



UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 564 PHYSIQUE EN ÎLE-DE-FRANCE

DISCIPLINE : PHYSIQUE

SYNTHÈSE EN FRANÇAIS DE LA THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

JELLE DIONOT

**Topologie de la polarisation ferroélectrique
à la surface (001) de BaTiO₃
par calculs ab initio
et microscopie-spectroscopie d'électrons**

Service de Physique de l'État Condensé (SPEC), CEA–CNRS UMR 3680



Directeur de thèse : Dr. Grégory Geneste

Co-directeur de thèse : Dr. Nicholas Barrett

Composition du jury :

Rapporteurs : Dr. Jorge Íñiguez

Pr. Igor Kornev

Examineurs : Pr. Patrick Soukiasian

Dr. Tevfik Onur Menteş

Contents

I	Ferroélectricité à la surface de BaTiO₃	1
1	Ferroélectricité et BaTiO ₃	1
2	Surface d'oxydes et ferroélectricité dans BaTiO ₃ (001)	2
II	Simulation numérique	4
1	Théorie de la fonctionnelle de la densité et utilisation	4
2	Méthodologie	6
3	Résultats	8
3.1	Stabilité et polarisation du volume en fonction de la contrainte latérale	8
3.2	Stabilité des surfaces en fonction de la contrainte latérale	8
3.3	Effets de la taille du système	9
3.4	Déformations atomiques de surface	12
3.5	Structure électronique	13
3.6	Lacunes d'oxygène en surface	15
3.7	Conclusion	16
III	Microscopie et spectroscopie d'électrons	16
1	Microscopie d'électrons lents	17
2	Microscopie d'électrons photoémis	20
3	Conclusion des résultats expérimentaux	22
IV	Conclusion	22
	Références	24

I Ferroélectricité à la surface de BaTiO₃

I. 1. Ferroélectricité et BaTiO₃

Un matériau ferroélectrique (FE) présente une polarisation électrique spontanée qui peut être basculée par l'application d'un champ électrique externe. La polarisation électrique résulte de déplacements atomiques par rapport à une structure centrosymétrique non polaire. Cations et anions se déplacent dans des sens opposés, induisant un moment dipolaire microscopique. Ces matériaux présentent donc propriétés pyroélectriques et piézoélectriques. Souvent associés à une grande permittivité diélectrique, les matériaux FE trouvent leur application principalement dans le domaine des microsystèmes électromécaniques, en tant que capteurs et actionneurs, ou dans la production de composants électroniques élémentaires tels que les condensateurs. D'un point de vue technologique, la direction de la polarisation peut être utilisée dans l'élaboration de mémoires d'ordinateur non volatiles, tandis que les propriétés memristives du basculement de la polarisation offrent des perspectives nouvelles dans l'élaboration de composés électroniques non linéaires, intégrés à des circuits électroniques dits neuromorphiques.

En électrodynamique classique, la polarisation peut être définie comme la moyenne des contributions locales des moments dipolaires élémentaires: c'est donc une grandeur macroscopique (la théorie moderne de la polarisation [1, 2] donne une définition plus complexe de la polarisation macroscopique). À faible température, la polarisation moyenne est non nulle en raison de l'alignement des modes locaux sous l'effet des interactions dipôle-dipôle. À plus haute température, la polarisation moyenne s'annule du fait de l'agitation thermique. Dans ce cas, le matériau est dit paraélectrique (PE).

La transition FE-PE dépend de la température et a lieu à une température critique appelée température de Curie, T_C . Cette transition peut-être décrite par un modèle de type ordre-désordre [3, 4] ou bien displacif [5]. Dans ce travail de thèse, nous avons étudié le titanate de baryum, matériau FE prototypique de formule BaTiO₃.

Le titanate de baryum est un cristal ionocovalent de structure pérovskite présentant une succession de transitions de phase en fonction de la température [6]. BaTiO₃ est FE de structure rhomboédrique de 0 K à 183 K, orthorhombique de 183 K à 278 K, tétragonale de 278 K à 393 K et paraélectrique de structure cubique à partir de 393 K. Les structures PE cubique et FE tétragonale sont présentées dans la Figure 1.1.

Dans la phase PE, le paramètre de maille est $a = 3.996 \text{ \AA}$. Les atomes de baryum sont positionnés aux coins du cube, tandis que les atomes d'oxygène occupent le centre des faces, formant un octaèdre dont le centre est occupé par l'atome de titane. La phase

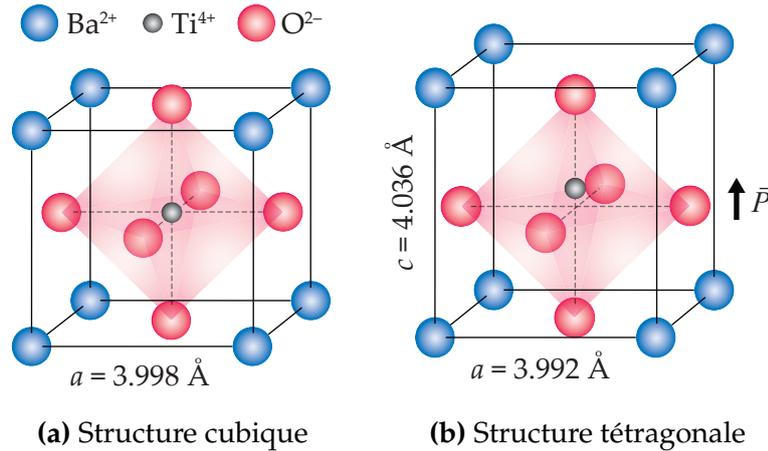


Figure 1.1: Schéma des structures (a) cubique et (b) tétragonale de BaTiO₃. La structure tétragonale est caractérisée par un déplacement relatif du titane par rapport à l'octaèdre d'atomes d'oxygène.

FE tétragonale est caractérisée par une élongation de la maille suivant l'axe polaire de paramètre de maille $c = 4.036 \text{ \AA}$ et par un rétrécissement suivant les directions a et b perpendiculaires, tel que $a = b = 3.992 \text{ \AA}$. L'atome central de titane et l'octaèdre d'oxygène se déplacent suivant des sens opposés, dans la direction de l'axe polaire, rendant ainsi la structure polaire (i.e. non-centrosymétrique) et présentant la formation du moment dipolaire.

Les phases ferroélectriques rhomboédrique, orthorhombique et tétragonale sont caractérisées par une polarisation macroscopique suivant les axes $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$, respectivement.

Dans ce travail de thèse, nous nous concentrons sur les phases cubique, tétragonale et orthorhombique, et plus particulièrement sur les propriétés de la polarisation ferroélectrique à la surface de BaTiO₃. Cette étude s'inscrit dans le domaine plus large de la physique des surfaces d'oxydes.

I. 2. Surface d'oxydes et ferroélectricité dans BaTiO₃(001)

Dans les oxydes, le changement de coordination associé à la présence de la surface modifie les propriétés atomiques et électroniques du matériau, parmi lesquelles le rumpling, la relaxation, le stress, et la structure électronique [7].

Dans le volume, la position la plus stable d'un atome résulte de l'équilibre des forces générées par l'ensemble des voisins. À la surface, le changement de coordination bouleverse cet équilibre et des phénomènes de relaxation ont lieu. Des déplacements atomiques perpendiculaires ou parallèles à la surface prennent place, afin de réduire l'impact énergétique de la surface sur les positions atomiques stables dans le volume

qu'elle délimite. Dans ce travail, nous considérons principalement le rumpling, défini par les déplacements relatifs entre les atomes suivant la direction perpendiculaire à la surface. Enfin, nous examinons la contrainte qui résulte du rétrécissement des liaisons chimiques dû à l'absence de voisins en surface. Nous étudions l'influence de la surface sur la polarisation ferroélectrique.

Dans les isolants à transfert de charge tel que BaTiO₃, le transfert d'électrons entre le métal et les atomes d'oxygène crée un potentiel électrostatique microscopique appelé potentiel de Madelung. Sur les sites anioniques (oxygène), le potentiel créé par les cations avoisinants est positif, conduisant à la stabilisation d'états électroniques constitués de combinaisons linéaires d'états O 2p, formant la bande de valence. À l'inverse, sur les sites cationiques (titane), le potentiel créé par les atomes d'oxygène est négatif et déstabilise les états électroniques résultant de combinaisons linéaires des orbitales du métal. Ceux-ci forment ainsi la bande de conduction. La bande interdite résulte donc principalement de cette différence de potentiel microscopique. Le changement de coordinence à la surface peut réduire la différence de potentiel microscopique et conduire à des modifications de la structure électronique. Les états électroniques résultant du potentiel microscopique plus faible à la surface sont appelés états de surface. Leur influence sur la polarisation ferroélectrique est étudiée dans ce travail.

En général, dans un système fini, la polarisation ferroélectrique n'est pas uniforme en raison des conditions aux limites qui définissent la géométrie du système. La polarisation est alors décrite par un champ vectoriel $\vec{P}(\vec{r})$. En électrodynamique classique, ce champ de polarisation est associé à une densité de charges de polarisation, les charges liées, définie par $\rho_b = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P}(\vec{r})$. À la surface d'un matériau décrite par un vecteur normal unitaire \vec{n} , cette densité de charges de polarisation se traduit par une densité surfacique de charge $\sigma = \vec{P} \cdot \vec{n}$. Cette densité surfacique de charges génère à son tour un champ électrique macroscopique au sein du système, appelé champ dépolarisant. Ce champ s'oppose à la polarisation en réduisant les déplacements polaires, déstabilisant ainsi la ferroélectricité. Afin de maintenir l'état ferroélectrique, le champ dépolarisant doit être écranté, c'est-à-dire compensé par un champ électrique macroscopique opposé.

