

Université de Liège

Faculté des sciences appliquées

Etude des propriétés dynamiques
d'hétérostructures de cristaux ABO_3

Promoteur : Ph. Ghosez

Mémoire présenté en vue de l'obtention du titre
d'ingénieur civil physicien
par Fabian Dortu

Année académique 2000-2001

Table des matières

1	Introduction	3
2	Phonons	6
2.1	Introduction	6
2.2	Théorie classique du cristal harmonique	6
2.2.1	L'approximation adiabatique	6
2.2.2	Développement en série de l'énergie de Born-Oppenheimer	7
2.2.3	Le cristal harmonique	9
2.2.4	Les équations dynamiques	12
2.3	La matrice dynamique	13
2.3.1	Cristaux polaires : cas $q \rightarrow 0$	14
2.4	Règles de somme	15
2.5	Interpolation des courbes de dispersion de phonons	16
2.6	Tri des courbes de dispersion de phonons	17
2.7	Conclusions	19
3	DFT	20
3.1	Introduction	20
3.2	DFT	20
3.2.1	Système périodique	22
3.2.2	Equation de Kohn-Sham dans l'espace réciproque	22
3.3	DFPT	23
3.3.1	De la théorie de la structure électronique à la dynamique du réseaux	23
3.3.2	Réponse linéaire	23
3.3.3	IFC, Z^* , $\epsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$	24
3.4	Application de la DFT - BaTiO ₃	24
3.5	Application de la DFPT - BaO	24
3.6	Conclusion	26
4	Comparaison <i>ab initio</i> de la dynamique de composés ABO₃	29
4.1	Introduction	29
4.2	Propriétés diélectriques	29
4.3	Analyse des courbes de dispersions de phonons	30
4.3.1	BaTiO ₃	30
4.3.2	SrTiO ₃	35
4.3.3	PbTiO ₃	36
4.3.4	PbZrO ₃	36
4.4	Analyse des constantes de forces interatomiques	36
4.4.1	Instabilité ferroélectrique en Γ	37
4.4.2	Instabilité antiferrodistortive (AFD)	38
4.5	Discussion	39
4.6	Approximation du cristal moyen	41
4.7	Conclusion	41

5	Transfert des constantes de forces	42
5.1	Introduction	42
5.2	Méthode	42
5.3	Comparaison à un calcul <i>ab initio</i>	43
5.4	Conclusion	49
6	Résultats	51
6.0.1	Introduction	51
6.1	Super-cellules BST	51
6.2	Super-cellules PZT	63
6.3	conclusions	67
6.4	Amélioration de la TFCA	69
6.4.1	Introduction	69
6.4.2	Schéma	69
7	Conclusions	70
A	Informations sur les super-cellules	71
A.1	ABO_3	72
A.2	$(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ou $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [111]	74
A.3	$(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ou $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [100]	76
A.4	$(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ou $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [110]	78
B	Paramètres utilisés	80
B.1	Matériaux purs	80
B.2	Super-Structures	80
C	Paramètres ABINIT	82
C.1	Calcul <i>ab initio</i> du ABO_3 et du $\text{Ba}_{\frac{1}{2}}\text{Sr}_{\frac{1}{2}}\text{TiO}_3$ [111]	82
D	Courbes de dispersion de phonons	83

Chapitre 1

Introduction

Dans ce travail, nous allons nous intéresser à des matériaux de la classe ABO_3 de structure pérovskite. Ces matériaux sont pour la plupart des ferroélectriques. Ils possèdent une polarisation électrique spontanée qui peut être inversée sous l'action d'un champ électrique. Pour qu'une telle polarisation soit possible, le cristal ne peut pas être centrosymétrique, autrement dit, le centre de gravité des charges négatives dans la cellule unité doit être décentré par rapport à celui des ions positifs. Les ferroélectriques présentent une courbe d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique (Fig. 1.1).

La ferroélectricité fut découverte en 1920 par Valasek [28] qui observa que la polarisation du sel de Rochelle pouvait être inversée par l'application d'un champ électrique externe. Les premiers cristaux ferroélectriques ont été produits à Zurich dans les années 30. Il s'agissait principalement de phosphate de potassium dihydrogène (KH_2PO_4 ou KDP). On pensait alors qu'une liaison hydrogène était nécessaire pour que l'instabilité polaire se produise. Ce n'est que quelques années plus tard, en 1945, que les propriétés ferroélectriques des cristaux de la classe ABO_3 furent découvertes accidentellement en cherchant de nouveaux diélectriques susceptibles de remplacer le Mica. Depuis, la simplicité de leur structure et de leur fabrication en ont fait des matériaux prototypes aussi bien pour l'étude fondamentale de la ferroélectricité que pour les applications industrielles.

Cette classe des oxydes ABO_3 est fascinante par la diversité des transitions structurales que peuvent présenter ces composés [10] : ferroélectrique, antiferroélectrique, ferrodistorive (déplacement non polaire des atomes en Γ), antiferrodistorive (déplacement non polaire à un vecteur d'onde non nul). Par exemple, Le titanate de baryum, $BaTiO_3$, cristallise dans la structure cubique pérovskite. Quand on abaisse sa température, ils subit trois transitions de phase [18]. A haute température, il est stable dans la structure cubique pérovskite paraélectrique (p m3m) contenant 5 atomes dans la cellule unité. Cette structure est centrosymétrique et par conséquent non polaire. Au alentour de $130^\circ C$, la symétrie change du cubique au tétragonal (Fig. 1.2), qui reste stable jusqu'à $5^\circ C$. Au dessous de cette température, le titanate de baryum prend la symétrie orthorombique, puis, à $-90^\circ C$, la symétrie rhomboédrique. Ces trois dernières phases sont ferroélectriques.

La variation rapide de certaines de leurs propriétés autour des transitions ferroélectriques en fait des matériaux attractifs pour différentes applications. Ainsi, la constante diélectrique exceptionnelle du $BaTiO_3$ est ainsi mise à profit depuis des décennies pour la fabrication de condensateurs. Actuellement ce sont plutôt les composés mixtes combinant deux ou trois composés ABO_3 qui revêtent un intérêt industriel (PZT, PMN-PT, BST). Le $BaSrTiO_3$ (BST) est déjà utilisé dans les DRAM en remplacement du SiO_2 . La constante piézoélectrique géante de composés tel que le $PbZrTiO_3$ (PZT) est également mise à profit dans de nombreux dispositifs (sonar, pilotage de pointe AFM, ...). Le $Pb(Zr_xTi_{1-x}O_3)$ est l'objet de recherches actuelles pour la construction de mémoires RAM non volatiles [15] (NVFRAM, Non Volatil Ferroelectric Random Access Memory). La polarisation dans ce type de matériau peut passer d'un état de polarisation à un autre sous l'effet d'un champ électrique. En l'absence de champ, l'état de polarisation se conserve pendant un temps considérable de l'ordre de l'année. Les deux états de polarisation de la cellule prototype sont représentés à la figure 1.3.

Dans ce travail, nous allons proposer et tester une méthode permettant de déduire la dynamique de matériaux mixtes (BST, PZT) à partir des informations disponibles sur les composés purs (que nous appelons aussi matériaux prototypes) de la classe des pérovskites ABO_3 . Ce travail est organisé de la manière suivante. Dans le chapitre 1, nous développons en détails la théorie classique du cristal permettant de décrire la dynamique du réseau. Dans le chapitre 2, nous décrivons brièvement la théorie de la

fonctionnelle de la densité (DFT), introduite par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60, pour le calcul de l'état fondamental du cristal. Le calcul des dérivées de l'énergie est également introduit grâce à un calcul perturbatif dans le formalisme de la DFT. Dans le chapitre 3, nous analysons la dynamique de matériaux prototypes ABO_3 . Les conclusions de cette analyse justifient l'étude de matériaux composés à partir de quelques informations clés disponibles pour les matériaux purs. Dans le chapitre 4, nous décrivons la méthode FCTA (Force Constant Transferability Approximation) permettant le calcul à faible coût de la dynamique de super-cellules en exploitant les informations clés des matériaux prototypes. Nous comparons également nos résultats à ceux obtenus par d'autres méthodes plus ou moins faciles à mettre en oeuvre. Dans le chapitre 5, nous explorons la dynamique de matériaux du type BST et PZT dont les super-cellules sont de complexité variantes.

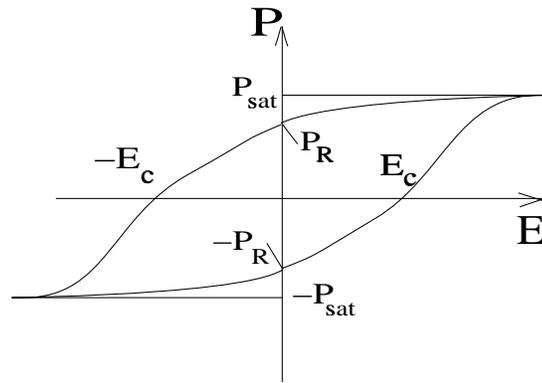


FIG. 1.1 – Courbe d’hystérésis typique de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. La polarisation positive ou négative correspond aux deux états logiques “1” ou “0”. P_{sat} : polarisation de saturation ; P_R : polarisation rémanente ; E_C : champ électrique coercitif. Au dessus de la température de Curie, la courbe d’hystérésis se réduit à une droite

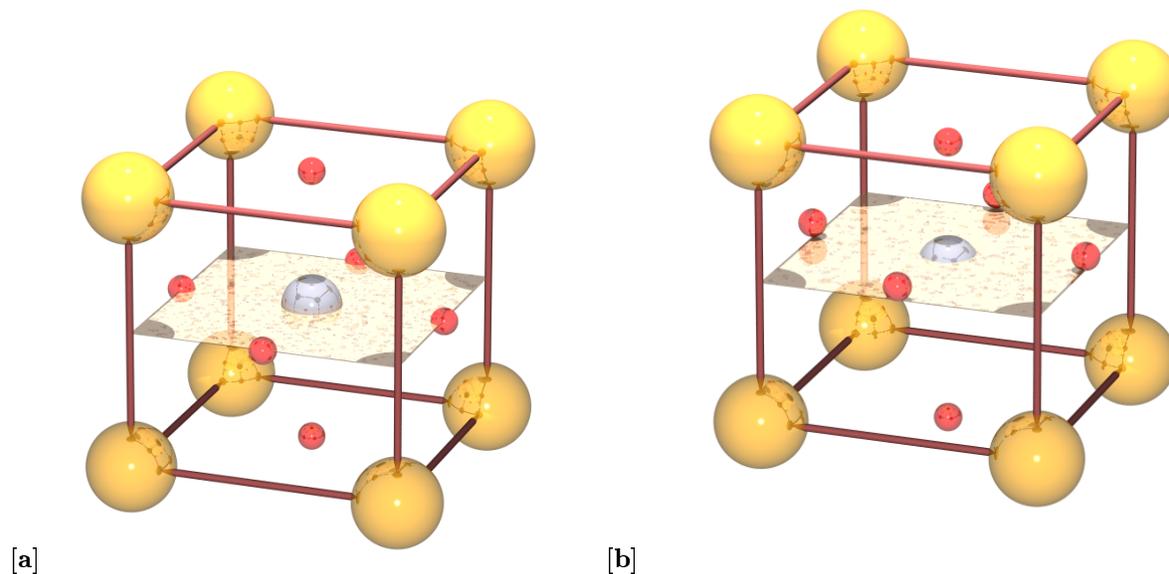


FIG. 1.2 – Passage de la phase cubique paraélectrique (non polaire) [a] à la phase tétragonale ferroélectrique (polaire) [b] lorsque la température descend en dessous de T_c . La phase cubique est centrosymétrique. Dans la phase tétragonale, l'atome de titane est déplacé de sa position centrale dans la direction ferroélectrique ($\langle 100 \rangle$); les atomes d'oxygènes sont déplacés du milieu des faces dans la direction opposée à celle du titane.

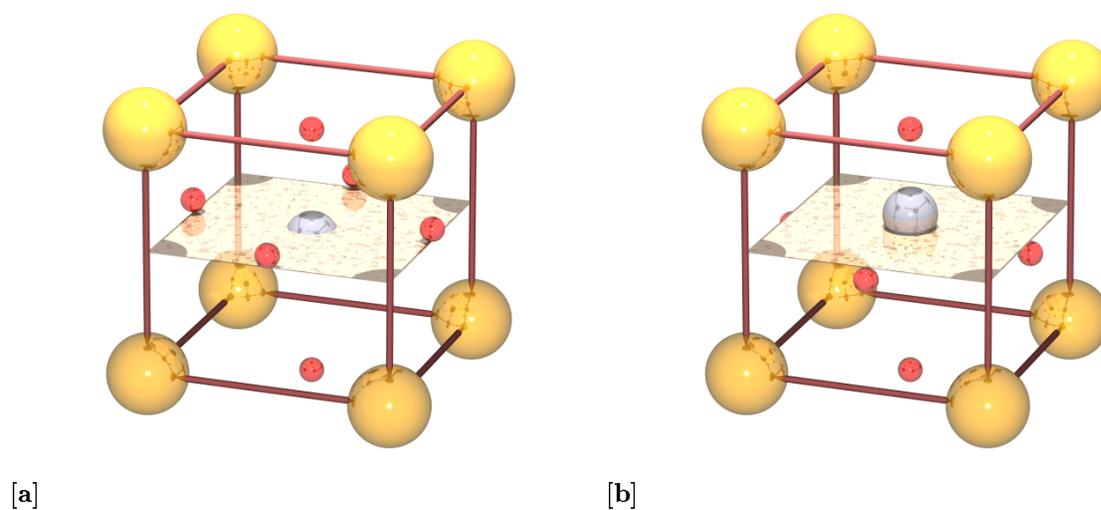


FIG. 1.3 – Etat de polarisation "0" [a] et "1" [b] du BaTiO_3

Chapitre 2

Phonons

2.1 Introduction

Une grande variété de propriétés physiques des solides dépend du comportement dynamique du réseau cristallin : la diffraction infrarouge, Raman ou par neutrons ; la chaleur spécifique, l'expansion thermique et la conduction de la chaleur ; les phénomènes liés à l'interaction phonon-électron tels que la résistivité des métaux, la supra-conductivité et la dépendance en température du spectre optique.

Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement aux mécanismes à l'origine des transitions de phases structurales de certains oxydes ABO_3 de la structure cubique pérovskite paraélectrique vers différentes phases de plus basse symétrie. Les courbes de dispersion de phonons, et plus particulièrement les branches instables, ainsi que les constantes de forces interatomiques apportent des informations quant à l'origine microscopique de telles transitions de phase [6].

Ce chapitre expose la théorie classique du cristal harmonique [2, 3] et le traitement particulier à appliquer aux matériaux polaires [9, 29]. L'établissement des équations dynamiques sera vu en détail. Nous exposerons succinctement les méthodes utilisées pour calculer la matrice dynamique, les charges effectives de Born et le tenseur diélectrique [24]. Nous montrerons comment il est possible d'obtenir les courbes de dispersion en n'importe quel point \mathbf{q} de l'espace réciproque grâce à une méthode d'interpolation [9, 29, 31].

2.2 Théorie classique du cristal harmonique

2.2.1 L'approximation adiabatique

En toute généralité, l'état fondamental d'un système composé de N_i noyaux et N_e électrons en interaction est décrit par l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$H(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\kappa\})\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\kappa\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\kappa\})$$

où $\{\mathbf{r}_i\}$ est l'ensemble des coordonnées des électrons, $i = 1, \dots, N_e$, où N_e est le nombre d'électrons présents dans le système. $\{\mathbf{R}_\kappa\}$ est l'ensemble des coordonnées des noyaux, $\kappa = 1, \dots, N_i$, avec N_i le nombre de noyaux présents dans le système. Par simplicité, nous désignerons dorénavant $\{\mathbf{r}_i\}$ et $\{\mathbf{R}_\kappa\}$ respectivement par \mathbf{r} et \mathbf{R} .

L'Hamiltonien global s'écrit

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = T_i(\mathbf{R}) + U_{ii}(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

où les différents termes sont successivement les opérateurs d'énergie cinétique et potentielle des ions, des électrons et enfin l'opérateur d'interaction électron-ion. Leur forme explicite est

$$T_i(\mathbf{R}) = - \sum_{\kappa} \frac{\hbar^2}{2M_{\kappa}} \nabla_{\mathbf{R}_{\kappa}}^2 \quad (2.1)$$

$$U_{ii}(\mathbf{R}) = + \sum_{\kappa < \kappa'} \frac{Z_{\kappa} Z_{\kappa'} e^2}{|\mathbf{R}_{\kappa} - \mathbf{R}_{\kappa'}|} \quad (2.2)$$

$$T_e(\mathbf{r}) = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad (2.3)$$

$$U_{ee}(\mathbf{r}) = + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.4)$$

$$U_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_{i, \kappa} \frac{Z_{\kappa} e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\kappa}|} \quad (2.5)$$

L'approximation adiabatique consiste à considérer le terme cinétique des noyaux, $T_i(\mathbf{R})$, comme une perturbation :

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = H_{BO}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + T_i(\mathbf{R})$$

H_{BO} , l'Hamiltonien de Born-Oppenheimer, ne présente plus d'opérateur différentiel par rapport aux positions nucléaires. En conséquence, ces dernières peuvent être considérées comme des variables classiques et non plus quantiques. En d'autres termes, les positions nucléaires se comportent comme des paramètres. Physiquement, cela signifie que les électrons s'adaptent instantanément à la position des noyaux.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'état fondamental du système est solution du problème aux valeurs propres

$$H_{BO}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{BO}(\mathbf{R})\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.6)$$

2.2.2 Développement en série de l'énergie de Born-Oppenheimer

L'Hamiltonien de Born-Oppenheimer dépend de la position des noyaux au travers des paramètres \mathbf{R}_{κ} (de façon naturelle). Pour les matériaux polaires, il est nécessaire d'introduire un second type de paramètre : le champ électrique macroscopique. La variable extérieure relative au champ électrique macroscopique est le champ électrique appliqué \mathcal{E}_{app} . Néanmoins, la variable qu'on désire habituellement considérer est le champ électrique total \mathcal{E} présent au sein du solide et qui résulte de la somme du champ appliqué \mathcal{E}_{app} et du champ dépolarisant $\mathcal{E}_{\text{dép}}$ ¹. De manière à pouvoir considérer \mathcal{E} comme la variable indépendante, la quantité à considérer n'est plus l'énergie mais l'enthalpie électrique du corps définie comme

$$F_{BO}(\mathbf{R}_{\kappa}, \mathcal{E}) = E_{BO}[\mathbf{R}_{\kappa}, \mathcal{E}_{\text{app}}] - \frac{\Omega_0}{4\pi} \mathcal{E} \cdot \mathcal{D}$$

où $E_{BO}[\mathbf{R}_{\kappa}, \mathcal{E}_{\text{app}}]$ est l'énergie totale du corps en présence du champ \mathcal{E}_{app} (et ce y compris l'énergie du champ \mathcal{E}_{app}) et où le déplacement électrique est défini comme :

$$\mathcal{D} = \mathcal{E} + 4\pi \mathcal{P}$$

Un développement en série de $F_{BO}(\mathbf{R}_{\kappa}, \mathcal{E})$ autour de $\mathbf{R}_{\kappa} = \mathbf{R}_{\kappa 0}$ (position d'équilibre des noyaux) et $\mathcal{E} = 0$ (champ électrique nul) fait apparaître des grandeurs physiques importantes.

¹En pratique on considère notre solide comme la limite macroscopique d'un ellipsoïde de sorte qu'à un champ appliqué homogène soit associé un champ de polarisation homogène

$$\begin{aligned}
 F_{BO}(\mathbf{R}_\kappa, \mathcal{E}) &= F_{BO}(\mathbf{R}_{\kappa 0}, 0) \\
 &+ \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial F_{BO}}{\partial \mathcal{E}_{\alpha}} \right)_{0,0} \mathcal{E}_{\alpha} \\
 &+ \sum_{\alpha, \kappa} \left(\frac{\partial F_{BO}}{\partial R_{\kappa \alpha}} \right)_{0,0} \Delta R_{\kappa \alpha} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta} \left(\frac{\partial^2 F_{BO}}{\partial \mathcal{E}_{\alpha} \partial \mathcal{E}_{\beta}} \right)_{0,0} \mathcal{E}_{\alpha} \mathcal{E}_{\beta} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta \kappa} \left(\frac{\partial^2 F_{BO}}{\partial \mathcal{E}_{\beta} \partial R_{\kappa \alpha}} \right)_{0,0} \mathcal{E}_{\beta} \Delta R_{\kappa \alpha} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta \kappa \kappa'} \left(\frac{\partial^2 F_{BO}}{\partial R_{\kappa \alpha} \partial R_{\kappa' \beta}} \right)_{0,0} \Delta R_{\kappa \alpha} \Delta R_{\kappa' \beta} + \dots
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

où les dérivées de l'énergie sont évaluées en $\mathbf{R}_\kappa = \mathbf{R}_{\kappa 0}$ et $\mathcal{E} = 0$. Nous mentionnons cela au travers des indices (0,0).

Notons tout d'abord que

$$F_{\kappa \alpha}(\mathbf{R}_\kappa, \mathcal{E}) = - \left(\frac{\partial F_{BO}}{\partial R_{\kappa \alpha}} \right)_{\mathbf{R}_\kappa, \mathcal{E}}$$

et que

$$D_{\alpha}(\mathbf{R}_\kappa, \mathcal{E}) = - \frac{4\pi}{\Omega_0} \left(\frac{\partial F_{BO}}{\partial \mathcal{E}_{\alpha}} \right)_{\mathbf{R}_\kappa, \mathcal{E}}$$

Intéressons nous maintenant aux termes du premier ordre l'Eqn. (2.7). A la géométrie d'équilibre et sous un champ électrique nul, les forces sur les atomes s'annulent et le champ de déplacement s'identifie à la polarisation spontanée qui sera également nulle dans la phase paraélectrique :

$$F_{\kappa \alpha}^0 = - \left(\frac{\partial F_{BO}}{\partial R_{\kappa \alpha}} \right)_{0,0} = 0 \quad \text{à la géométrie d'équilibre}$$

$$P_{\alpha}^S = - \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\partial F_{BO}}{\partial \mathcal{E}_{\alpha}} \right)_{0,0} = 0 \quad \text{à la géométrie d'équilibre}$$

Les termes du deuxième ordre s'identifient quant à eux au tenseur diélectrique, aux charges effectives de Born et aux constantes de forces interatomiques.

La contribution électrique au tenseur diélectrique se définit comme

$$\epsilon_{\alpha \beta}^{\infty} = \frac{\partial D_{\alpha}}{\partial \mathcal{E}_{\beta}} = - \frac{4\pi}{\Omega_0} \left(\frac{\partial^2 F_{BO}}{\partial \mathcal{E}_{\alpha} \partial \mathcal{E}_{\beta}} \right)_{0,0}$$

La charge effective de Born se définit comme le changement de polarisation induit par un déplacement atomique sous champ électrique nul :

$$Z_{\kappa \alpha \beta}^* = \Omega_0 \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial R_{\kappa \beta}} \tag{2.8}$$

$$= - \left(\frac{\partial^2 F_{BO}}{\partial \mathcal{E}_{\beta} \partial R_{\kappa \alpha}} \right)_{0,0} \tag{2.9}$$

$$= \frac{\partial F_{\kappa \alpha}}{\partial \mathcal{E}_{\beta}} \tag{2.10}$$

$$\tag{2.11}$$

La dernière relation nous montre que Z^* peut aussi être considéré comme la force engendrée sur un atome par un champ électrique \mathcal{E} aux positions $R_{\kappa \alpha}$

Finalement, les constantes de force interatomiques entre les atomes κ et κ' représentent la force induite sur l'atome κ , lorsque l'atome κ' est déplacé.

$$C_{\alpha\beta\kappa\kappa'} = -\frac{\partial F_{\alpha\kappa}}{\Delta R_{\beta\kappa'}} \quad (2.12)$$

$$= \left(\frac{\partial^2 F_{BO}}{\partial R_{\alpha\kappa} \partial R_{\beta\kappa'}} \right)_{0,0} \quad (2.13)$$

Dans la suite, nous ferons régulièrement appel à la force agissant sur un atome et à la polarisation macroscopique en fonction des grandeurs que nous venons de définir.

La force agissant sur les noyaux due à un déplacement $\Delta R_{\alpha\kappa}$ de ceux-ci s'écrit

$$\begin{aligned} F_{\alpha\kappa} &= - \left(\frac{\partial F_{BO}}{\partial R_{\alpha\kappa}} \right)_{\mathbf{R}_{\kappa}, \mathcal{E}} \\ &= - \sum_{\beta\kappa'} \left(\frac{\partial^2 F_{BO}}{\partial R_{\alpha\kappa} \partial R_{\beta\kappa'}} \right)_{0,0} \Delta R_{\beta\kappa'} - \sum_{\beta} \left(\frac{\partial^2 F_{BO}}{\partial R_{\alpha\kappa} \partial \mathcal{E}_{\beta}} \right)_{0,0} \mathcal{E}_{\beta} \\ &= - \sum_{\beta\kappa'} C_{\alpha\beta\kappa\kappa'} \Delta R_{\beta\kappa'} + \sum_{\beta} Z_{\alpha\beta\kappa}^* \mathcal{E}_{\beta} \end{aligned} \quad (2.14)$$

La polarisation totale sous l'effet d'un champ électrique se déduit de la manière suivante :

$$\mathcal{D}_{\alpha} = -\frac{4\pi}{\Omega_0} \frac{\partial F_{BO}}{\partial \mathcal{E}_{\alpha}} \quad (2.15)$$

$$= -\frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_{\beta} \left(\frac{\partial^2 F_{BO}}{\partial \mathcal{E}_{\alpha} \partial \mathcal{E}_{\beta}} \right)_{0,0} \mathcal{E}_{\beta} - \frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_{\beta\kappa} \left(\frac{\partial^2 F_{BO}}{\partial \mathcal{E}_{\alpha} \partial R_{\beta\kappa}} \right)_{0,0} \Delta R_{\beta\kappa} \quad (2.16)$$

$$= \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta}^{\infty} \mathcal{E}_{\beta} - \frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_{\kappa'\beta} Z_{\kappa'\alpha\beta}^* \Delta R_{\kappa'\beta} \quad (2.17)$$

$$= \frac{1}{4\pi} \sum_{\beta} (\epsilon_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta}) \mathcal{E}_{\beta} + \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\beta\kappa} Z_{\alpha\beta\kappa}^* \Delta R_{\beta\kappa} \quad (2.18)$$

De l'équation (2.17), on déduit $Z_{\alpha\beta\kappa}^*$ et $\epsilon_{\alpha\beta}$ en fonction de P_{α} :

$$Z_{\alpha\beta\kappa}^* = \frac{\Omega_0}{4\pi} \frac{\partial \mathcal{D}_{\alpha}}{\partial R_{\beta\kappa}} = - \left(\frac{\partial^2 F_{BO}}{\partial \mathcal{E}_{\alpha} \partial R_{\beta\kappa}} \right)_{0,0} \quad (2.19)$$

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{\infty} = \frac{\partial \mathcal{D}_{\alpha}}{\partial \mathcal{E}_{\beta}} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\partial^2 F_{BO}}{\partial \mathcal{E}_{\alpha} \partial \mathcal{E}_{\beta}} \right)_{0,0} \quad (2.20)$$

Jusqu'à la fin de ce chapitre, E_{BO} et ses dérivées seront supposées connues. Leur calcul sera abordé au chapitre suivant.

2.2.3 Le cristal harmonique

Considérons maintenant plus spécifiquement le cas d'un cristal. En toute généralité, ce solide périodique est composé de N mailles élémentaires et contient r atomes par cellule unité.

Les notations que nous allons définir sont données à la figure 2.1. L'indice κ que nous avons utilisé jusqu'à présent pour désigner un atome est remplacé par le couple (a, κ) . La position d'équilibre de l'atome κ dans la cellule a est donné par

$$R_{a\kappa}^0 = R_a + \tau_{\kappa}$$

où $\mathbf{R}_a = a_1\mathbf{x}_1 + a_2\mathbf{x}_2 + a_3\mathbf{x}_3$ est un vecteur de translation du réseau cristallin (les vecteurs \mathbf{x}_i sont les vecteurs primitifs du réseau direct) et $\kappa = 1, 2, \dots, r$ désigne les atomes de la cellule unité.

