

La pression comme outil de compréhension

Application aux oxydes fonctionnels de structure pérovskite

Jens Kreisel, Pierre Bouvier, Brahim Dkhil, Raphaël Haumont, Pierre-Eymeric Janolin

Résumé La compréhension d'oxydes fonctionnels de type pérovskite ABO_3 est un domaine de recherche très vaste et actif, à l'interface entre la chimie et la physique de l'état solide. L'idée centrale de cette étude est d'élucider les mécanismes physico-chimiques régissant les propriétés de ces oxydes pérovskites en utilisant le paramètre externe haute pression afin de modifier l'équilibre entre les interactions (électrostatique, élastique, électronique...) à courte et à longue distances. A travers l'étude de matériaux à propriétés exceptionnelles tels que les ferroélectriques relaxeurs ou les multiferroïques ou des matériaux plus communs tels que les ferroélectriques classiques, la pression se révèle être un outil d'analyse original qui permet de scruter la matière à toutes les échelles afin d'en extraire des informations structurales et, dans certains cas, d'accéder à des phénomènes physiques inattendus.

Mots-clés Pérovskite, oxyde, ferroélectrique, haute pression, structure cristallographique.

Abstract Understanding matter by using high-pressure: a case study of functional perovskite-type oxides

The understanding of functional ABO_3 perovskite-type oxides is a very active research area at the interface between solid state chemistry and physics. The central idea of this study is to use the external parameter high-pressure to elucidate the chemical/physical mechanisms that are at the origin of the remarkable physical properties. Our study of various perovskites with outstanding properties (relaxor ferroelectrics, multiferroics etc.) reveals that the parameter pressure is indeed a very useful tool to extract essential structural information which in turn provides a deeper understanding of the underlying mechanisms, and sometimes even allows discovering entirely new physical phenomena.

Keywords Perovskite, oxide, ferroelectrics, high-pressure, crystal structure.

Les oxydes de type pérovskite

Les oxydes dits fonctionnels (oxydes possédant une ou plusieurs propriété(s) – fonction(s) – qui est ou peut être utilisée dans une application) suscitent un intérêt croissant depuis de nombreuses années. La compréhension de ces oxydes nécessite de mettre en commun outils, savoir-faire et compétences à l'interface de la chimie et de la physique de l'état solide. Parmi ces oxydes fonctionnels, un grand nombre cristallise dans une structure pérovskite de formule chimique ABO_3 .

La structure cristallographique idéale, cubique, de la pérovskite est relativement simple : elle est formée d'enchaînements d'octaèdres BO_6 , reliés entre eux par leurs sommets ; les cations A , plus volumineux, occupent les cages cuboctaédriques entre les octaèdres (figure 1a). Toutefois, cette structure idéale est bien souvent distordue, notamment via une rotation des octaèdres BO_6 (distorsion antiferrodistorsive, figure 1b) et/ou un déplacement des cations A et/ou B par rapport aux oxygènes (distorsion polaire, figure 1c). Outre cette aptitude à adopter une multitude de distorsions différentes (pour une

discussion détaillée, voir [1]), la structure pérovskite permet d'accueillir sur ses sites A et/ou B la plupart des cations métalliques du tableau périodique, et même très souvent plusieurs cations différents sur le même site. Ces deux points confèrent à cette famille d'oxydes une diversité de propriétés physiques hors du commun, telles que le ferromagnétisme, la supraconductivité, la ferroélectricité, etc. Bien que ces propriétés soient connues depuis plusieurs décennies sur les pérovskites, la multitude des recherches menées

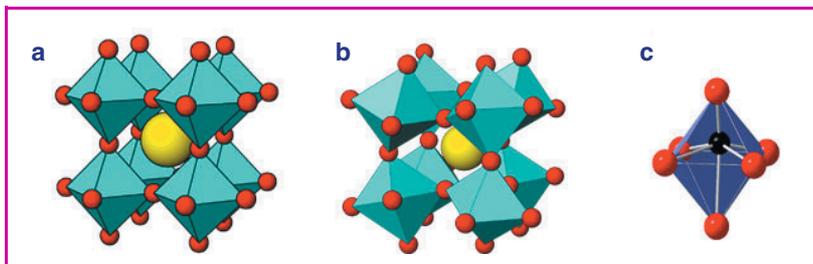


Figure 1 - Représentation de la structure dite pérovskite.

a) Représentation de la structure pérovskite idéale de symétrie cubique $Pm-3m$; b) Exemple d'une distorsion par un tilt d'octaèdre BO_6 . Cette distorsion peut jouer un rôle essentiel dans l'interaction magnétique entre des cations magnétiques ; c) Illustration d'une distorsion par déplacement cationique (cation B déplacé selon la direction $[111]$ dans un octaèdre BO_6). De tels déplacements des cations A et/ou B sont associés à des caractéristiques ferroélectriques.

conduit sans cesse à la découverte de phénomènes nouveaux auxquels sont souvent associés des superlatifs tels que « colossal » ou « géant ». Nous pouvons notamment citer la magnétorésistance « colossale » des couches minces d'oxydes de type $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ [2], la réponse piézoélectrique « géante » des cristaux de la solution solide entre $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ et PbTiO_3 [3-4], les propriétés magnéto-électriques et multiferroïques « colossales » [5-6] des matériaux tels que BiFeO_3 , ou encore les effets électrocalorifiques « géants » des couches minces $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$ [7].