On distingue trois types d'écrantage du champ dépolarisant, parmi lesquels figurent des mécanismes extrinsèques, intrinsèques et enfin d'auto-écrantage par structuration en domaines. D'une part, l'écrantage extrinsèque peut être assuré par l'adjonction d'adsorbats polaires à la surface ou d'électrodes métalliques dont les porteurs libres de charge permettent de réduire la charge nette de surface. D'autre part, des défauts ponctuels proches de la surface ou des dopants, modifiant le nombre

de porteurs de charges libres et leur mobilité, sont une source d'écrantage intrinsèque. Enfin, en l'absence ou en complément de ces précédents mécanismes, la formation de domaines de polarisation permet de réduire l'énergie électrostatique principalement stockée sous forme de champ dépolarisant. Ce phénomène permet à chaque domaines de polarisation uniforme d'écranter le champ dépolarisant qui lui est propre par l'ensemble des champs électriques macroscopique généré par les domaines voisins. Une telle situation est représentée par la Figure 1.2, montrant les domaines de polarisation uniforme (flèches noires), les charges de surface (symboles plus et moins) et les champs électriques macroscopiques associés (flèches rouges).

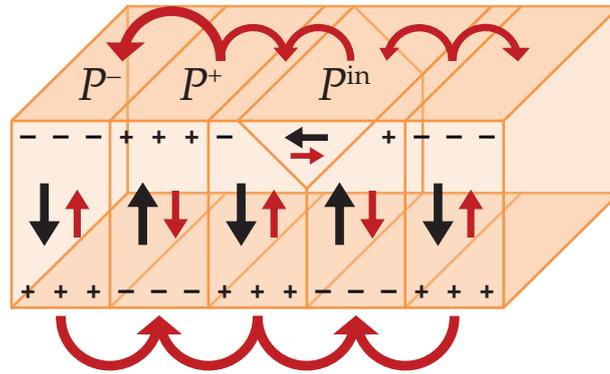


Figure 1.2: Schéma d'un arrangement idéal en domaines ferroélectriques au sein de BaTiO_3 tétragonale.

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons particulièrement à l'ordonnancement en domaines de polarisation apparaissant dans les systèmes ferroélectriques finis, dans le but d'étudier l'influence sur les conditions électrostatiques aux limites qui pénalisent énergétiquement la formation d'un état ferroélectrique stable. Nous avons adopté une double approche, théorique et expérimentale, afin d'étudier la topologie de la polarisation ferroélectrique de $\text{BaTiO}_3(001)$. La première est fondée sur la simulation numérique *ab initio*, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, de couches ultra-minces ferroélectriques. La deuxième porte sur l'observation, par microscopie et spectroscopie d'électrons, de la surface de monocristaux présentant des domaines. Le rôle et l'influence des lacunes d'oxygène sur la stabilité de la polarisation ferroélectrique de surface sont étudiés conjointement par ces deux approches.

II Simulation numérique

II. 1. Théorie de la fonctionnelle de la densité et utilisation

La théorie de la fonctionnelle de la densité vise à fournir une résolution en principe exacte à l'équation de Schrödinger. Elle s'appuie sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le premier établit que le potentiel externe qui affecte les N électrons est

une fonctionnelle unique de la densité électronique de l'état fondamental. Ainsi, la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental permet de définir le potentiel externe qui affecte les électrons en interaction. Le deuxième théorème établit que la densité électronique de l'état fondamental peut être calculée par la minimisation de l'énergie, fonctionnelle de la densité, en considérant un potentiel externe fixe. Ces théorèmes démontrent que le Hamiltonien d'un système à N électrons soumis à un potentiel externe peut être calculé à partir de la densité électronique de l'état fondamental par minimisation de l'énergie, au lieu de résoudre l'équation de Schrödinger multi-électronique. Toutefois, ces théorèmes n'apportent pas de formulation de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

À partir du premier théorème de Hohenberg et Kohn, Kohn et Sham ont considéré un système fictif constitué de N électrons non interagissants et soumis à un potentiel effectif, et dont l'état fondamental est caractérisé par la même densité électronique que le système à N électrons en interaction. En considérant un tel système fictif, le potentiel externe affectant les électrons non interagissants doit compenser l'absence des interactions électrons-électrons présentes dans le système réel, et ainsi correspondre à un potentiel effectif affectant des électrons non interagissants. Le potentiel effectif externe, dit de Kohn-Sham, comprend l'énergie de Hartree (qui tient compte des interactions entre les électrons), et l'énergie d'échange-corrélation (qui corrige l'énergie cinétique des électrons et tient compte des interactions quantiques relatives au spin électronique). Ce potentiel permet d'exprimer l'énergie de Kohn-Sham, caractéristique d'un système de N électrons non interagissants. Il en résulte une formulation du problème en un ensemble d'équations de Schrödinger mono-électroniques dont la résolution analytique est connue. Ces équations sont appelées équations de Kohn-Sham.

Dans cette thèse, les calculs ont été effectués dans l'approximation de la densité locale, qui fournit une approximation de l'énergie d'échange-corrélation. Elle est basée sur l'utilisation locale de l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène.

En pratique, la résolution des équations de Kohn-Sham se fait de façon auto-cohérente, par le calcul de la densité électronique du système et la minimisation de l'énergie, fonctionnelle de la densité. Dans ce travail, nous utilisons des pseudo-potentiels à norme conservée. L'approximation dite de cœur gelé permet le traitement explicite des électrons de semi-cœur et de valences, tandis que les électrons de cœur sont considérés comme figés. Nous avons effectué les calculs avec le code périodique ABINIT¹ [8], au sein duquel la décomposition des fonctions d'onde de Kohn-Sham

¹<http://www.abinit.org/>

est faite dans une base d'ondes planes. Les paramètres numériques (taille de la base d'onde planes, maillage en vecteurs du réseau réciproque) sont l'objet de tests numériques permettant de vérifier la convergence des résultats.

La simulation des surfaces se fait en utilisant le modèle du "slab" dans lequel une couche de vide est superposée sur l'empilement atomique formant le système fini. L'ensemble des couches atomiques et de la couche de vide constitue la supercellule, celle-ci satisfait les conditions aux limites périodiques et peut être utilisée dans les codes numériques périodiques. L'épaisseur de vide constitue également un paramètre numérique faisant l'objet de tests permettant de s'assurer de la bonne convergence des calculs de minimisation (il s'agit de s'assurer que les supercellules répétées périodiquement dans le calcul n'interagissent électrostatiquement pas entre elles).

Un algorithme d'optimisation de structure permet de calculer les positions atomiques les plus stables. L'optimisation de structure est menée sous contraintes de symétries : les opérations de symétrie (plan miroir, centre d'inversion, etc.) définies par les positions atomiques imposées initialement sont préservées tout au long de l'optimisation de structure.

Les observables physiques utilisées pour étudier les systèmes ferroélectriques et non polaires dont la structure est optimisée sont l'énergie totale, la configuration relaxée des atomes et la densité d'états électroniques.

II. 2. Méthodologie

Les calculs ont été effectués pour une gamme de paramètre de maille latéral a allant de 3.800 Å à 4.000 Å par pas de 0.025 Å.

D'une part, on modélise les systèmes caractérisant le volume, en tant que système de référence. On distingue les systèmes polarisés dans la direction [001] et de groupe d'espace $P4mm$, polarisés dans la direction [110] et de groupe d'espace $Amm2$ et enfin non polarisé et de groupe d'espace $P4/mmm$.

D'autre part, on modélise deux types de système ferroélectrique présentant une surface, selon que la polarisation est orientée dans la direction [001], appelé phase c , ou dans la direction [110], appelé phase aa . Le système de référence non polaire présentant une surface est appelé phase p .