Chaque atome peut se déplacer de sa position d'équilibre d'une quantité $\Delta\tau_{a,\kappa}$ (dépendant à la fois de κ et de a) de sorte que sa position instantanée est donnée par

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_{a,\kappa} &= \mathbf{R}_a + \tau_\kappa + \Delta\tau_{a,\kappa} \\ &= \mathbf{R}_{a,\kappa}^0 + \Delta\tau_{a,\kappa}\end{aligned}$$

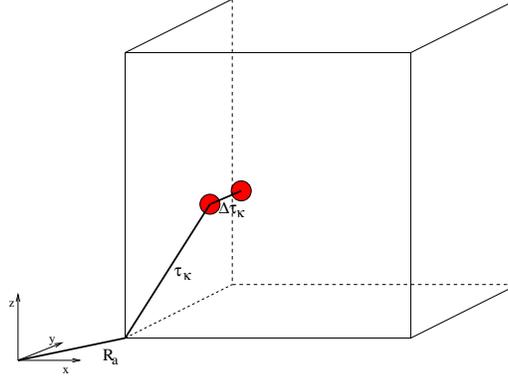


FIG. 2.1 – Notations : chaque cellule unité est repérée par un vecteur \mathbf{R}_a , $a = 1, 2, \dots, N$. Les atomes dans une cellule unité sont repérés par τ_κ et leurs fluctuations par $\Delta\tau_\kappa$, $\kappa = 1, 2, \dots, r$

Pour calculer les phonons, c'est-à-dire les fréquences propres de vibration, nous ferons l'hypothèse d'un cristal périodique infini. En d'autres termes, nous négligerons les effets de surface. Un problème survient cependant : une infinité de valeurs seront nécessaires à la description des propriétés du cristal. Nous serons ainsi amené à imposer des conditions limites périodiques, nous permettant de traiter un cristal de volume fini répété de manière périodique. Cela est discuté dans la section 2.5.

Nous avons vu que la dynamique du réseau était déterminée par l'énergie de surface de Born-Oppenheimer $E_{BO}(\{\mathbf{R}_{a,\kappa}\})$. Dorénavant, nous désignerons cette énergie par $E_{BO}(\{\Delta\tau_{a,\kappa}\})$ étant donné que les positions d'équilibre des atomes donnent une contribution constante à l'énergie et que nous ne nous intéressons qu'aux propriétés dynamiques (ne faisant intervenir que les déplacements).

Nous supposons les déplacements atomiques suffisamment faibles de manière à pouvoir utiliser l'approximation harmonique. En l'absence de champ électrique macroscopique, l'énergie de Born-Oppenheimer s'écrit (Eqn. 2.7)

$$E_{BO}^{harm}(\Delta\tau) = \sum_{\alpha\kappa} \left(\frac{\partial E_{BO}}{\partial \tau_{\kappa\alpha}} \right)_0 \Delta\tau_{\kappa\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{a,\kappa,\alpha} \sum_{a',\beta,\kappa'} \left(\frac{\partial^2 E_{BO}}{\partial \tau_{a,\kappa,\alpha} \partial \tau_{a',\kappa',\beta}} \right)_0 \Delta\tau_{a,\kappa,\alpha} \Delta\tau_{a',\kappa',\beta} \quad (2.21)$$

où α et β courent sur les trois directions de l'espace. Le terme du premier ordre est nul car nous nous sommes placés aux positions d'équilibre. La dérivée seconde est évaluée aux positions d'équilibre (indice 0).

Reprenons les notations introduites dans la section précédente, nous désignons la dérivée seconde de l'énergie par

$$C_{\kappa\alpha\kappa'\beta}(a, a') = \frac{\partial^2 E_{BO}}{\partial \tau_{a,\kappa,\alpha} \partial \tau_{a',\kappa',\beta}} \quad (2.22)$$

Ces coefficients sont appelés les *constantes de forces inter-atomiques* (IFCs). Ils représentent l'opposé de la force exercée dans la direction α sur un atome (a, κ) lorsque l'atome situé en (a', κ') est déplacé d'une distance unité $\Delta\tau_{a',\kappa',\beta}$ dans la direction β alors que tous les autres atomes restent à leur position d'équilibre.

Les constantes de forces interatomiques $C_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(a, a')$ possèdent certaines propriétés de symétrie qui pourront nous être utiles plus tard.

- Une première propriété de symétrie est trivialement donnée par la définition même de $C_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(a, a')$ (Eqn. 2.22)

$$C_{\kappa\alpha\kappa'\beta}(a, a') = C_{\kappa'\beta\kappa\alpha}(a', a)$$

car E^{BO} est une fonction d'état et la valeur d'une dérivée partielle mixte est indépendante de l'ordre dans lequel les dérivées sont prises.

- Lors d'une translation globale de tout le cristal par un vecteur \mathbf{v} , l'énergie potentielle (Eqn. 2.21) ne doit pas varier

$$E^{harm}(\Delta\boldsymbol{\tau}) = \frac{1}{2} \sum_{a,\kappa,\alpha} \sum_{a',\beta,\kappa'} C_{\alpha,\beta}(a, \kappa, a', \kappa') v_\alpha v_\beta = 0, \forall \mathbf{v}$$

Comme \mathbf{v} est un vecteur arbitraire, chaque coefficient le précédant doit être mis à zéro, ce qui nous conduit à la condition

$$\sum_{a,\kappa,a',\kappa'} C_{\alpha,\beta}(a, \kappa, a', \kappa') = 0$$

On peut cependant trouver une condition plus restrictive. En effet, la force appliquée sur chaque atome est également invariante sous une translation de tout le cristal de sorte que

$$-F_{a,\kappa,\alpha} = \frac{\partial E}{\partial \tau_{a,\kappa,\alpha}} = \sum_{a',\kappa',\beta} C_{a,\kappa,\alpha,a',\kappa',\beta} v_\alpha = cst \forall \mathbf{v}$$

ce qui conduit à la condition

$$\sum_{a',\kappa'} C_{\alpha,\beta}(a, \kappa, a', \kappa') = 0 \quad (2.23)$$

cette relation est connue sous le nom d' *acoustic sum rule*. C'est elle en effet qui garantit une fréquence nulle des phonons acoustiques au point Γ (centre de zone).

- Une autre relation de symétrie importante est

$$C_{\alpha,\beta}(a, \kappa, a', \kappa') = C_{\alpha,\beta}(a - a', \kappa, 0, \kappa') = C_{\alpha,\beta}(0, \kappa, a' - a, \kappa') \quad (2.24)$$

ce qui signifie que $C_{\alpha,\beta}(a, \kappa, a', \kappa')$ dépend seulement de a et a' par leur différence (Fig. 2.2).

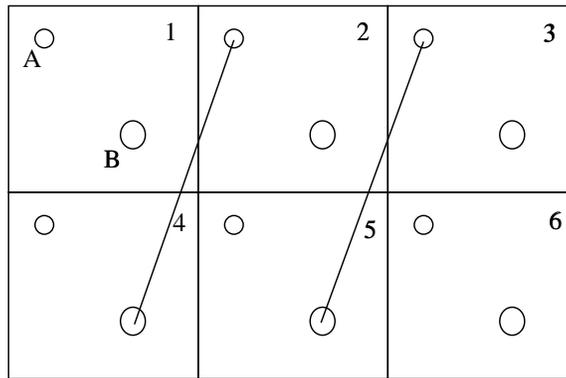


FIG. 2.2 – Cristal bidimensionnel avec deux atomes (A et B) par maille. La relation de symétrie (2.24) est trivialement déduite pour des raisons d'équivalences entre paires d'atomes. Une démonstration rigoureuse peut être trouvée dans [2]

Ces relations de symétrie ainsi que d'autres sont développées en détail dans [2].

2.2.4 Les équations dynamiques

Les équations classiques du mouvement, en l'absence de champ électrique externe s'écrivent (en s'aidant de Eqn. 2.14)

$$\begin{aligned}
 M_\kappa \frac{\partial^2 \Delta \tau_{a,\kappa,\alpha}}{\partial t^2} &= F_{\alpha,a,\kappa} \\
 &= - \frac{\partial E^{harm}}{\partial \tau_{\alpha a \kappa}} \\
 &= - \sum_{\beta b \kappa'} C_{\alpha \beta a \kappa b \kappa'} \Delta \tau_{\beta b \kappa'}
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

Elles forment un ensemble infini d'équations différentielles linéaires. Grâce à la périodicité du réseau, on peut proposer une solution de la forme

$$\Delta \tau_{a,\kappa,\alpha}(t) = M_\kappa^{-\frac{1}{2}} \eta_{\kappa,\alpha} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_a - \omega t)} \tag{2.26}$$

où η_κ est appelé le *vecteur polarisation* et \mathbf{q} le vecteur d'onde.

Substituons cette dernière équation dans l'équation du mouvement (Eqn. 2.25). On obtient successivement

$$\begin{aligned}
 M_\kappa^{\frac{1}{2}} \eta_{\kappa\alpha} \omega^2 e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_a - \omega t)} &= \sum_{a' \kappa' \beta} C_{\alpha \beta a a' \kappa \kappa'} M_\kappa^{-\frac{1}{2}} \eta_{\kappa' \beta} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{a'} - \omega t)} \\
 \omega^2 \eta_{\kappa\alpha} &= \sum_{\kappa' \beta} \eta_{\kappa' \beta} \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_{a'} C_{\alpha \beta a a' \kappa \kappa'} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{a'} - \mathbf{R}_a)}
 \end{aligned}$$

Si nous utilisons la relation de symétrie (Eqn. 2.24), on peut écrire

$$\begin{aligned}
 \sum_{a'} C_{\kappa \alpha \kappa' \beta}(a, a') e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{a'} - \mathbf{R}_a)} &= \sum_{(a-a')} C_{\kappa \alpha \kappa' \beta}(a, a') (\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_{a'}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}'_a - \mathbf{R}_a)} \\
 &= \sum_{a'} C_{\alpha \beta \kappa \kappa'}(\mathbf{R}_{a'}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{a'}} \\
 &= \tilde{C}_{\alpha \beta \kappa \kappa'}(q)
 \end{aligned}$$

où nous avons choisi $\mathbf{R}_a = \mathbf{0}$.

Les équations du mouvement deviennent

$$\omega^2 \eta_{\kappa\alpha} = \sum_{\kappa' \beta} \eta_{\kappa' \beta} \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_{a'} C_{\alpha \beta \kappa \kappa'}(0, a') e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{a'}}$$

Si nous définissons la *matrice dynamique* au point \mathbf{q}

$$\tilde{D}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(q) = (M_\kappa M_{\kappa'})^{-\frac{1}{2}} \tilde{C}_{\alpha \beta \kappa \kappa'}(q)$$

les équations du mouvement deviennent :

$$\sum_{\kappa',\beta} \tilde{D}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(q) \eta_{\kappa',\beta} = \omega^2 \eta_{\kappa,\alpha} \tag{2.27}$$

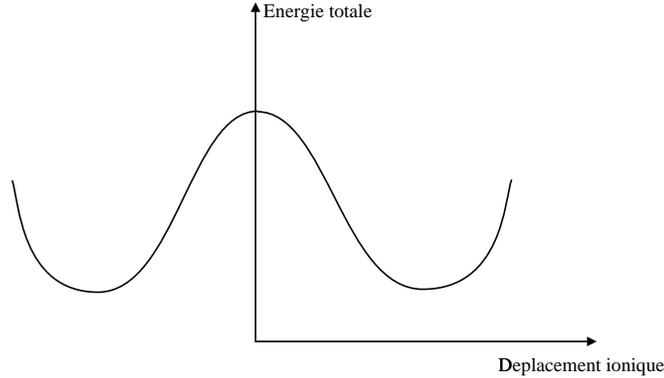
Ce système d'équation porte le nom *d'équation dynamique* du cristal.

Pour que ce système d'équations admette une solution non triviale, il faut que

$$\det \left| \tilde{D}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(q) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa,\kappa'} \right| = 0 \tag{2.28}$$

Pour chaque vecteur \mathbf{q} , cette équation admet $3r$ solutions notées $\omega_m^2(\mathbf{q})$, $m = 1, \dots, 3r$. A chaque valeur propre est associée un vecteur propre $\eta_{mk}(\mathbf{q})$. A l'aide de l'équation (2.26), nous pouvons leur associer les déplacements propres $\gamma_{m,\kappa,\alpha} = M_\kappa^{-\frac{1}{2}} \eta_{m,\kappa,\alpha}$ correspondant aux déplacements des atomes dans l'espace réel.

De plus, on montre facilement que les $\omega_m^2(\mathbf{q})$ sont réels ce qui implique que $\omega_m(\mathbf{q})$ est soit réel soit purement imaginaire. Une fréquence imaginaire correspond à $\omega_m^2(\mathbf{q}) < 0$ et est donc la conséquence d'une courbure négative de la surface d'énergie (Fig. 2.2.4). Dans l'approximation harmonique, cela signifie aussi que le déplacement croît exponentiellement dans le temps. En réalité, l'amplitude du déplacement est stabilisée par les anaharmonicités.



2.3 La matrice dynamique

La matrice dynamique est l'élément essentiel au calcul des fréquences de phonons. Nous allons, sans entrer dans les détails, présenter deux méthodes utilisées pour la calculer : la méthode des phonons gelés et une méthode basée sur le formalisme de la réponse linéaire. Cette dernière méthode sera l'objet du chapitre suivant.

- La méthode des phonons gelés est une méthode directe. Elle consiste à geler dans la structure des déplacements atomiques petits mais finis et d'en déduire la courbure de l'énergie par différence finie. Cela peut se faire par une interpolation quadratique de l'énergie autour des positions d'équilibre ou en prenant la pente de la tangente des forces en fonction des déplacements atomiques. Le principal avantage de la méthode est qu'elle ne demande pas de code spécialisé mais nécessite simplement de pouvoir calculer l'énergie totale et/ou les forces sur les atomes. Elle demande néanmoins de considérer des supercellules dont la taille est compatible avec le vecteur \mathbf{q} de la perturbation qu'on veut figer dans le cristal. Elle proscrie également le calcul de la matrice dynamique en un vecteur \mathbf{q} incommensurable avec les vecteurs de la cellule unité du cristal.
- La deuxième méthode est basée sur une théorie de perturbation de l'état fondamental [24, 29, 25, 30] et conserve la périodicité du système non perturbé indépendamment de la valeur de \mathbf{q} . Dans cette théorie, dès que le changement de densité électronique au premier ordre a été obtenu (coûteux), on est capable de calculer les dérivées secondes diagonales (dérivée seconde par rapport à la même perturbation) et mixtes (dérivée seconde par rapport à deux perturbations différentes) de l'énergie. Tout comme le théorème d'Hellman-Feynmann nous apprend que les variations d'énergie au premier ordre induit par une perturbation statique peuvent se déduire de la seule connaissance de la fonction d'onde non-perturbée, on peut montrer qu'il est possible (lorsqu'on construit une théorie de perturbation sur un principe variationnel) sur base de la connaissance des variations de la fonction d'onde jusqu'à l'ordre n , d'accéder aux dérivées de l'énergie jusqu'à l'ordre $(2n+1)$. La connaissance de la fonction d'onde jusqu'à l'ordre 1 est suffisante pour calculer la matrice dynamique. Un traitement plus détaillé de DFPT sera effectué dans un chapitre ultérieur.

L'énergie totale est formée de deux contributions : une venant du système électronique et l'autre provenant de l'interaction électrostatique entre les ions. Par conséquent $\tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(\mathbf{q})$ se scinde elle aussi en deux parties :

$$\tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(q) = \tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{el}(q) + \tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{Ew}(q) \quad (2.29)$$

La contribution électronique se calcule par la méthode de la DFTP. La contribution ionique peut être calculée en suivant la méthode de sommation d'Ewald [29].

2.3.1 Cristaux polaires : cas $q \rightarrow 0$

Dans ce qui précède, nous avons fait l'hypothèse que le champ électrique macroscopique était nul. Ceci n'est pas nécessairement le cas pour certains modes optiques de très grande longueur d'onde ($\mathbf{q} \rightarrow 0$).

En effet, un mode optique polaire dont les déplacements sont de la forme

$$\Re \{ \eta_{\kappa\alpha} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \}$$

va engendrer (pour un cristal cubique tel que ceux qui nous préoccupent) un champ de polarisation auquel est associé un champ électrique et de déplacement macroscopique obéissant à

$$\begin{pmatrix} \mathcal{D} \\ \mathcal{E} \\ \mathcal{P} \end{pmatrix} = \Re \begin{pmatrix} \mathcal{D}_0 \\ \mathcal{E}_0 \\ \mathcal{P}_0 \end{pmatrix} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$

Par conséquent, les équations du mouvement doivent être réécrites de manière à traiter le champ électrique. La force agissant sur un atome 0κ , due aux déplacements des atomes environnant prend la forme

$$\begin{aligned} F_{0\kappa,\alpha} &= - \frac{\partial F_{BO}}{\partial \tau_{\kappa,\alpha}} \\ &= - \sum_{b,\kappa',\beta} C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta} \Delta \tau_{b,\kappa',\beta} + \sum_{\beta} Z_{\kappa,\beta,\alpha}^* \mathcal{E}_{\beta} \end{aligned}$$

Les équations du mouvement des ions deviennent

$$M_{\kappa,\alpha} \frac{\partial^2 \Delta \tau_{a,\kappa,\alpha}}{\partial t^2} = - \sum_{b,\kappa',\beta} C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta} \Delta \tau_{b,\kappa',\beta} + \sum_{\beta} Z_{\kappa,\beta,\alpha}^* \mathcal{E}_{\beta} \quad (2.30)$$

Le champ électrique \mathcal{E}_{β} , orienté dans la direction \mathbf{q} (direction par laquelle on approche le point $\mathbf{q} = \mathbf{0}$) est d'amplitude inconnue. Cette amplitude peut être déterminée si l'on tient compte de la relation entre le champ de déplacement \mathcal{D} et le champ électrique macroscopique \mathcal{E} ainsi que les équations de Maxwell l'absence de charges libres et de champ magnétique. On a

$$\mathcal{D}_{\alpha} = \mathcal{E}_{\alpha} + 4\pi \mathcal{P}_{\alpha} \quad (2.31)$$

et les équations de Maxwell imposent

$$\nabla \cdot \mathcal{D} \sim i\mathbf{q} \cdot \mathcal{D} = 0$$

$$\nabla \times \mathcal{E} \sim i\mathbf{q} \times \mathcal{E} = 0$$

D'autre part, le déplacement électrique est donné par l'Eqn. 2.17 :

$$\mathcal{D}_{\alpha} = \frac{1}{\Omega_0} \sum_{b,\kappa',\beta} Z_{\kappa',\beta\alpha}^* \Delta \tau_{b,\kappa',\beta} + \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta}^{\infty} \mathcal{E}_{\beta} \quad (2.32)$$

avec $\mathcal{E}_{\beta} = |\mathcal{E}| q_{\beta}$

Pour un mode transverse, $\mathbf{q} \perp \boldsymbol{\mathcal{E}}, \boldsymbol{\mathcal{D}}$, de sorte que la première équation de Maxwell ci-dessus est toujours satisfaite et la seconde impose $\boldsymbol{\mathcal{E}}=0$. En conséquence, l'Eqn. 2.30 se réduit au cas que nous venons de considérer à la section 2.2.4. Pour un mode longitudinal, $\mathbf{q} \parallel \boldsymbol{\mathcal{E}}, \boldsymbol{\mathcal{D}}$ de sorte que $\mathbf{q} \times \boldsymbol{\mathcal{E}}$ n'impose aucune restriction sur $\boldsymbol{\mathcal{E}}$.

L'équation de Maxwell $\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\mathcal{D}} = 0$ ou encore $\sum_{\alpha} q_{\alpha} \mathcal{D}_{\alpha} = 0$ combinée à l'Eqn. 2.32 fournit l'amplitude du champ électrique associé aux phonons longitudinaux :

$$|\boldsymbol{\mathcal{E}}| = -\frac{4\pi}{\Omega} \frac{\sum_{b,\kappa'} \sum_{\alpha'\beta} \Delta\tau_{b,\kappa',\beta} Z_{\kappa',\beta,\alpha'}^* q_{\alpha'}}{\sum_{\alpha',\beta'} q_{\alpha'} \epsilon_{\alpha'\beta'}^{\infty} q_{\beta'}}$$

De cette équation, il apparaît que le champ électrique associé aux phonons est engendré par le phonon lui-même et peut être calculé en fonction des charges effectives de Born et du tenseur diélectrique. Ces dernières quantités peuvent être obtenues, comme les IFC, dans le contexte de la DFPT [29].

En introduisant ce résultat dans l'équation du mouvement Eqn. (2.30) on obtient :

$$M_{\kappa,\alpha} \frac{\partial^2 \Delta\tau_{a,\kappa,\alpha}}{\partial t^2} = - \sum_{b,\kappa',\beta} \Delta\tau_{b,\kappa',\beta} \left[C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(0, b) + \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\sum_{\beta'} Z_{\kappa,\beta',\alpha}^* q_{\beta'} \sum_{\alpha'} Z_{\kappa',\alpha'\beta}^* q_{\alpha'}}{\sum_{\alpha'\beta'} q_{\alpha'} \epsilon_{\alpha'\beta'}^{\infty} q_{\beta'}} \right]$$

Ainsi, pour les modes LO, la matrice des constantes de forces dans l'espace réel contient une contribution non analytique complémentaire de la forme :

$$\tilde{C}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{LO-TO}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\sum_{\beta'} Z_{\kappa,\beta',\alpha}^* q_{\beta'} \sum_{\alpha'} Z_{\kappa',\alpha'\beta}^* q_{\alpha'}}{\sum_{\alpha'\beta'} q_{\alpha'} \epsilon_{\alpha'\beta'}^{\infty} q_{\beta'}}$$

C'est cette contribution qui est responsable du splitting LO-TO au voisinage du point Γ .

2.4 Règles de somme

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2.3, la propriété d'invariance de translation du cristal nous conduit à la première règle de somme

$$\sum_{a',\kappa'} C_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(a, b) = 0$$

dont l'équivalent dans l'espace réciproque est (après transformée de Fourier)

$$\sum_{\kappa} \tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(q) = 0$$

qui est appelée *acoustic sum rule*. Lors de calculs numériques, cette règle peut être légèrement brisée. Au cours du processus de calcul, il est donc nécessaire de réimposer cette contrainte :

soit dans l'espace direct

$$C_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{New}(a, a) = - \sum_{(\kappa'',a')=(\kappa,a)} C_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(a, b)$$

soit dans l'espace réciproque

$$\tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{New} = \tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta} - \delta_{\kappa\kappa'} \sum_{\kappa''} \tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa'',\beta}(q=0)$$

Une seconde règle doit garantir la neutralité de la charge au sens des charges effectives de Born. Elle découle du fait qu'une translation globale du cristal n'induit pas de polarisation. Ainsi, on doit avoir, pour chaque direction α et β

$$\sum_{\kappa} Z_{\kappa,\alpha,\beta}^* = 0$$

Ici encore, les quantités étant calculées de manière indépendantes, cette loi peut être légèrement brisée. Le problème peut être corrigé, par exemple, en redistribuant l'excès de charge entre tous les atomes.

$$Z_{\kappa,\alpha,\beta}^{*,New} = Z_{\kappa,\alpha,\beta}^* - \bar{Z}_{\kappa,\alpha,\beta}^*$$

où $\bar{Z}_{\kappa,\alpha,\beta}^*$ est l'excès moyen de charge effective par atome

$$\bar{Z}_{\kappa,\alpha,\beta}^* = \frac{1}{N_{at}} \sum_{\kappa} Z_{\kappa,\alpha,\beta}^*$$

Notons que la brisure de ces règles de somme conduit habituellement à des $\omega_A \simeq 10\text{cm}^{-1}$ et de violation de neutralité de charge de $0.02 e^-$

2.5 Interpolation des courbes de dispersion de phonons

A la section 2.2.4, on a substitué le problème consistant à résoudre une infinité d'équations du mouvement au problème de résoudre un ensemble de $3r$ équations homogènes dont les inconnues sont les $\eta_{\kappa,\alpha}$ et ce pour un ensemble infini de vecteurs \mathbf{q} . En pratique, on doit se restreindre à un ensemble fini de vecteurs \mathbf{q} . Cela correspond à imposer des conditions limites périodiques de Born-von Karman, non plus sur un cristal infini, mais sur un cristal fini (à prendre aussi grand que le permettent les ressources informatiques disponibles)

$$\tau_{\kappa}(R_a + N_i x_i) = \tau_{\kappa}(R_a)$$

pour chacun des trois vecteurs primitifs x_i et où les N_i sont des grands nombres entiers satisfaisants la relation $N = N_1 N_2 N_3$. Cela a pour effet de limiter le nombre de vecteurs \mathbf{q} permis dans la zone de Brillouin :

$$\mathbf{q} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad n_i \text{ entiers}$$

En pratique on se limite à $N_i=2$ ou 3 . Une méthode d'interpolation mathématique nous permet ensuite de déduire les courbes de dispersion de phonons en n'importe quel point \mathbf{q} .

Si la matrice dynamique était connue en tous les points de la zone de Brillouin, les IFCs dans l'espace réel se construiraient simplement par transformée de Fourier :

$$C_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(0,b) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \int_{BZ} \tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(q) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_b} d\mathbf{q}$$

Mais quand la matrice dynamique n'est connue que sur une grille discrète ($N_1 \times N_2 \times N_3$) de points \mathbf{q} , on a recourt à une transformée de Fourier discrète, qui génère les IFCs dans une grande boîte formée de ($N_1 \times N_2 \times N_3$) cellules unités. En dehors de cette boîte, on suppose les IFCs nulles.

$$C_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(0,b) = \begin{cases} \frac{1}{N_q} \sum_q \tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(q) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{a'}}, & \text{si } \mathbf{R}_{a'} + \tau_{\kappa} - \tau_{\kappa'} \in \text{boîte} \\ 0 & \text{si } \mathbf{R}_{a'} + \tau_{\kappa} - \tau_{\kappa'} \notin \text{boîte} \end{cases} \quad (2.33)$$

Connaisant les constantes de forces dans l'espace réel, on peut ensuite imaginer déduire la matrice dynamique en n'importe quel point \mathbf{q} en prenant la transformée inverse associée à l'Eqn. 2.33 et ainsi accéder aux fréquences de phonons n'importe où dans la zone de Brillouin. Cette méthode fournit des résultats exacts pour autant que la grille de points \mathbf{q} considérée soit associée à une boîte dans l'espace réel dont les dimensions sont supérieures à la portée de IFCs.

Pour les cristaux polaires, un problème survient cependant, causé par les interactions dipôles-dipôles auxquelles sont associées des IFCs longues portées décroissant en $\frac{1}{r^3}$.

De manière à pouvoir préserver une grille de points \mathbf{q} minimale, on va soustraire cette interaction dipolaire et la traiter explicitement. On définit la partie courte portée de \tilde{C} comme :

$$\tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{SR}(q) = \tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(q) - \tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{DD}(q)$$

où la partie dipolaire \tilde{C}^{DD} est calculée par une technique de sommation d'Ewald [31] :

On peut à présent calculer la contribution courte portée dans l'espace réel C^{SR} par transformée de Fourier

$$C_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{SR}(0,b) = \frac{1}{N_q} \sum_q \tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{SR}(q) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{a'}}, \quad \text{si } R_{a'} + \tau_\kappa - \tau_{\kappa'} \in \text{boîte}$$

$$= 0, \quad \text{si } R_{a'} + \tau_\kappa - \tau_{\kappa'} \notin \text{boîte}$$

Les constantes de forces inter-atomiques totales dans l'espace réel sont ensuite obtenues :

$$C_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(0,a') = C_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{SR}(0,a') + C_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{DD}(0,a')$$

où la partie dipôle-dipôle prend la forme d'une interaction dipôle-dipôle conventionnelle [31] :

$$C_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{DD}(0,a) = \sum_{\alpha'\beta'} Z_{\kappa,\alpha\alpha'}^* Z_{\kappa',\beta\beta'}^* (\det \epsilon^\infty)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{(\epsilon^\infty)_{\alpha'\beta'}^{-1}}{D^3} - 3 \frac{\Delta_{\alpha'} \Delta_{\beta'}}{D^5} \right)$$

avec $\Delta_\alpha = \sum_\beta (\epsilon^\infty)_{\alpha\beta}^{-1} d_\beta$, $D = \sqrt{\Delta \cdot \mathbf{d}}$ et $\mathbf{d} = \mathbf{R}_a + \tau_{\kappa'} - \tau_\kappa$.

Maintenant que nous avons les IFCs, nous pouvons recalculer les matrices dynamiques pour n'importe quels points de la zone de Brillouin

$$\tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(q) = \sum_{R_{a'} \in \text{boîte}} C_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{SR}(0,b) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{a'}} + \tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{DD}(q)$$

Les fréquences et vecteurs propres des phonons peuvent ensuite être obtenus par diagonalisation de la matrice dynamique aux points \mathbf{q} désirés.

La relation

$$\omega = \omega_m(\{\mathbf{q}\}), \quad m = 1, 2, \dots, 3r$$

est appelée relation de dispersion.

En pratique, on ne connaît pas d'expression analytique en fonction de \mathbf{q} de la matrice dynamique. Les valeurs propres obtenues lors de la diagonalisation ne sont donc, en général, pas ordonnées de la même façon pour des vecteurs \mathbf{q} différents. On peut réorganiser les valeurs propres en se basant sur la continuité des vecteurs propres en fonction de \mathbf{q} . L'explication de cette méthode est l'objet de la section suivante.