Cependant, si de légères modifications structurales (distorsion et/ou substitution) de la structure pérovskite idéale sont en effet à l'origine de ses propriétés physiques remarquables, il est en général difficile de les caractériser précisément. Cette difficulté représente l'un des verrous majeurs dans la compréhension de ces oxydes.

Contexte et approche de cette étude

Les propriétés exceptionnelles observées dans certaines pérovskites, comme la magnétorésistance colossale ou la piézoélectricité géante, sont en fait souvent reliées à une structure qui est intrinsèquement nanostructurée. Dans ce contexte, nanostructuré signifie que ces matériaux présentent naturellement lors de leur synthèse, et de manière reproductible, des inhomogénéités locales à l'échelle nanométrique (1 à 100 nm) qui sont caractérisées par des propriétés chimiques, physiques et/ou structurales différentes. Ainsi, les propriétés exceptionnelles trouvent leurs origines dans la compétition entre ces instabilités locales. Il est donc primordial pour la compréhension de ces propriétés d'avoir une connaissance fine et approfondie des caractéristiques locales. Cela constitue l'un des grands défis actuels dans le domaine des oxydes nanostructurés. Dans ce contexte, notre recherche a pour objectif de développer et d'appliquer des approches originales afin de contribuer à la compréhension des mécanismes fondamentaux mis en jeu dans ces oxydes nanostructurés ; il s'agira notamment d'avoir une meilleure vision des relations propriétés physiques/structure moyenne/structure locale.

Le matériau ferroélectrique relaxeur, centre d'intérêt de nos recherches, est considéré comme le prototype même du matériau nanostructuré (figure 2). Sa structure pérovskite est dite complexe car plusieurs cations occupent le même site *B* (et/ou *A*). L'origine du phénomène de relaxation diélectrique, signature de ces matériaux, reste controversée. Bien que la structure moyenne soit souvent cubique (figure 2b), il est généralement admis que les propriétés physiques originales sont liées à l'existence de deux distorsions présentes au niveau de la structure locale :

- des régions nanométriques, les « nanorégions polaires », où des déplacements corrélés d'atomes donnent naissance à un ordre polaire local (figure 2c) ;
- la présence de domaines chimiquement ordonnés étendus sur quelques nanomètres uniquement (figure 2d).

La découverte en 1997 d'une réponse piézoélectrique exceptionnelle dans des matériaux à base de ces relaxeurs [3] a suscité une attention considérable tant de la communauté scientifique que des industriels. En effet, lorsqu'un relaxeur est associé à un ferroélectrique classique pour former le système « relaxeur/ferroélectrique classique », le matériau présente une réponse piézoélectrique supérieure à celle d'un matériau piézoélectrique de référence, tel que $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT). D'ailleurs, malgré leur découverte relativement récente, les cristaux de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -

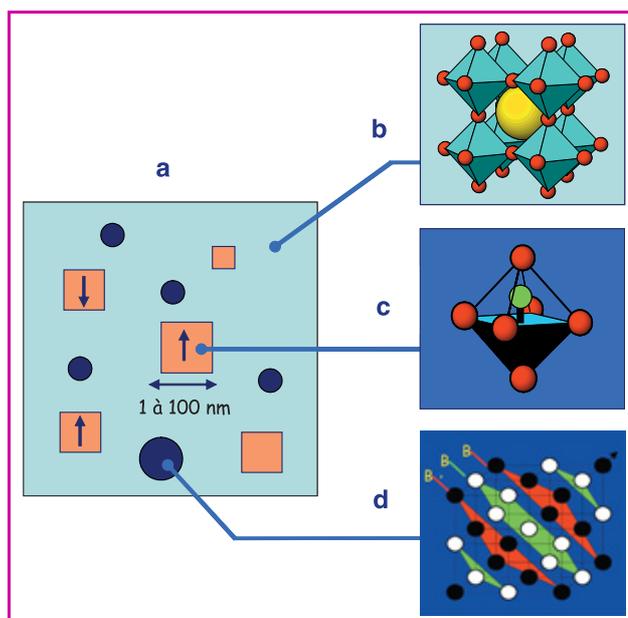


Figure 2 - Représentation schématique d'un **ferroélectrique relaxeur** $\text{PbB}_{1/3}\text{B}'_{2/3}\text{O}_3$ qui est considéré comme un oxyde nanostructuré (a).