Pour modéliser la polarisation perpendiculaire à la surface (001), dans la phase c , il est nécessaire de compenser le champ dépolarisant inhérent à la densité surfacique de charge $\sigma = \vec{P} \cdot \vec{n}$. Nous avons adopté et étendu l'approche proposée par Shimada et al. [9] sur $PbTiO_3(001)$, qui utilise l'ordonnancement en domaines pour écranter

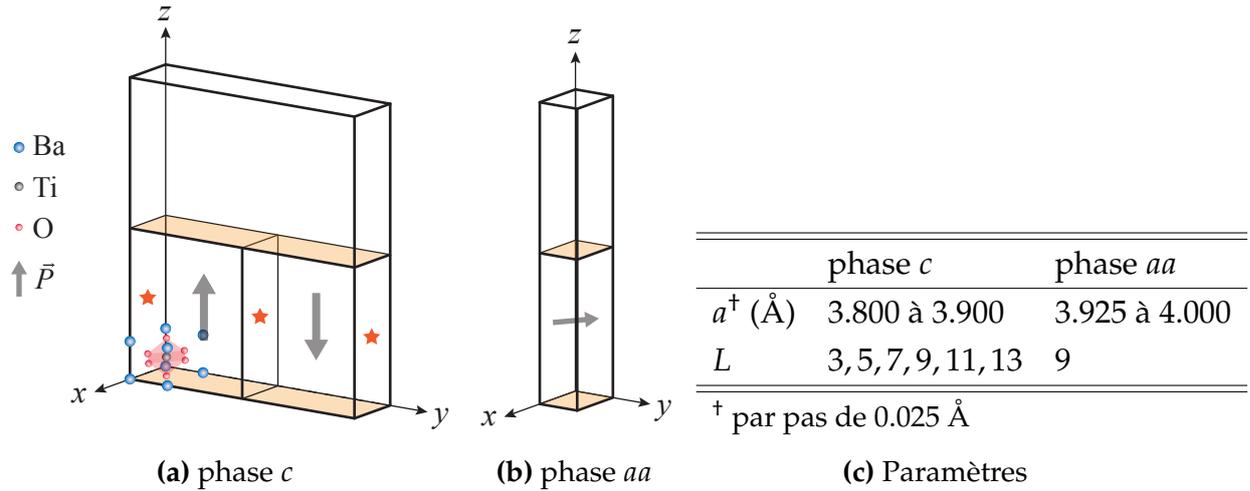


Figure 2.1: Schéma des supercellules (a) en phase *c* et (b) en phase *aa* et (c) paramètres correspondants.

le champ dépolarisant. La phase *c* contient N ($= 2, 4, 6$) mailles élémentaires dans la direction y , et une maille élémentaire dans la direction x . Suivant la direction z , L ($= 3, 5, 7, 9, 11, 13$) plans atomiques BaO et TiO₂ sont alternés pour former la couche mince. On considère le cas des systèmes terminés BaO et ceux terminés TiO₂. Les dimensions des supercellules sont $L_x \times L_y \times L_z$ avec $L_x = a$, $L_y = Na$ et $L_z = 30$ Å où a est le paramètre de maille latéral.

Les configurations initiales de la phase *c* sont constituées de deux domaines. Les atomes de Ti sont initialement déplacés suivant $+z$ pour $y_{\text{Ti}} < L_y/2$ et suivant $-z$ pour $y_{\text{Ti}} > L_y/2$. Le système peut donc relaxer en domaines de largeur $N/2$ mailles élémentaires.

L'absence de champ dépolarisant dans les systèmes en phase *aa* (polarisés dans la direction [110]) permet de modéliser ces systèmes par un empilement de plans atomiques tels que les dimensions de la supercellule sont : $L_x = a$, $L_y = a$, $L_z = 30$ Å, avec L plans atomiques suivant z . Les atomes de Ti sont initialement déplacés suivant la direction [110] afin de définir les règles de symétrie du système.

Les phases *c* et *aa* sont présentées schématiquement dans la Figure 2.1. La phase *p*, non polaire, s'apparente à la phase *aa* (en nombre et disposition d'atomes) mais aucun déplacement initial des atomes de Ti n'est imposé, afin de préserver la structure centrosymétrique.

II. 3. Résultats

3.1 Stabilité et polarisation du volume en fonction de la contrainte latérale

Les trois types de configurations sont relaxées et la différence d'énergie totale des systèmes ferroélectriques ($P4mm$ et $Amm2$) par rapport au système non polaire ($P4/mmm$) est calculée. Il résulte de cette étude préliminaire que la polarisation orientée selon [001] est stabilisée sous l'effet de contrainte en compression tandis que la polarisation suivant [110] est stabilisée sous l'effet de contrainte en tension. La frontière qui sépare ces deux configurations stables a lieu au paramètre de maille $a = 3.949 \text{ \AA}$. Ce paramètre de maille correspond au paramètre de maille d'équilibre de la configuration cubique, centrosymétrique (non polaire), de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, calculé en LDA. On définit la contrainte latérale η appliquée à un système de paramètre de maille a à l'aide de ce paramètre de maille d'équilibre, telle que $\eta = \frac{a-3.949}{3.949}$. Dans cette étude, la contrainte latérale s'étend donc de $\sim -3.8\%$ à $\sim 1.3\%$.

L'amplitude de la polarisation calculée dans ces systèmes est montré dans le Tableau 2.1.

	$P4mm$					$Amm2$			
a (Å)	3.800	3.825	3.850	3.875	3.900	3.925	3.950	3.975	4.000
η (%)	-3.8	-3.1	-2.5	-1.9	-1.2	-0.6	0.0	0.7	1.3
$ \vec{P} $ ($\mu\text{C cm}^{-2}$)	57.1	48.6	41.3	35.3	29.9	10.4	19.7	26.6	32.5

Table 2.1: Amplitude de la polarisation dans les systèmes de volume polarisé suivant [001] ($P4mm$) et suivant [110] ($Amm2$) en fonction du paramètre de maille latéral a .

3.2 Stabilité des surfaces en fonction de la contrainte latérale

On fixe le nombre de plan atomiques à $L = 9$ pour cette étude. Comme pour les systèmes caractérisant le volume, les surfaces polarisées suivant [001] sont plus stables que les systèmes non polaires en contrainte de compression tandis que les surfaces polarisées suivant [110] sont elles stabilisées en contrainte de tension. Les deux terminaisons sont moins stabilisées que les configurations de volume, en contrainte de compression. La terminaison BaO stabilise davantage la phase c (polarisée suivant [001]) que la terminaison TiO_2 . À l'inverse, la terminaison TiO_2 stabilise fortement la phase aa (polarisée suivant [110]), qui demeure plus stable que le surface terminée

BaO et que les configurations équivalentes caractérisant le volume. Ces résultats sont présentés dans la Figure 2.2.

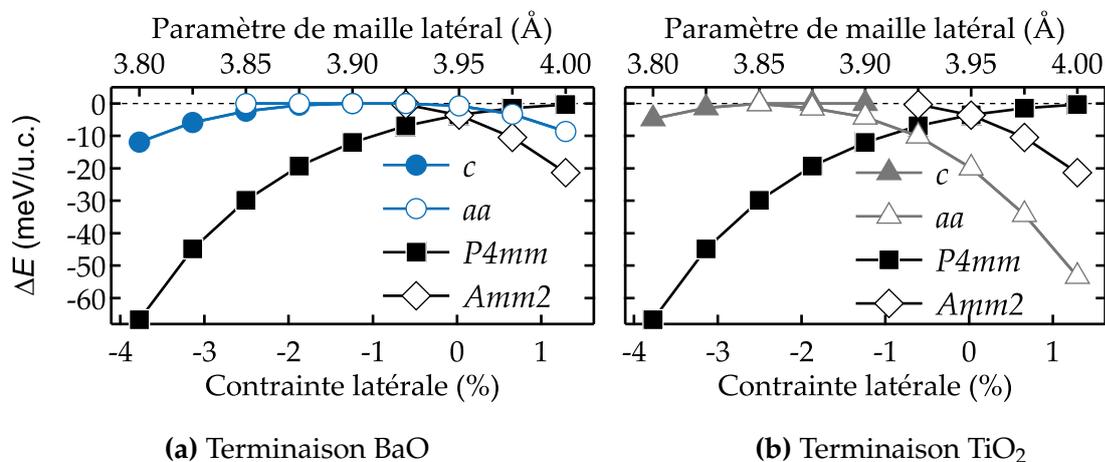


Figure 2.2: Énergie des surfaces terminées (a) BaO et (b) TiO₂ en fonction de la contrainte latérale, relative aux surfaces non polaires de référence. L'énergie relative des configurations de volume est également représentée.

Pour stabiliser la phase c qui présente une polarisation perpendiculaire à la surface pour les deux terminaisons, on doit donc appliquer une forte contrainte de compression. On considère maintenant les configurations relaxées avec comme paramètre de maille latéral 3.800, 3.825 et 3.850 Å.

3.3 Effets de la taille du système

On étudie d'abord l'influence de l'épaisseur du système (en nombre de plans atomiques L suivant z) sur la stabilité des systèmes ferroélectriques, pour les deux terminaisons de surface. Il résulte de cette étude que les systèmes présentant une surface sont d'autant plus stables que ces systèmes sont épais, et leur énergie tend comme attendu vers l'énergie des systèmes caractérisant le volume.

Cette étude permet ensuite d'étudier l'influence de la taille des domaines (en nombre de mailles élémentaires suivant y) sur la stabilité des systèmes ferroélectriques présentant une surface. On considère la contrainte de compression la plus élevée (stabilisant le plus la phase c) et représente l'énergie des surfaces ferroélectriques BaO et TiO₂ relative à la phase p , en fonction de la taille des domaines, dans la Figure 2.3.