2.6 Tri des courbes de dispersion de phonons

Les fréquences et modes de vibrations calculés en différents points \mathbf{q} sont donnés dans un ordre quelconque lors de la diagonalisation. Si nous voulons tracer des courbes de dispersion continues, nous devons définir un critère permettant d'associer les valeurs propres aux points \mathbf{q} successifs, qui tient compte des croisements éventuels entre les bandes. Nous avons choisi de privilégier la continuité des vecteurs propres.

Supposons que les courbes aient été tracées jusqu'au point $(q-1)$ et demandons-nous à laquelle de ces bandes nous allons associer le mode m au point \mathbf{q} de pulsation ω_{qm} . Nous allons commencer par définir une petite fenêtre $\Delta\omega$ et déterminer les pulsations $\omega_{q-1,i}$ qui sont entre $\omega_{qm} + \Delta\omega$ et $\omega_{qm} - \Delta\omega$. Un exemple est donné à la figure 2.3 où on a limité, par simplicité, la comparaison aux modes $i=m, m+1$ (en pratique, il faut considérer $i=m, m+1, m-1$ et plus s'il y a des modes dégénérés à condition qu'ils appartiennent à la fenêtre $\omega_{qm} + \Delta\omega - \omega_{qm} - \Delta\omega$).

Dans un premier temps, nous avons pensé à associer le phonon ω_{qm} avec le phonon $\omega_{q-1,i}$ pour lequel le recouvrement $\langle \eta_{qm} | \eta_{q-1,i} \rangle$ est maximum. Cependant, ce critère s'est avéré insuffisant. Nous avons donc modifié légèrement le critère en calculant le recouvrement pour chaque atome *séparément* :

$$\langle \eta_{qm,\kappa} | \eta_{q-1,i,\kappa} \rangle \quad \kappa = 1, \dots, r$$

Pour chaque mode i , on obtient ainsi un ensemble de r recouvrements. On regarde ensuite quel mode $(q-1, i)$ donne un ensemble de recouvrement pour lequel chaque recouvrement est maximum. Malheureusement, le recouvrement n'est pas maximum simultanément pour chaque atome d'un mode donné. Il faut alors choisir le mode ayant un recouvrement maximum pour le plus grand nombre d'atomes. Ce critère est donc parfois imprévisible car il n'est pas toujours possible de trancher de manière catégorique. Cependant, comme nous l'illustrerons plus tard, si la résolution de points \mathbf{q} est suffisamment grande (ce qui n'est pas fort coûteux grâce à la méthode d'interpolation) on obtient en pratique de très bons résultats.

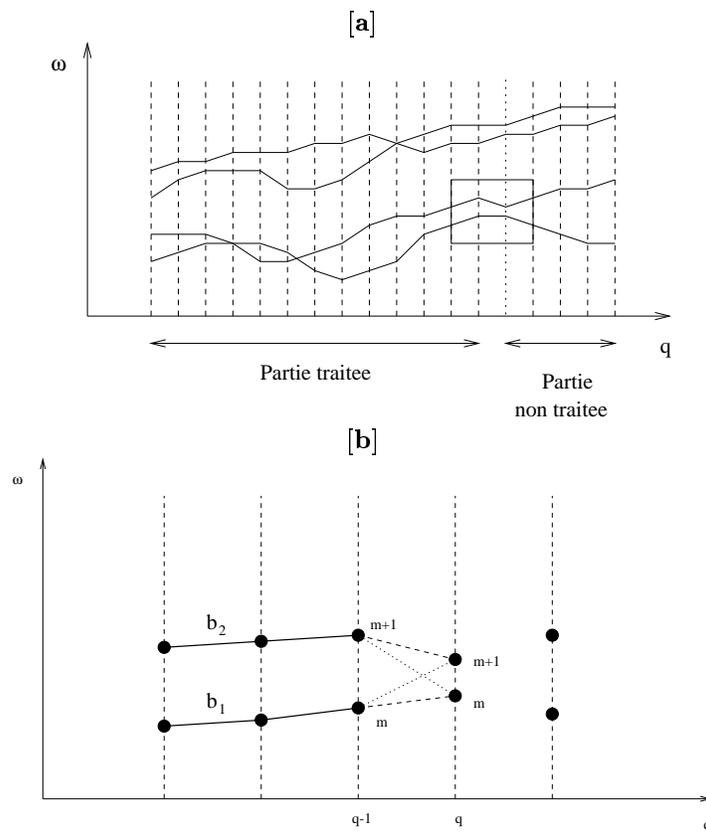


FIG. 2.3 – [a] : courbe de dispersion de phonons. La partie gauche a déjà été triée. Il reste à trier la partie droite. [b] Zoom de la figure [a]. Le mode (\mathbf{q}, m) peut appartenir à la branche b_1 ou b_2 .

2.7 Conclusions

Nous avons établi les équations aux valeurs propres permettant, par diagonalisation, de calculer les fréquences et déplacements propres des ions dans un cristal. Ces équations ont été établies sous les approximations adiabatique et harmonique.

Deux méthodes permettant de calculer la matrice dynamique ont été présentées, sans rentrer dans les détails du calcul. Pour les matériaux polaires, un traitement particulier était nécessaire dans la limite des grandes longueurs d'ondes.

Nous avons ensuite obtenu la matrice dynamique en n'importe quel point \mathbf{q} grâce à une interpolation mathématique : à partir de matrices dynamiques en quelques points \mathbf{q} , nous avons été capable, par transformée de Fourier, de construire la matrice des constantes de forces inter-atomiques, qui par transformée de Fourier inverse, nous fournit la matrice dynamique en n'importe quel point. La non-analyticité de la matrice dynamique en $\mathbf{q} = 0$, correspondant à des IFCs de longues portées, nous a contraint à séparer la contribution courte portée de la contribution dipôle-dipôle.

Une méthode de classement par branche des courbes de dispersion de phonons a ensuite été proposée.

Chapitre 3

DFT

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons fait l'hypothèse que l'énergie de surface de Born-Oppenheimer E_{BO} était connue. Il en a été de même pour la matrice dynamique $\tilde{D}_{\alpha,\kappa,\beta,\kappa'}(\mathbf{q})$.

Dans ce chapitre, nous exposons les grandes étapes nécessaires à leur calcul. La méthode exposée est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, density functional theory) [11] et les équations de Kohn-Sham. De plus, l'utilisation de pseudo-potentiels [21, 27], d'une base d'onde plane limitée, de l'approximation de la densité locale (LDA, local density approximation) [5] forment une excellente approximation dont la précision et la prédictivité ont été vérifiées à maintes reprises.

3.2 DFT

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons et de noyaux interagissant peut s'écrire comme la somme d'une contribution électronique et ionique :

$$E_{BO} = E_{el}(\mathbf{R}) + U_{ii}(\mathbf{R})$$

où $U_{ii}(\mathbf{R})$ est entièrement déterminé par la position des ions et $E_{el}(\mathbf{R})$ est solution de l'équation aux valeurs propres

$$H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.1)$$

avec $H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = T_e(\mathbf{r}) + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$.

Parmi les différentes méthodes envisageables pour résoudre Eqn. (3.1), nous avons choisi d'utiliser une approche variationnelle dont le principe général s'énonce : *la valeur attendue d'un opérateur ne peut être inférieure à sa plus petite valeur propre*. Autrement dit, $\langle \phi_0 | H_{el} | \phi_0 \rangle$, où $|\phi_0\rangle$ est l'état fondamental du système, est toujours inférieur à $\langle \phi | H_{el} | \phi \rangle$, $|\phi\rangle$ étant un état différent de l'état fondamental.

Ainsi formulé, la détermination de l'état fondamental du système se substitue à un problème de minimisation :

$$E_{el}^0 = \langle \phi^0 | H_{el} | \phi^0 \rangle \min_{\phi} \langle \phi | H_{el} | \phi \rangle$$

où E_{el}^0 et ϕ^0 sont l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental. Cette minimisation doit se faire sur l'ensemble des fonctions d'ondes à N_e corps et ne peut se réaliser en pratique sans approximation. L'approche que nous avons choisi est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) dont la base est le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) : *deux potentiels différents agissant sur les électrons d'un système donné ne peuvent donner lieu à une même densité électronique de l'état fondamental*. Autrement dit, la densité électronique détermine de manière univoque le potentiel U_{ie} . Cette théorie simplifie considérablement le problème, car la description originelle, basée sur les fonctions d'ondes ($3N_e$ variables indépendantes, N_e étant le nombre d'électrons) est remplacée par une description en terme de la densité (3 variables indépendantes). Dans le formalisme de la DFT, le principe variationnel s'écrit en effet :

$$\begin{aligned}
 E_{el} &= \min_{\phi} \langle \phi | H_{el} | \phi \rangle \\
 &= \min_n \{ \min_{\phi \rightarrow n} \langle \phi | H_{el} | \phi \rangle \} \\
 &= \min_n \left\{ \int U_{ie}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \min_{\phi \rightarrow n} \langle \phi | T_e + U_{ee} | \phi \rangle \right\} \\
 &= \min_n \left\{ \int U_{ie}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n] \right\}
 \end{aligned}$$

Trouver l'état fondamental se résume donc à minimiser une fonctionnelle de la densité

$$E_{el}[n] = \int U_{ie}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n]$$

où $F[n]$ est une fonctionnelle universelle de la densité malheureusement inconnue. Le théorème de Hohenberg et Kohn est un théorème d'existence qui ne stipule malheureusement pas la forme exacte que doit prendre $F[n]$. Afin de déboucher sur une théorie permettant des applications pratiques, Kohn et Sham (1965) ont substitué le problème d'un système d'électrons en interaction par un autre problème équivalent d'électrons n'interagissant pas mais se déplaçant dans un potentiel dû à tous les électrons. Pour proposer cette simplification du problème, Kohn et Sham ont utilisé le fait que, quand la force d'interaction électron-électron disparaît, $F[n]$ devient l'énergie cinétique de l'état fondamental d'un système d'électrons non-interagissants.

La fonctionnelle de l'énergie électronique de Kohn-Sham pour un ensemble d'états électroniques doublement occupés Ψ_i s'écrit

$$E_{el}[\{\Psi_i\}] = 2 \sum_i \int \Psi_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \Psi_i d\mathbf{r} + \int U_{ie}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (3.2)$$

sous les contraintes

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \delta_{ij} \quad (3.3)$$

$E_{XC}[n(\mathbf{r})]$, la fonctionnelle d'échange corrélation, est une correction nécessaire pour rendre compte des effets d'interaction entre électrons. Elle est reliée à la fonctionnelle $F[n]$ par :

$$E_{XC} = F[n] - 2 \sum_i \int \Psi_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \Psi_i d\mathbf{r} - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

Notons que seul le minimum de la fonctionnelle de Kohn-Sham a une signification physique : c'est l'énergie et la densité de l'état fondamental du système d'électrons quand les ions sont fixés à leur position $\{\mathbf{R}\}$.

L'équation d'Euler-Lagrange permet ensuite de déterminer quel ensemble de fonctions d'ondes Ψ_i minimise la fonctionnelle de Kohn-Sham. En dérivant par rapport à $\langle \Psi |$, on trouve que les fonctions d'ondes de l'équation 3.2 sont aussi les solutions auto-consistantes des équations de Kohn-Sham :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{SCF} \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

$$V_{SCF} = U_{ie}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}), \quad (3.5)$$

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.6)$$

où Ψ_i est la fonction d'onde de l'état électronique i , ϵ_i est la valeur propre de Kohn-Sham, $V_H = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ est le potentiel de Hartree des électrons, $V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n[\mathbf{r}]}$ est le potentiel d'échange corrélation. Les équation de Kohn-Sham sont donc les équations d'Euler-Lagrange qui résolvent le principe variationnel de Hohenberg et Khon.

A ce stade, la théorie est exacte. Tout est connu, excepté l'énergie d'échange corrélation E_{XC} pour laquelle nous devons trouver une expression au travers d'une approximation. La méthode la plus simple pour la décrire est l'approximation de la densité locale (LDA) : *l'énergie d'échange corrélation par électron en un point r du gaz d'électrons est égale à l'énergie d'échange corrélation par électron dans un gaz homogène ayant la même densité que le gaz d'électrons au point r .*

3.2.1 Système périodique

Précédemment, le problème a été considérablement simplifié : on est passé d'un système d'électrons en interactions à un système d'électrons indépendants. Cependant, le problème reste colossal : un nombre macroscopique d'électrons non-interagissant se déplaçant dans le potentiel statique d'un nombre macroscopique de nucléons. Cela demande qu'une fonction d'onde soit calculée pour chaque électron. De plus, chaque fonction d'onde s'étendant sur tout le cristal, il faudrait une base infinie pour la décrire. Ces difficultés peuvent être surmontées si on se limite à un système périodique tout en exploitant le théorème de Bloch. Chaque fonction d'onde s'écrit alors sous la forme d'une somme infinie d'ondes planes :

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.7)$$

où \mathbf{G} sont les vecteurs du réseau réciproque.

Base d'ondes planes. En théorie, la somme du développement de la fonction d'onde en ondes planes devrait être infinie. Cependant, les coefficients $c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ des ondes planes de petite énergie sont typiquement plus importantes que ceux correspondant à des ondes planes de grande énergie. On inclura donc dans le développement, les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine énergie de coupure $\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut}$.

Echantillonnage de la zone de Brillouin. Le théorème de Bloch à changé le problème consistant à calculer un nombre infini de fonctions d'ondes en un autre qui est de calculer un nombre fini de fonctions d'ondes en un nombre infini de point \mathbf{k} dans la zone de Brillouin. Dans un cristal infini, le nombre de points \mathbf{k} est infini. Mais, si on considère un cristal fini, avec des conditions limites de Born-Von Karmann, le nombre de point \mathbf{k} devient fini. Autrement dit, la densité de point \mathbf{k} est proportionnelle au volume du cristal. Heureusement, les fonctions d'ondes électroniques en des points \mathbf{k} très proches sont quasi identiques. On peut donc se limiter à un calcul sur une grille de points \mathbf{k} habilement choisie [12].

3.2.2 Equation de Kohn-Sham dans l'espace réciproque

Substituons l'équation (3.7) dans le système Eqn. (3.4)-(3.6) On obtient ainsi les équations de Kohn-Sham pour un système périodique :

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{XC}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$$

La solution est obtenue en diagonalisant la matrice entre crochet $H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'}$ en chaque point \mathbf{k} sous les contraintes données par les Eqn. (3.3). La taille de la matrice dépend du choix de l'énergie de coupure définie plus haut. L'énergie de coupure nécessaire à la description correcte de la solution sera extrêmement grande si tous les électrons sont considérés (de coeur et de valence). L'approximation de pseudo-potentiel permet de ne considérer que les électrons de valence et ainsi de réduire le coût de calcul.

3.3 DFPT

L'état fondamental du système étant connu, la réponse de la densité à une excitation extérieure peut être investiguée par la théorie des perturbations dans le formalisme de la DFT. Cette théorie sera évoquée sous le nom DFPT (Density Functional Perturbation Théory) [24, 29, 25, 30].

3.3.1 De la théorie de la structure électronique à la dynamique du réseaux

Au chapitre 2, nous avons vu que le calcul de la géométrie d'équilibre et des propriétés vibrationnelles d'un système est possible si on est capable de calculer les dérivées première et seconde de l'énergie de surface de Born-Oppenheimer.

Le théorème d'Hellmann-Feynmann, qui stipule que *la dérivée première des valeurs propres d'un Hamiltonien dépendant d'un paramètre λ , H_λ , est donné par la valeur moyenne de la dérivée de l'Hamiltonien*, va nous permettre de résoudre le problème :

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle$$

où Ψ_λ est la fonction propre de H_λ correspondant à la valeur propre E_λ : $H_\lambda \Psi_\lambda = E_\lambda \Psi_\lambda$.

Les dérivées première et seconde de l'énergie par rapport à une perturbation $\lambda = \{\lambda_i\}$ s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} &= \int \frac{\partial H_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} n_\lambda(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} &= \int \frac{\partial^2 H_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} n_\lambda(\mathbf{r}) + \int \frac{\partial n_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} \frac{H_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_j} d\mathbf{r} \end{aligned}$$

La connaissance de la densité électronique à l'ordre zéro $n_\lambda(\mathbf{r})$ et à l'ordre un $\frac{\partial n_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda}$ est donc suffisante pour calculer une dérivée seconde de l'énergie. La densité électronique a déjà été obtenue à la section précédente. Il reste maintenant à déterminer sa réponse au premier ordre.

3.3.2 Réponse linéaire

Lorsqu'une perturbation ΔV_{bare} est appliquée au potentiel V_{SCF} des équations de Kohn-Sham (Eqn. 3.4-3.6), le potentiel auto-consistant et la densité électronique sont modifiés en conséquence :

$$V_{SCF} \rightarrow V_{SCF} + \Delta V_{SCF}$$

$$n(\mathbf{r}) \rightarrow n(\mathbf{r}) + \Delta n(\mathbf{r})$$

La réponse linéaire de la densité et du potentiel auto-consistant peuvent être évaluées en linéarisant les équations de Kohn-Sham Eqn. (3.4)-(3.6) :

$$\left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_{SCF} - \epsilon_i \right) |\Delta \Psi_i\rangle = -(\Delta V_{SCF} + \Delta \epsilon_i) |\Psi_i\rangle \quad (3.8)$$

$$\Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) = \Delta V_{bare}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \left. \frac{dV_{XC}}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \Delta n(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 4\Re \sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

où

$$\Delta \epsilon_i = \langle \Psi_i | \Delta V_{SCF} | \Psi_i \rangle$$

sont les variations au premier ordre des valeurs propres de KS

Les Eqn. (3.8)-(3.10) forment un ensemble d'équations auto-consistantes pour le système perturbé, analogues aux équations de KS dans le cas non perturbé. Ces équations peuvent être vues comme un ensemble d'équation qui résolvent *approximativement* le principe variationnel quand le potentiel extérieur est perturbé. Alternativement, ces équations peuvent être considérés comme celles minimisant *exactement* une approximation de la fonctionnelle de l'énergie [25].

3.3.3 IFC, \mathbf{Z}^* , $\epsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$

Les constantes de forces interatomiques, les charges effectives de Born et le tenseur diélectrique s'expriment comme des dérivées secondes de l'énergie par rapport aux perturbations adéquates (Chap. 2).

Dans les cas des IFC, $C_{\alpha\kappa\beta\kappa'}(\mathbf{a})$, les paramètres λ_i et λ_j des développements précédents s'identifient aux déplacements atomiques $R_{\alpha\kappa}(0)$ et $R_{\beta\kappa'}(\mathbf{a})$. Pour le tenseur des charges effectives de l'atome κ , $Z_{\alpha\beta\kappa}^*$, les perturbations sont le champ électrique macroscopique \mathcal{E}_β et le déplacement atomique $R_{\alpha\kappa}$. Enfin, les perturbations à considérer pour le tenseur diélectrique sont les champs électriques macroscopiques \mathcal{E}_α et \mathcal{E}_β .

3.4 Application de la DFT - BaTiO₃

En guise d'exercice, pour s'habituer à l'utilisation du package ABINIT [1], nous avons calculé le paramètre de maille de la phase cubique du BaTiO₃ ainsi que la structure de bande électronique (Fig. 3.2). Nous mentionnons également les résultats de la phase tétragonale obtenus en [18]. Les résultats dans la phase cubique ont été obtenus au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité et l'approximation LDA. Les intégrales sur la zone de Brillouin ont été réalisées sur une grille de point \mathbf{k} 6x6x6 et les fonctions d'ondes ont été développées sur une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 45 Ha. Les potentiels atomiques ont été remplacés par les pseudopotentiels proposés par M. Teter [27]. Les résultats sont synthétisés au tableau 3.1

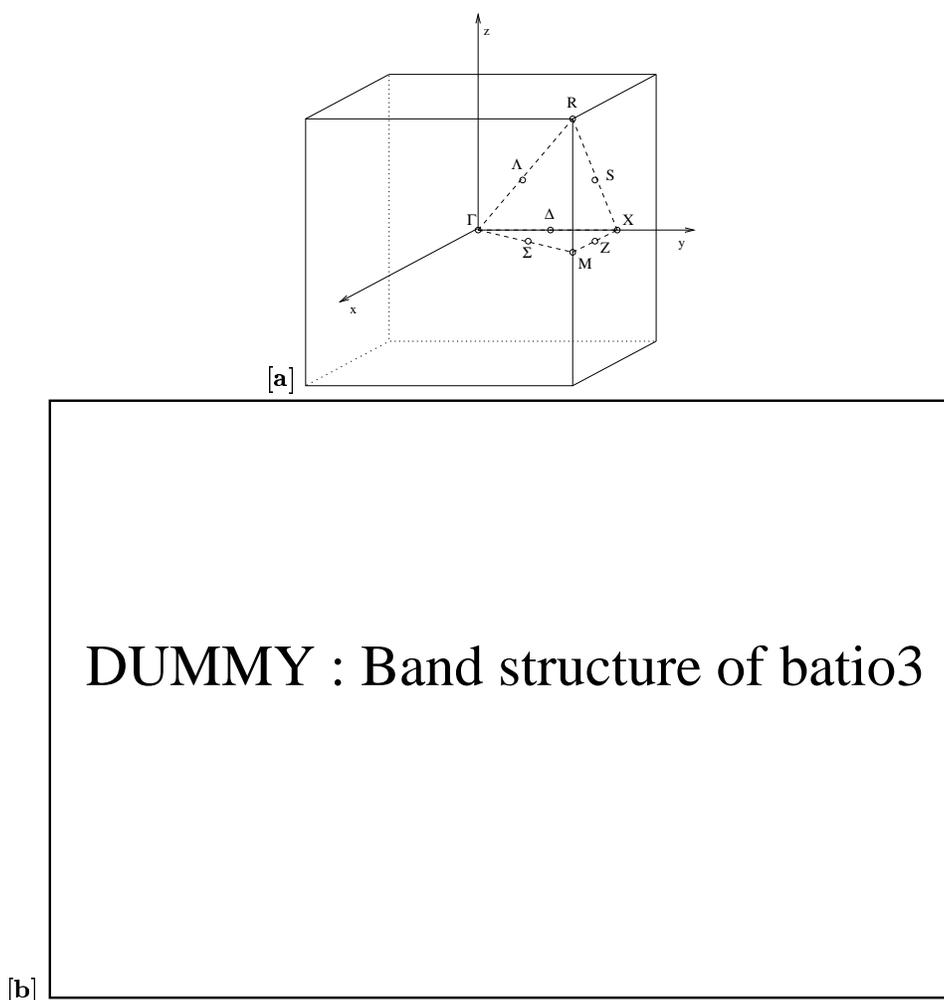
Phase	a ₀ (Å)	c ₀ (Å)	Atome	Position
Cubique	exp : 4.00 opt : 3.943		Ba	(0, 0, 0)
			Ti	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)
			O ₁	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)
			O ₁	($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$)
			O ₃	(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)
Tétragonale Ref. [18]	3.994	4.036	Ba	(0, 0, 0)
			Ti	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} + 0.0143$)
			O ₁	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0 - 0.0307)
			O ₁	($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} - 0.0186$)
			O ₃	(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} - 0.0186$)

TAB. 3.1 – Position des atomes et paramètre de maille du BaTiO₃ dans la phase cubique et tétragonale

3.5 Application de la DFTP - BaO

Dans cette section, nous proposons un exemple d'application de la DFTP au BaO. L'oxyde de Baryum cristallise dans la structure cubique faces centrées (Fig. 3.1). Avant d'effectuer le calcul perturbatif, nous avons bien sûr déterminé le paramètre de maille minimisant l'énergie totale.

Les calculs d'optimisation du paramètre de maille et la réponse linéaire à une perturbation de type phonon ont été effectués avec les pseudopotentiels proposés par M. Teter. Une bonne convergence a été obtenue avec une énergie de coupure de 35 Hartree et une grille de points \mathbf{k} 4x4x4 translattée quatre fois en (0.5, 0.5, 0.5), (0.5, 0.0, 0.0), (0.0, 0.5, 0.0) et (0.0, 0.0, 0.5). Cependant, les calculs d'optimisation du paramètre de maille ont été poussés jusqu'à une énergie de coupure de 45 Ha. Les matrices dynamiques ont été calculées sur une grille de points \mathbf{q} CFC translattée en (0,0,0) et (0.5, 0.5, 0.5). Les différents résultats obtenus, le paramètre de maille, les charges effectives, la constante diélectrique et les fréquences



TAB. 3.2 – [a] Zone de Brillouin du BaTiO_3 cubique. [b] Structure de bande électronique de Kohn-Sham du BaTiO_3 cubique le long de différentes lignes de hautes symétries

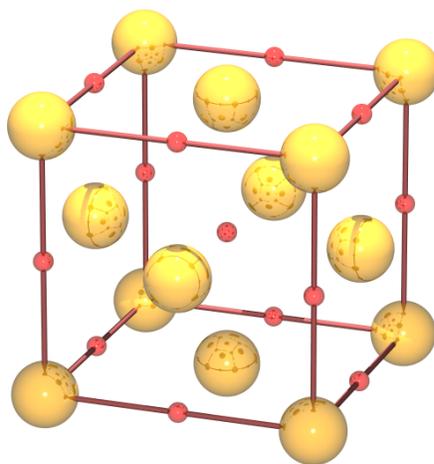


FIG. 3.1 – Maille cubique faces centrées du BaO . Les atomes de Baryum se trouvent aux noeuds du réseau, les oxygènes se trouvent au milieux des faces

de phonons en Γ sont donnés au tableau 3.3 et 3.4. Le paramètre de maille que nous obtenons, 10.32 Bohr, est assez proche de la valeur expérimentale, 10.46 Bohr, [26]. Les tenseurs des charges effectives de l'anion et du cation sont bien sûr diagonaux avec des valeurs opposées. Les résultats obtenus pour d'autres oxydes alcalino-terreux sont également reportés [14] pour le MgO, CaO et SrO. Les courbes de dispersion de phonons ont ensuite été obtenues le long de lignes de hautes symétries (Fig. 3.5) en suivant le schéma développé au chapitre 2. On observe que les modes acoustiques sont largement dominés par le baryum et les modes optiques par les oxygènes. Une comparaison de nos courbes de dispersion avec celles obtenue expérimentalement en [26] est donné à la figure 3.6. Les fréquences en L sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, par contre celle en Γ et X le sont nettement moins. Nous avons donc vérifié la convergence de nos résultats en effectuant deux calculs supplémentaires en Γ , l'un avec une grille de points k plus fine (6x6x6), l'autre avec une énergie de coupure plus grande (45 Ha). Les résultats obtenus semblent confirmer que nos résultats sont bien convergés. Les différences avec l'expérience proviennent peut-être d'un mauvais choix de pseudo-potentiel. D'autres simulations (encore à réaliser) nous éclairerons certainement plus. Les courbes de dispersion ab initio et expérimentales (Fig. 3.6) ont la même allure excepté une des branches optiques transverses entre Γ et X.

a_{cell}	10.32
Z_{Ba}^*	2.79
Z_O^*	-2.79
ϵ^∞	4.31

TAB. 3.3 – Paramètre de maille optimisé (Bohr), tenseur diélectrique, charges effectives (électron) du BaO

	MgO	CaO	SrO	BaO (present)	BaO (exp.) [26]
Γ_{TO}	11.72	8.90	6.31	3.21	4.32
Γ_{LO}	21.25	17.08	14.28	12.13	13.02
X_{TA}	8.62	6.41	3.85	2.33	4.11
X_{LA}	12.59	9.62	6.04	4.14	
X_{TO}	13.37	9.61	7.29	4.02	6.49
X_{LO}	16.55	11.74	9.20	5.19	4.94
L_{TA}	8.20	6.10	3.37	1.94	1.99
L_{LA}	16.40	11.64	7.11	4.91	4.88
L_{TO}	10.71	9.82	9.00	7.09	6.58
L_{LO}	17.07	14.58	13.47	11.66	11.64

TAB. 3.4 – Fréquences(THz) des phonons du MgO, CaO, SrO et BaO en Γ , L et X

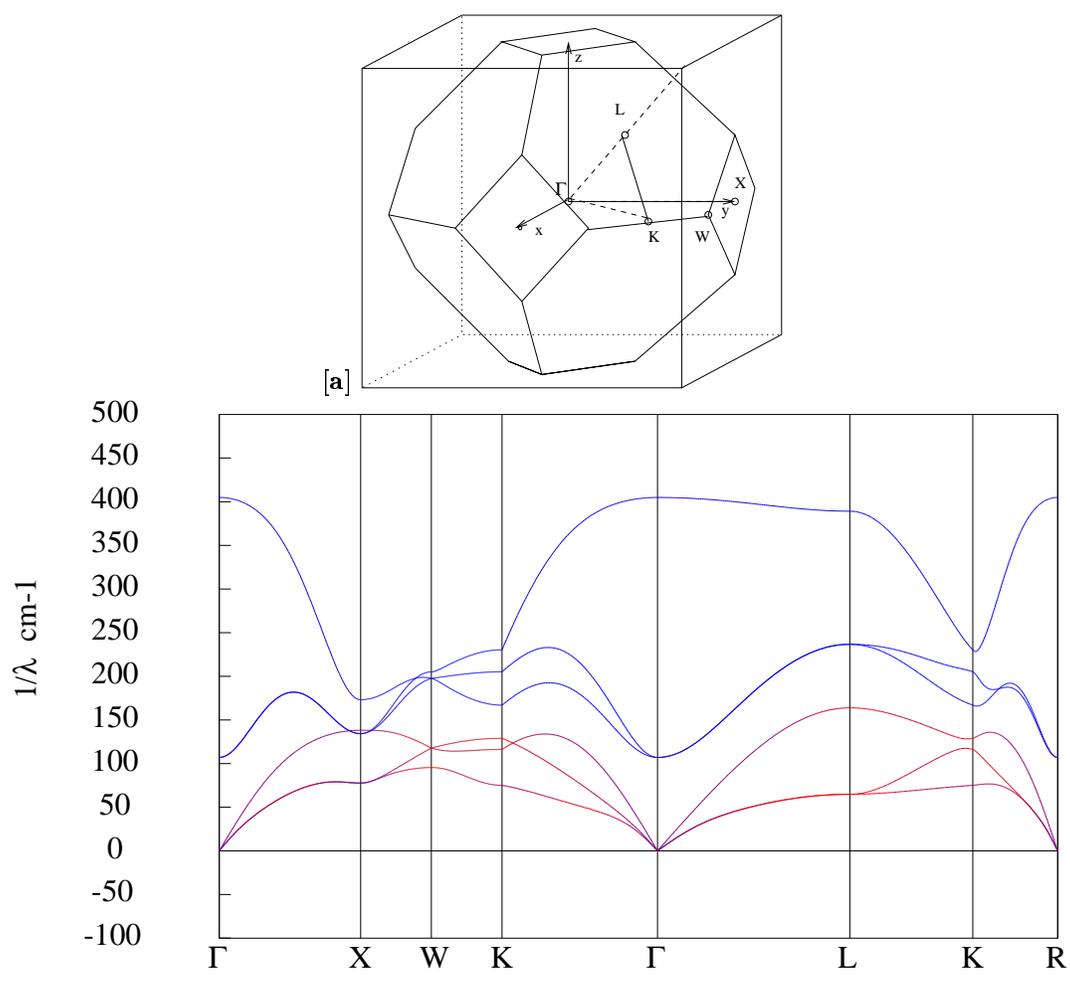
3.6 Conclusion

Nous avons exposé les étapes importantes au calcul de l'énergie électronique de l'état fondamental et de sa dérivée première et seconde par rapport à une perturbation de type déplacement atomique.