Bien que la structure moyenne, la *matrice*, soit cubique *Pm-3m* (b), il est généralement admis que les propriétés physiques originales sont reliées à l'existence de deux distorsions au niveau de la structure locale : 1) les *nanorégions polaires* avec des déplacements corrélés de cations par rapport aux oxygènes qui donnent naissance à un dipôle électrique local (c) ; 2) les *nanorégions d'ordre chimique* avec une mise en ordre chimique planaire entre les cations *B* et *B'* (d).

PbTiO_3 (PMN-PT) et $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PZN-PT) ont déjà trouvé une application dans des sonars sous-marins [8] ou des sondes échographiques (figure 3).

Au début de nos études sur les relaxeurs, en 2000, l'approche habituelle consistait à les caractériser sous l'effet de la température, d'un champ électrique, ou encore en fonction d'une substitution chimique. Les études en fonction de la pression étaient encore extrêmement rares ou restreintes à des pressions relativement modestes ($p \leq 1$ GPa). Cependant, ces premiers travaux permettaient déjà d'apprécier l'intérêt du paramètre haute pression [9-11]. C'est pourquoi nous avons choisi de combiner le paramètre haute pression (jusqu'à 45 GPa en cellule à enclume de diamant, figure 4) avec diverses techniques de caractérisation permettant de sonder les instabilités à l'échelle nanométrique, sources des propriétés remarquables. Cette activité qui a dominé notre recherche récente sera décrite dans le paragraphe suivant.



Figure 3 - **L'échographie** : une application de la piézoélectricité.



Figure 4 - Illustration d'une cellule à enclumes de diamants (CED).

a) Présentation des différents éléments constitutifs de la CED (conçue par R. Le Toullec et P. Loubeyre). De gauche à droite : le capot et la membrane métallique, le cylindre inférieur et le piston supérieur.

b) Vue latérale de la chambre de compression (photo d'après Carnegie Geographical Lab) constitué d'un trou (diamètre 100 μm , épaisseur 25 μm) percé dans un joint métallique pris en sandwich entre les deux diamants taillés en pointe. Un tel joint constitue une chambre étanche dans laquelle est introduit l'échantillon à analyser (poudre ou cristal) et un milieu transmetteur de pression qui peut être un mélange d'alcool ou un gaz rare (argon, hélium, néon).

Lors de nos travaux sur les relaxeurs à base de pérovskites complexes, il est apparu indispensable d'étendre nos études. ces dernières, que l'on peut qualifier par « revenir aux choses simples », visent une connaissance approfondie de pérovskites simples (un type de cation *A* et *B*), ne possédant pas de nanostructure particulière, et qui servent souvent de référence. Quelques exemples de cet axe de recherche sont présentés plus loin.

Effet de la pression sur des ferroélectriques relaxeurs

Nos travaux sur les relaxeurs peuvent se résumer à une question à la fois vaste et précise : quel est l'effet de la pression sur les ferroélectriques relaxeurs ? Afin d'y répondre, il était important d'une part de choisir des cas d'études instructifs et comparatifs [$\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT), $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN), $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BTZ) et dérivés], et d'autre part de mettre en œuvre les techniques expérimentales adéquates.

Nos éléments de réponse actuels peuvent se résumer de la façon suivante : nous avons mis en évidence pour la première fois que les relaxeurs subissent des transitions de phase sous haute pression, les pressions critiques de transition étant de l'ordre de quelques GPa. Ces transitions de phase se font à l'échelle de la structure moyenne mais aussi à l'échelle locale (nanométrique) ; cependant, les pressions critiques associées à ces deux échelles ne coïncident pas nécessairement. Nous nous limiterons ici à présenter et discuter les résultats les plus significatifs obtenus sur PMN et NBT par spectroscopie Raman [12-13] et diffusion diffuse des rayons X au synchrotron [14-15].

Spectroscopie Raman sous pression

La diffusion Raman est une technique particulièrement adaptée pour l'étude de relaxeur puisqu'elle sonde l'échelle locale. Par exemple, de par son existence, le spectre Raman du premier ordre de PMN est la preuve, s'il en fallait encore une, de la nanostructure complexe de ce composé car sa symétrie moyenne, cubique, ne possède aucun mode actif en

diffusion Raman. Cette dernière devient réellement une technique de choix si l'on rajoute sa sensibilité aux changements structuraux faibles et sa facilité d'utilisation pour des études sous pression.

La diffusion Raman des relaxeurs NBT [12] et PMN [13] sous haute pression se révèle particulièrement spectaculaire puisqu'elle montre une nouvelle signature spectrale sous l'effet de la pression. Il est important de rappeler que le spectre Raman des relaxeurs est très peu sensible sous l'effet des autres paramètres que sont la température, le champ électrique ou la substitution chimique. La signature spectrale sous pression, caractéristique d'une transition de phase structurale, est très inhabituelle pour la famille des pérovskites et est probablement unique pour les relaxeurs à base de plomb ou de bismuth comme le suggèrent nos études sur d'autres relaxeurs [16-18]. D'autres études Raman montrent que la substitution d'un relaxeur avec un ferro-électrique classique influence significativement les transitions de phase, parce qu'elle étend le domaine de stabilité de la phase observée dans les conditions ambiantes [16].