Tout d'abord, on observe que pour la surface BaO (Fig. 2.3a), la phase c est stabilisée (i.e. $\Delta E < 0$) à partir de $L \geq 7$, tandis que pour la surface TiO₂ (Fig. 2.3b), cette stabilisation commence à $L \geq 9$. Cela suggère l'existence d'une épaisseur critique en-dessous de laquelle la phase c présente la même énergie totale que la phase p , ce

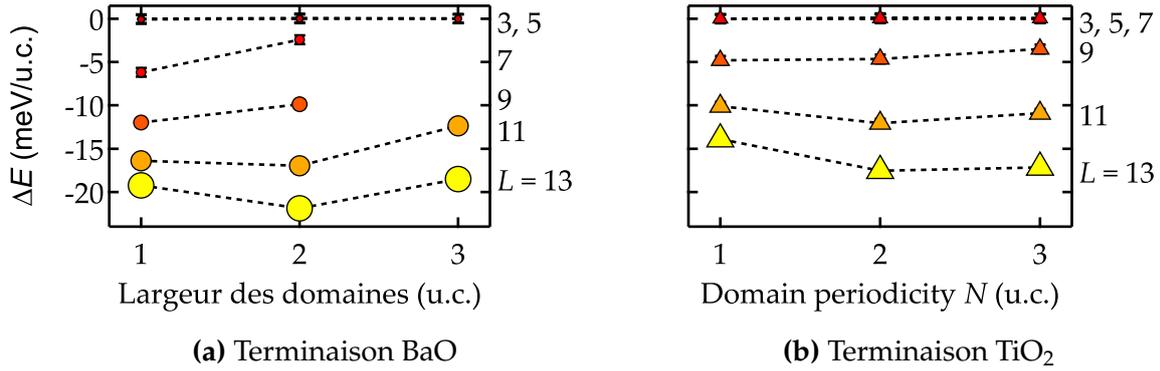


Figure 2.3: Énergie des surfaces terminées (a) BaO et (b) TiO₂ en fonction de la largeur des domaines et pour $L = 3$ à 13 plans atomiques, en contrainte de compression maximale ($a = 3.800 \text{ \AA}$), relative aux surfaces non polaires de référence.

qui signifie que le système n'est plus ferroélectrique. Ensuite, on observe que des domaines plus larges sont stabilisés lorsque l'épaisseur du système augmente. Ce résultat est qualitativement en accord avec la loi de Kittel appliquée aux systèmes ferromagnétiques, qui relie la taille des domaines (w) à l'épaisseur du système (L) selon $L \propto w^2$. Pour la terminaison TiO₂, à $L = 13$ plans atomiques, des domaines de 3 mailles élémentaires de large sont stabilisés à la plus forte contrainte en compression.

Ce système est représenté dans le plan (y, z) dans la Figure 2.4, montrant les positions atomiques de la phase p relaxées, les déplacements atomiques correspondant à la phase c relaxées (flèches centrées sur les atomes) et les vecteurs de polarisation locale pour chaque maille élémentaire. On indique la norme du vecteur polarisation P (et son pourcentage par rapport à la polarisation de volume), ainsi que les composantes P_y et P_z , pour chaque maille élémentaire. On appelle P^\pm la région de la surface surface dont la polarisation est orientée selon $\pm z$.

La polarisation calculée localement permet de rendre compte des déformations atomiques dans chaque maille élémentaire. Ainsi, dans les mailles proches de la surface, des déplacements latéraux des atomes conduisent à la rotation de la polarisation ferroélectrique. La rotation de la polarisation aux abords de la surface permet de réduire l'énergie électrostatique de surface en diminuant la densité surfacique de charge. En revanche, au centre du système, la polarisation est strictement orientée suivant $[001]$ et son amplitude est très proche (94 %) de celle du volume, dans les mêmes conditions de contrainte en compression.

L'influence de la surface et de sa terminaison sur l'amplitude de la polarisation peut être examinée par l'étude de la polarisation moyenne au sein d'un domaine, $\langle P \rangle$, en fonction de la taille du système. Dans la Figure 2.5, on représente $\langle P \rangle$ en fonction

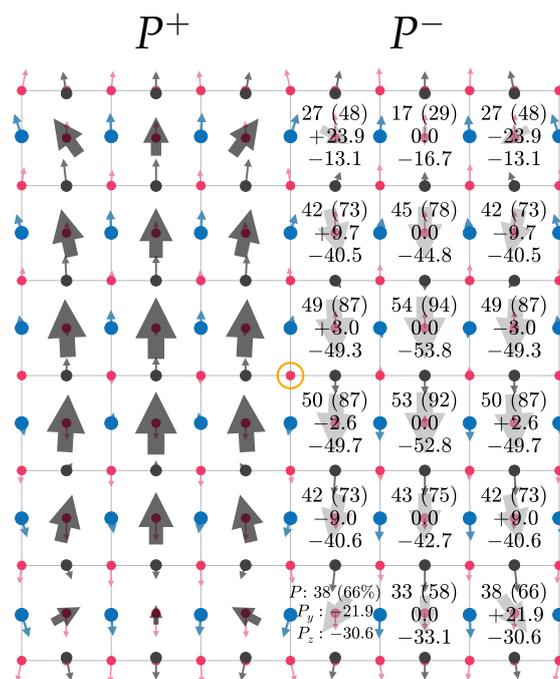


Figure 2.4: Représentation dans le plan (y, z) du système terminé TiO_2 composé de $L = 13$ plans atomiques suivant z et de $N = 6$ mailles de large suivant y . Deux domaines de polarisation perpendiculaire à la surface et de trois mailles de large sont stabilisés.

de l'épaisseur du système, pour les deux terminaisons de surface dans le cas de la plus forte contrainte en compression.

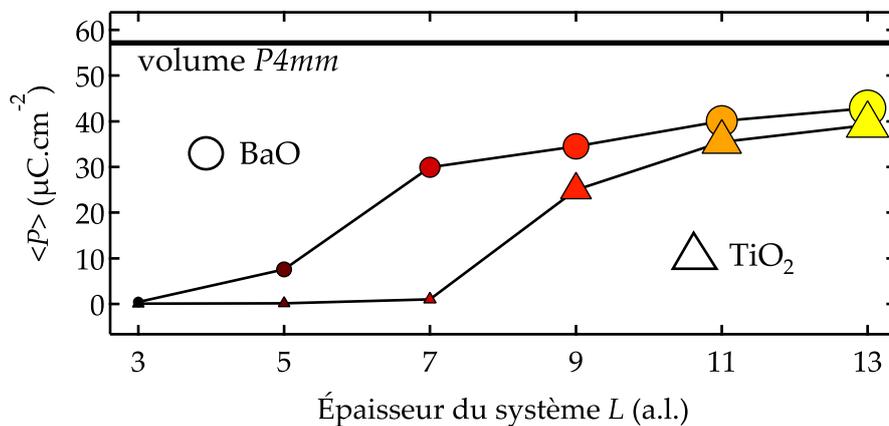


Figure 2.5: Polarisation moyenne dans un domaine pour chaque système, en fonction de l'épaisseur du système, pour les deux terminaisons de surface, dans le cas de la contrainte maximale en compression. La valeur de la polarisation suivant $[001]$ du système caractérisant le volume à cette contrainte est indiquée pour comparaison.

Ce résultat montre que la polarisation moyenne dans les domaines converge vers la polarisation du volume lorsque l'épaisseur du système augmente. La surface terminée BaO stabilise une polarisation ferroélectrique non nulle dès $L = 7$. Pour la surface terminée TiO_2 , $\langle P \rangle \neq 0$ à partir de $L = 9$. Cela confirme l'existence d'une épaisseur

minimale à partir de laquelle le système stabilise une polarisation ferroélectrique non nulle, et que cette épaisseur critique dépend de la terminaison de surface. En l'occurrence, la surface terminée BaO stabilise davantage la phase c que la terminaison TiO_2 .

3.4 Déformations atomiques de surface

Pour chaque plan atomique parallèle à la surface, on définit le rumpling Δz comme la différence de la coordonnée moyenne des cations z_{cat} , avec celle des atomes d'oxygène z_{O} , telle que $\Delta z = \langle z_{\text{cat}} \rangle - \langle z_{\text{O}} \rangle$. On s'intéresse à l'influence de la direction de polarisation sur les déplacements atomiques inhérents à la présence de la surface. On montre ici les résultats dans le cas de la terminaison TiO_2 , pour le système à $L = 13$ plans atomiques, $N = 6$ mailles de large, et dans le cas de la plus forte contrainte en compression.

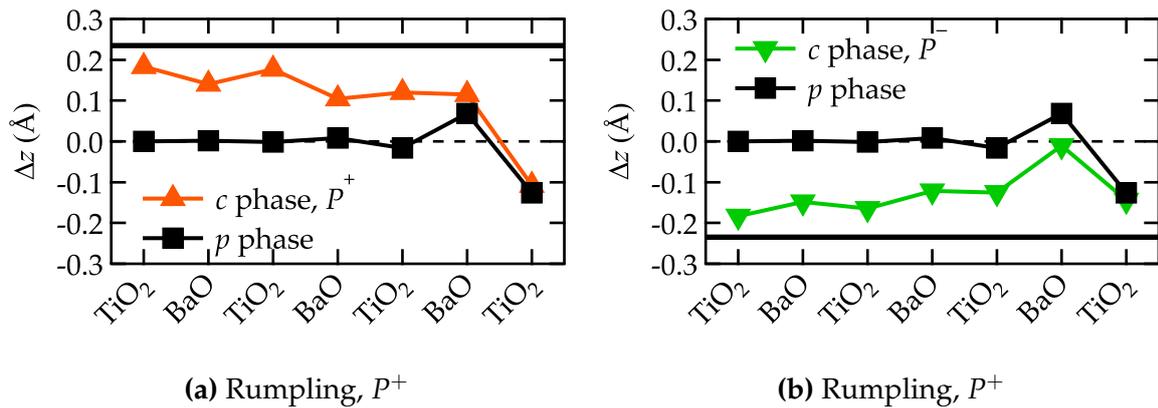


Figure 2.6: Mesure de la différence de la moyenne des coordonnées z des cations par rapport aux atomes d'oxygène, pour chaque plan atomique dans un domaine (a) P^+ et (b) P^- . Dans les deux cas, on indique cette différence calculée dans la phase c (traits colorés et symboles triangulaires) et dans la phase p (traits noirs et symboles carrés). Les plans atomiques de gauche à droite correspondent à l'empilement des plans atomiques suivant $+z$; on se limite à la moitié supérieure de chaque domaine tel que le plan atomique le plus à droite correspond au plan de surface. On indique Δz calculé dans le plan TiO_2 du système caractérisant le volume polarisé suivant $[00 \pm 1]$ (trait noir plein).