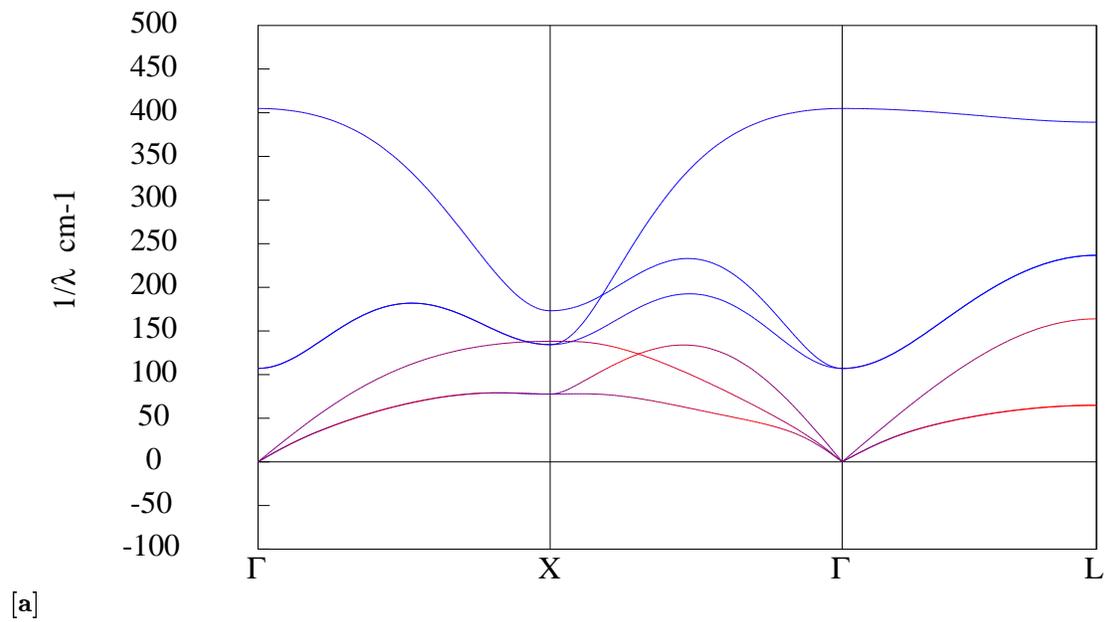
Le théorème d'Hellmann-Feynmann nous a permis de montrer que la dérivée première de l'énergie est connue dès que l'on connaît la densité électronique. De même, la dérivée seconde de l'énergie est obtenue dès que l'on connaît la réponse au premier ordre de la densité.

La densité électronique peut être obtenue grâce à la DFT et les équations de Kohn-Sham. La réponse au premier ordre de la densité est calculée par la théorie des perturbations.

Nous avons ensuite appliqué la théorie au calcul du paramètre de maille du BaTiO₃ et de matrices dynamiques du BaO.



TAB. 3.5 – [a] Zone de Brillouin du BaO cubique faces centrée. [b] Courbes de dispersion de phonon du BaO le long de différentes lignes de hautes symétries



[b]

TAB. 3.6 – Courbes de dispersion du BaO. [a] Present [b] [26]

Chapitre 4

Comparaison *ab initio* de la dynamique de composés ABO_3

4.1 Introduction

Le titanate de baryum ($BaTiO_3$), le titanate de strontium ($SrTiO_3$), le titanate de plomb ($PbTiO_3$) et le zirconate de plomb ($PbZrO_3$) cristallisent tous les trois à suffisamment haute température dans la structure cubique pérovskite.

Chacun d'entre eux possède néanmoins un comportement en température différent [10, 18]. Le $BaTiO_3$ est un matériau ferroélectrique subissant, lorsqu'on abaisse la température, trois transitions de phase successives et possède dans son état fondamental une structure rhomboédrique. Le $PbTiO_3$ est aussi ferroélectrique mais n'effectue qu'une seule transition de phase vers une structure tétragonale. Le $SrTiO_3$ est un matériau paraélectrique ne subissant qu'une seule transition de phase vers une structure tétragonale. Le $PbZrO_3$ est quant à lui un matériau antiferroélectrique possédant un état fondamental complexe dont la maille est composée de 40 atomes.

En dépit de ces différences fondamentales, il s'avère que les constantes de forces interatomiques de ces différents composés possèdent de très grandes similarités et que seul un nombre restreint de différences est à l'origine des changements parfois drastiques dans leur courbes de dispersion de phonons [20].

C'est ce que nous allons examiner dans ce chapitre et qui va nous permettre d'envisager le transfert des IFC pour les composés mixtes tel que discuté au chapitre 5.

4.2 Propriétés diélectriques

Les charges effectives ainsi que le tenseur diélectrique de ces trois composés sont reportés aux tableau 4.1. La connaissance de ces quantités est importante car ce sont elles qui gèrent la contribution dipolaire dans les IFC.

Remarquons tout d'abord que, dans les matériaux cubiques ABO_3 , les trois directions de l'espace sont équivalentes pour l'atome A et B. Dans ce cas, le tenseur des charges effectives est isotrope et se réduit donc à un scalaire. Par contre, pour l'oxygène, il faut deux scalaires pour décrire les charges effectives car il existe deux directions non-équivalentes (direction O-Ti, notée $O_{||}$ et direction O-O perpendiculaire à O-Ti, notée O_{\perp} , voir appendice B).

La valeur de certains éléments du tenseur des charges effectives diffère fortement de celle correspondant à un matériaux purement ionique. Ceci est particulièrement marqué pour Z_{Ti}^* et $Z_{O_{||}}^*$, ce qui reflète le caractère partiellement covalent de la liaison Ti-O [19]. Par contre, dans le $PbZrO_3$, les charges effectives du Zr et du $O_{||}$ correspondant sont sensiblement plus proches de leur valeur ionique, +4 pour Zr et -2 pour $O_{||}$. On constate également que le surplus de charge effective (par rapport à la valeur nominale de +2) du Pb dans le $PbZrO_3$ et le $PbTiO_3$ est plus de deux fois plus important que pour Ba dans le $BaTiO_3$ ou le Sr dans $SrTiO_3$. Ce surplus ainsi que l'augmentation des charges effectives du O_{\perp} reflète la sensibilité à un déplacement atomique de la liaison partiellement covalente entre le Plomb et l'oxygène [19].

La valeur de la constante diélectrique est légèrement surestimée, ce qui est une conséquence de

l'approximation LDA (Local Density Approximation). Cependant, pour le BaTiO₃, l'erreur sur ϵ_∞ n'affecte considérablement que la position de la branche optique la plus haute. Les autres fréquences sont très peu sensibles à la constante diélectrique. Pour les trois autres composés, le comportement est très probablement similaire.

	BaTiO ₃	SrTiO ₃	PbTiO ₃	PbZrO ₃
a_{cell}	4.00	3.91	3.97	4.12
Z_A^*	+2.74	+2.55	+3.87	+3.93
Z_B^*	+7.32	+7.26	+7.04	+5.89
$Z_{O_\perp}^*$	-2.14	-2.04	-2.57	-2.50
$Z_{O_\parallel}^*$	-5.78	-5.74	-5.76	-4.82
ϵ_∞	6.75	6.32	8.24	6.97

TAB. 4.1 – Paramètre de maille (Å) auquel les calculs de DFTP ont été réalisés, charges effectives de Born ($|e|$) et constante diélectrique optique dans la structure cubique pérovskite pour les quatre composés ABO₃.

4.3 Analyse des courbes de dispersions de phonons

L'analyse des courbes de dispersion de phonons (Fig. 4.1, 4.2, 4.3, 4.4) le long des lignes de hautes symétries dans l'espace réciproque, nous permet d'appréhender le comportement quadratique de la surface d'énergie totale en fonction des déplacements atomiques (Fig. 2.2.4).

Les matériaux que nous étudions présentent des instabilités, ce qui se traduit par des fréquences imaginaires. En effet, la courbure de l'énergie totale étant proportionnelle à ω^2 , à un maximum auquel est associé une courbure négative correspond une fréquence imaginaire.

L'inspection des modes instables va nous donner des informations sur la nature de la transition de phase. Afin de pouvoir analyser les courbes plus facilement – sans devoir imprimer chaque vecteur propre –, on a attribué une couleur aux atomes de chaque espèce. Les matériaux du type ABO₃ n'ayant que trois type d'atomes, on a affecté une des trois couleurs fondamentales à chaque espèce : rouge pour A, vert pour B et bleu pour O. Pour chaque mode ω_{qm} , les trois couleurs sont mélangées en proportions correspondant à la contribution de chaque type d'atome au vecteur propre. Dans cette section, nous discutons brièvement les courbes de dispersion rapportées aux figures 4.1, 4.2, 4.3, 4.4.

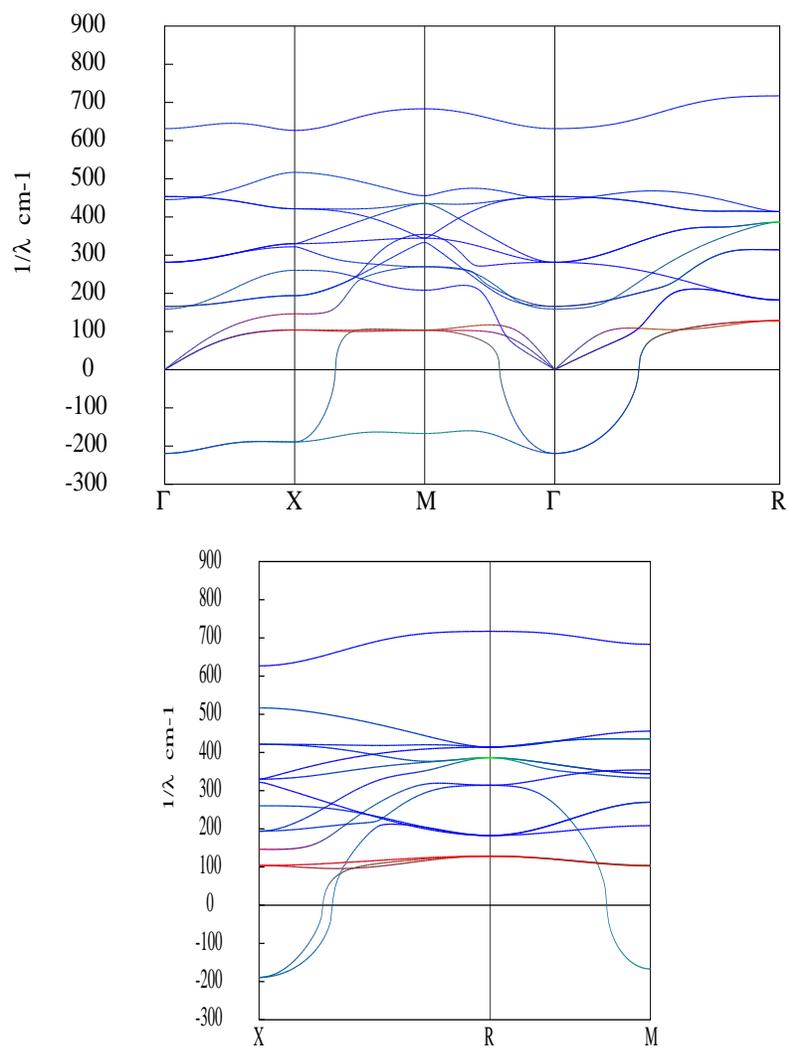
ABO ₃	A	B	O _x	O _y	O _z
BaTiO ₃	+0.0178	+0.6631	-0.2842	-0.2842	-0.6311
SrTiO ₃	+0.1515	+0.2723	-0.5573	-0.5573	-0.5307
PbTiO ₃	+0.2314	+0.4024	-0.4792	-0.4792	-0.5704
PbZrO ₃	+0.5033	-0.1786	-0.5738	-0.5738	-0.2374

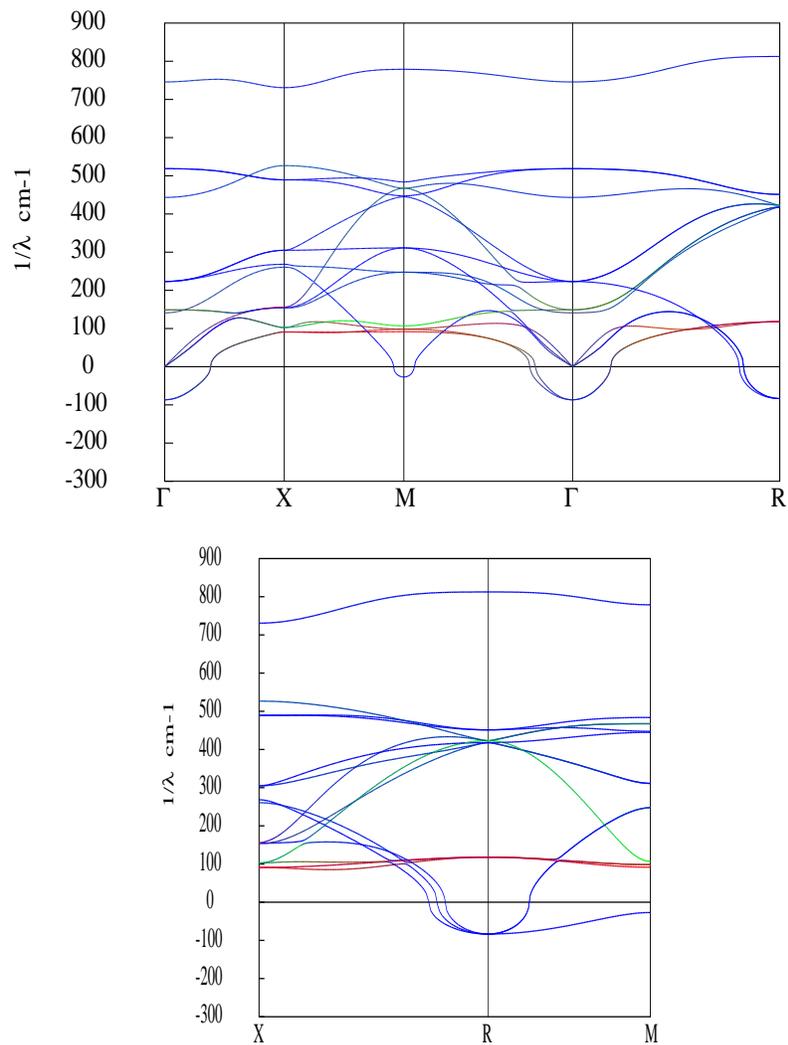
TAB. 4.2 – Vecteurs propres normalisés de la matrice dynamique pour le mode instable ferroélectrique en Γ (polarization selon z). Les déplacements propres dans l'espace réel peuvent être obtenus en divisant la valeur par le facteur de masse approprié $\sqrt{M_{ion}}$.

4.3.1 BaTiO₃

Lorsqu'on diminue la température, le BaTiO₃ subit une séquence de transition de phase : pérovskite cubique → tétragonale → orthorombique → rhomboédrique. Les trois dernières structures sont reliées à la structure pérovskite cubique quand on gèle le mode polaire ferroélectrique en Γ .

Le mode le plus instable, situé en Γ , est un mode transverse optique (deux modes transverses optiques en réalité) dominé par le mouvement du Titane contre les oxygènes (couleur vert-bleue), dont le vecteur propre est décrit au tableau 4.2. C'est ce mode qui est à l'origine de la phase ferroélectrique (Fig. 4.6). La persistance de l'instabilité ferroélectrique (avec une faible dispersion) le long des lignes Γ -X-M- Γ , ainsi que sa remontée rapide de Γ vers R montre que l'instabilité est confinée dans trois couches quasi bidimensionnelles de l'espace réciproque (Fig. 4.5). Ce confinement bidimensionnel dans l'espace

FIG. 4.1 – Courbes de dispersion de phonons du $BaTiO_3$

FIG. 4.2 – Courbes de dispersion de phonons du $SrTiO_3$.

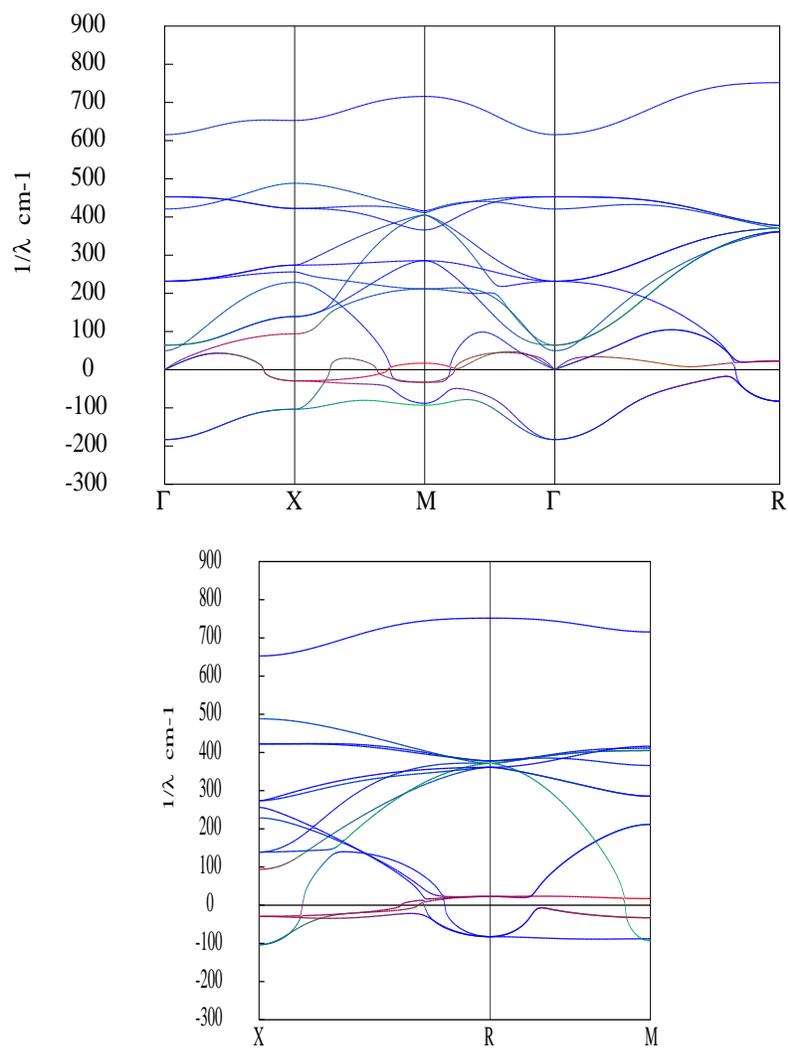
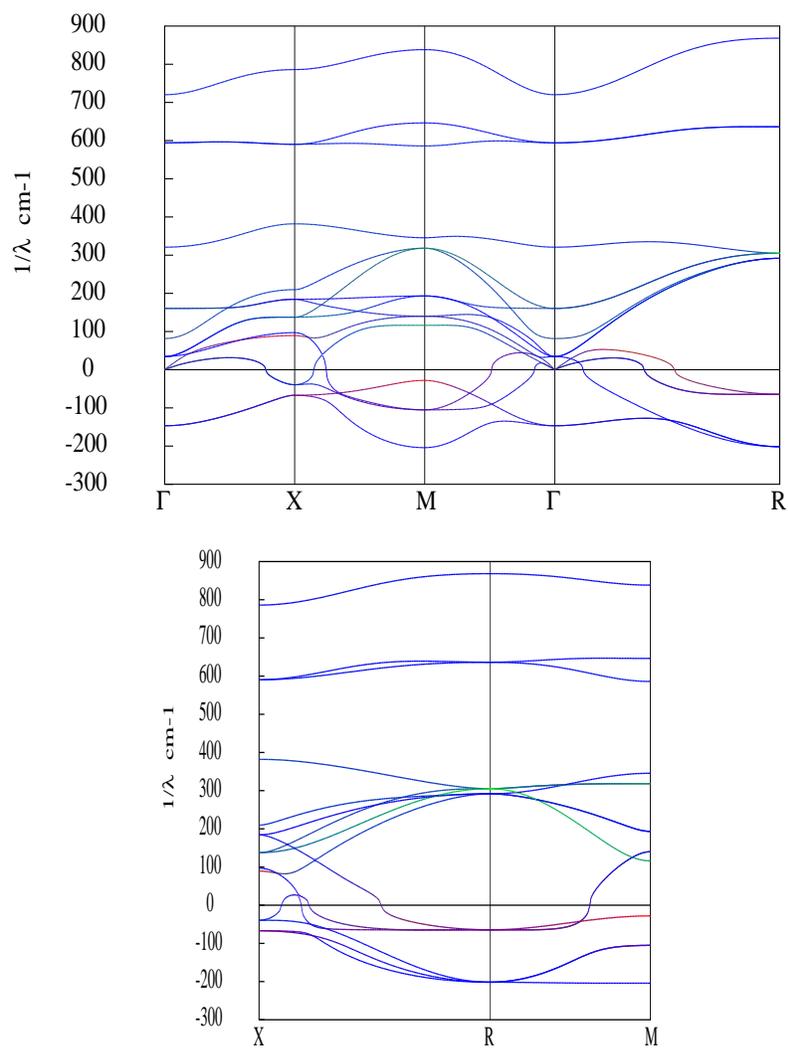


FIG. 4.3 – Courbes de dispersion de phonons du $PbTiO_3$

FIG. 4.4 – Courbes de dispersion de phonons du $PbZrO_3$.

réiproque est le reflet d'une distorsion instable correspondant à des corrélations de chaîne dans l'espace réel [32]. La largeur de la zone où persiste l'instabilité dans l'espace réiproque permet d'estimer qu'il faut une corrélation du mouvement de 4 à 5 atomes de Ti consécutifs pour engendrer une instabilité.

Tous les autres modes sont stables, ce qui rend l'analyse du $BaTiO_3$ relativement simple.

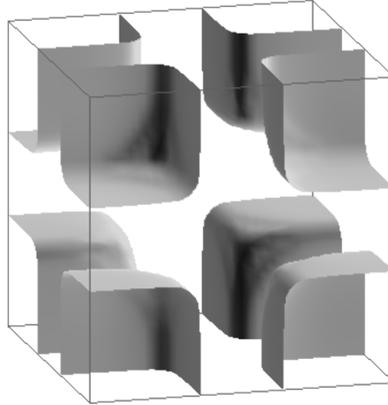


FIG. 4.5 – to do

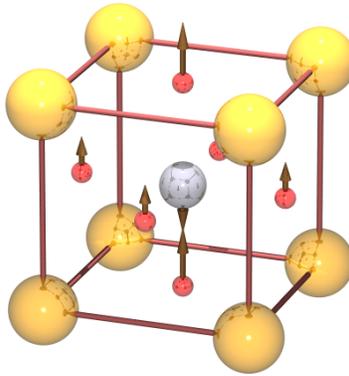


FIG. 4.6 – Titanate de baryum dans sa structure pérovskite cubique. Le déplacement de l'ion métallique positif (Titane) et des ions d'oxygène négatifs réduit la symétrie du cristal et est associé à un allongement de la maille dans la direction verticale (structure tétragonale).

4.3.2 $SrTiO_3$

Le $SrTiO_3$ ne subit qu'une seule transition AFD à basse température, du cubique pérovskite vers une structure tétragonale [4]. Bien que le mode ferroélectrique soit toujours présent le mode le plus instable est le mode antiferrodistortif (AFD) en R. Cette instabilité est confinée dans l'espace réiproque, sur un tube quasi unidimensionnel (le long de R-M, c'est-à-dire sur les arêtes du cube de la cellule de Wigner-Seitz). Ce mode se stabilise rapidement dès que l'on s'écarte des arêtes (de R vers Γ et de R vers X).

L'analyse du vecteur propre nous apprend que cette instabilité (AFD) correspond à une rotation de l'octaèdre des oxygènes (Fig. 4.7). La rotation des oxygènes est fortement corrélée pour ceux appartenant à un même plan perpendiculaire à l'axe de rotation et faiblement corrélée si les plans sont différents. L'absence de corrélation entre plans différents se traduit par une faible dispersion de la branche entre R et M .

4.3.3 PbTiO₃

Le PbTiO₃ ne subit qu'une seule transition à basse température du cubique pérovskite vers la structure ferroélectrique tétragonale. Ici encore, la transition résulte du gel d'un phonon polaire en Γ . Le PbTiO₃, bien qu'assez similaire au BaTiO₃ présente quelques différences importantes. Le mode instable en Γ , possède une composante importante de Plomb se déplaçant contre l'oxygène en plus de la composante Titane-oxygène déjà présente dans le BaTiO₃ (Tab. 4.2). De nouveau, le mode instable le long de $\Gamma-X$ est dominé par le Titane. Cependant, de manière générale, le Plomb joue un rôle important dans l'instabilité (ceci se voit par la contribution rouge aux modes de la branche ferroélectrique instable). La branche s'étendant du mode Γ ferroélectrique vers R , dominée par le Plomb, a une courbure beaucoup plus faible que dans le BaTiO₃. Cela signifie que la distorsion ferroélectrique dans l'espace réel a un caractère beaucoup plus isotrope que pour le BaTiO₃.

Enfin, il y a une instabilité antiferrodistortive (AFD) en R comme pour le SrTiO₃.

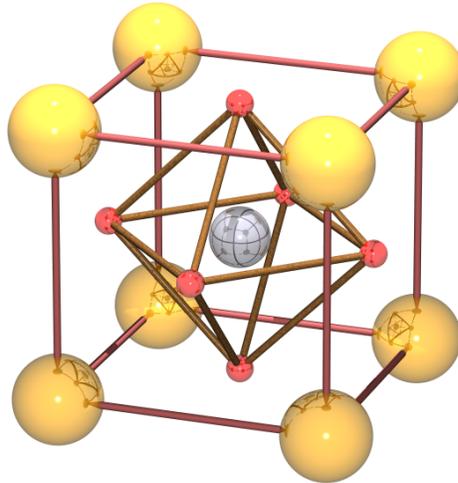


FIG. 4.7 – Octaèdre des oxygènes dans le BaTiO₃

4.3.4 PbZrO₃

Le PbZrO₃ est antiferroélectrique avec 8 cellules 'prototypes' par cellule unité (soit 40 atomes). Ceci résulte du gel d'un ensemble de modes couplés, principalement en Γ et en $\Sigma(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$. L'instabilité, plus prononcée et plus complexe que dans le cas du PbTiO₃, est globalement dominée par le Plomb et l'Oxygène. Le Zirconium bouge à présent *avec* les oxygènes et non plus *contre* les oxygènes comme c'était le cas pour les deux matériaux précédents (Tab. 4.2). Les modes pour lesquels le Zirconium se déplace contre les oxygènes sont devenus stables.

