mettant en place une lacune de bismuth (charges 0 et -1)

Les spins des atomes de fers ne varient quasiment pas, exceptés pour les lacunes de bismuth



Cet atome de fer a une perte de $0,842 \mu_B$.

Coordonnées : $x \approx 0,89$

$y \approx 0,38$

$z \approx 0,89$

Distance à la lacune : $d_{\text{VBi}} \approx 3,26 \text{ \AA}$

Cette évolution n'apparaît que dans le calcul de la lacune de bismuth chargé 0

Calculs sur les systèmes lacunaires en oxygène : faible modification du spin des atomes de fer. Seule une légère diminution des 2 atomes de fer entourant la lacune :

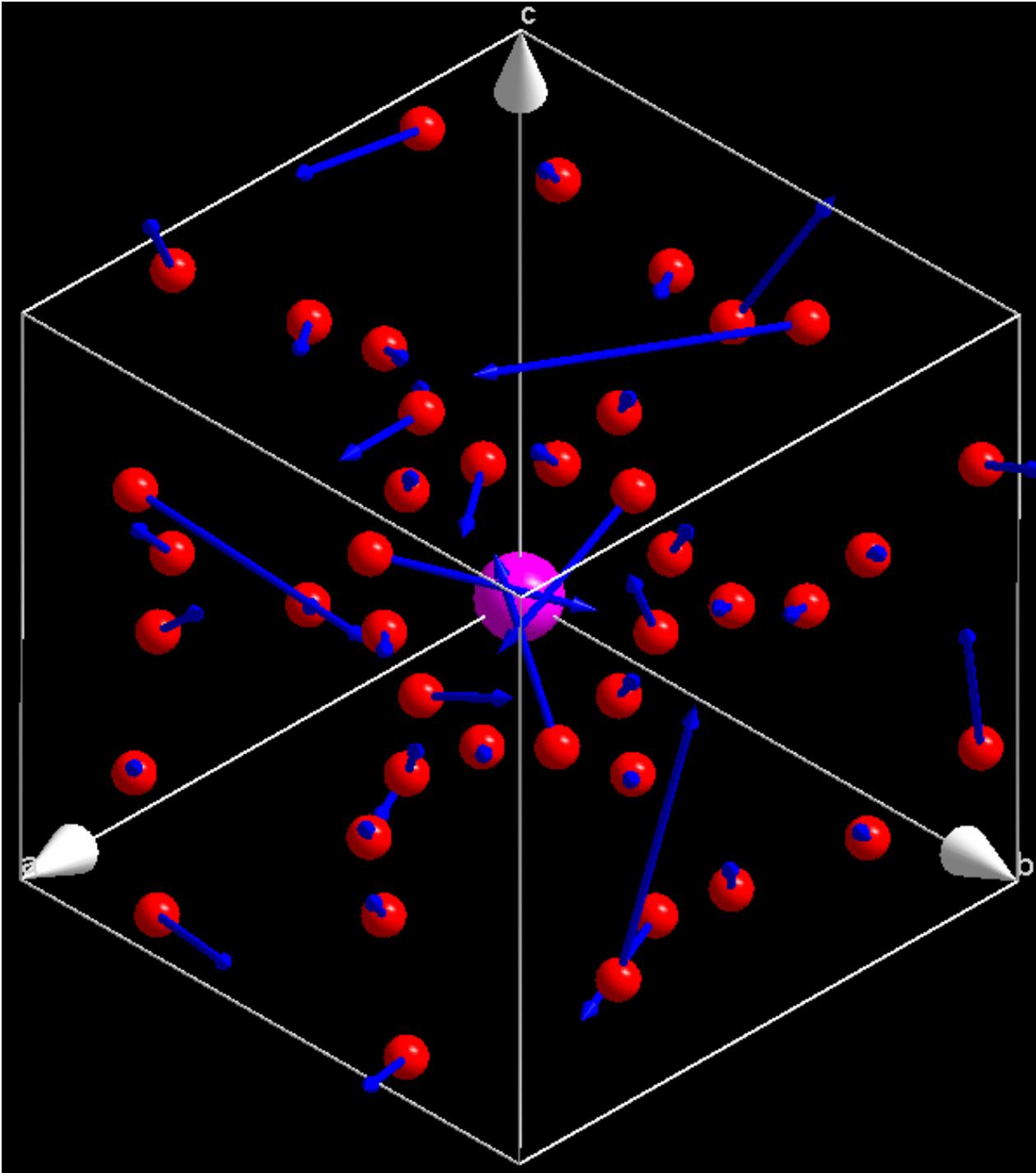
Cas de la lacune d'oxygène chargé 0

x	y	z	dV-Fe (Å)	Evolution Spin (μ_B)
0,13222	0,13958	0,14521	~2,29	-0,145
0,39009	0,88379	0,88546	~1,91	0,189