Diffusion des rayons X au synchrotron sous pression

Bien que l'évolution des spectres Raman indique des modifications structurales importantes, l'accès aux détails des changements structuraux à l'échelle nanométrique reste difficile. En conséquence, l'étude a été élargie vers d'autres techniques. L'étude de la diffusion diffuse sur monocristaux sous haute pression par rayonnement synchrotron s'est révélée particulièrement instructive.

A titre d'illustration de nos résultats obtenus sur la ligne ID 30 de l'ESRF (« European Synchrotron Radiation Facility ») [14-15, 18], la *figure 5a-b* présente pour PMN des images du réseau réciproque obtenues à 0,1 GPa. On y détecte des taches de Bragg, une diffusion diffuse aux pieds des pics de Bragg et de faibles raies diffuses en position de surstructure. La présence de la diffusion diffuse et des raies de surstructure met en évidence des déviations locales par rapport à la structure moyenne. La diffusion diffuse autour des taches de Bragg a été reliée à l'existence des nanorégions polaires ;

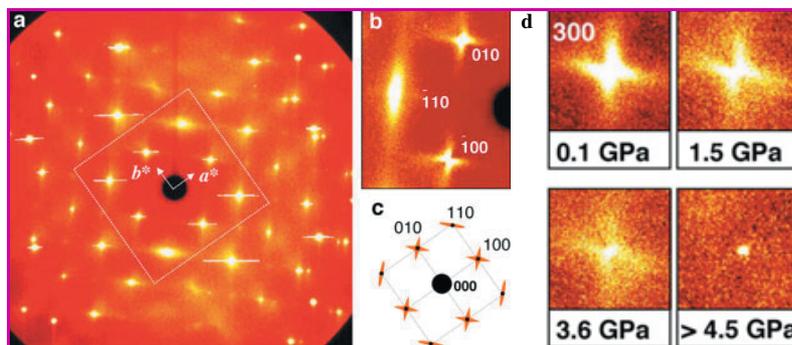


Figure 5 - Diffusion des rayons X sur monocristal au synchrotron (ESRF) sur $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

Les images de type « cristal tournant » montrent à condition ambiante des raies de Bragg et une importante diffusion diffuse (a, b et c) qui vient de la nanostructure (voir *figure 2*). La diffusion diffuse autour des taches de Bragg a été reliée à l'existence des nanorégions polaires ; quant aux raies de surstructure, elles sont associées à la présence de domaines chimiquement ordonnés de taille nanométrique. La photo d montre comment la diffusion diffuse au pied de la raie (300) est progressivement supprimée sous l'effet de la pression. Ce comportement suggère une modification fondamentale des propriétés de relaxation et illustre qualitativement que ce relaxeur s'ordonne sous l'effet de la pression : les régions polaires n'existent plus à haute pression.

quant aux raies de surstructure, elles sont associées à la présence de domaines chimiquement ordonnés de taille nanométrique (les cations Mg^{2+} et Nb^{5+} de PMN sont distribués de façon aléatoire sauf dans ces domaines).

Sous l'effet de la pression, PMN évolue notablement. L'évolution la plus spectaculaire est la disparition de la diffusion diffuse sous pression. A titre d'exemple, la *figure 5d* montre comment la diffusion diffuse au pied de la raie (300) est progressivement supprimée jusqu'à disparaître vers 4,5 GPa. Ce comportement suggère une modification fondamentale des propriétés de relaxation et illustre qualitativement que ce relaxeur s'ordonne sous l'effet de la pression : les régions polaires n'existent plus à haute pression. Notre analyse montre que cette disparition est à la fois due à une réduction de la polarité des régions (diminution des déplacements polaires) et à une diminution de la taille de ces régions polaires.

Enfin, il convient de souligner que les trois relaxeurs NBT [14], PMN [15] et PZN [18], qui sont pourtant de chimie et de structure moyenne assez différentes (respectivement $R3c$, $Pm-3m$ et $R3m$), présentent tous sous pression une suppression de la diffusion diffuse et la propriété commune de transiter vers une structure non cubique.