Dans la Figure 2.6, on observe que Δz au centre des systèmes (i.e. à gauche des graphes) calculés dans la phase c correspondent aux distorsions ferroélectriques : $\Delta z > 0$ dans le domaine P^+ (Fig. 2.6a) et $\Delta z < 0$ dans le domaine P^- (Fig. 2.6b). Pour la phase p , le rumpling est nul puisque le système ne présente pas de domaine de polarisation. Près de la surface du domaine P^+ (i.e. sur la partie droite de la Fig. 2.6a), Δz tend vers 0, puis change de signe. Cela résulte de l'inversion des positions relatives des cations par rapport aux atomes d'oxygène suivant la direction

z. Les positions relatives des cations et anions sur le plan de sous la surface et celui de surface sont très proches de celles calculées pour la phase p , non polaire. En d'autres termes, le rumpling à la surface diminue fortement malgré la présence de déplacements atomiques liées aux distorsions ferroélectriques, quelle que soit la direction de polarisation en surface. On remarque qu'à la surface du domaine P^+ , le rumpling est plus faible que dans la phase p , tandis qu'à la surface du domaine P^- , il est plus élevé que dans la phase p . Cela montre l'influence de la direction de polarisation sur le rumpling propre aux surfaces d'oxydes. De plus, la diminution de l'amplitude de la polarisation en surface, comme observée dans la Figure. 2.4, peut être due aux déplacements atomiques propres à la surface qui s'opposent aux distorsions ferroélectriques pour minimiser l'énergie électrostatique inhérente à la composante hors-du-plan de la polarisation.

Les déplacements atomiques inhérents à la surface, associés aux distorsions ferroélectriques peuvent mener à un réarrangement de la structure électronique des systèmes considérés, en fonction des paramètres mis en jeu (contrainte élastique, taille du système, terminaison de surface). Dans la suite, nous étudions la structure électronique de ces systèmes.

3.5 Structure électronique

La structure électronique calculée pour les différentes configurations de volume varie peu en fonction de la polarisation et du paramètre de maille latéral. Elle présente une bande interdite de Kohn-Sham d'environ 1.8 eV. Pour les systèmes ferroélectriques présentant une surface, on remarque que la surface BaO présente une bande interdite de Kohn-Sham d'environ 1.8 eV quelle que soit la direction de polarisation (phase aa ou c), la taille du système (L, N) et la contrainte élastique (a). En revanche, les systèmes terminés TiO_2 présente une bande interdite de Kohn-Sham d'environ 0.5 eV. Cela montre l'existence d'un effet dépendant de la terminaison de la surface influençant la structure électronique.

Afin d'élucider l'origine de cet effet de surface, l'étude de l'influence de la taille du système sur la densité d'états électroniques montre que la bande interdite de Kohn-Sham ne varie que très marginalement avec l'épaisseur. Si un champ électrique macroscopique résiduel, de type dépolarisant, était présent dans le système terminée TiO_2 , alors son effet sur la structure électronique varierait avec l'épaisseur du système. Ce résultat exclut la présence d'un champ électrique macroscopique suffisant pour réduire la bande interdite de Kohn-Sham. On note toutefois que toutes les densités

d'états électroniques calculées dans les systèmes en phase c , tels que définis ci-avant, ont une bande interdite de Kohn-Sham non nulle, caractéristique de systèmes isolants.

On étudie en détail la densité d'états électroniques sur le système terminé TiO_2 présentant $L = 9$ plans atomiques et $N = 6$, dans la plus forte contrainte en compression. En particulier, on examine les projections atomiques de la densité d'états électroniques, afin de mesurer localement les variations de la structure électronique. Pour ce faire, on optimise à nouveau la structure relaxée avec le code SIESTA² [10], basé sur une décomposition des fonctions d'onde de Kohn-Sham en orbitales atomiques numériques. Cela permet d'étudier des densités d'états locales, en choisissant les orbitales électroniques des atomes de position connue. Les résultats sont présentés dans la Figure 2.7b.

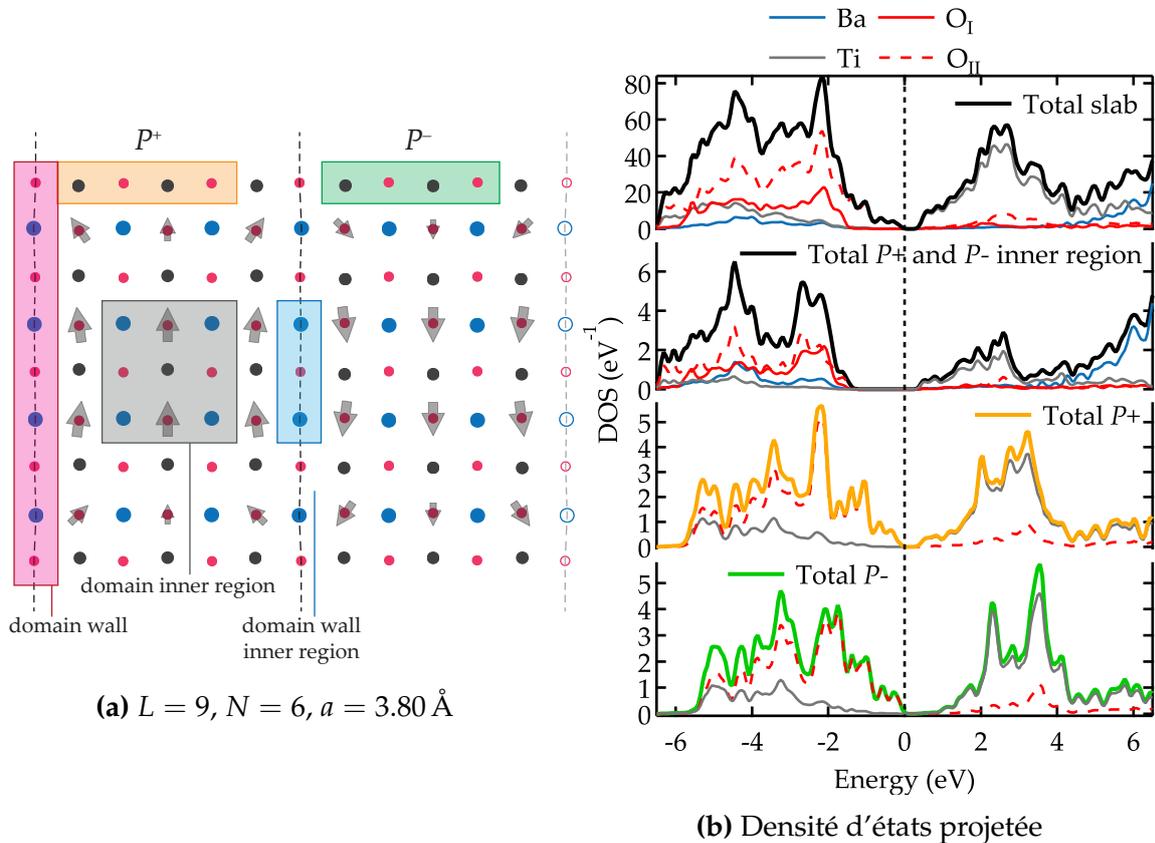


Figure 2.7: (a) Représentation dans le plan (y, z) du système terminé TiO_2 dans la phase c relaxée, composé de $L = 9$ plans atomiques et $N = 6$ mailles élémentaires suivant y . Les rectangles indiquent les atomes utilisées pour les projections d'états électroniques. (b) Projections de la densité d'états électroniques sur différentes région spatiale du système.

La projection atomique sur l'ensemble du système montre que la bande de valence est principalement composée d'états électroniques de l'oxygène des plans TiO_2 , tandis que la bande de conduction est majoritairement constituée d'états électroniques du

²<http://www.uam.es/siesta/>

titane. Cela souligne le caractère d'isolant à transfert de charge de ce matériau. La densité d'états projetées sur des atomes du centre du système montre une bande interdite de Kohn-Sham plus grande, environ égale à 1.8 eV, comparable à celle calculée pour le volume dans les mêmes conditions de contrainte et de polarisation. Cela montre que le centre du système présentant une surface a des propriétés électroniques très similaire au volume. En revanche, la densité d'états projetée sur les atomes du plan atomique de surface met en lumière la présence d'états de haut de bande de valence. Ces états sont absents dans la PDOS du centre du système. Il s'agit donc d'états de surface, inhérents à la coordinence particulière de la surface. Cela peut s'expliquer par la diminution du potentiel microscopique à la surface. L'absence de voisins pour les Ti conduit à une diminution du potentiel positif exercés sur les sites anioniques, ce qui conduit à repousser dans la bande interdite le haut de la bande de valence peuplés d'états électroniques de l'oxygène. On note que cette variation du potentiel microscopique à la surface ne suffit pas à fermer la bande interdite. De plus, la PDOS du centre du système montrant une structure électronique quasi identique à celle du volume, ces résultats soulignent également l'absence de champ électrique macroscopique traversant le système et qui résulterait d'un champ dépolarisant non compensé. Cela souligne donc l'efficacité de l'ordonnement en domaines pour l'écrantage du champ dépolarisant.