Valeurs ~10 fois moindre que le cas de la lacune de bismuth

Cas de la lacune d'oxygène chargé +2 :

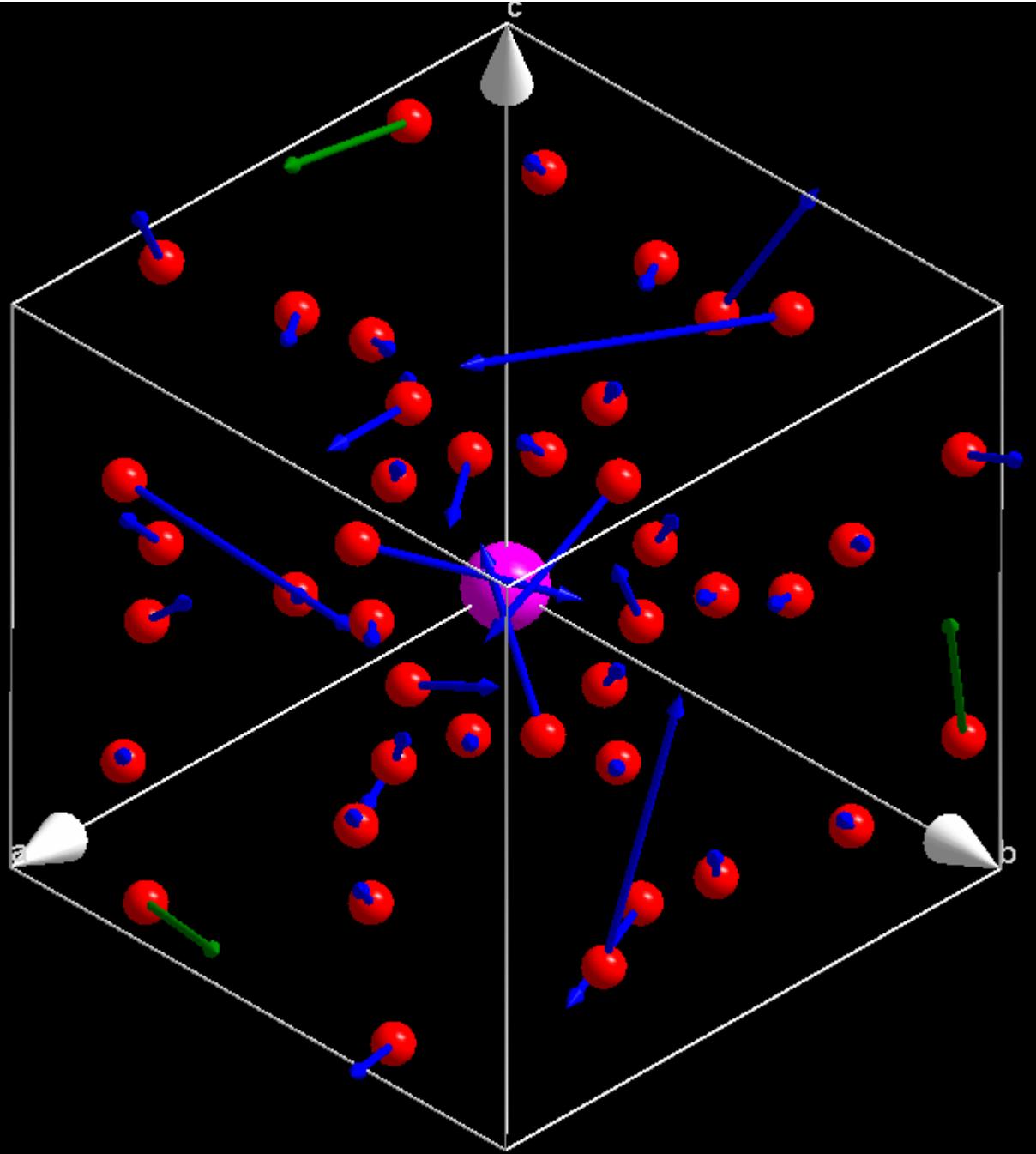
Aucun changement des spins : Evolution maximum $\approx 0,039 \mu_B$
Evolution minimum $\approx -0,029 \mu_B$