Notons finalement que la branche ($R-M$) montrant une instabilité antiferrodistortive reste toujours très plate mais est beaucoup plus instable que dans PbTiO₃. Cette instabilité reste essentiellement unidimensionnelle bien que s'étendant sur une région plus large ($R-X$, $R-\Gamma$).

4.4 Analyse des constantes de forces interatomiques

L'origine des instabilités structurales et de leur dispersion peut aussi être expliquée à travers l'analyse des constantes de forces interatomiques dans l'espace réel. Pour rappel, la force $F_\alpha(l\kappa)$ exercée dans la

direction α sur l'atome κ de la cellule l induite par le déplacement $\Delta_\beta(l'\kappa')$ de l'atome κ' de la cellule l' dans la direction β est donnée par

$$F_\alpha(l\kappa) = -C_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa')\Delta\tau_\beta(l'\kappa')$$

Une constante de force positive correspond à une force attractive entre les deux atomes, une constante négative à une répulsion.

Notons d'abord que les *self force constant* (force exercée sur un atome quand on le déplace, les autres atomes restants fixes) sont toutes positives (Tab. 4.3), ce qui montre que le déplacement d'un *seul* atome ne conduit pas à une instabilité. Seul un mouvement coopératif de différents atomes est capable de diminuer l'énergie du cristal et donc de générer une instabilité.

Le but de l'analyse des constantes de forces interatomiques que nous rapportons ci-dessous est d'identifier les couplages responsables de l'apparition des branches instables. Les valeurs des constantes de force sont rapportées dans les tableaux 4.5, 4.6, 4.7 et 4.4.2. et à la figure 4.8

Atom	Direction	BaTiO ₃	SrTiO ₃	PbTiO ₃	PbZrO ₃
A ₀	x=y=z	+0.0806	+0.0492	+0.0247	+0.0129
B ₀	x=y=z	+0.1522	+0.1944	+0.1393	+0.2302
O ₁	x=y	+0.0681	+0.0548	+0.0451	+0.0166
	z	+0.1274	+0.1999	+0.1518	+0.2758

TAB. 4.3 – 'Self-force constant' (Ha/Bohr²) des différents atomes dans leur cellule unité.

A ₀	(0.0, 0.0, 0.0)	B ₀	(0.5, 0.5, 0.5)	O ₁	(0.5, 0.5, 0.0)
A ₁	(0.0, 0.0, 1.0)	B ₁	(1.5, 0.5, 0.5)	O ₂	(0.5, 0.0, 0.5)
				O ₃	(-0.5, 0.5, 0.0)
				O ₄	(0.5, 0.5,-1.0)
				O ₅	(-0.5, 0.0, 0.5)

TAB. 4.4 – Label assigné aux différents atomes en terme de leur position en coordonnées réduites.

4.4.1 Instabilité ferroélectrique en Γ

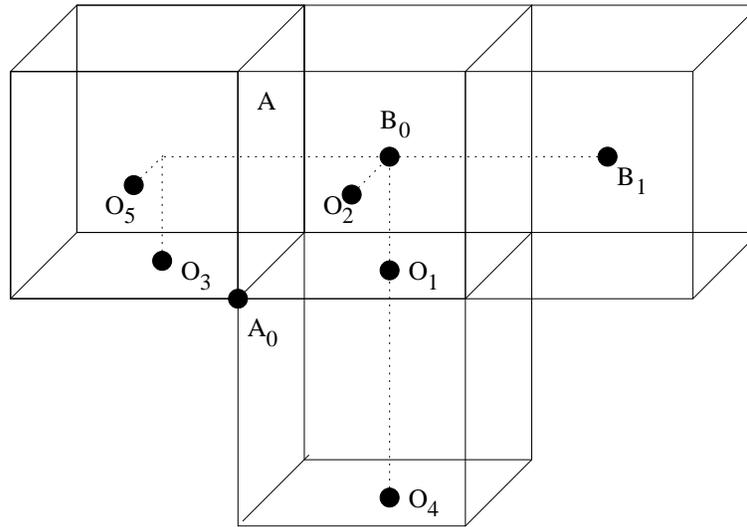
BaTiO₃

Dans le titanate de baryum, le vecteur propre du mode instable est dominé par un déplacement du Ti (Fig. 4.6) le long des chaînes Ti-O-Ti. Or, nous avons vu que la self-force du titane (+0.1522) est positive, ne conduisant donc pas à une instabilité pour un déplacement isolé de ce dernier. Il faut que nous recherchions la ou les contributions déstabilisantes capables de compenser l'augmentation d'énergie associée à cette self-force. On observe que la contribution Ti₀-Ti₁ \parallel (-0.0672) est presque suffisante pour la compenser si on déplace coopérativement les deux titanes adjacents (Tab. 4.5). De plus, une contribution supplémentaire, bien qu'assez faible, vient du déplacement coopératif de l'oxygène O₁ contre le Titane.

Finalement, on constate que le couplage Ti₀-Ti₁ \perp est faible comparé au couplage parallèle, ce qui est en accord avec une branche plate le long de Γ -X, Γ -M et se raidissant de Γ vers R. Tout ceci conduit à une instabilité de chaîne dans l'espace réel. En conclusion, lorsqu'on déplace un atome de titane, on engendrera une instabilité pour autant que les Ti adjacents se déplacent également et que les oxygènes bougent dans la direction opposée.

PbTiO₃

Dans le titanate de plomb, les constantes de forces mettant en cause uniquement le titane sont très similaire à celles observées dans le BaTiO₃. Mais le mode instable du titanate de plomb contient une contribution importante de A ce qui peut être expliqué par la valeur négligeable de la self-force du Plomb comparé à celle du baryum, alors que les couplages A₀-A₁ \parallel et \perp sont sensiblement les mêmes dans les deux composés. De plus, alors que le couplage A₀-O₁ était très faible dans BaTiO₃, il est beaucoup plus


 FIG. 4.8 – Label des atomes de la structure pérovskite cubique ABO₃

important (et déstabilisant) dans le PbTiO₃, ce qui justifie bien la présence du Plomb dans le mode instable. Notons également que l'interaction B₀-O₁ || est répulsive pour le PbTiO₃, ce qui semble en contradiction avec le mouvement en opposition du Titane et de l'oxygène. En fait, ce couplage répulsif stabilisant est assez faible et est compensé par l'interaction A₀-O₁ transverse.

SrTiO₃

L'analyse du SrTiO₃ est en tous points similaires à celle faite pour le PbTiO₃. Notons quand même que la self force du Sr est un peu plus grande que celle du Pb dans PbTiO₃, ce qui explique d'ailleurs l'importance moins grande du Sr dans le vecteur propre.

PbZrO₃

Dans le zirconate de plomb, la participation au mode propre est principalement due au plomb et aux oxygènes. Le Zirconium est moins présent et se déplace *avec* les oxygènes. La diminution de l'importance de B est facilement comprise si on compare les constantes de forces faisant intervenir des déplacements de Zr ou de Ti uniquement : la self-force du Zr est considérablement plus grande que celle du Ti, et le couplage Zr₀-O₁ || et ⊥ est plus faible ; Zr ne peut donc pas bouger aussi facilement que Ti. De plus, l'interaction Zr₀-O₁ est significativement répulsive, ce qui explique le mouvement du Zr *avec* le titane.

On note également que la self-force du plomb est beaucoup plus faible alors que l'interaction Pb₀-Pb₁ n'est que légèrement plus faible, permettant un mouvement plus important du Plomb. Le couplage Pb₀-O₁ est très similaires à celui du PbTi₃. Ces observations montrent bien l'influence du Plomb dans l'instabilité.

4.4.2 Instabilité antiferrodistortive (AFD)

L'instabilité antiferrodistortive, est localisée sur la branche $R - M$ la plus basse. Les fréquences de vibration de ce mode sont très différentes pour les trois composés : BaTiO₃ ne présente pas cette instabilité ; L'instabilité est présente pour le PbTiO₃ mais ne correspond pas à l'état fondamental observé. Dans le PbZrO₃, le mode est plus instable que dans les deux autres composés et correspond d'ailleurs à l'état fondamental observé. Le cas du SrTiO₃ est moins tangible car le mode ferroélectrique est aussi instable que le mode AFD. L'état fondamental observé est celui correspondant au gel du mode AFD.

Le mode propre est complètement déterminé par des considérations de symétries et correspond à une rotation de la cage octaédrique des oxygènes. Ses fréquences dépendent seulement des constantes de forces des oxygènes, particulièrement la self-force et le couplage hors-diagonal avec les premiers oxygènes voisins. Cependant, ce dernier type de couplage est très similaires dans les quatre composés (Tab. 4.7

et4.4.2). L'évolution du mode AFD dans les quatres composés est en fait associé à une diminution de la self-force transverse de l'oxygène.

D'après la condition d'invariance translationnelle, $C_{\alpha,\beta(l\kappa,l\kappa)} = -\sum_{l'\kappa'} C_{\alpha,\beta(l\kappa,l'\kappa')}$, la self-force s'écrit comme une somme de constantes interatomiques. On peut donc identifier les constantes de forces responsables de l'évolution de la self-force transverse de l'oxygène dans les trois composés. Il a été montré [20], que cette évolution était due au couplage A₀-O₁. Il a aussi été montré que le caractère plat de la branche R-M, présupposant une *absence de couplage* entre les oxygènes de différents plans, était en fait due à une *compensation* des interactions entre oxygènes appartenant à des plans différents.

Atom		BaTiO ₃			SrTiO ₃		
		Total	DD	SR	Total	DD	SR
B ₀ -O ₁	()	+0.0094	+0.2325	-0.2231	-0.0162	+0.2616	-0.2779
	(⊥)	-0.0211	-0.0430	+0.0218	-0.0204	-0.0465	+0.0260
B ₀ -B ₁	()	-0.0672	-0.0368	-0.0304	-0.0742	-0.0414	-0.0328
	(⊥)	+0.0075	+0.0184	-0.0109	+0.0081	+0.0207	-0.0126
B ₀ -O ₄	()	+0.0156	+0.0086	+0.0070	+0.0162	+0.0097	+0.0065
	(⊥)	+0.0009	-0.0016	+0.0007	-0.0009	-0.0017	+0.0008
B ₀ -A ₀	()	-0.0286	-0.0212	-0.0074	-0.0272	-0.0224	-0.0048
	(⊥)	+0.0134	+0.0106	+0.0028	+0.0140	+0.0112	+0.0028
	(xx)	-0.0006	+0.0000	-0.0006	+0.0003	+0.0000	+0.0003
A ₀ -O ₁	()	-0.0004	+0.0114	-0.0118	+0.0065	+0.0115	-0.0051
	(zz)	-0.0108	-0.0154	+0.0045	-0.0113	-0.0163	+0.0050
A ₀ -A ₁	()	-0.0112	-0.0052	-0.0060	-0.0095	-0.0051	-0.0044
	(⊥)	+0.0038	+0.0025	+0.0012	+0.0037	+0.0026	+0.0012

TAB. 4.5 – Constantes de forces interatomiques longitudinales (||), transverses (⊥) et cartésiennes ($\alpha\beta$) (Ha/Bohr²) entre différentes paires d'atomes. Les contributions dipôle-dipôle (DD) et courte portée (SR, short range), ont été séparées comme expliqué en 2.5

Atom		PbTiO ₃			PbZrO ₃		
		Total	DD	SR	Total	DD	SR
B ₀ -O ₁	()	-0.0012	+0.1865	-0.1877	-0.0687	+0.1380	-0.2067
	(⊥)	-0.0178	-0.0417	+0.0239	-0.0100	-0.0358	+0.0258
B ₀ -B ₁	()	-0.0615	-0.0285	-0.0330	-0.0499	-0.0211	-0.0288
	(⊥)	+0.0065	+0.0142	-0.0077	+0.0054	+0.0105	-0.0052
B ₀ -O ₄	()	+0.0135	+0.0069	+0.0066	+0.0106	+0.0051	+0.0055
	(⊥)	+0.0015	-0.0015	+0.0006	+0.0012	-0.0013	+0.0002
B ₀ -A ₀	()	-0.0277	-0.0241	-0.0036	-0.0271	-0.0216	-0.0054
	(⊥)	+0.0157	+0.0121	+0.0036	+0.0145	+0.0108	+0.0037
	(xx)	+0.0012	+0.0000	+0.0012	+0.0007	+0.0000	+0.0007
A ₀ -O ₁	()	+0.0108	+0.0162	-0.0054	+0.0139	+0.0169	-0.0030
	(zz)	-0.0110	-0.0181	+0.0071	-0.0103	-0.0163	+0.0060
A ₀ -A ₁	()	-0.0108	-0.0086	-0.0022	-0.0094	-0.0093	-0.0001
	(⊥)	+0.0054	+0.0043	+0.0011	+0.0056	+0.0047	+0.0009

TAB. 4.6 – Constantes de forces interatomiques longitudinales (||), transverses (⊥) et cartésiennes ($\alpha\beta$) (Ha/Bohr²) entre différentes paires d'atomes. La contribution dipôle-dipôle (DD) et courte portée (SR, short range), ont été séparée comme expliqué en 2.5

4.5 Discussion

Les différences des courbes de dispersions et des vecteurs propres entre les trois matériaux proviennent de quelques constantes de forces clés.

Atoms	BaTiO ₃	SrTiO ₃
O ₁ -O ₂	$\begin{pmatrix} +0.0037 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & -0.0087 & +0.0119 \\ 0.0000 & +0.0274 & -0.0087 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} +0.0047 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & -0.0105 & +0.0299 \\ 0.0000 & +0.0149 & -0.0105 \end{pmatrix}$
O ₁ -O ₃	$\begin{pmatrix} -0.0019 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & +0.0017 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & +0.0091 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.0028 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & +0.0015 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & +0.0100 \end{pmatrix}$
O ₁ -O ₄	$\begin{pmatrix} -0.0003 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & -0.0003 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & -0.0321 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.0006 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & -0.0006 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & -0.0345 \end{pmatrix}$
O ₁ -O ₅	$\begin{pmatrix} -0.0006 & -0.0013 & +0.0007 \\ -0.0007 & +0.0013 & +0.0007 \\ +0.0013 & +0.0025 & +0.0013 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.0007 & -0.0006 & +0.0016 \\ -0.0016 & +0.0014 & +0.0027 \\ +0.0006 & +0.0005 & +0.0014 \end{pmatrix}$

TAB. 4.7 – Matrice des constantes de forces interatomiques en coordonnées cartésiennes (Ha/Bohr²) pour différentes paires d’atomes d’oxygène. Les lignes et les colonnes de la matrice correspondent respectivement à des déplacements selon x, y and z pour le premier et le second atome mentioné dans la première colonne du tableau.

Atoms	PbTiO ₃	PbZrO ₃
O ₁ -O ₂	$\begin{pmatrix} +0.0035 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & -0.0091 & +0.0123 \\ 0.0000 & +0.0271 & -0.0091 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} +0.0038 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & -0.0065 & +0.0110 \\ 0.0000 & +0.0229 & -0.0065 \end{pmatrix}$
O ₁ -O ₃	$\begin{pmatrix} -0.0012 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & +0.0022 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & +0.0079 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.0012 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & +0.0021 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & +0.0055 \end{pmatrix}$
O ₁ -O ₄	$\begin{pmatrix} +0.0003 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & +0.0003 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & -0.0326 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.0010 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & -0.0010 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & -0.0362 \end{pmatrix}$
O ₁ -O ₅	$\begin{pmatrix} -0.0010 & -0.0013 & +0.0010 \\ -0.0010 & +0.0012 & +0.0011 \\ +0.0013 & +0.0022 & +0.0012 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.0010 & -0.0013 & +0.0010 \\ -0.0010 & +0.0011 & +0.0010 \\ +0.0013 & +0.0018 & +0.0011 \end{pmatrix}$

TAB. 4.8 – Matrice des constantes de forces interatomiques en coordonnées cartésiennes (Ha/Bohr²) pour différentes paires d’atomes d’oxygène. Les lignes et les colonnes de la matrice correspondent respectivement à des déplacements selon x, y and z pour le premier et le second atome mentioné dans la première colonne du tableau.

Parmi les différentes interactions possibles (A-O, B-O, A-A, B-B, A-B, O-O), seuls A-O et B-O dépendent significativement de la nature de l'ion.

L'interaction B-O est très similaire pour le BaTiO₃ et le PbTiO₃ mais diffère pour le PbZrO₃. La substitution de l'atome Ti par le Zr a pour effet de supprimer l'importance du Zr dans les modes instables. En fait, les contributions courte-portées (SR) de l'interaction Zr₀-O₁ et Ti₀-O₁ sont très similaires ; la différence provient donc de la contribution dipôle-dipôle qui est elle-même due à une diminution de la charge effective de Born du Zr.

De même, l'interaction A-O, est fortement influencée par le remplacement du Ba en Pb. L'effet en est un renforcement du couplage ayant pour conséquence à la fois la présence du Pb dans le mode ferroélectrique et l'apparition de l'instabilité antiferrodistortive. Le changement du couplage est relié au caractère covalent de la liaison Pb-O, ayant pour conséquence une diminution de la contribution courte-portée et une augmentation de la contribution dipôle-dipôle (par le biais d'une augmentation de la charge effective du Pb). L'effet net résultant est de promouvoir la participation du Plomb dans le mode instable.

4.6 Approximation du cristal moyen

La similarité des IFC dans les différents constituants nous permet d'envisager la simulation des propriétés dynamiques de solutions solides de ces composés. On étudiera la dynamique de super-cellules ordonnées tel que le PZT ou le BST en utilisant les constantes de forces des matériaux purs de façon adéquate. Pour les couplages A-O et B-O on utilisera les constantes des matériaux purs alors que pour les couplages A-B, A-A, B-B et O-O, on en fera la moyenne.

L'idée d'exploiter les constantes de forces interatomiques, les charges effectives et le tenseur diélectrique des matériaux purs pour étudier des solutions solides a déjà été exploitée [22] pour le Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ à partir des données sur le BaTiO₃ et le SrTiO₃. Dans cette étude, les auteurs ont défini *l'approximation du cristal moyen* (ACA, Average Crystal Approximation), en moyennant la constante de réseau (a_{cell}), les charges effectives de Born (Z^*), le tenseur diélectrique optique (ϵ_∞), les masses atomiques, et les constantes de forces interatomiques de courtes portées dans l'espace réel (IFC) des composés purs. Ils ont montré que l'ACA donne une excellente approximation du tenseur diélectrique et des propriétés dynamiques des composés mixtes. Une bonne prédiction de la dynamique du réseau peut être obtenue quelle que soit la composition du composé et ce sans nécessiter de calcul ab initio excepté celui des matériaux purs. Ils ont observé que prendre la moyenne des différentes quantités (Z^* , ϵ_∞ , IFC, masses atomiques) ne conduit pas simplement à une moyenne des fréquences des phonons mais donne un résultat plus proche de celui du BaTiO₃. L'avantage de cette méthode est que l'on peut étudier des solutions solides de n'importe quelle concentration de Ba et de Sr pour un coût de calcul dérisoire. Par contre, comme on conserve la même cellule unité (5 atomes), on ne peut pas étudier les effets dus à un ordonnancement particulier des atomes dans une super-cellule.

4.7 Conclusion

La comparaison de différents matériaux cubiques pérovskite a montré que la dynamique du réseau était guidée par quelques constantes de forces clés. En conséquence, la prédiction de la dynamique de matériaux mixtes à partir des constantes de forces des matériaux purs semble possible.

Chapitre 5

Transfert des constantes de forces

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons proposer une méthode de calcul de la dynamique de super-cellules en partant d'informations sur la cellule prototype.

Dans le cas des semiconducteurs II-V, Pavone, de Gironcoli, Baroni et Giannozzi [16] ont montré que les constantes de forces étaient très similaires dans différents composés. Dans ce cas particulier, l'évolution des courbes de dispersion provenait essentiellement de l'évolution de la masse des atomes d'un composé à l'autre.

Par contre, dans le cas des composés ABO_3 , nous verrons que la prise en compte des différences de masse n'est pas suffisante pour expliquer les différences de comportement. Cependant, nous avons montré que les différences sont guidées par la modification de quelques constantes de forces clés. En effet, seules les interactions A-O et B-O dépendent de la nature de l'ion A (Ba ou Sr) ou B (Zr ou Ti). Les autres interactions, O-O, A-A, B-B et A-B, sont sensiblement similaires dans tous ces matériaux. Cette constatation nous permet d'envisager l'étude de la dynamique de structures mixtes à partir de matériaux purs pour lesquels on connaît les constantes de forces.

La section 5.2 explique en détail la méthode utilisée. Dans la section 5.3, nous comparons les résultats obtenus pour le $Ba_{1/2}Sr_{1/2}TiO_3$ $\langle 111 \rangle$ avec les résultats obtenus par un calcul *ab initio* et différentes autres approximations, le VCA (Virtual Crystal Approximation) et l'ACA (Average Crystal Approximation) [22].

5.2 Méthode

Le principe de la méthode est d'utiliser les constantes de forces $C_{\alpha\kappa\beta\kappa'}(0, a)$ des matériaux purs ($BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$ et $PbZrO_3$) dans des super-cellules de BST et de PZT.

Cette méthode, que nous appellerons dorénavant TFCA (Transferable Force Constant Approximation) s'effectue en trois étapes. D'abord, on extrait l'information contenue dans les matrices dynamiques des matériaux purs, ensuite on la transfère dans les matériaux composés et finalement on reconstruit les matrices dynamiques.

L'information pour les composés purs se trouve stockée dans les matrices dynamiques $\tilde{C}_{\alpha\kappa\beta\kappa'}(\mathbf{q})$ sur une grille de points \mathbf{q} , dans les tenseurs des charges effectives Z^* et le tenseur diélectrique ϵ^∞ , calculés par un calcul perturbatif dans le formalisme de la DFT (Chap. 3).

A partir des matrices dynamiques $\tilde{C}_{\alpha\kappa\beta\kappa'}(\mathbf{q})$ on peut calculer les IFCs courte-portées par transformée de Fourier en ayant préalablement soustrait la contribution dipôle-dipôle dont l'expression peut être calculée explicitement quand on connaît les charges effectives et le tenseur diélectrique. Tout ces points ont été développés en détail au chapitre 2 mais nous en rappelons les étapes essentielles. On a successivement :

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{SR}(\mathbf{q}) &= \tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(\mathbf{q}) - \tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{DD}(\mathbf{q}) \\ C_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta(0,b)}^{SR} &= \frac{1}{N_q} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{SR}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{a'}}, & si R_{a'} + \tau_\kappa - \tau_{\kappa'} \in \text{boîte} \\ &= 0, & si R_{a'} + \tau_\kappa - \tau_{\kappa'} \notin \text{boîte} \end{aligned}$$

Inversement, $C_{\alpha\kappa\beta\kappa'}^{SR}(0, a)$, $Z_{\alpha\beta\kappa}^*$ et $\epsilon_{\alpha\beta}$ contiennent toute l'information pour reconstruire la matrice dynamique en n'importe quel point \mathbf{q} .

Nous pouvons maintenant exploiter les informations disponibles pour les matériaux purs en les combinant pour décrire des matériaux mixtes.

Les IFC courte-portées du matériau mixte $\mu \equiv A_x^1 A_{1-x}^2 B O_3$ ($AB_x^1 B_{1-x}^2 O_3$) sont obtenues à partir des matériaux *prototypes* $\mu_1 \equiv A^1 B O_3$ ($AB^1 O_3$) et $\mu_2 \equiv A^2 B O_3$ ($AB^2 O_3$), selon le schéma suivant :

$$C_{\alpha\beta}^{SR,\mu}(0\kappa_\mu, a_\mu \kappa'_\mu) = \alpha C_{\alpha\beta}^{SR,\mu_1}(0\kappa, a\kappa') + (1 - \alpha) C_{\alpha\beta}^{SR,\mu_2}(0\kappa, a\kappa') \quad (5.1)$$

où le coefficient α est donné au tableau 5.1 en fonction du type d'atome entrant en jeu. Les notations utilisées sont illustrées à la figure 5.1.

coefficient	condition pour $\mu = A^1 A^2 B O_3$	condition pour $\mu = AB^1 B^2 O_3$
$\alpha = 1$	$\kappa_\mu \leftrightarrow \kappa'_\mu \equiv A_1 \leftrightarrow X, \quad X \neq A_2$	$\kappa_\mu \leftrightarrow \kappa'_\mu \equiv B_1 \leftrightarrow X, \quad X \neq B_2$
$\alpha = 0$	$\kappa_\mu \leftrightarrow \kappa'_\mu \equiv A_2 \leftrightarrow X, \quad X \neq A_1$	$\kappa_\mu \leftrightarrow \kappa'_\mu \equiv B_2 \leftrightarrow X, \quad X \neq B_1$
$\alpha = \frac{[\mu_1]}{[\mu_2]}$	autres interactions	autres interactions

TAB. 5.1 – Pondération des constantes forces dans le matériau μ à partir des matériaux μ_1 et μ_2 . La première colonne donne l'importance à attribuer au matériaux μ_1 relativement au matériau μ_2 (Eqn. 5.1). La deuxième colonne donne la condition pour avoir ce coefficient. X représente un atome quelconque.

De façon similaire, les charges effectives et le tenseur diélectrique optique sont moyennés en fonction du rapport de concentration des éléments alternants (Tab. 5.2).

$\mu \equiv A^1 A^2 B O_3$	$\mu \equiv AB^1 B^2 O_3$
$Z_{A^1}^\mu = Z_A^{\mu_1}$	$Z_A^\mu = x Z_A^{\mu_1} + (1 - x) Z_A^{\mu_2}$
$Z_{A^2}^\mu = Z_A^{\mu_2}$	$Z_{B^1}^\mu = Z_B^{\mu_1}$
$Z_B^\mu = x Z_B^{\mu_1} + (1 - x) Z_B^{\mu_2}$	$Z_{B^2}^\mu = Z_B^{\mu_2}$
$Z_{O_1}^\mu = x Z_{O_1}^{\mu_1} + (1 - x) Z_{O_1}^{\mu_2}$	$Z_{O_1}^\mu = x Z_{O_1}^{\mu_1} + (1 - x) Z_{O_1}^{\mu_2}$
$Z_{O_2}^\mu = x Z_{O_2}^{\mu_1} + (1 - x) Z_{O_2}^{\mu_2}$	$Z_{O_2}^\mu = x Z_{O_2}^{\mu_1} + (1 - x) Z_{O_2}^{\mu_2}$
$Z_{O_3}^\mu = x Z_{O_3}^{\mu_1} + (1 - x) Z_{O_3}^{\mu_2}$	$Z_{O_3}^\mu = x Z_{O_3}^{\mu_1} + (1 - x) Z_{O_3}^{\mu_2}$
$\epsilon_\mu^\infty = x \epsilon_{\mu_1}^\infty + (1 - x) \epsilon_{\mu_2}^\infty$	$\epsilon_\mu^\infty = x \epsilon_{\mu_1}^\infty + (1 - x) \epsilon_{\mu_2}^\infty$

TAB. 5.2 – Schéma utilisé pour le transfert des charges effectives de Born d'un matériaux à l'autre.

Une fois que les IFC courte-portées, les charges effectives et la constante diélectrique des matériaux purs ont été combinés afin de décrire le matériau mixte, il faut reconstruire la matrice dynamique. Celle-ci s'obtient simplement par

$$\tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}(q) = \sum_{R_{\alpha'} \in \text{boite}} C_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{SR}(0, b) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\alpha'}} + \tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{DD}(q)$$

où $C_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{SR}(0, b)$ sont les IFCs courte-portées modifiées et $\tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{DD}(q)$ est la contribution dipôle-dipôle calculée avec les charges effectives et tenseur diélectrique modifiés. En $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, il faut également calculer la contribution à l'origine du splitting LO-TO :

$$\tilde{C}_{\kappa,\alpha,\kappa',\beta}^{LO-TO}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\sum_{\beta'} Z_{\kappa,\beta',\alpha}^* q_{\beta'} \sum_{\alpha'} Z_{\kappa',\alpha',\beta}^* q_{\alpha'}}{\sum_{\alpha' \beta'} q_{\alpha'} \epsilon_{\alpha' \beta'}^\infty q_{\beta'}}$$

Il est ensuite nécessaire de réimposer l'*acoustic sum rule* garantissant que les fréquences des modes acoustiques tendent vers zéro en centre de zone.