3.6 Lacunes d'oxygène en surface

Nous avons étudié l'influence d'une lacune d'oxygène à la surface d'un domaine P^+ d'une part, et P^- d'autre part. Pour ce faire, deux systèmes terminés TiO_2 , composés de $L = 9$ plans atomiques et $N = 6$ sont considérés. Sur l'un, on retire un atome d'oxygène à la surface du domaine P^+ , sur l'autre à la surface du domaine P^- . L'optimisation structurale et la relaxation de ces systèmes selon les mêmes critères que précédemment conduit à la stabilisation d'une même configuration présentant deux domaines, et où la lacune stabilise un domaine P^- . En d'autres termes, le système dont la configuration initiale contient la lacune d'oxygène à la surface du domaine P^+ voit ses domaines s'inverser durant l'optimisation de structure. Ce résultat montre que la lacune d'oxygène stabilise grandement la polarisation perpendiculaire pointant vers l'intérieur du système (P^-). La densité électronique de ces systèmes relaxés est caractéristique d'un métal, où des états occupent le bas de bande de conduction. Le caractère double donneur d'électrons de la lacune d'oxygène révèle donc, d'après ces calculs LDA, que les électrons libérés par la lacune d'oxygène se délocalisent sur les orbitales du métal.

3.7 Conclusion

En conclusion, ces résultats sur les systèmes ferroélectriques démontrent :

- (i) l'existence d'une épaisseur critique pour le développement de la polarisation perpendiculaire à la surface dans le cas d'une contrainte en compression à -3.8% , qui dépend de la terminaison de surface ($L = 7$ plans atomiques pour la terminaison BaO et $L = 9$ plans atomiques pour la terminaison TiO_2),
- (ii) à $L = 13$ plans atomiques, les systèmes présentant une surface développent une polarisation dont l'amplitude atteint 90% celle du volume, diminue en surface et dont la direction varie entre la surface et les parois de domaine pour minimiser l'énergie électrostatique,
- (iii) les déplacements atomiques inhérents à la surface (rumpling) modulent les distorsions ferroélectriques, de telle sorte que le rumpling de surface est négatif quelle que soit la direction de polarisation, et est diminué (augmenté) à la surface de domaines P^+ (P^-),
- (iv) toutes les surfaces parfaites sont isolantes, les surface avec lacune d'oxygène montrent des états occupés en bas de bande de conduction,
- (v) des états de surface sont observés et dépendent de la terminaison de surface et modérément de la direction de polarisation (très présents en phases p et c , moins en phase aa),
- (vi) la présence d'une lacune d'oxygène stabilise la polarisation perpendiculaire à la surface pointant vers l'intérieur du système (P^-),
- (vii) l'ordonnement en domaines est qualitativement en accord avec la loi de Kittel et constitue un mécanisme d'écrantage efficace du champ électrique dépolarisant.

J'ai relu et envoyé à Grégory jusqu'ici (Jelle)

III Microscopie et spectroscopie d'électrons

Nous avons utilisé un microscope à électrons lents (*low energy electron microscope*, LEEM) et à électrons photoémis (*photoemission electron microscope*, PEEM) afin d'étudier l'influence des lacunes d'oxygène sur la polarisation ferroélectrique à la surface de monocristaux de BaTiO_3 réduits.

III. 1. Microscopie d'électrons lents

Nous avons utilisé le LEEM pour mesurer la distribution du potentiel de surface. Dans cette technique, des électrons sont émis par un canon à électrons (cathode) porté à haute tension ($U_0 = -20$ kV), focalisés et dirigés vers la surface de l'échantillon en incidence normale. L'échantillon est quant à lui porté à la tension $U_0 + V$ où V permet de moduler l'énergie cinétique des électrons incidents. En effet, en portant l'échantillon à un potentiel électrique très légèrement supérieur au potentiel du canon à électrons ($V \gtrsim 0$ volt), les électrons incidents sont réfléchis avant de pénétrer la surface de l'échantillon. Ils interagissent avec le potentiel électrostatique au-dessus de la surface. On appelle ce mode d'observation de la surface le mode miroir, ou MEM (*mirror electron microscopy*). L'augmentation de V permet d'augmenter l'énergie cinétique des électrons incidents afin qu'ils pénètrent la surface et puissent être rétrodiffusés élastiquement par les premiers plans atomiques sous la surface. Ce mode est appelé le mode LEEM. La mesure de la transition entre réflexion et rétrodiffusion élastique des électrons, appelée transition MEM-LEEM, permet d'évaluer la distribution relative du potentiel électrostatique à la surface de l'échantillon. Un ensemble de lentilles électromagnétiques permet de collecter, agrandir et projeter le courant 2D d'électrons réfléchis et rétrodiffusés sur un dispositif de détection composé d'une galette de microcanaux, d'un écran fluorescent et d'une caméra CCD.

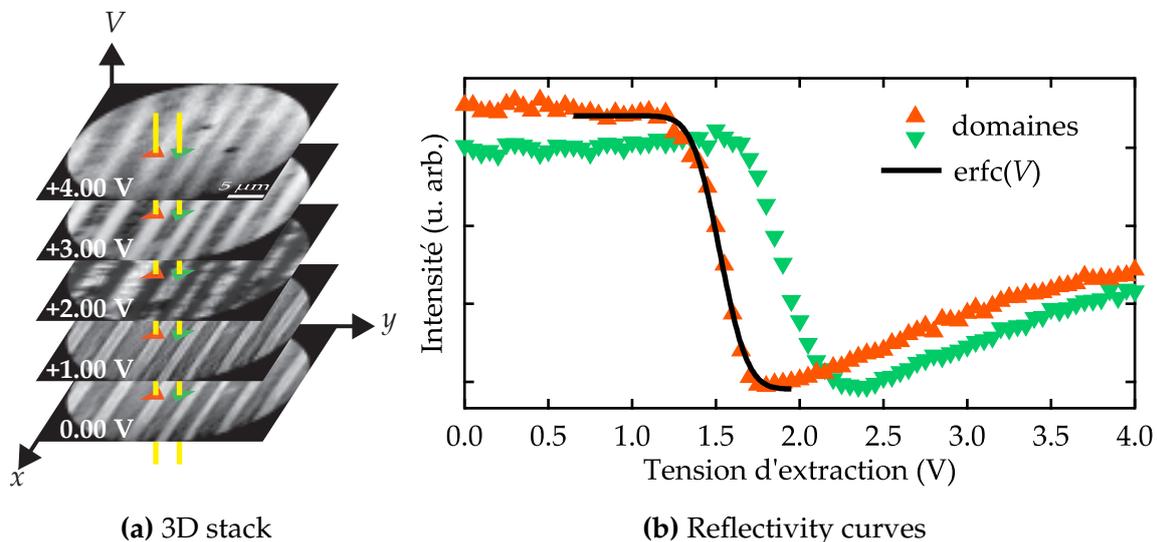


Figure 3.1: (a) Empilement d'images de la surface (001) acquises en fonction du potentiel d'extraction V . Le contraste en strie montre les domaines ferroélectriques. (b) Courbes d'intensité extraites de la série d'image, en deux points de la surface, montrant la différence de potentiel de surface.

La Figure 3.1a présente une série d'images acquises à différentes tension d'extraction V . Le contraste en strie correspond à différents domaines ferroélectriques, dont les différentes directions de polarisation en surface définissent la densité surfacique de

charge. La Figure 3.1b montre l'intensité extraite à partir de ces deux types de domaines ferroélectriques, en fonction de la tension d'extraction. A la transition entre électrons réfléchis et rétrodiffusés (MEM-LEEM) l'intensité chute. L'énergie cinétique des électrons incidents à laquelle s'opère cette transition est d'autant plus grande que le potentiel de surface est élevé, ce qui est le cas de charge de surface nette négative. De la sorte, la tension à laquelle s'opère la transition MEM-LEEM est proportionnelle à la charge en surface, et peut donc renseigner sur la direction de polarisation en surface. Les courbes d'intensité en fonction du potentiel d'extraction peuvent être ajustées à l'aide d'une fonction d'erreur complémentaire permettant d'extraire la valeur relative du potentiel de surface. Cette procédure peut être étendue à tous les pixels d'une série d'image, permettant de générer une cartographie du potentiel de surface.