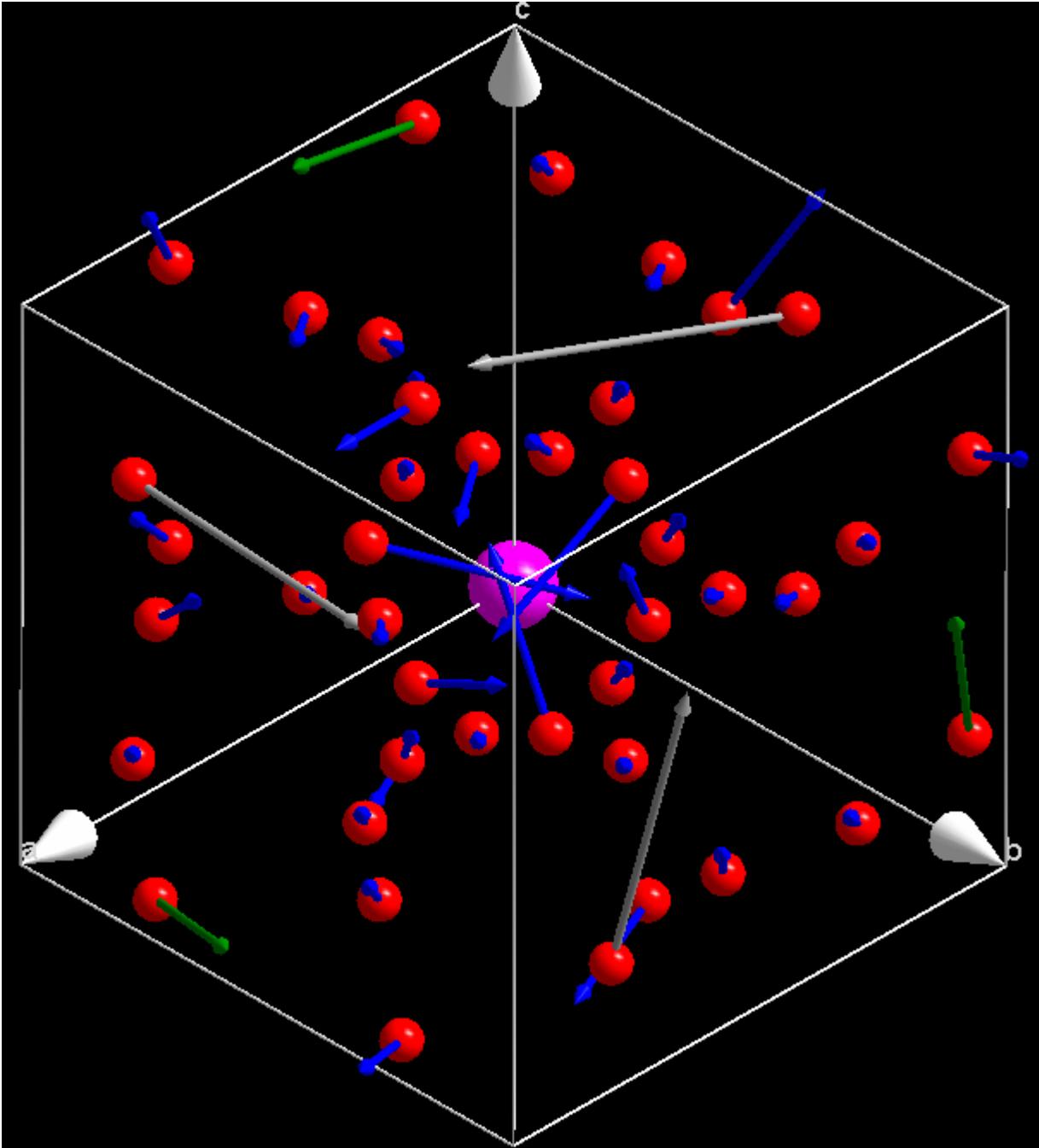


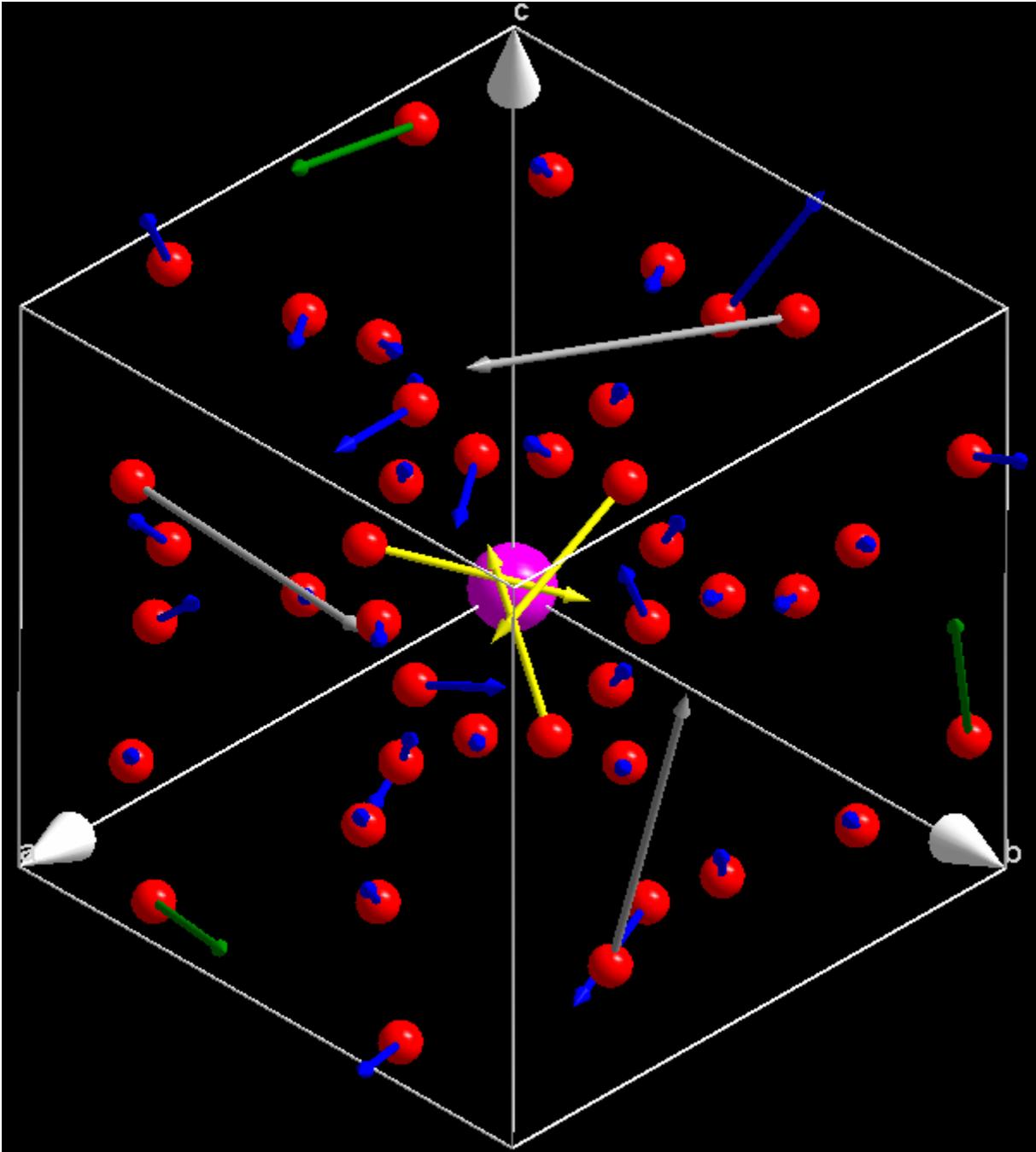
Déplacements atomiques
multipliés par 10 pour observé les
évolutions