5.3 Comparaison à un calcul *ab initio*

Nous avons à notre disposition les résultats *ab initio* de la super-cellule $Ba_{\frac{1}{2}} Sr_{\frac{1}{2}} TiO_3$ dans laquelle les plans de Ba et Sr alternent dans la direction [111] (Réseau CFC, groupe d'espace m-3m, Fig. 5.2). Ceci

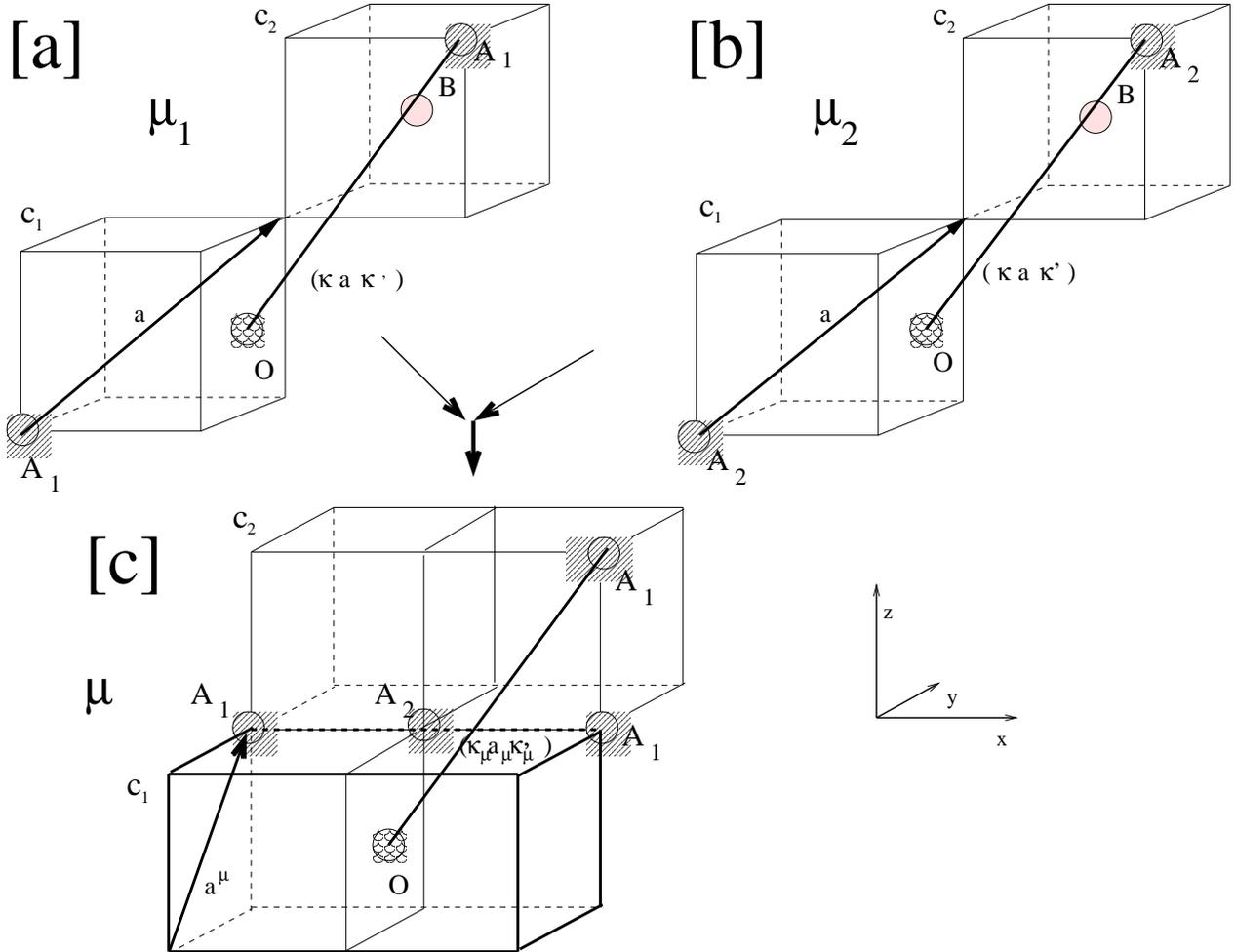


FIG. 5.1 – Illustration du transfert des constantes de force. [a] : matériau cubique pérovkyte μ_1 du type A^1BO_3 . Deux cellules unités sont représentées (c_1 et c_2). Le vecteur translation entre la cellule c_1 et c_2 est repéré par l'incide a . La constante de force $C_{\alpha\beta}(0\kappa, a\kappa')$ entre la paire d'atome $O-A_1$ représentée est symbolisée par une droite indicée (κ, a, κ') . [b] : idem qu'en [a] mais pour le matériau μ_2 du type A^2BO_3 . [c] : matériau $\mu \equiv A^1_{\frac{1}{2}}A^2_{\frac{2}{3}}BO_3$: super-cellule tétragonale (100) dans laquelle les plans de A_1 et A_2 alternent dans la direction $[100]$. La paire $O-A_1$ indicée par $(\kappa_\mu, a_\mu, \kappa'_\mu)$ est équivalente (du point de vue de la position) à la paire indicée par (κ, a, κ') des matériaux μ_1 et μ_2 . Dans ce cas particulier, la constante de force pour cette paire dans le matériau μ sera prise égale à la constante de force de la paire équivalente du matériau μ_1 .

nous permet de tester, pour cette structure, la validité de l'approximation TFCA. Cependant, le calcul *ab initio* n'a pas été effectué sur une grille de points q suffisamment dense vu la longueur des calculs (seuls les points Γ et X ont été calculés. Voir appendice C pour plus de détails). Les courbes de dispersion extrapolées à partir des deux points q disponibles ne sont donc probablement pas totalement convergées.

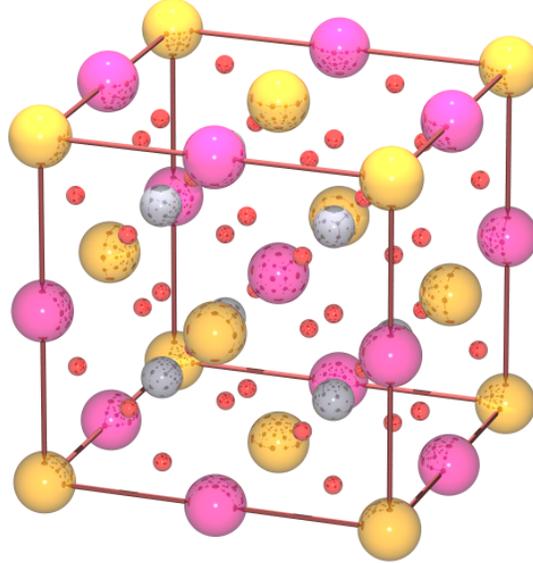


FIG. 5.2 – $\text{Ba}_{\frac{1}{2}}\text{Sr}_{\frac{1}{2}}\text{TiO}_3$ [111]. Réseau cubique face centrée, groupe d'espace $m\bar{3}m$. Les plans de Baryum et de Strontium alternent dans la direction [111]

Nous en profitons pour comparer la TFCA aux approximations VCA (Virtual Crystal Approximation) et ACA (Average Crystal Approximation) étudiées en [22] dont nous rappelons le fonctionnement essentiel.

La VCA est basée sur la construction du pseudo-potential d'un atome virtuel A' ou B' en moyennant les potentiels ioniques des atomes alternants sur le même site de la structure. Elle nécessite ensuite de calculer en réponse linéaire les courbes de dispersion du composé fictif $A'\text{BO}_3$ ou $AB'\text{O}_3$. L'avantage de cette méthode est que la périodicité de la cellule prototype est conservée. Cependant, un calcul self-consistant est requis, ce qui en fait une méthode coûteuse.

L'ACA utilise les informations *clés* calculées dans les matériaux prototypes : les constantes de forces inter-atomiques, le tenseur diélectrique, les tenseurs des charges effectives et les masses. Ces différentes grandeurs sont moyennées en fonction de la concentration relative de la solution solide étudiée en vue de construire les courbes de dispersion d'un composé "moyen" $A'\text{BO}_3$ ou $AB'\text{O}_3$. Ici encore, la périodicité des matériaux prototypes est conservée. Aucun calcul self-consistant n'est requis, ce qui en fait une méthode particulièrement rapide.

Ces deux méthodes, la VCA et l'ACA, ont en commun de conserver la périodicité du cristal prototype. Pour le VCA, l'utilisation d'une super-cellule n'aurait aucun sens car alors il serait plus intéressant d'effectuer un calcul *ab initio* de la solution solide réellement envisagée. Par contre, l'ACA peut être améliorée, sans surcoût excessif, en transférant les constantes de forces des matériaux prototypes vers la super-cellule de la solution solide étudiée. Cette amélioration n'est autre que la TFCA, que nous proposons dans ce travail et a comme avantage de reproduire correctement les dégénérescences propres à la super-cellule.

Commençons par nous intéresser à la partie dipôle-dipôle, représentée par les charges effectives et la constante diélectrique. Pour l'atome de type B et les oxygènes, la moyenne reproduit exactement les valeurs obtenues par calcul *ab initio*. Les charges de l'atome de type A (Ba ou Sr) sont également très proches de la valeur *ab initio*. Insistons également sur le fait que la TFCA est réalisée dans la super-cellule, de sorte que chaque atome possède une charge qui lui est propre (la charge de Ba est différente

de celle de Sr), contrairement à ce qui est supposé dans les approximations ACA et VCA.

Atome	BaTiO ₃	SrTiO ₃	Moyenne (ACA)	VCA	Moyenne (TFCA)	ab initio
Z _A *	+2.74	+2.55	+2.64	+2.63	+2.74, +2.55	+2.71, +2.58
Z _B *	+7.32	+7.26	+7.29	+7.29	+7.29	+7.29
Z ₀ *	-5.78	-5.74	-5.76	-5.75	-5.76	-5.76
Z _{0_⊥} *	-2.14	-2.04	-2.09	-2.08	-2.09	-2.09
ε [∞]	6.75	6.33	6.54	6.51	6.54	6.54

TAB. 5.3 – Charges effectives et tenseur diélectrique du BaTiO₃, SrTiO₃ et BaSrTiO₃ (quatre dernières colonnes)

Les fréquences de certains modes en Γ (notés Γ_{xx} et R_{xx} d'après les notations de Cowley [8]. Les modes R sont les modes qui se trouvent en R dans la cellule prototype, mais qui dans la structure CFC se retrouvent en Γ), et en X pour les différentes méthodes sont données aux tableaux 5.3 et 5.4. Nous pouvons comparer ces fréquences en prenant les résultats du calcul ab initio comme référence car les calculs de réponse linéaire en Γ et X ont été réalisés avec une précision suffisamment grande. On observe que les fréquences des modes Γ_{xx} obtenues par la TFCA sont légèrement meilleures que celles obtenues par l'ACA. Cependant, c'est la méthode VCA qui donne les meilleurs résultats. Par contre, les résultats obtenus pour les modes R_{xx} sont nettement meilleurs avec la TFCA comparé aux deux autres méthodes. Au point X, on constate que les fréquences sont fortement similaires pour la TFCA et l'ab initio, les plus grosses différences étant pour les modes instables.

Mode	BaTiO3	SrTiO3	Average	VCA	TFCA	Supercell
$\Gamma_{15}(TO)$	219i	87i	138i	145i	141i	151i
$\Gamma_{15}(A)$	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{15}(LO)$	159	141	152	158	153	160
$\Gamma_{15}(TO)$	166	149	152	159	153	161
Γ_{25}	281	223	253	263	257	272
$\Gamma_{15}(LO)$	445	443	446	449	449	450
$\Gamma_{15}(TO)$	453	519	482	481	483	480
$\Gamma_{15}(LO)$	631	746	690	687	691	687
R ₂₅	182	84i	135	114	105	86
R ₁₅	128	118	131	125	120 – 120	100-111
R _{12'}	314	451	384	392	392	384
R _{25'}	386	418	405	406	405	404
R ₁₅	414	423	419	415	413 – 415	412-418
R ₂ '	717	812	764	766	763	763

Une comparaison des courbes de dispersion de phonon entre l'ACA, la TFCA, le VCA et l'ab initio peut être directement effectuée en recalculant les courbes de l'ACA et du VCA dans la super-cellule. (Fig. 5.3 et 5.4).

Les résultats obtenus par l'ACA et la TFCA sont extrêmement similaires entre eux et également fort proches du calcul ab initio. Mais de meilleurs résultats sont obtenus au moyen de la VCA. On observe une différence importante aux points W et K. Les fréquences en ces points sont instables d'après le calcul ab initio et stables d'après les méthodes ACA et TFCA. Le VCA reproduit l'instabilité en ces points mais celle-ci y est malgré tout plus faible. Pour déterminer la cause de ces différences, il aurait fallu inspecter, pour chaque pair d'atome, les constantes de forces de la super-cellule ab initio et TFCA. Cependant ce travail étant titanesque, nous ne l'avons pas fait. D'une manière générale, il semblerait que la l'ACA, la TFCA et dans une moindre mesure la VCA, sous-estiment l'amplitude des modes instables. Ceci donne une idée de la précision de la méthode. Notons aussi que les courbes ab initio ont été interpolées sur base de deux points q seulement et pourraient éventuellement encore être un peu approximative. L'origine des imprécisions aux points W et K devra être identifiée dans le futur.

La similarité de l'ACA et de la TFCA ne doit pas nous surprendre car la super-cellule Ba₁Sr_{1/2}TiO₃ [111] est la plus isotrope des super-cellules que nous pouvons construire. Dans les prochaines sections, nous explorerons d'autre matériaux moins isotropes.

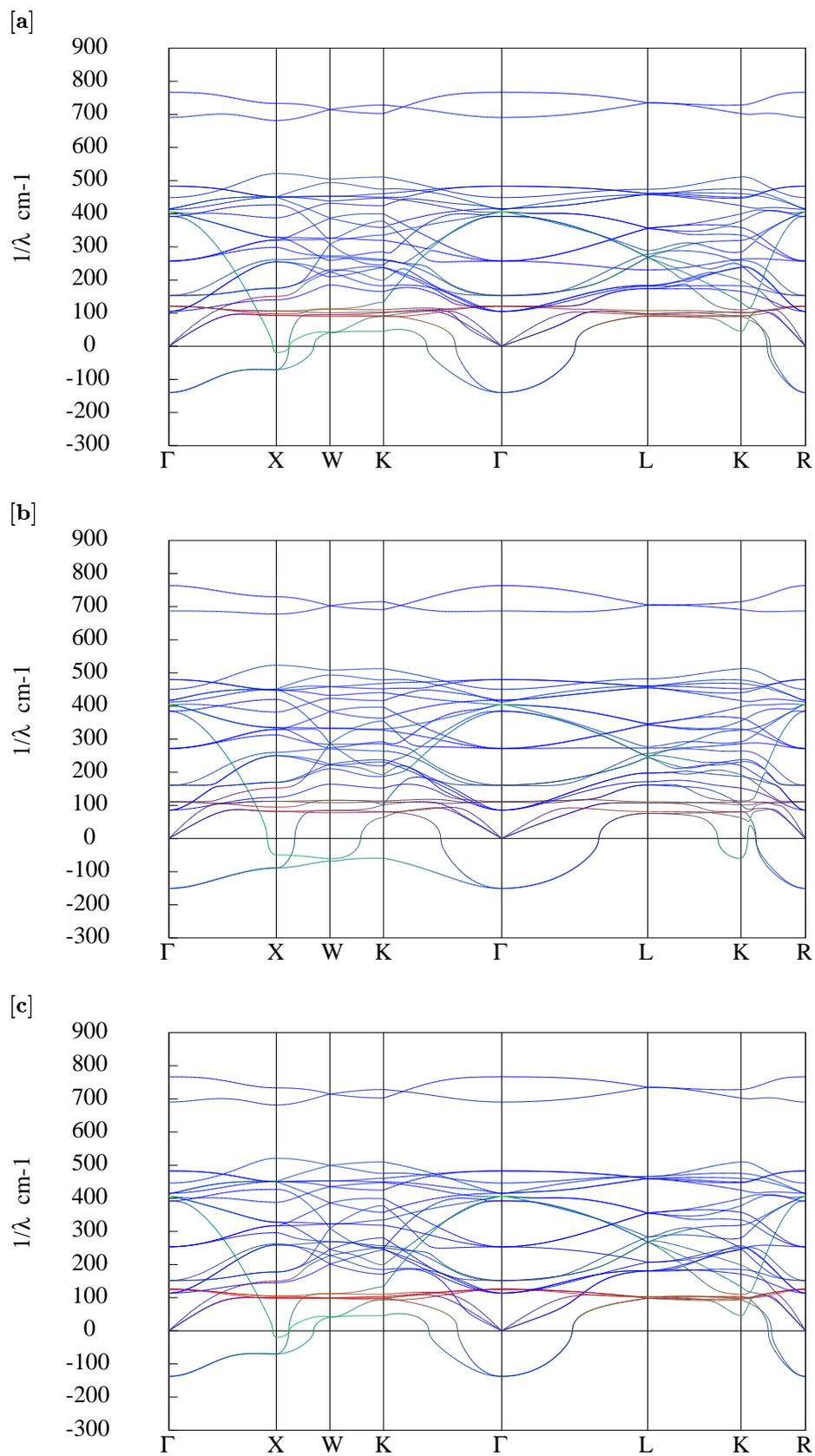


FIG. 5.3 – Courbes de dispersions de phonons du $\text{Ba}_{\frac{1}{2}}\text{Sr}_{\frac{1}{2}}\text{TiO}_3$ [111].
 . [a] : TFCA. [b] : ab initio. [c] : ACA

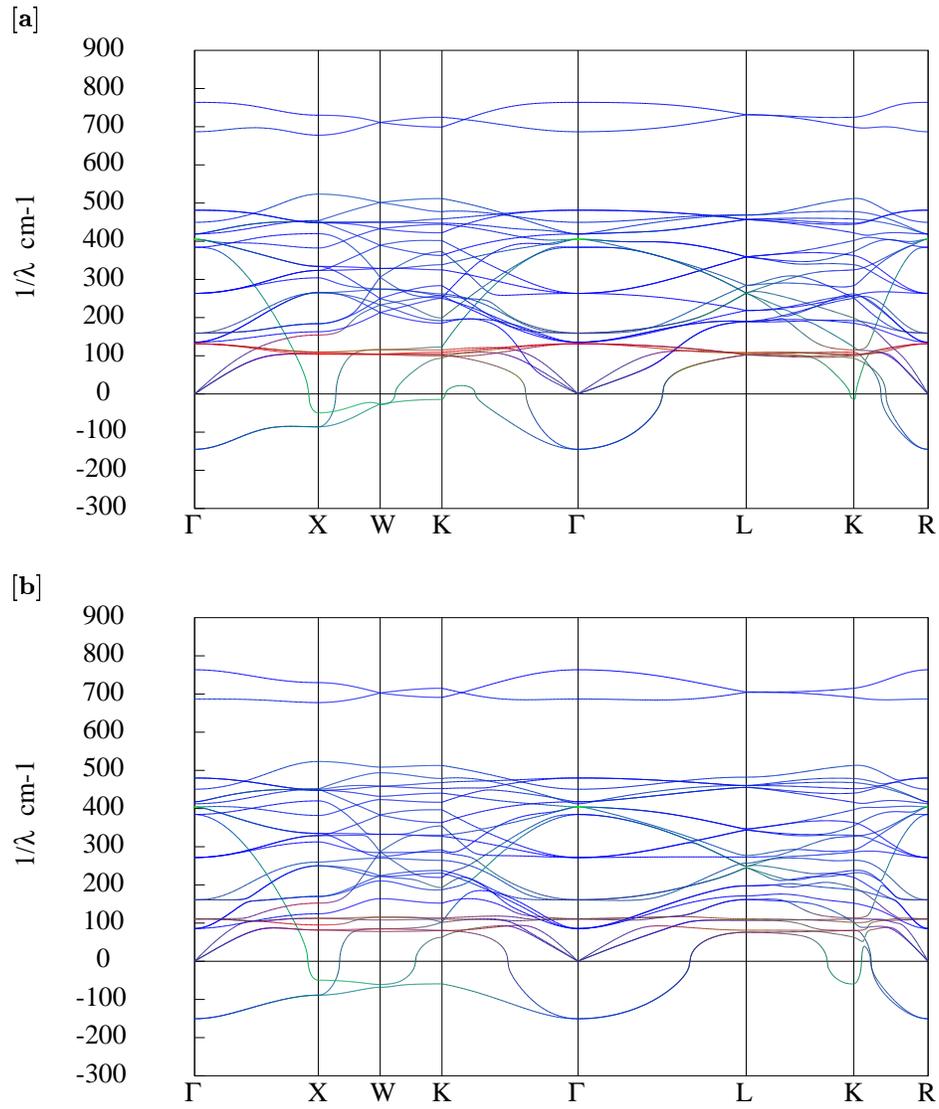


FIG. 5.4 – Courbes de dispersions de phonons du $\text{Ba}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{TiO}_3$ [111]. [a] : VCA. [b] : ab initio.

Mode	TFCA	ab initio
1,2	70.5i (2X)	89.0i (2x)
3	19.7i	49.7i
4,5	92.8 (2x)	81.8 (2x)
6	97.4	94.9
7,8	106.2 (2x)	112.3 (2x)
9	139.9	124.1
10	150.7	152.1
11,12	175.2 (2x)	169.6 (2x)
13,14	254.8 (2x)	250.0 (2x)
15	261.2	259.7
16	298.4	312.5
17,18	320.6 (2x)	329.0 (2x)
19,20	328.6 (2x)	334.8 (2x)
21	387.8	381.2
22	426.9	420.0
23,24	449.7 (2x)	447.6 (2x)
25	450.2	451.0
26,27	451.4 (2x)	450.5 (2x)
28	521.5	523.1
29	681.6	677.5
30	733.0	729.7

TAB. 5.4 – Fréquences au point X, obtenues par la méthode, TFCA et ab initio

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, Pavone, de Gironcoli, Baroni et Giannozzi ont montré que dans les semi-conducteurs II-V, les constantes de forces étaient très similaires dans différents composés. Dans ce cas particulier, l'évolution des courbes de dispersion provient essentiellement de l'évolution de la masse des atomes d'un composé à l'autre. Bien que nous savons qu'il existe quelques différences clés dans les constantes de forces des pérovskite ABO_3 , nous avons regardé s'il était possible de d'écrire un matériau en utilisant les constantes de force d'un autre matériau (différant seulement par l'atome de type A ou B) simplement en remplaçant la masse par sa valeur adéquate. En utilisant cette méthode, nous avons calculé les courbes de dispersion du $BaTiO_3$ et du $CaTiO_3$ en utilisant les constantes de forces du $SrTiO_3$, la masse atomique du strontium (87.7) étant intermédiaire de celle du baryum (137.3) et du calcium (40.1). Les résultats sont donnés à la figure 5.5. On constate que les trois courbes de la figure sont très similaires. Contrairement au semi-conducteurs II-V, dans les pérovskite ABO_3 la masse ne joue donc pas un rôle important dans la dynamique. Celle-ci est essentiellement guidée par les constantes de forces. Une étude similaire conduite pour le $PbTiO_3$ et le $PbZrO_3$ (l'atome substitutif est l'atome B) aboutit aux mêmes conclusions.

5.4 Conclusion

Le calcul de la dynamique du $Ba_{\frac{1}{2}}Sr_{\frac{1}{2}}TiO_3$ [111] a été effectué selon différentes méthodes : ACA, VCA, TFCA et ab initio. Les résultats obtenus par la TFCA sont en bon accord avec ceux obtenus par la méthode ab initio, ce qui nous encourage à simuler de nouvelles structures (pour lesquels, malheureusement, nous ne disposons pas à ce stade de résultats ab-initio).

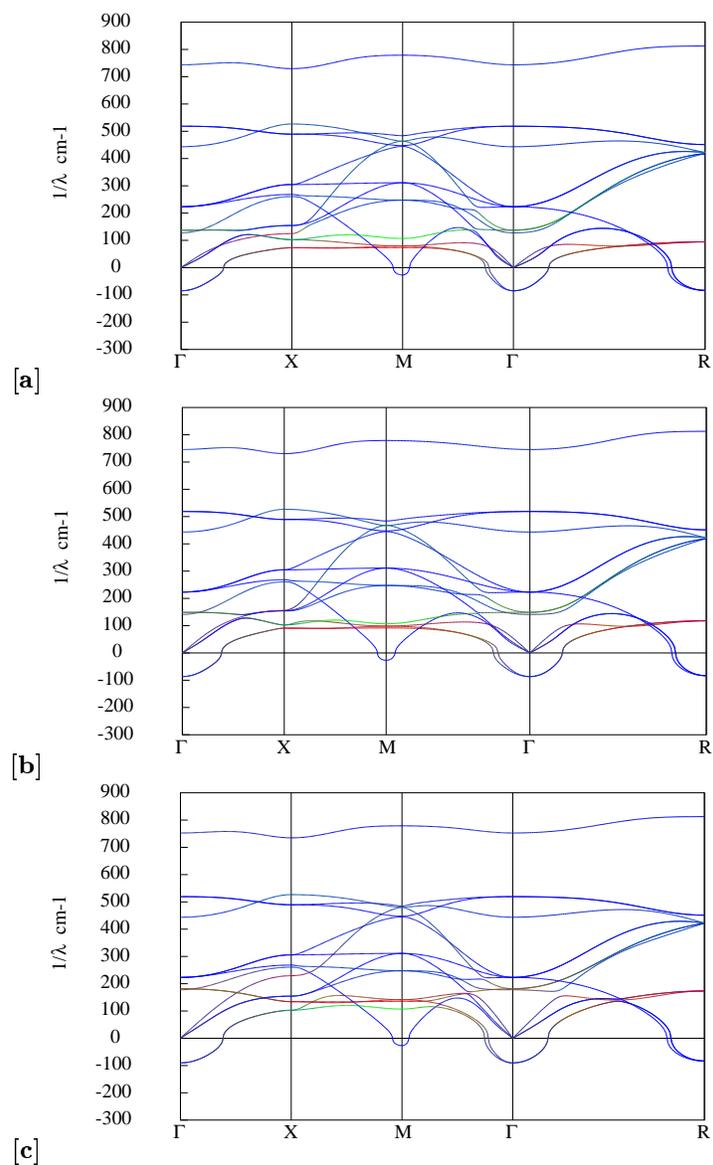


FIG. 5.5 – Courbes de dispersion de phonon du SrTiO₃. La masse de Sr à été remplacée par [a] la masse du Ba, [c] celle du Ca. En [b], SrTiO₃.

Chapitre 6

Résultats

6.0.1 Introduction

Au chapitre précédent, nous avons constaté que les résultats obtenus avec l'approximation TFCA étaient en bon accord avec ceux obtenus par la méthode ab initio pour la super-cellule cubique face centrée. A présent, nous allons nous intéresser à l'influence de la direction des plans alternants. Pour cela, nous allons étudier la dynamique de super-cellules de BST (PZT) dans lesquels les plans de baryum (zirconium) et de strontium (titane) alternent dans la direction [100] et [101].

6.1 Super-cellules BST

Avant d'exposer les résultats, nous allons présenter les différentes structures que nous étudierons dans cette section. Leur nom générique est le BST c'est-à-dire du $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ dans lequel les plans de baryum ou de strontium alternent dans la direction [100] et [101] pour des concentrations relatives variantes. Par exemple, BST $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ [101] désigne le $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ dans lequel un plan de baryum alterne avec trois plans de strontium dans la direction [101]. Ces structures ainsi que leurs zones de Brillouin sont représentées aux figures 6.1 et 6.2 (voir annexe A pour plus de précisions quant aux notations définies pour les points dans la zone de Brillouin). Le BST [100] est toujours tétragonal primitif avec un groupe d'espace 4/mmm quel que soit le choix de l'alternance des plans de baryum et de strontium. Par contre, le BST [101] possède un réseau de Bravais et un groupe d'espace différents selon les alternances considérées. Par exemple, le BST $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ [101] est monoclinique (Fig. 6.2.b) et son groupe d'espace est 2/m. Le BST $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ [101] est quant à lui orthorhombique avec le groupe d'espace mmm (voir Tab. 6.1 pour une synthèse des symétries des différentes structures). Dans ce travail, nous avons limité notre étude aux structures BST [101] et [100] avec des alternances $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4})$. Bien sûr, encore beaucoup d'autres structures peuvent être imaginées et traitées au moyen de la TFCA.

Dir. alt. Conc. rel.	100	101	111
$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	tP 4/mmm	tP 4/mmm	cF m-3m
$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$	tp 4/mmm	mP 2/m	
$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$	tp 4/mmm	oP mmm	

TAB. 6.1 – Réseau de Bravais et groupe d'espace des différentes structures étudiées.

Les zones de Brillouin (BZ) que nous avons représentées pour différentes structures sont toujours inscrites dans la BZ de la cellule prototype cubique. Par exemple, les BZ des super-cellules tétraogonales [100] sont des parallépipèdes rectangles dont la longueur dans la direction [100] est réduite d'autant plus que la maille est grande dans cette direction. Les BZ des super-cellules [101] sont des prismes dont la base est de forme un peu plus compliquée et varie en fonction de l'alternance des plans.