L'objectif de cette expérience est de mesurer l'évolution du potentiel électrostatique à la surface de $\text{BaTiO}_3(001)$, associé aux charges de polarisation, en fonction de la concentration de lacunes d'oxygène. Pour ce faire, l'échantillon a été recuit successivement 10 fois à 650°C pendant 30 minutes sous ultra-haut vide (1×10^{-8} mbar). Chaque cycle conduit à la désorption d'oxygène, prioritairement en surface. L'effet des cycles successifs est donc d'augmenter la concentration de lacunes d'oxygène. Après chaque cycle, on cartographie le potentiel de surface.

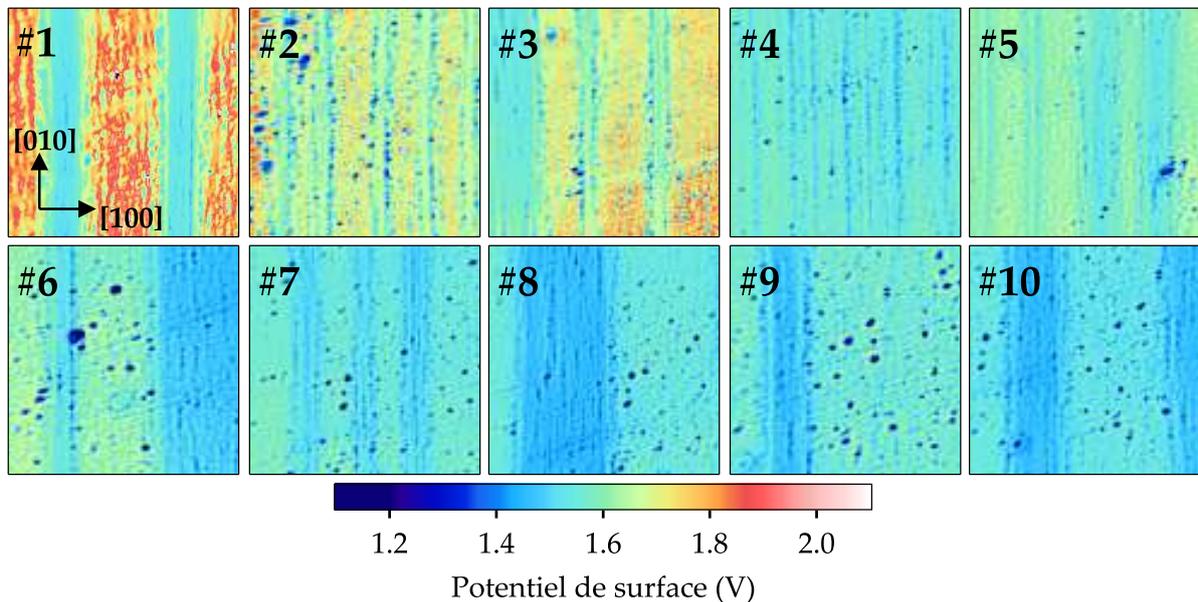


Figure 3.2: Cartographies du potentiel de surface après chaque cycle de recuit sous ultra-haut vide. Le champ de vue est de $20\ \mu\text{m}$. Les stries verticales correspondent aux différents domaines visibles en surface.

La Figure 3.2 présente les cartographies d'une région de la surface obtenues après chaque cycle. On considère ici que l'effet des recuits sous vide est isotrope sur la surface. L'influence de la concentration en lacunes d'oxygène peut ainsi être étudiée

même sur différentes régions de la surface. Les domaines en stries présentent différents potentiel de surface. On distingue trois valeurs majoritaires. La valeur la plus élevée correspond aux régions de la surface présentant la charge nette négative la plus élevée. À l'inverse, la valeur la plus faible du potentiel de surface correspond aux régions de la surface présentant la charge nette la plus positive. Enfin, la valeur intermédiaire correspond aux régions de la surface de charge nette nulle. À la surface de $\text{BaTiO}_3(001)$ dans la structure tétragonale présentant un arrangement en domaines, la projection de la polarisation à la surface permet de distinguer les domaines P^- , P^+ et P^{in} , selon que la polarisation pointe hors de la surface, vers la surface ou bien parallèle à la surface. Ces trois cas donnent lieu à différentes charges de surface, négative, positive ou bien nulle, respectivement. On attribue donc la valeurs maximale, minimale et intermédiaire du potentiel de surface aux domaines P^- , P^+ et P^{in} , respectivement.

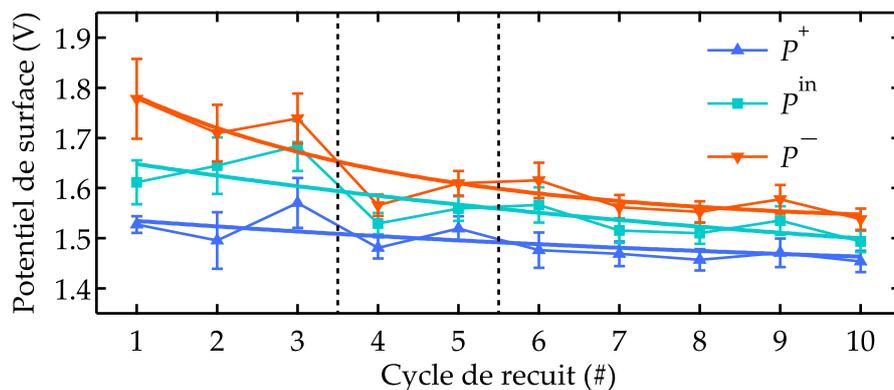


Figure 3.3: Valeurs relatives du potentiel de surface mesurées pour chaque cycle de recuit, correspondant aux domaines P^- , P^+ et P^{in} .

La distribution des valeurs du potentiel de surface est mesurée pour chaque cycle de recuits et reportée dans la Figure 3.3. Les trois valeurs correspondant aux différents domaines diminuent avec le nombre de recuits. Toutefois, on observe que le potentiel de surface correspondant aux domaines P^- est le plus affecté. On conclut à l'aide de cette mesure que l'augmentation de la concentration de lacunes d'oxygène affecte le potentiel de surface, et plus largement le potentiel à la surface de domaines P^- . Cela suggère soit une formation préférentielle des lacunes d'oxygène à la surface de domaines P^- , soit une stabilisation préférentielle de domaines P^- résultant en une diminution plus grande du potentiel de surface pour ces domaines. Ce résultat fait grandement écho aux résultats de calculs montrant que la présence d'une lacune d'oxygène à la surface de domaines de polarisation perpendiculaire à la surface stabilise les domaines P^- .

III. 2. Microscopie d'électrons photoémis

Les observations effectuées par microscopie d'électrons photoémis (PEEM) et reportées ici portent sur l'analyse des niveaux de cœur et du travail de sortie des domaines ferroélectriques à la surface de monocristaux de BaTiO₃.

En PEEM, une source de photons d'énergie choisie $h\nu$ interagit avec la surface de l'échantillon et génère par effet photoélectrique l'émission de photoélectrons. Ces photoélectrons sont émis avec une énergie cinétique E_K , mesurer à l'aide d'un analyseur électronique. La relation d'Einstein $E_K = h\nu - E_B - \Phi$ permet de relier l'énergie cinétique mesurée à l'énergie de liaison E_B de l'état électronique originel des photoélectrons collectés.

L'adjonction d'un ensemble de lentilles électrostatiques permet de collecter, agrandir et projeter les photoélectrons sur un détecteur 2D, gardant ainsi toute l'information spatiale de ces électrons en plus de l'information spectroscopique.

En fonction de l'énergie des photoélectrons, différentes grandeurs peuvent être sondées. Les électrons secondaires, qui présente une très faible énergie cinétique, en raison d'un grand nombre de collisions inélastiques, donnent accès au travail de sortie Φ de l'échantillon étudié. Les électrons primaires n'ayant pas subi de collision inélastique permettent de sonder les niveaux de cœur électroniques. Ceux-ci rendent compte de l'état chimique de l'échantillon. Enfin, la structure électronique peut être sondée en mesurant les électrons de valence.