Contribution à l'étude de pérovskites dites classiques sous pression

Dans nos études sur les ferroélectriques relaxeurs, comme c'est le cas pour d'autres pérovskites à propriétés remarquables, il est apparu que l'analyse des données est compliquée par le fait, d'une part de la nanostructure complexe, et d'autre part, de la superposition de différentes distorsions structurales (rotation d'octaèdres et déplacements cationiques). En conséquence, nous avons décidé de « simplifier » le problème en étendant nos études aux pérovskites simples (modèles) pour pouvoir, dans un deuxième temps, mieux appréhender et comprendre les pérovskites complexes comme les relaxeurs. Pour répondre à cet objectif, nous avons choisi trois types de distorsions : uniquement des rotations des octaèdres BO_6 (*figure 1b*), i.e. $LaAlO_3$; uniquement des déplacements cationiques (*figure 1c*), i.e. $PbTiO_3$; superposition de déplacements cationiques et de rotations d'octaèdres, i.e. $BiFeO_3$.

Distorsion avec rotation d'octaèdre : effet de la pression sur $LaAlO_3$

$LaAlO_3$ (LAO), qui cristallise dans une structure rhomboédrique dans des conditions ambiantes, est largement utilisé comme substrat pour les couches minces d'oxydes et est aujourd'hui considéré comme un matériau prometteur dans les applications de type *high-k* (forte constante diélectrique).

Nos études sous pression par spectroscopie Raman et diffraction sur poudre par rayonnement synchrotron montrent que LAO présente des instabilités importantes vis-à-vis de la pression [19]. C'est notamment l'observation d'un mode mou (*figure 6*) qui met en évidence que l'angle de rotation des octaèdres AlO_6 diminue progressivement jusqu'à la transition autour de 13 GPa où la structure transite vers une symétrie cubique $Pm-3m$. Les contraintes interfaciales qui peuvent se développer dans des couches minces, de l'ordre de quelques GPa, ne devraient donc pas pouvoir modifier notablement sa structure.

On peut noter que la réduction de la rotation d'octaèdre n'était pas attendue par les spécialistes du domaine et rend

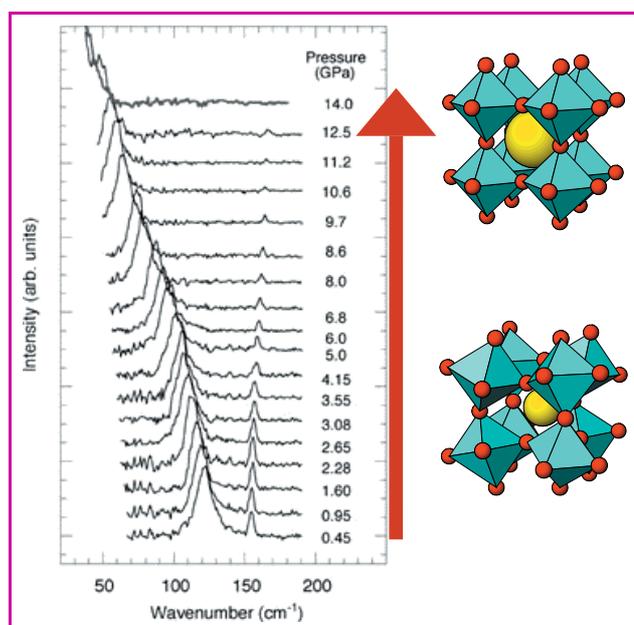


Figure 6 - Évolution des spectres Raman de $LaAlO_3$ (LAO) en fonction de la pression.

L'observation en fonction de la pression d'un mode mou (mode de vibration vers 120 cm^{-1} qui diminue en fréquence) est signe de l'approche d'une transition de phase. A condition ambiante, LAO est rhomboédrique et présente une inclinaison des octaèdres. L'évolution en fréquence du mode mou avec la pression met en évidence que l'angle de rotation des octaèdres AlO_6 diminue progressivement jusqu'à la transition autour de 13 GPa où la structure transite vers une pérovskite idéale sans inclinaison d'octaèdre (symétrie cubique $Pm-3m$).

caduque l'idée admise depuis plus de trente ans que la pression conduit systématiquement à une augmentation de l'angle de rotation des octaèdres [20]. L'existence de contre-exemples a maintenant été confirmée et est expliquée par de nouveaux modèles théoriques [21-22].

Distorsion ferroélectrique : effet de la pression sur $PbTiO_3$

Les matériaux ferroélectriques présentent un fort potentiel d'application. La polarisation rémanente et le champ coercitif constituent les deux propriétés caractéristiques de la ferroélectricité et sont notamment utilisées dans deux types d'applications : les mémoires non volatiles et les diodes optiques.

D'un point de vue fondamental, un célèbre papier écrit il y a trente ans a conduit au principe largement accepté que, dans des pérovskites, une pression hydrostatique diminue d'abord la ferroélectricité avant de la supprimer totalement au-delà d'une certaine pression critique [20]. En combinant des résultats expérimentaux (diffusion Raman et rayonnement synchrotron) et des calculs *ab initio*, nous avons montré récemment qu'un tel scénario décrit effectivement bien les phénomènes physiques à basse pression, mais n'est plus valable à haute pression : en effet, quand la pression augmente au-delà d'une certaine valeur, $PbTiO_3$ devient de nouveau ferroélectrique [23].