Il n'est malheureusement pas aisé de comparer les courbes de dispersions de phonons de structures différentes car leurs zones de Brillouin ne se superposent pas. Par contre, nous pouvons comparer les courbes de dispersion du BaTiO_3 et du SrTiO_3 calculées dans une super-cellule avec celles du BaSrTiO_3 calculées dans la même super-cellule. Par exemple, les courbes de dispersion dans la zone de Brillouin

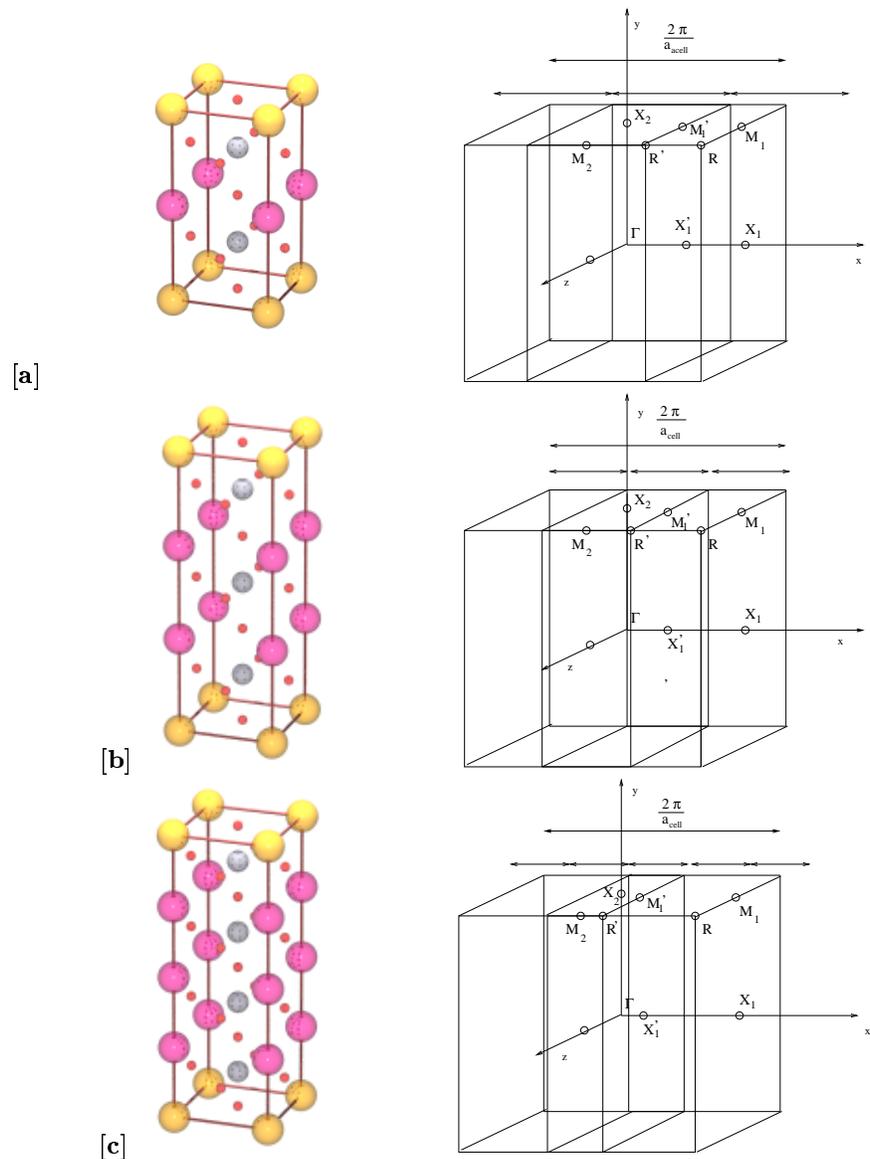


FIG. 6.1 – [a] à gauche : super-cellule BST $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [100]. Les plans de baryum et de strontium alternent dans la direction [100]. à droite, nous avons représenté la zone de Brillouin correspondante que nous avons inscrite dans la zone de Brillouin de la cellule prototype qui est un cube. [b] à gauche : super-cellule BST $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ [100]. Les plans de baryum et de strontium alternent dans la direction [100]. à droite : zone de Brillouin correspondante inscrite dans la zone de Brillouin cubique de la cellule prototype (comme en [a]). [c] à gauche : super-cellule BST $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ [100]. Les plans de baryum et de strontium alternent dans la direction [100]. à droite : zone de Brillouin correspondante inscrite dans la zone de Brillouin cubique de la cellule prototype (comme en [a]).

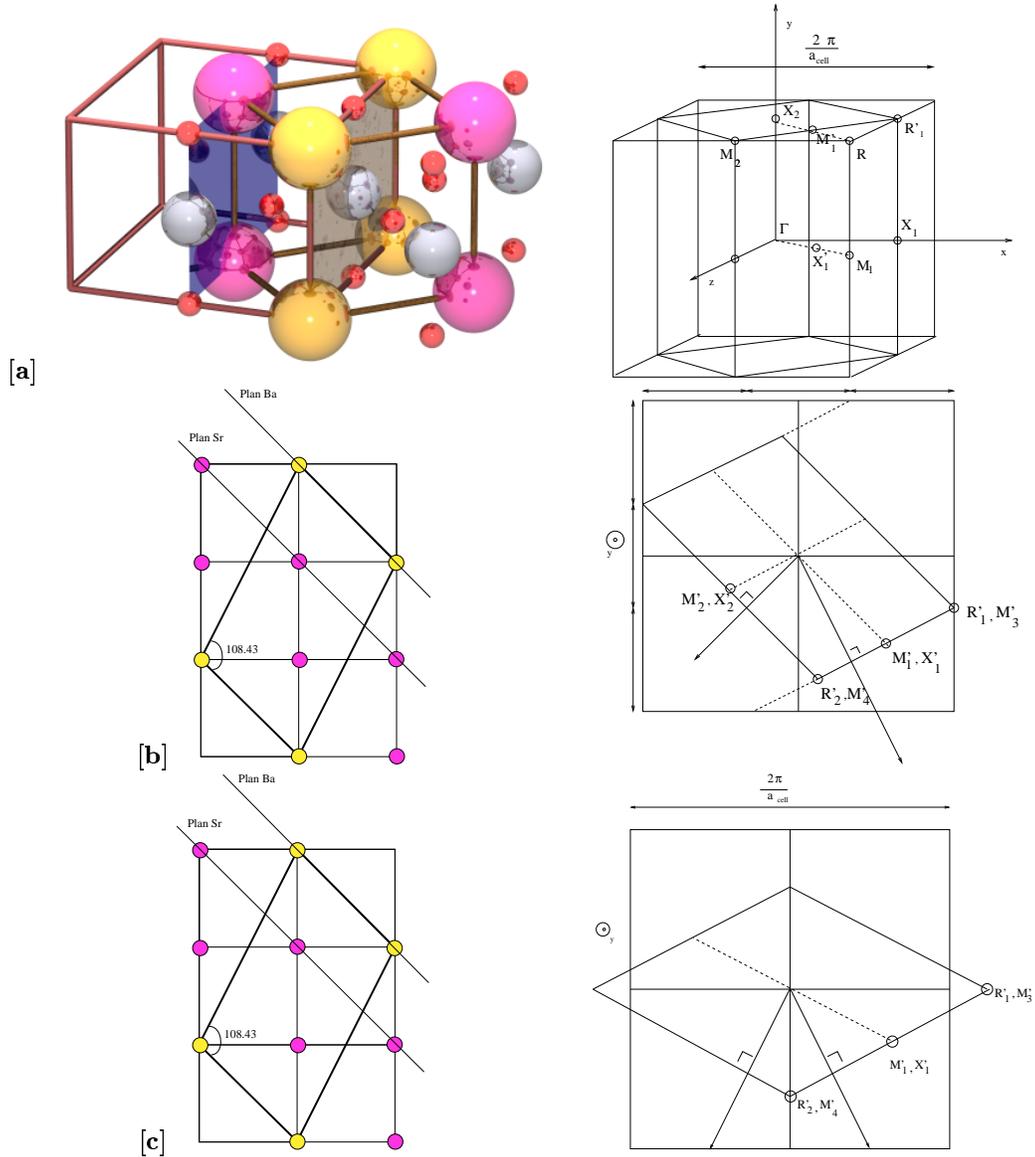


FIG. 6.2 – [a] à gauche : super-cellule BST $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) [101]$. Tous les atomes de la maille tétragonale n'ont pas été représentés par souci de clarté. La maille cubique prototype ainsi que les plans d'alternance $[101]$ ont également été représentés. à droite : zone de Brillouin correspondante inscrite dans la zone de Brillouin cubique de la cellule prototype. [b] à gauche : coupe par un plan $\langle 001 \rangle$ de la super-cellule BST $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}) [101]$, à droite : zone de Brillouin correspondante.

tétragonale du $\text{Ba}_{\frac{1}{2}}\text{Ba}_{\frac{1}{2}}\text{TiO}_3$, $\text{Sr}_{\frac{1}{2}}\text{Sr}_{\frac{1}{2}}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{\frac{1}{3}}\text{Sr}_{\frac{2}{3}}\text{TiO}_3$ [100] et [101] sont tracées aux figures 6.1 et 6.1 respectivement. L'instabilité AFD du SrTiO_3 localisée le long de M_2 -R disparaît dans le matériau mixte, comme c'était d'ailleurs le cas dans le BST ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)[111]). Le mode FE est toujours instable mais moins que dans BaTiO_3 .

On peut procéder de la même façon pour les supercellules $\text{Ba}_{\frac{1}{3}}\text{Sr}_{\frac{2}{3}}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{\frac{1}{4}}\text{Sr}_{\frac{3}{4}}\text{TiO}_3$, etc. (voir appendice D pour d'autres courbes de dispersion de phonons).

Parmi tous les modes, deux nous intéressent particulièrement, le mode FE et AFD. Ces modes ont déjà été décrit au chapitre 4. Cependant, la dégénérescence triple des modes FE et AFD va être partiellement ou totalement levée en fonction de la symétrie de la super-cellule. Aux tableaux 6.2 et 6.3, nous donnons la dégénérescence des modes FE ainsi que leurs fréquences et direction.

Intéressons nous d'abord au mode FE. Par exemple, le tableau 6.3 nous apprend que le BST ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) possède un mode FE dégénéré deux fois de fréquence 139.5i et orienté dans une direction perpendiculaire à la direction d'alternance ainsi qu'un mode non dégénéré de fréquence très voisine (138.5i) et orienté parallèlement à la direction d'alternance. Les vecteurs propres des modes précédemment décrits sont donnés au tableau 6.6. Le mode doublement dégénéré a été polarisé selon z (les composantes x et y sont négligeables) et le mode non dégénéré est naturellement polarisé selon x (qui est la direction d'alternance). Comme c'était le cas pour la cellule prototype, ces modes sont caractérisés par le déplacement des titanes *contre* les oxygène, les atomes de baryum et de strontium ne contribuant que plus faiblement. Le mode propre du BST ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) [111] ainsi que celui du BST ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) [101] sont donnés au tableau 6.7. Le mode FE du BST ($\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$) [100] et [101] sont également reportés au tableau 6.8 et 6.9. Les vecteurs propres sont très similaires à ceux des structures ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) à l'exception du fait que le barium bouge maintenant en opposition du strontium.

Le mode AFD, quant à lui, n'est pas aussi facile à trouver que le mode FE. car il apparaît en différents points de la zone de Brillouin selon la super-cellule considérées. Cependant, grâce à sa symétrie particulière, on peut le trouver relativement facilement grâce à des arguments de symétrie simples. Par exemple, pour le BST ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) [100], le mode AFD doit obligatoirement se trouver en M_2 ($0, \frac{\pi}{a_{cell}}, \frac{\pi}{a_{cell}}$) en coordonnées réduites. En effet, en s'aidant de la figure 6.1, on constate que dans la direction x le vecteur d'onde de ce mode doit être nul. Dans les directions orthogonales, le vecteur d'onde doit permettre une inversion de la phase, ce qui implique $q = \frac{\pi}{a_{cell}}$. On peut procéder de la manière similaire pour les supercellules possédant une autre symétrie. Les tableaux 6.4 et 6.5 donnent les fréquences, l'orientation (dans l'espace réel) et la position (dans la zone de Brillouin) des modes AFD de différentes super-cellules. Le vecteur propre du mode AFD du BST ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) et ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) [100] sont reportés aux tableaux 6.10 et 6.11. Le mode AFD \perp [100] ne correspond plus à une rotation de la cage des oxygènes mais à un pincement de celle-ci et reste non polaire.

	SrTiO_3	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$
[100]	87i (3x)	110.3i (2x, \perp [100]) 106.7i (1x, \parallel [100])	119.2i (2x, \perp [100]) 116.2i (1x, \parallel [100])
[110]	87i (3x)	109.0i (1x, \parallel [10 - 1]) 108.2i (1x, \parallel [010]) 107.6i (1x, \parallel [101])	118.4i (1x, \parallel [10 - 1]) 117.3i (1x, \parallel [010]) 117.2i (1x, \parallel [101])
[111]	87i (3x)		
ACA	87i (3x)	104.7i (3x)	114.6i (3x)

TAB. 6.2 – Fréquence (cm^{-1}) du mode ferroélectrique (en Γ) du BST pour différentes ordonnances de la super-cellule

Nous avons également représenté l'évolution des modes FE et AFD en fonction de la concentration relative des atomes alternants et pour les ordonnances [100] et [101] ainsi que dans l'approximation ACA (Fig. 6.1). Les modes n'étant pas toujours dégénérés, nous avons tracé les fréquences du mode orienté selon la direction d'alternance. Les modes orientés dans la direction orthogonale ont des fréquences très voisines (de l'ordre du cm^{-1}) au mode précédent de sorte que le tracé des fréquences de ces modes conduirait quasiment au même résultat. On constate que la fréquence du mode AFD évolue linéairement alors que celle du mode FE a un comportement quadratique. On remarque également que les fréquences pour des directions d'alternance différentes (et pour une même concentration relative) sont très peu différentes. De plus, d'une manière générale, l'approximation ACA donne d'aussi bons résultats que

	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	$(\frac{3}{4}\frac{1}{4})$	BaTiO ₃
[100]	139.5i (2x, \perp [100]) 138.5i (1x, \parallel [100])	179.2i (2x, \perp [100]) 177.8i (1x, \parallel [100])	219i (3x)
[110]	140.0i (2x, \perp [010]) 139.0i (1x, \parallel [010])	178.4i (1x, \parallel [10 - 1]) 178.1i (1x, \parallel [010]) 177.9i (1x, \parallel [101])	219i (3x)
[111]	141i (3x)		219i (3x)
ACA	137.8i (3x)		177.5i (3x)

TAB. 6.3 – Fréquence (cm⁻¹) du mode ferroélectrique (en Γ) du BST pour différentes ordonnances de la super-cellule (suite du tableau 6.2)

	SrTiO ₃	$(\frac{1}{4}\frac{3}{4})$	$(\frac{1}{3}\frac{2}{3})$
[100]	84i (3x)	42.2 (2x, \perp [100], M ₂) 61.5 (1x, \parallel [100], M ₂)	72.5 (2x, \perp [100], R') 58.2 (1x, \parallel [100], R')
[110]	84i (3x)	40.8 (1x, \parallel [10 - 1], X ₂) 47.4 (1x, \parallel [010], X ₂) 50.6 (1x, \parallel [101], X ₂)	
[111]	84i (3x)		

TAB. 6.4 – Fréquence (cm⁻¹) du mode AFD (la lettre entre parenthèses indique la position du mode dans la zone de Brillouin) du BST pour différentes ordonnances de la super-cellule

	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	$(\frac{3}{4}\frac{1}{4})$	BaTiO ₃
[100]	110.9 (2x, \perp [100], M ₂) 113.8 (1x, \parallel [100], M ₂)	145.8 (2x, \perp [100], M ₂) 158.2 (1x, \parallel [100], M ₂)	182 (3x)
[110]	110.2 (2x, \perp [010], X ₂) 113.8 (1x, \parallel [010], X ₂)	148.8 (1x, \parallel [10 - 1], X ₂) 150.5 (1x, \parallel [010], X ₂) 182.1 (1x, \parallel [101], X ₂)	182 (3x)
[111]	105 (3x, Γ)		182 (3x)

TAB. 6.5 – Fréquence (cm⁻¹) du mode AFD (la lettre entre parenthèses indique la position du mode dans la zone de Brillouin) du BST pour différentes ordonnances de la super-cellule (suit du tableau 6.4)

Atome	BST $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [100] (pola z)	BST $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [100] (comp x)	BST $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [111] (pola z)
Fréqu.	139.5i (2x)	138.6 (1x)	141i (3x)
Ba	0.0059	0.0153	0.0095
Sr	0.0750	0.0576	0.0707
Ti ¹	0.2898	0.2923	0.2892
Ti ¹	0.2898	0.2923	0.2892
O ₁ ¹	-0.4499	-0.3235	-0.4503
O ₂ ¹	-0.3227	-0.3235	-0.3249
O ₃ ¹	-0.2981	-0.4507	-0.3250
O ₁ ²	-0.4499	-0.3235	-0.4503
O ₂ ²	-0.3227	-0.3235	-0.3249
O ₃ ²	-0.3529	-0.4516	-0.3247

TAB. 6.6 – Mode ferroélectrique du BST $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [100], [111].

Atome	BST $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [101](pola [101])	BST $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [101](comp [010])
Fréq.	140i (2x)	139i (1x)
Ba	0.0059	0.0054
Sr	0.0768	0.0741
Ti ¹	0.2986	0.2913
Ti ¹	0.2834	0.2913
O ₁ ¹	-0.3885	-0.3237
O ₂ ¹	-0.3699	-0.4504
O ₃ ¹	-0.3885	-0.3237
O ₁ ²	-0.3885	-0.3237
O ₂ ²	-0.2897	-0.4504
O ₃ ²	-0.3885	-0.3237

TAB. 6.7 – Mode ferroélectrique du BST $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [101]. Les oxygènes O₂ donne une faible contribution (d’amplitude six fois plus faible) dans la direction [10-1], orthogonale à celle de la polarisation.

Atome	BST $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ [100] (pola z)	BST $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ [100] (comp x)
Fréq.	110.2i (2x)	106.7 (1x)
Sr ¹	-0.0659	-0.0590
Sr ²	-0.0830	-0.0592
Sr ³	-0.0659	-0.0592
Ba	0.0046	-0.0191
Ti ¹	-0.2086	-0.1655
Ti ²	-0.2086	-0.1655
Ti ³	-0.1294	-0.1837
Ti ⁴	-0.1294	-0.1837
O ₁ ¹	0.3333	0.2700
O ₁ ²	0.3333	0.2700
O ₁ ³	0.2350	0.2439
O ₁ ⁴	0.2350	0.2439
O ₂ ¹	0.3102	0.2700
O ₂ ²	0.3102	0.2700
O ₂ ³	0.1950	0.2439
O ₂ ⁴	0.1950	0.2439
O ₃ ¹	0.2623	0.2898
O ₃ ²	0.2992	0.2961
O ₃ ³	0.2623	0.2898
O ₃ ⁴	0.1884	0.2859

TAB. 6.8 – Mode ferroélectrique du BST $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ [100] (polarisation z).

Atome	BST $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ [101] (comp [10-1])	BST $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ [101] (comp [010])
Fréqu.	109.0i (1x)	108.2i (1x)
Sr ¹	-0.0686	-0.0681
Sr ²	-0.0752	-0.0761
Sr ³	-0.0686	-0.0681
Ba	0.0019	0.0036
Ti ¹	-0.1753	-0.1721
Ti ²	-0.1832	-0.1993
Ti ³	-0.1753	-0.1721
Ti ⁴	-0.1556	-0.1487
O ₁ ¹	0.2933	0.2786
O ₁ ²	0.2933	0.2786
O ₁ ³	0.2508	0.2338
O ₁ ⁴	0.2508	0.2338
O ₂ ¹	0.2741	0.2884
O ₂ ²	0.2786	0.3155
O ₂ ³	0.2741	0.2884
O ₂ ⁴	0.2049	0.2624
O ₃ ¹	0.2508	0.2338
O ₃ ²	0.2933	0.2786
O ₃ ³	0.2933	0.2786
O ₃ ⁴	0.2508	0.2338

TAB. 6.9 – Mode FE pour le BST $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ [101]

Fréquence	110.89 (2x, \perp [100])			113.82 (1x, \parallel [100])		
Atome	x	y	z	x	y	z
Ba	0	0	0.0014	0	0	0
Sr	0	0	-0.0004	0	0	0
Ti ¹	0	0.0006	0	0	0	0
Ti ²	0	0.0006	0	0	0	0
O ₁ ¹	0	0	0	0	0.0029	0
O ₂ ¹	0.0131	0	0	0	0	-0.0029
O ₃ ¹	0	-0.0113	0	0	0	0
O ₁ ³	0	0	0	0	-0.0029	0
O ₃ ³	-0.013	0	0	0	0	0.0029
O ₃ ³	0	0.0153	0	0	0	0

TAB. 6.10 – Mode AFD du BST $(\frac{1}{1}, \frac{1}{2})$ [100]. Les fréquences sont indiquées en cm^{-1} . La direction des modes, indiquée entre parenthèses, est prise relativement à l'axe de rotation de l'octaèdre des oxygènes

Fréquence	110.89 (1x, [100])		
Atome	x	y	z
Sr	0	0	0
Ti	0	0	0
O ₁	0	-0.0029	0
O ₂	0	0	0.0029
O ₃	0	0	0
Sr	0	0	0
Ti	0	0	0
O ₁	0	-0.0029	0
O ₂	0	0	0.0029
O ₃	0	0	0
Sr	0	0	0
Ti	0	0	0
O ₁	0	0.0006	0
O ₂	0	0	-0.0006
O ₃	0	0	0
Ba	0	0	0
Ti	0	0	0
O ₁	0	0.0006	0
O ₂	0	0	-0.0006
O ₃	0	0	0

TAB. 6.11 – Mode AFD du BST ($\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$) [100]

notre approximation TFCA. Nous verrons au chapitre suivant qu'il n'en est pas de même pour le PZT.

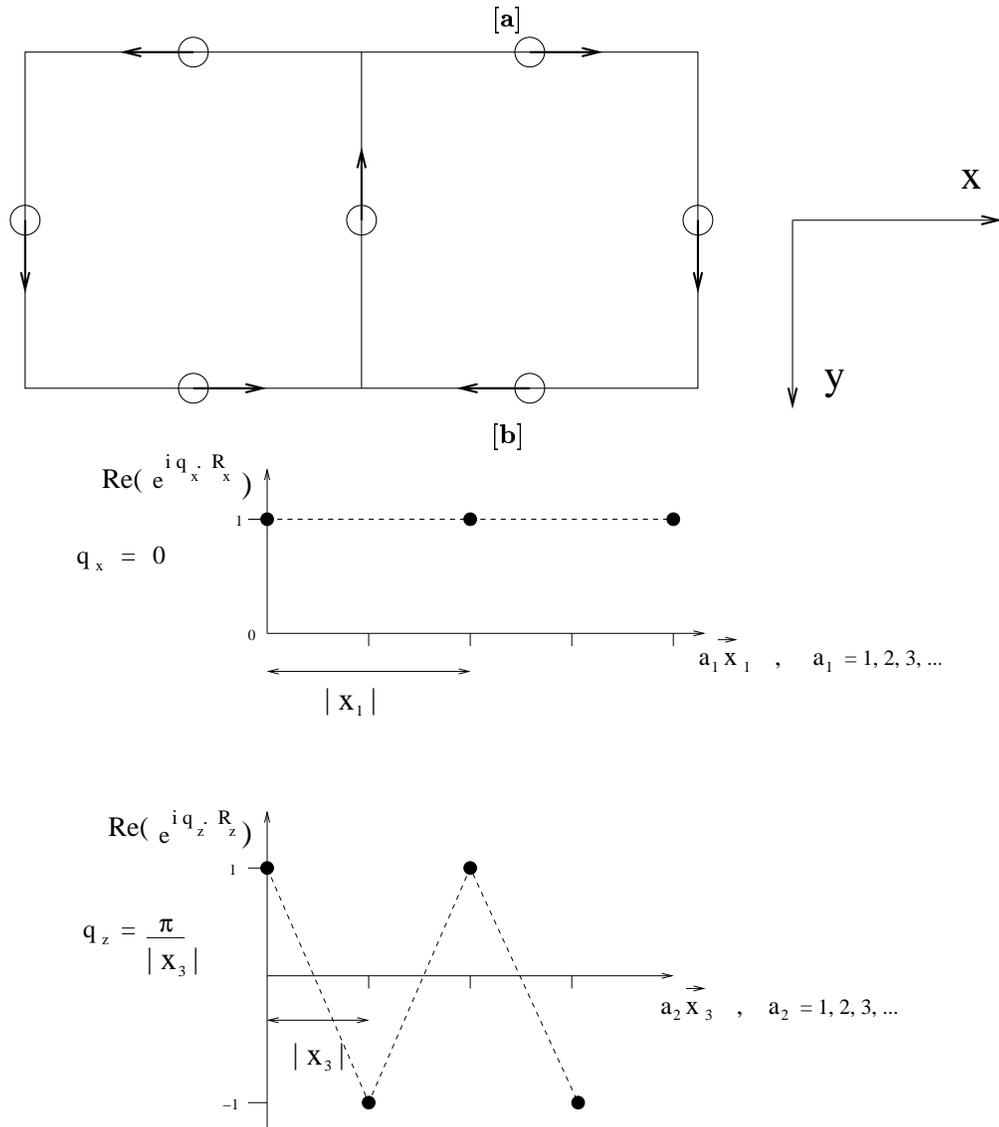


FIG. 6.3 – Mode AFD : rotation de la cage octaédrique des oxygènes. Pour des raisons de symétrie, le mode AFD doit se trouver en M_2 ($q_x = 0$, q_y et q_z en bord de zone.) [a] : maille tétragonale du BaSrTiO₃. [b] : Modulation du vecteurs d'onde.

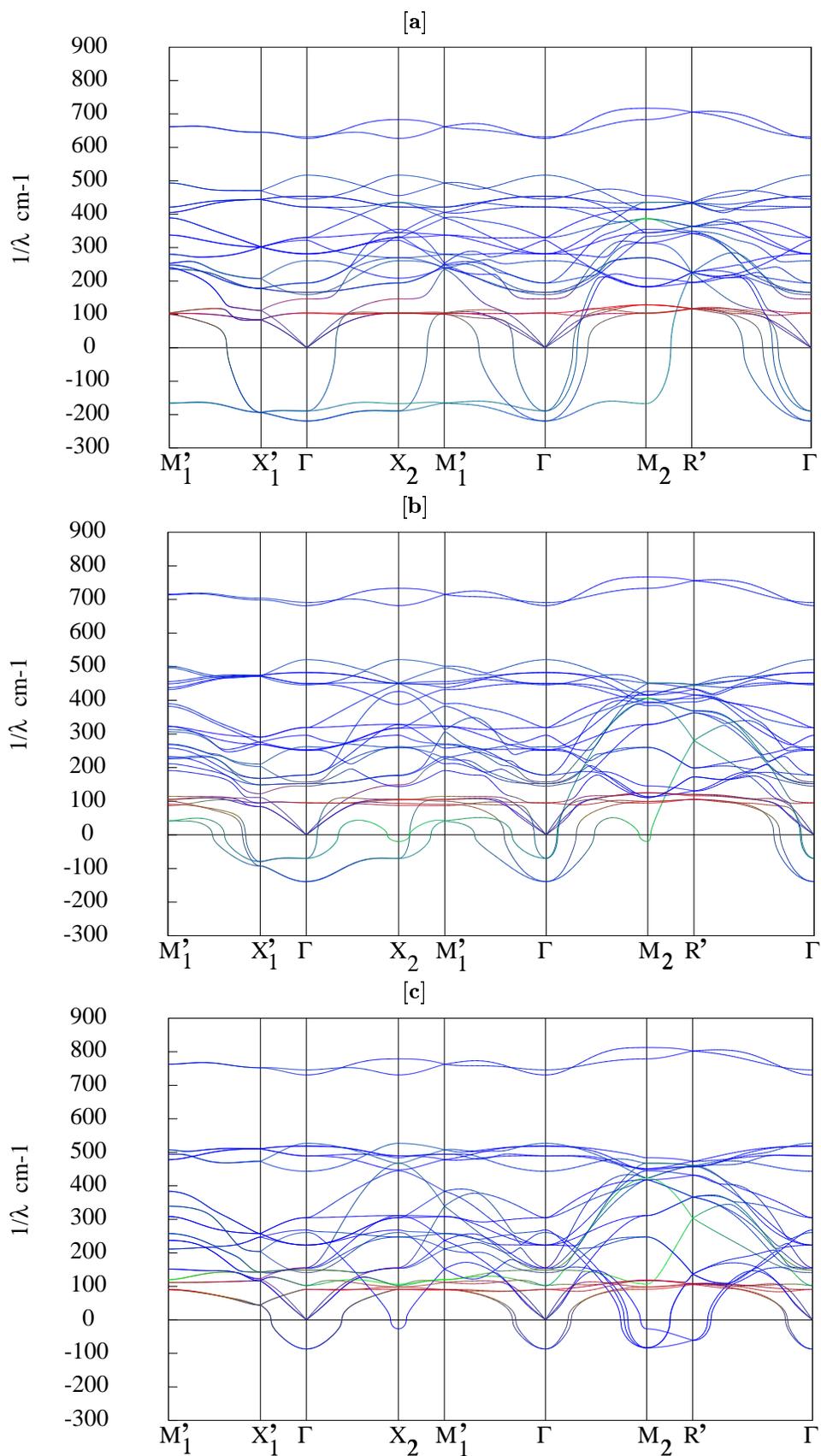


FIG. 6.4 – Courbes de dispersions de phonons dans la zone de Brillouin tétragonale [100] selon les lignes $M_1'-X_1'-\Gamma-X_2-M_1'-\Gamma-M_2-R'-\Gamma$. [a] : BaBaTiO_3 . [b] : BaSrTiO_3 . [c] : SrSrTiO_3 .