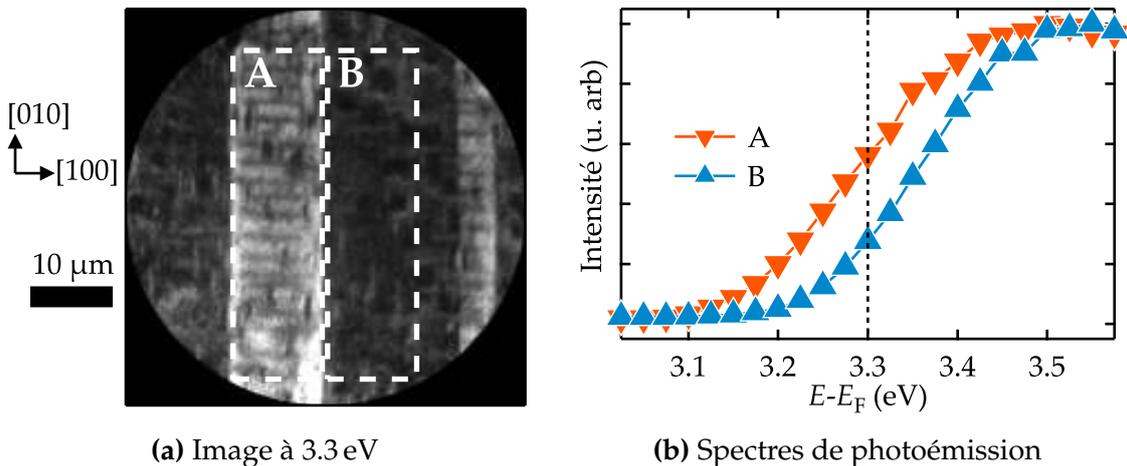


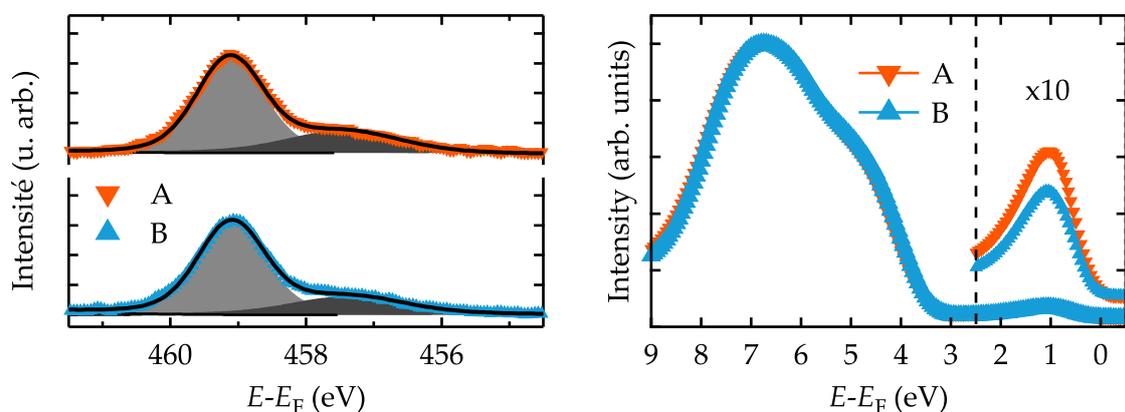
Figure 3.4: (a) Image acquise à 3.3 eV issue d'une série d'images acquises entre $E - E_F = 2.5$ eV et 5.0 eV, montrant deux types de domaines ferroélectriques indiqués par les régions A et B. (b) Spectres de photoémission extraits des régions A et B.

La Figure 3.4a présente une image obtenue à partir de photons d'énergie $h\nu = 4.9$ eV pour une énergie $E - E_F = 3.3$ eV (l'énergie cinétique des photoélectrons est référencé par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon qui est aligné avec le celui

du porte-échantillon). L'acquisition d'une série d'image en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons permet d'obtenir des spectres de photoémission en chaque point de la surface, dans le champ de vue observé. La Figure 3.4b montre le seul de photoémission extraite des régions A et B présentés sur l'image. Ces régions correspondent à différents domaines ferroélectriques, dont la polarisation en surface module le travail de sortie, ce qui induit un décalage des spectres de photoémission.

Ainsi, l'analyse du travail de sortie permet de caractériser la charge de surface et par suite la direction de polarisation [11, 12]. À partir de l'identification des domaines en fonction du travail de sortie, un diaphragme de champ (iris) peut être positionné dans le plan image de la colonne optique du microscopique électronique. Ce diaphragme permet de restreindre la région de la surface à partir de laquelle on désire collecter les photoélectrons. Il est possible d'effectuer des mesures spectroscopiques sur des régions d'intérêt, on parle alors de micro-spectroscopie. Nous avons effectué des mesures micro-spectroscopiques des niveaux de cœur du titane 2p, à l'aide d'un rayonnement synchrotron ($h\nu = 650$ eV), sur des domaines de polarisation ferroélectrique perpendiculaire à la surface (P^+ , P^-), qui présentent également une certaine quantité de sous-domaines de polarisation parallèle à la surface.

Cette mesure a pour but de mesurer la concentration relative de titane de degré d'oxydation +4 par rapport au titane de degré d'oxydation +3. En effet, les lacunes d'oxygène étant des défauts donneurs, les électrons relâchés par la désorption d'oxygène ont tendance à occuper les sites cationiques Ti environnant. Cela change le degré d'oxydation nominale +4 par réduction, en +3.



(a) Micro-spectroscopie des niveaux Ti 2p (b) Micro-spectroscopie de la bande de valence

Figure 3.5: Spectres de photoémission, acquis sur les régions A et B distinctes de la surface caractéristiques des domaines de polarisation opposée, (a) des niveaux Ti 2p ($h\nu = 650$ eV) et (b) de la bande de valence ($h\nu = 50$ eV).

La concentration de lacunes d'oxygène estimée à partir des intensités relatives de Ti^{4+} et Ti^{3+} présentées dans la Figure 3.5a est plus grande sur les domaines majoritairement polarisés P^- que sur les domaines majoritairement polarisés P^+ .

La micro-spectroscopie de la bande de valence corrobore ces résultats, montrant l'intensité d'états électroniques localisés dans la bande interdite (liés aux lacunes d'oxygène) plus élevée sur les domaines majoritairement polarisé P^- , comme l'indique les spectres de la Figure 3.5b.

III. 3. Conclusion des résultats expérimentaux

Les mesures reportées de microscopie d'électrons lents et d'électrons photoémis permettent de relier la concentration de lacunes d'oxygène avec l'état de polarisation ferroélectrique à la surface de $\text{BaTiO}_3(001)$ de structure tétragonale. Ces résultats appuient les résultats de calculs *ab initio* qui suggèrent d'une part que la polarisation P^- est favorisée par la présence de lacunes d'oxygène, et d'autre part que la densité d'états électroniques est modifiée par la présence de lacunes d'oxygène, avec l'occupation d'états électronique relativement localisés. La nature de ces porteurs de charge n'est en revanche pas élucidée par cette double approche. En effet, les résultats de calculs LDA montrent des états délocalisés en bas de bande de conduction, tandis que les mesures spectroscopiques montrent des états relativement localisés dans la bande interdite. Il se peut que la propension de la LDA de simuler des états métalliques délocalisés explique cette différence.

IV Conclusion

Les résultats obtenus dans ce travail de thèse et synthétisés dans ce rapport reflètent l'efficacité de la double approche théorique et expérimentale adoptée. Les résultats obtenus par les calculs microscopiques de différentes configurations en domaines, avec ou sans défaut ponctuel, soulignent l'importance d'une étude microscopique en fonction de paramètres externes, afin de comprendre l'influence de ceux-ci sur la polarisation ferroélectrique. La sélection de résultats expérimentaux, associant analyses physiques (potentiel de surface, travail de sortie) et chimiques (concentration de lacunes d'oxygène), montre l'efficacité des techniques de microscopie d'électrons lents et photoémis dans l'analyse des surfaces ferroélectriques.

L'étude expérimentale de couches minces en épitaxie sur différents substrats, permettant de moduler la contrainte latérale, pourrait être une voie d'étude complémentaire pouvant illustrer expérimentalement davantage de résultats obtenus par le calcul. Inversement, la simulation numérique par Hamiltonien effectif de système présentant une structuration en domaines plus complexes (associant polarisation perpendiculaire

et parallèle à la surface), avec différente concentration de défauts ponctuels, pourraient éclairer davantage les résultats obtenus expérimentalement.

.

Références

- [1] R. D. King-Smith and David Vanderbilt. Theory of polarization of crystalline solids. *Physical Review B*, 47(3):1651–1654, 1993.
- [2] R. Resta. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach. *Reviews of Modern Physics*, 66(3):899–915, 1994.
- [3] R. Comes, M. Lambert, and A. Guinier. The chain structure of BaTiO₃ and KNbO₃. *Solid State Communications*, 6(10):715–719, 1968.
- [4] R. Comès, M. Lambert, and A. Guinier. Désordre linéaire dans les cristaux (cas du silicium, du quartz, et des pérovskites ferroélectriques). *Acta Crystallographica*, A26(2):244–254, March 1970.
- [5] W. Cochran. Crystal stability and the theory of ferroelectricity. *Physical Review Letters*, 3(9):412, 1959.
- [6] G. H. Kwei, A. C. Lawson, S. J. L. Billinge, and S. W. Cheong. Structures of the ferroelectric phases of barium titanate. *Journal of Physical Chemistry*, 97(10):2368–2377, March 1993.
- [7] Claudine Noguera. *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces*. Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
- [8] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, and D.C. Allan. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project. *Computational Materials Science*, 25(3):478–492, November 2002.
- [9] Takahiro Shimada, Shogo Tomoda, and Takayuki Kitamura. Ab initio study of ferroelectric closure domains in ultrathin PbTiO₃ films. *Physical Review B*, 81(14):144116, April 2010.
- [10] M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto Garc, Javier Junquera, Pablo Ordej, and S Daniel. The SIESTA method for ab initio order-*N* materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14:2745–2779, 2002.
- [11] J. Rault, W. Ren, S. Prosandeev, S. Lisenkov, D. Sando, S. Fusil, M. Bibes, A. Barthélémy, L. Bellaïche, and N. Barrett. Thickness-Dependent Polarization of Strained BiFeO₃ Films with Constant Tetragonality. *Physical Review Letters*, 109(26):267601, December 2012.
- [12] J E Rault, J Dionot, C Mathieu, V Feyer, C M Schneider, G Geneste, N Barrett, and

Peter Gru. Polarization Sensitive Surface Band Structure of Doped BaTiO₃(001).
Physical Review Letters, 111:127602, 2013.