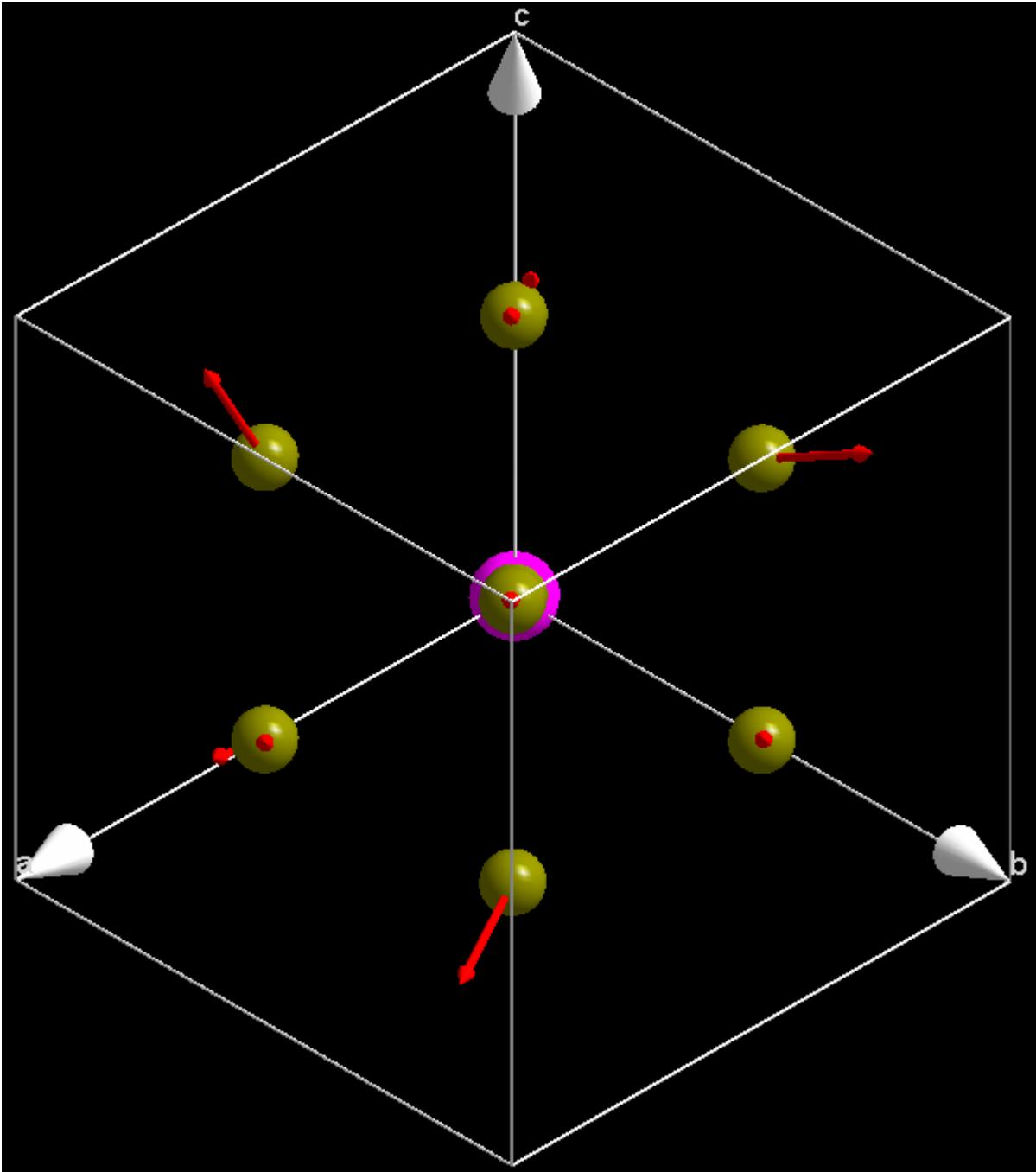
**Figure ne représentant que les
atomes d'oxygène**

Lacune Bismuth chargée 0









Déplacements atomiques multipliés par 10 pour observé les évolutions

Figure ne représentant que les atomes de fer

Lacune Bismuth chargée 0

Déplacements atomiques multipliés par 10 pour observé les évolutions

Figure ne représentant que les atomes de bismuth

Lacune Bismuth chargée 0