Comment peut-on alors comprendre ce changement de régime inattendu et le mécanisme physique sous-jacent ? La clé se trouve dans le comportement des orbitales électroniques en fonction de la pression. Nos calculs de la densité d'état électronique et les cartes de densité de charge

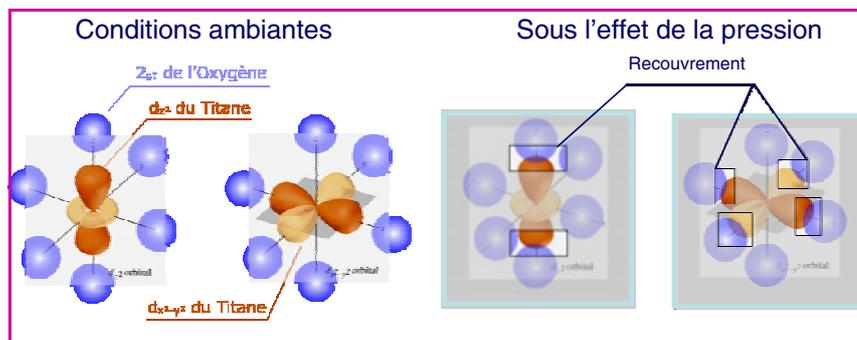


Figure 7 - Origine de la ferroélectricité de PbTiO_3 sous très haute pression. Représentation schématique de certaines orbitales électroniques de PbTiO_3 en allant des conditions ambiantes vers les hautes pressions. La figure illustre que les atomes sont tellement proches à haute pression qu'une description ionique de type « sphères dures » n'a plus de sens car les orbitales se recouvrent significativement et qu'il faut donc recourir à une description de type « orbitalaire » pour mieux décrire la physique. Nos études montrent qu'à partir d'une certaine pression critique, PbTiO_3 augmente de nouveau sa ferroélectricité (le titane sort du barycentre de l'octaèdre) pour réduire le recouvrement des orbitales $3d(e_g)$ du titane et des orbitales $2s$ de l'oxygène qui se révèle énergétiquement trop coûteux.

autour du titane peuvent être résumés de la façon suivante : au-delà d'une certaine pression critique, les atomes sont tellement proches qu'une description ionique de type « sphères dures » n'a plus de sens et qu'il faut recourir à une description de type « orbitalaire » ; ainsi lorsque la pression augmente, les atomes se rapprochent et cela conduit à un recouvrement des orbitales, mécanisme coûteux en énergie, si bien que PbTiO_3 va alors ré-augmenter sa ferroélectricité pour réduire le recouvrement des orbitales $3d(e_g)$ du titane et des orbitales $2s$ de l'oxygène (figure 7).

En conséquence, la ferroélectricité originale observée sous pression est de nature différente de celle couramment observée dans les conditions ambiantes car elle est due à des effets électroniques plutôt qu'à des interactions ioniques à longue distance. Les simulations *ab initio* montrent que ce phénomène doit être observé dans n'importe quelle pérovskite, mais aussi dans d'autres structures impliquant un métal de transition environné par des atomes d'oxygène. Concrètement, ces calculs suggèrent que toutes les pérovskites isolantes sont ferroélectriques à haute pression ; une telle hypothèse ouvre un tout nouveau champ d'investigations.

Distorsion ferroélectrique et tilts d'octaèdre : effet de la pression sur BiFeO_3

Les multiferroïques sont des matériaux dans lesquels deux ou trois ordres ferroïques (ferroélectrique, ferromagnétique et/ou ferroélastique) coexistent dans la même phase. Il est ainsi possible d'induire une aimantation par un champ électrique ou une polarisation électrique par un champ magnétique. D'un point de vue technologique, le contrôle mutuel des propriétés électriques et magnétiques est extrêmement prometteur.

Actuellement, nous nous intéressons particulièrement à la compréhension du composé BiFeO_3 (BFO), généralement considéré comme l'un des multiferroïques modèles [24]. Contrairement à la très grande majorité des matériaux multiferroïques, BFO est un multiferroïque « robuste » puisqu'il possède des températures de transition antiferromagnétique ($T_N = 370^\circ\text{C}$) et ferroélectrique ($T_C = 810^\circ\text{C}$) bien au-dessus de la température ambiante. La structure de BiFeO_3 est complexe et très distordue, et peut être décrite par des déplacements des cations Bi^{3+} et Fe^{3+}

(propriétés ferroélectriques) superposés à une rotation des octaèdres FeO_6 . Les atomes d'oxygène sont le paramètre clé dans le magnétisme puisqu'ils permettent le super-échange entre les moments magnétiques portés par les Fe^{3+} . Depuis la découverte récente d'une polarisation ferroélectrique exaltée de $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dans des couches minces épitaxiées [6] (à comparer à $9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour BFO massif [25]), les travaux sur BFO ont connu un essor considérable. Malgré cela, l'origine de cette exaltation n'est toujours pas comprise et la première interprétation qui en a été faite en termes de contraintes d'épitaxie n'est pas suffisante pour rendre compte de ce phénomène [6, 26]. Rappelons que les contraintes dans les couches minces peuvent atteindre des valeurs importantes de l'ordre de quelques GPa ; ce point nous a motivé à étudier BFO sous haute pression.

L'évolution des spectres Raman en fonction de la pression met en évidence une succession de trois transitions de phases structurales, qui sont conditionnées par la compétition complexe des différentes instabilités [27]. A noter que la première transition est située à une pression de seulement 2,6 GPa. Nous proposons que cette transition structurale à basse pression permette en partie d'expliquer les propriétés remarquables observées sur les films minces. L'argument est le suivant : un simple calcul permet d'estimer une contrainte d'environ 2,5 GPa à l'interface entre le substrat de SrTiO_3 et la couche mince de BFO [27-28]. Par conséquent, la déformation de la couche ne se fait pas dans un régime purement élastique mais en présence d'instabilités structurales, donc dans un régime fortement anharmonique (critique). Une telle situation laisse entrevoir la possibilité d'exalter les propriétés des multiferroïques en imposant et/ou contrôlant la contrainte subie par la couche mince lors de son élaboration. Rappelons cependant qu'une pression hydrostatique n'est en aucun cas identique à une contrainte rencontrée dans le système couche mince/substrat où l'on rencontre généralement des champs de contraintes anisotropes. Nous pensons néanmoins que la présence de transitions de phase à basse pression hydrostatique (servant de référence) doit être prise en compte et donne qualitativement une idée des instabilités structurales qui peuvent apparaître sous une influence mécanique extérieure.

Conclusion et perspectives

Nos résultats obtenus sur des relaxeurs sous pression par différentes techniques montrent qu'une pression de quelques GPa (ordre de grandeur des pressions/contraintes rencontrées dans les couches minces) modifie fondamentalement les propriétés structurales et ferroélectriques des relaxeurs. Lors des études sur les relaxeurs, il est apparu essentiel d'étendre nos travaux aux pérovskites simples, souvent faussement considérées comme bien comprises. Les premiers résultats démontrent que cet axe est incontournable pour notre travail et va certainement prendre de l'ampleur dans nos recherches futures.

Pour souligner l'intérêt grandissant pour les études sous pression, nous pouvons citer d'autres résultats intéressants de la littérature : les travaux de Rouquette *et al.* sur le piézoélectrique $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ mettant en évidence un diagramme

de phase $x-p$ extraordinairement riche [29-30], ou encore les calculs *ab initio* publiés par Wu et Cohen [31] qui indiquent la possibilité d'observer une réponse piézoélectrique géante à haute pression dans le ferroélectrique modèle PbTiO_3 , alors que cette propriété n'avait été observée auparavant que pour des solutions solides complexes dans les conditions normales de pression. Ce dernier résultat démontre de nouveau l'intérêt de revenir à des systèmes plus simples, même pour comprendre le phénomène de piézoélectricité géante des structures pérovskites complexes.

En résumé, les études récentes d'oxydes fonctionnels illustrent que l'utilisation de la haute pression se révèle être un outil de choix pour mieux les comprendre, et également pour en extraire de nouveaux phénomènes liés à la liaison chimique et à la physique des orbitales. A ce titre, nous sommes convaincus qu'une confrontation entre théorie et expérimentation est nécessaire pour faire progresser cette thématique de recherche.

Enfin, bien que nos études et celles de la littérature sur l'effet des hautes pressions soient de nature académique, nous pensons que ce type d'études fondamentales a le potentiel de conduire à la découverte de nouveaux matériaux technologiquement novateurs, tout comme cela a déjà été démontré par le passé pour d'autres pérovskites.

Remerciements

Les auteurs remercient I.A. Korner et L. Bellaïche du Département de physique de l'Université de l'Arkansas (E.-U.) pour les discussions et les calculs *ab initio* sous pression.

Références

- [1] Mitchell R.H., *Pervovskites: Modern and Ancient*, Almaz Press, Ontario (Canada), 2002.
- [2] Helmolt R.V., Wecker J., Holzapfel B., Schultz L., Samwer K., *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 71, p. 2331.
- [3] Park S.E., Shrout T.R., *J. Appl. Phys.*, **1997**, 82, p. 1804.
- [4] Park S.E., Hackenberger W., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2002**, 6, p. 11.
- [5] Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura T., *Nature*, **2003**, 426, p. 55.
- [6] Wang J., Neaton J.B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S.B., Liu B., Viehland D., Vaithyathan V., Schlom D.G., Waghmare U.V., Spaldin N.A., Rabe K.M., Wuttig M., Ramesh R., *Science*, **2003**, 299, p. 1719.
- [7] Mischenko A.S., Zhang Q., Scott J.F., Whatmore R.W., Mathur N.D., *Science*, **2006**, 311, p. 1270.
- [8] Kreisel J., Glazer A.M., Bouvier P., *Fundamental Physics of Ferroelectrics 2004*, Williamsburg (E.-U.), février 2004.
- [9] Yasuda N., Ohwa H., Oohashi J., Nomura K., Terauchi H., Iwata M., Ishibashi Y., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1997**, 66, p. 1920.
- [10] Samara G.A., Venturini E.L., *Phase Transitions*, **2006**, 79, p. 21.
- [11] Samara G.A., *AIP Conf. Proc.*, **2000**, 535, p. 344.
- [12] Kreisel J., Glazer A.M., Bouvier P., Lucazeau G., *Phys. Rev. B*, **2001**, 63, p. 174106.
- [13] Kreisel J., Dkhil B., Bouvier P., Kiat J.M., *Phys. Rev. B*, **2002**, 65, p. 172101.
- [14] Kreisel J., Bouvier P., Dkhil B., Thomas P.A., Glazer A.M., Welberry T.R., Chaabane B., Mezouar M., *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, p. 014113.
- [15] Chaabane B., Kreisel J., Dkhil B., Bouvier P., Mezouar M., *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 90, p. 257601.
- [16] Chaabane B., Kreisel J., Bouvier P., Lucazeau G., Dkhil B., *Phys. Rev. B*, **2004**, 70, p. 134114.
- [17] Trujillo S., Kreisel J., Jiang Q., Smith J.H., Thomas P.A., Bouvier P., Weiss F., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2005**, 17, p. 6587.
- [18] Janolin P.E., Dkhil B., Bouvier P., Kreisel J., Thomas P.A., *Phys. Rev. B*, **2006**, 73, p. 094128.
- [19] Bouvier P., Kreisel J., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2002**, 14, p. 3981.
- [20] Samara G.A., Sakudo T., Yoshimitsu K., *Phys. Rev. Lett.*, **1975**, 35, p. 1767.
- [21] Angel R.J., Zhao J., Ross N.L., *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, p. 025503.
- [22] Tohei T., Kuwabara A., Yamamoto T., Oba F., Tanaka I., *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 94, p. 035502.
- [23] Kornev I.A., Bellaïche L., Bouvier P., Janolin P.-E., Dkhil B., Kreisel J., *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, p. 196804.
- [24] Kadomtseva A.M., Popov Y.F., Pyatakov A.P., Vorob'ev G.P., Zvezdin A.É., Viehland D., *Phase Transitions*, **2006**, 79, p. 1019.
- [25] Wang Y.P., Zhou L., Zhang M.F., Chen X.Y., Liu J.-M., Liu Z.G., *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, p. 1731.
- [26] Ederer C., Spaldin N.A., *Phys. Rev. B*, **2005**, 71, p. 014113.
- [27] Kreisel J., Haumont R., Bouvier P., *Physical Review B*, **2007**, soumis.
- [28] Haumont R., Kreisel J., Bouvier P., *Phase Transitions*, **2006**, 79, p. 1043.
- [29] Rouquette J., Haines J., Bormand V., Pintard M., Papet P., Bousquet C., Konczewicz L., Gorelli F.A., Hull S., *Phys. Rev. B*, **2004**, 70, p. 014108.
- [30] Rouquette J., Haines J., Bormand V., Pintard M., Papet P., Marshall W.G., Hull S., *Phys. Rev. B*, **2005**, 71, p. 024112.
- [31] Wu Z., Cohen R.E., *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, p. 037601.



J. Kreisel



P. Bouvier



B. Dkhil



R. Haumont



P.-E. Janolin

Jens Kreisel (auteur correspondant)

est chargé de recherche CNRS au Laboratoire des matériaux et du génie physique, à l'INP Grenoble-Minatec*. Il a reçu la **Médaille de bronze du CNRS en 2005**. Il est également éditeur en chef de la revue internationale *Phase Transitions* et membre nommé du conseil scientifique du département de Chimie au CNRS.

Photo : © CNRS Photothèque/Bérangère Haëgy.

Pierre Bouvier

est chargé de recherche CNRS au Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et des interfaces, CNRS, INP Grenoble.

Brahim Dkhil

est maître de conférences au Laboratoire Structures, propriétés et modélisation des solides, CNRS, École Centrale de Paris.

Raphaël Haumont

est maître de conférences au Laboratoire de physico-chimie de l'état solide, ICMMO, CNRS, Université Paris 11.

Pierre-Eymeric Janolin

est doctorant au Laboratoire Structures, propriétés et modélisation des solides, CNRS, École Centrale de Paris.

* Laboratoire des matériaux et du génie physique, BP 257, INP Grenoble Minatec, 3 parvis Louis Néel, 38016 Grenoble Cedex.
Courriel : kreisel@inp.g.fr