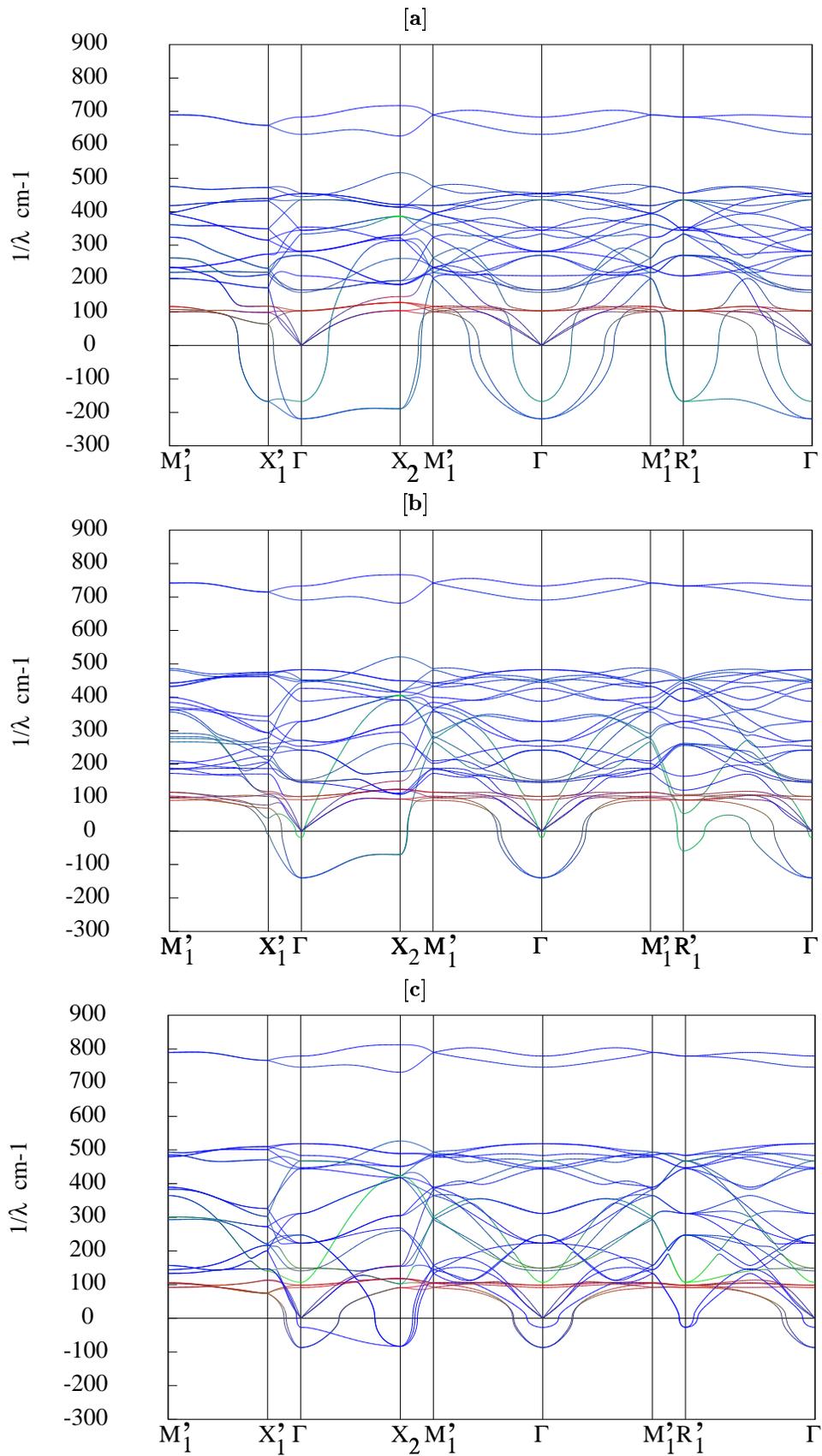


FIG. 6.5 – Courbes de dispersions de phonons dans la zone de Brillouin tétragonale [110] selon les lignes $M_1'-X_1'-\Gamma-X_2-M_1'-\Gamma-M_2-R_1'-\Gamma$. [a] : BaBaTiO₃. [b] : BaSrTiO₃. [c] : SrSrTiO₃.

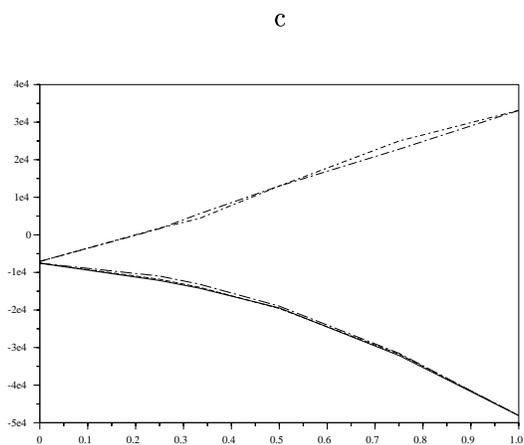


FIG. 6.6 – Evolution du mode FE et AFD en fonction de la concentration relative du Baryum et du Strontium. Les courbes correspondant à des directions d'alternances différentes sont quasi confondues

6.2 Super-cellules PZT

Dans cette section, nous étudions des super-cellules de PZT, c'est-à-dire le $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ dans lequel les plans de zirconium et de titane alternent dans la direction $[100]$ et $[101]$. Outre la nature des ions alternants, le PZT est différent du BST car l'atome substitutif se situe maintenant au milieu de l'octaèdre des oxygènes (Fig. 6.7).

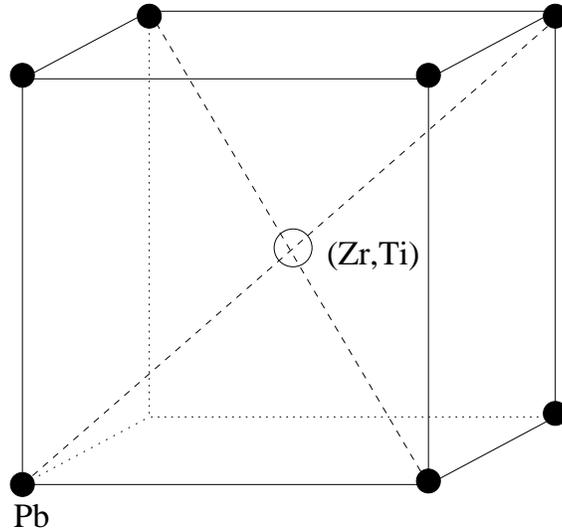


FIG. 6.7 – Dans les composés BZT, l'atome central Ti ou Zr alterne dans des différentes directions.

Par exemple, le PZT $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) [101]$ désigne le $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ dans lequel un plan de zirconium alterne avec un plan de titane. (Fig. 6.8).

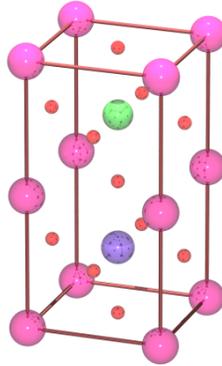


FIG. 6.8 – Dans les composés BZT, l'atome central Ti ou Zr alterne dans des différentes directions.

Ces structures possèdent la même zone de Brillouin que les structures BST précédemment étudiées. Les remarques du chapitre précédent à ce propos sont donc toujours d'application. A la figure (6.2), nous avons tracé les courbes de dispersion du PZT $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) [111]$ ainsi que celles des matériaux prototypes calculées dans la zone de Brillouin de la super-cellule. On observe que les courbes du matériau mixte sont plus proches de celles du PbZrO_3 . Les instabilités FE et AFD, déjà présentes dans les matériaux purs, le sont bien évidemment encore. Nous avons également représenté les courbes de dispersion du PZT $(\frac{1}{2}, 12) [100]$ à la figure 6.9. On y observe un éclatement important en Γ des modes LO de hautes

fréquences selon la direction d'approche du vecteur d'onde.

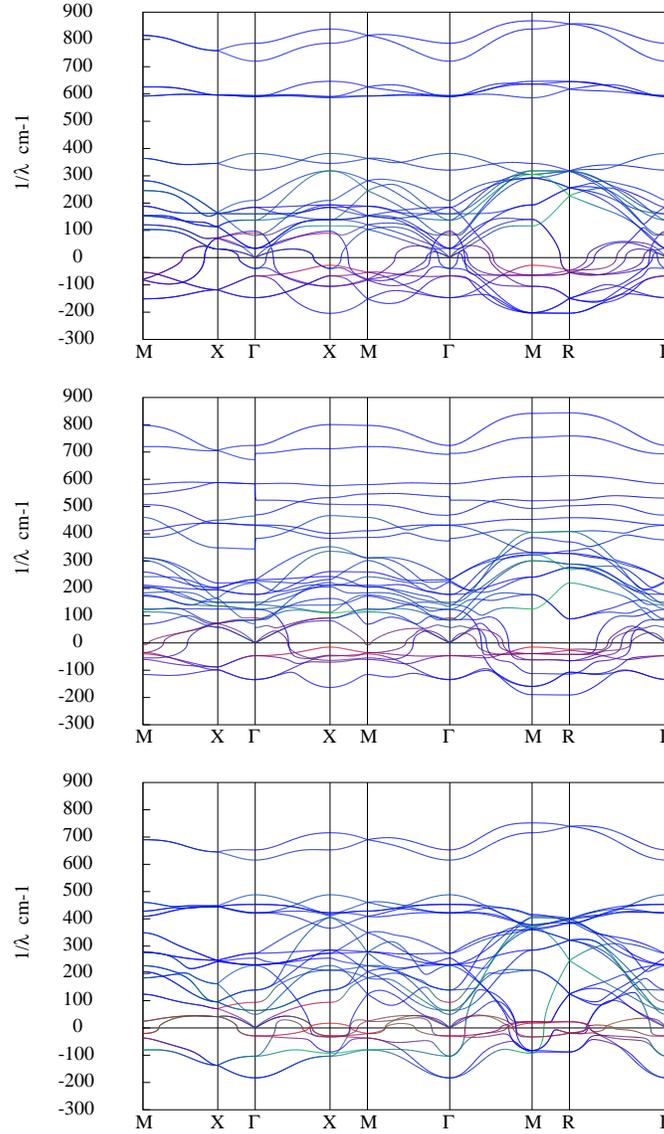


FIG. 6.9 – Courbes de dispersion du [a] PbZr_3 , [b] PbZrTi_3 et [c] PbTi_3 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [100].

Intéressons nous plus particulièrement aux modes FE et AFD. Comme dans le cas du BST, les fréquences du mode AFD en fonction des concentrations relatives évoluent quasi linéairement en fonction de la concentration relative de Zr et Ti. Par contre, le mode FE, dont les fréquences sont données aux tableaux 6.12 et 6.13, montre un comportement étonnant : l'instabilité passe par un minimum pour des concentrations relatives dans un rapport d'un demi. Ce comportement est mieux visualisé sur la figure (6.2) sur laquelle nous avons représenté les fréquences du mode orienté selon la direction d'alternance. L'une, la plus régulière, correspond à une alternance des plans dans la direction [100]. L'autre, correspondant à la direction d'alternance [101], présente une irrégularité prononcée pour des concentrations relatives de $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$. Ce manque de continuité peut sembler étrange a priori mais n'oublions pas que la super-cellule $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ est monoclinique alors que toutes les autres sont tétraogonales ou orthorombiques. Nous avons aussi représenté la courbe obtenue au moyen de l'approximation ACA (courbe la plus haute). Contrairement au cas du BST, les courbes sont maintenant assez bien distantes les unes des autres, ce qui montre que l'approximation TFCA est bien capable de prendre en compte le caractère anisotrope des super-cellules.

Les vecteurs propres des modes FE de certaines super-cellules sont donnés aux tableaux 6.14 et 6.14.

	PbZrO ₃	$(\frac{1}{4}\frac{3}{4})$	$(\frac{1}{3}\frac{2}{3})$
[100]	183.2i	149.6i (2x, [100]) 143.5i (1x, ⊥ [100])	141.9i (2x, [100]) 137.7i (1x, ⊥ [100])
[110]	183.2i	134.5i (1x, [10 - 1]) 135.1i (1x, [010]) 149.4i (1x, [101])	135.9i (1x, [10 - 1]) 141.2i (1x, [010]) 134.1i (1x, [101])
[111]	183.2i		
ACA	183.2i (3x)	129.5i (3x)	125.5i (3x)

TAB. 6.12 – Fréquence (cm⁻¹) du mode FE du PZT pour différentes ordonnances de la super-cellule

	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	$(\frac{2}{3}\frac{1}{3})$	$(\frac{3}{4}\frac{1}{4})$	PbTiO ₃
[100]	133.3i (2x, [100]) 134.8i (1x, ⊥ [100])	135.2i (2x, [100]) 136.5i (1x, ⊥ [100])	137.2i (2x, [100]) 138.8i (1x, ⊥ [100])	146.9i
[110]	134.2i (2x, ⊥ [101]) 135.0i (1x, [101])	131.4i (1x, [10 - 1]) 124.9i (1x, [010]) 124.2i (1x, [101])	139.6i (1x, [10 - 1]) 137.1i (1x, [010]) 137.9i (1x, [101])	146.9i
[111]	125.9i (3x)			146.9i
ACA	125.3i (3x)	130.1i (3x)	135.6i (3x)	146.9i

TAB. 6.13 – Fréquence (cm⁻¹) du mode FE du PZT pour différentes ordonnances de la super-cellule

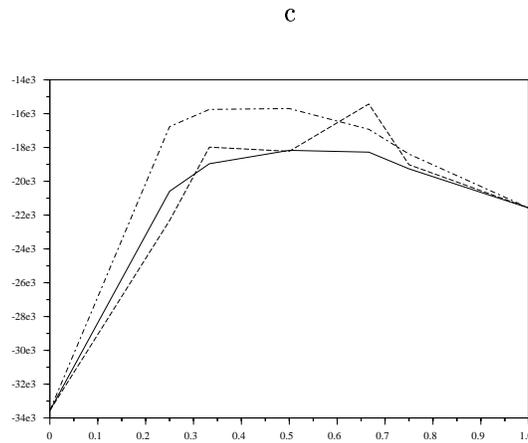


FIG. 6.10 – Evolution du FE en fonction de la concentration relative du Zirconium et du Titane. Les plans de Zr et Ti alternent soit dans la direction [100] soit [101]

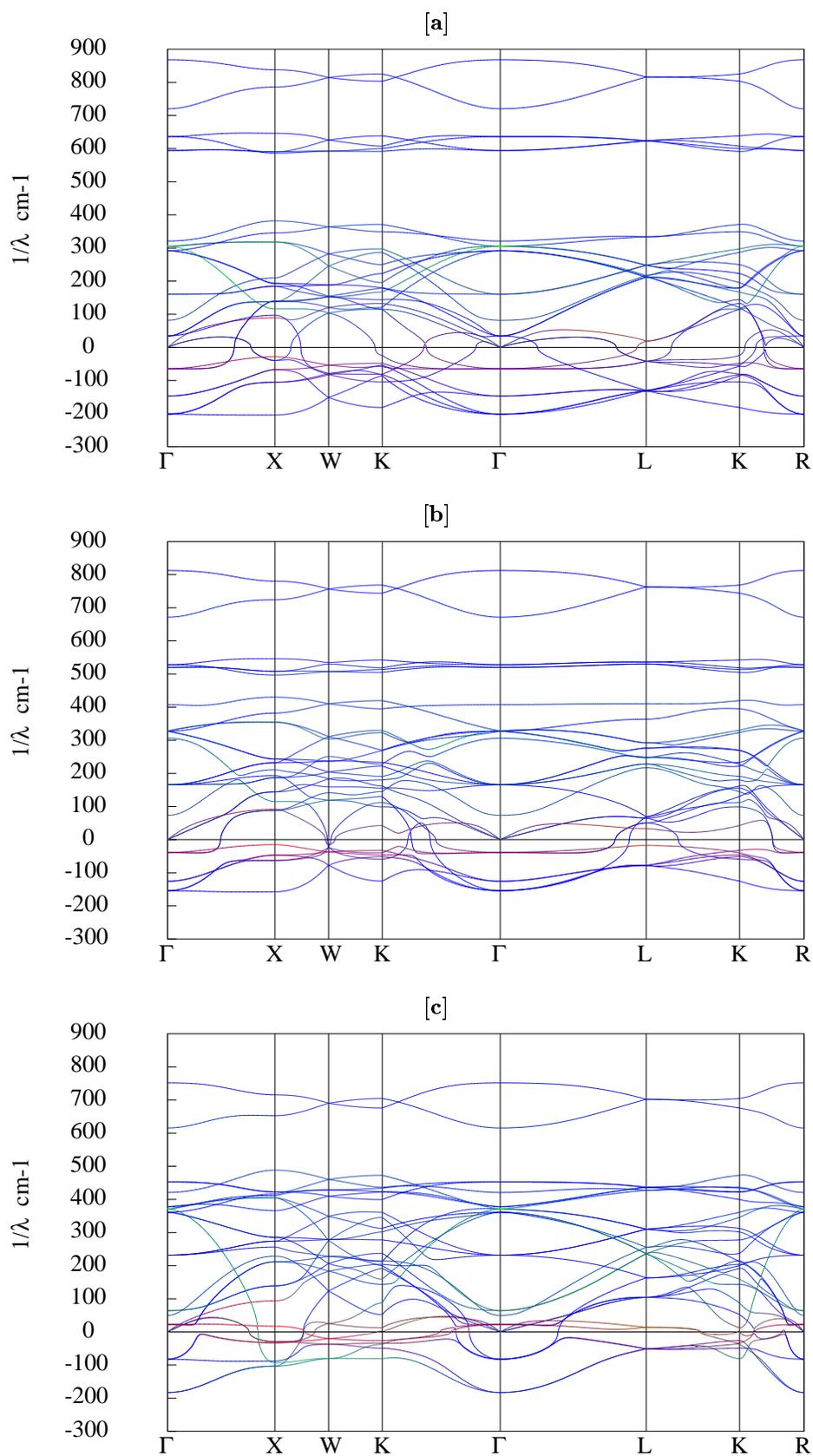


FIG. 6.11 – Courbes de dispersions de phonons dans la zone de Brillouin CFC selon les lignes Γ -X-W-K- Γ -L-K-R. [a] : PbZrZrO_3 . [b] : PbZrTiO_3 . [c] : PbTiTiO_3 .

Dans le BST $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [100], le vecteur propre est similaire à ce qui avait été obtenu pour le PbZrO_3 . En effet, le mode est essentiellement dominé par le mouvement des oxygènes *contre* le plomb et du zirconium *avec* les oxygènes. La participation du titane devient quant à elle négligeable. Le BST $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ [100] à un comportement plus similaire au PbTiO_3 . Le plomb, le zirconium et le titane bougent tous avec presque la même amplitude (cependant très faible) contre les oxygènes.

Atome	133.3i (1x, [100])	134.8i (2x, ⊥ [100])
Pb ¹	0.1070	0.1040
Pb ²	0.1070	0.1040
Zr	-0.0820	-0.0625
Ti	0.0088	0.0082
O ₁	-0.5288	-0.2121
O ₂	-0.5288	-0.4211
O ₃	-0.2765	-0.4440
O ₁	-0.3593	-0.3855
O ₂	-0.3592	-0.4574
O ₃	-0.2765	-0.4440

TAB. 6.14 – Vecteurs propres des modes FE du PZT $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [100]

Atome	143.5i (1x, [100])
Pb	-0.0615
Zr	0.0524
O ₁	0.4189
O ₂	0.4189
O ₃	0.2416
Pb	-0.0615
Ti	-0.0520
O ₁	0.2601
O ₂	0.2600
O ₃	0.2415
Pb	-0.0588
Ti	-0.0677
O ₁	0.2455
O ₂	0.2455
O ₃	0.2388
Pb	-0.0588
Ti	-0.0520
O ₁	0.2601
O ₂	0.2601
O ₃	0.2388

TAB. 6.15 – Vecteur propre || [100] du mode FE du PZT $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ [100]

Enfin, le mode AFD, pose plus de difficultés à détecter, d'autant plus que la supercellule est grande. Le cas du BST $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ est le plus simple. Ce matériau possède un mode simple à une fréquence de $189.8i \text{ cm}^{-1}$ et un mode doublement dégénéré à $159.5i \text{ cm}^{-1}$. Les vecteurs propres correspondants sont donnés au tableau 6.16.

6.3 conclusions

Dans ce chapitre, nous avons analysé la dynamique de différentes super-cellules de BST et PZT. Le résultat essentiel qui ressort de notre étude est que dans le cas du PZT, les approximations ACA et TFCA conduisent à des résultats sensiblement différents alors que dans le BST ils sont quasiment identiques. L'approximation TFCA est, en principe, meilleure que l'ACA car elle peut rendre compte

Atome	189.8i (1x, [100])			159.5i (2x, ⊥ [100]) (pola z)		
	x	y	z	x	y	z
Pb ¹	0	0	0	0	0	0.0023
Pb ²	0	0	0	0	0	-0.0023
Zr	0	0	0	0	0	0
Ti	0	0	0	0	0	0
O ₁	0	0.9997	0	0	0	0
O ₂	0	0	-0.9997	-0.8288	0	0
O ₃	0	0	0	0	0.6753	0
O ₁	0	0.0213	0	0	0	0
O ₂	0	0	-0.0213	0	-0.6756	0
O ₃	0	0	0	0.5596	0	0

TAB. 6.16 – Mode AFD (en M₂) du PZT ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) [100]

du caractère anisotrope des super-cellules. Il serait évidemment très intéressant de pouvoir comparer ces résultats à un calcul ab initio. Malheureusement, à cet instant, nous ne disposons pas de tels résultats.

6.4 Amélioration de la TFCA

6.4.1 Introduction

Le schéma utilisé pour transférer les constantes de forces, les charges effectives ou encore le tenseur diélectrique pourrait être amélioré de façon à mieux tenir compte de l'anisotropie des super-cellules. Bien que nous ne l'avons pas implémentée, nous proposons sa description à la section suivante.

6.4.2 Schéma

Pour décrire les améliorations possibles, nous allons utiliser la super-cellule BST $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ [100] (Fig. 6.1.b) comme exemple de support.

La première amélioration concerne le paramètre de maille et la position d'équilibre des atomes dans la super-cellule. En effet, le schéma initial ne tient pas compte de la modification de la position des atomes lorsqu'ils sont contraints dans leur nouvelle configuration. L'idéal serait de disposer des coordonnées ioniques de la configuration d'équilibre de la super-structure, calculées par une méthode ab initio ou mesurées expérimentalement. En l'absence de ces données, on peut toujours "interpoler" les coordonnées comme proposé sur la figure 6.12.

Une deuxième amélioration porte sur le transfert des constantes de forces interatomiques. Les IFCs faisant intervenir la paire formée d'un des atomes substitutifs et d'un autre atome seront encore prises comme étant égales à leurs valeurs dans le matériau pure. Par contre, les IFCs des paires composées de deux atomes non-substitutifs, qui dans la méthode originale étaient inconditionnellement moyennées, pourront soit être moyennées soit être prise à leur valeur dans un des matériaux pure en fonctions de l'environnement de la paire considérée. Cette manière de faire est suggérée à la figure 6.12. De même, les charges effectives des atomes non-substitutifs pourront être acorrnées en fonction de leur environnement.

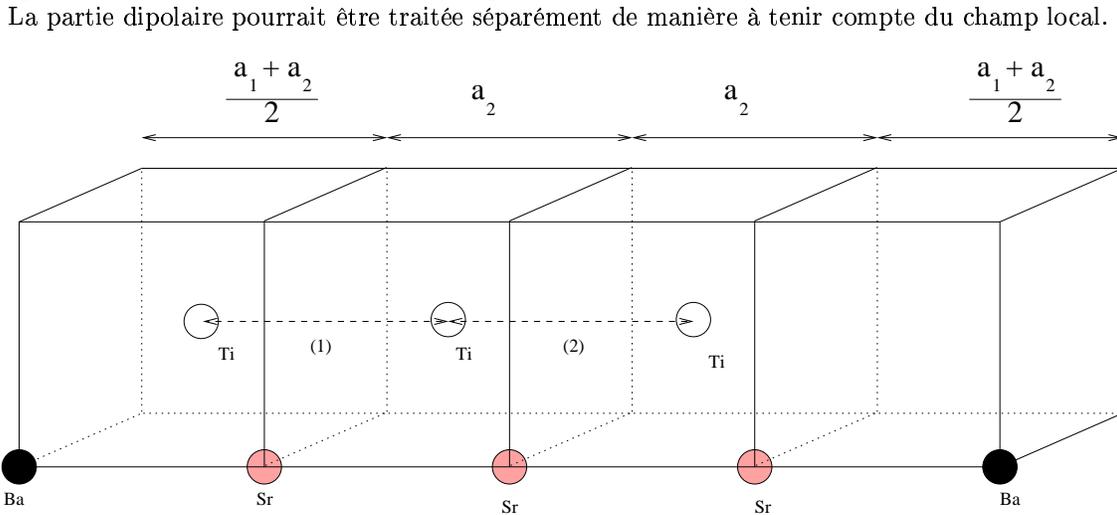


FIG. 6.12 – Amélioration de la TFCA : modification de la position des atomes lorsqu'ils sont contraints dans leur nouvelle position d'équilibre. Le moyennage des IFCs est différent selon l'environnement de la paire considérée : les IFCs de la paire notée (1) sera prise comme étant la moyenne des IFCs dans le matériau pur. Par contre, les IFCs de la paire (2) seront celles du matériau pur SrTiO_3

Chapitre 7

Conclusions

Nous avons montré, en analysant les courbes de dispersion de phonons et les constantes de forces dans l'espace réel, que la dynamique des matériaux pérovskite ABO_3 était guidée par quelques constantes de forces clés. Nous avons utilisé ce fait pour simuler des composés mixtes en se basant seulement sur les informations disponibles (IFC courte-portées, Z^* , ϵ^∞) pour les matériaux purs. Au préalable, la théorie nécessaire au calcul des courbes de dispersion de phonons a été développée en détail. Nous avons également développé, avec moins de détails, les bases théoriques du calcul *ab initio* utilisé pour le calcul des informations dans les matériaux purs. Nos résultats pour le BST $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [111] ont pu être comparés aux résultats obtenus par diverses autres méthodes (ACA, VCA, *ab initio* dans la super-cellule). Malgré les quelques différences avec le calcul *ab initio*, les résultats étaient suffisamment encourageants pour simuler d'autres composés. Nous nous sommes alors intéressés au BST et au PZT dans lesquels les concentrations relatives et directions des éléments alternants prenaient différentes configurations. Les résultats obtenus par la TFCA ont été comparés avec ceux de la méthode ACA. Dans le BST, pour le mode FE et AFD, les différences entre les différentes configurations et l'approximation ACA étaient très faibles. Par contre, dans le cas du PZT, des différences moyennes existaient entre les différentes configurations. De plus, les méthodes ACA et TFCA ont donné des résultats sensiblement différents. L'approximation TFCA est en principe meilleure que l'ACA. Des simulations *ab initio* des composés mixtes pourraient nous dire si tel est réellement le cas.

Annexe A

Informations sur les super-cellules

En toute généralité, la position des atomes en coordonnées réduite des vecteurs primitifs (notée \mathbf{r}_{red}) est donnée par

$$\mathbf{r}_{red} = \mathbf{R}_{prim}^{-1} \mathbf{r}_{cart}$$

où

$$\mathbf{R}_{prim} = \begin{pmatrix} (r_{prim}^1)_1 & (r_{prim}^1)_2 & (r_{prim}^1)_3 \\ (r_{prim}^2)_1 & (r_{prim}^2)_2 & (r_{prim}^2)_3 \\ (r_{prim}^3)_1 & (r_{prim}^3)_2 & (r_{prim}^3)_3 \end{pmatrix}$$

Dans ces notations, les vecteurs translations du réseaux réciproque (en unité $\frac{2\pi}{a_{cell}}$) sont donnés par

$$\mathbf{G}_{prim} = \mathbf{R}_{prim}^{-1}$$

A.1 ABO₃

La position des atomes est donnée au tableau A.2. Les coordonnées des points de haute symétrie sont données au tableau A.1 et sont représentés au tableau A.1. Les vecteurs de translation dans l'espace réel et réciproque sont :

$$\mathbf{R}_{prim} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{G}_{prim} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Point	coord. cart. $(\frac{2\pi}{a_{cell}}) = \text{coord.red.}$
Γ	(0, 0, 0)
X_1	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$
X_2	$(0, \frac{1}{2}, 0)$
M_1	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$
M_2	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
R	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

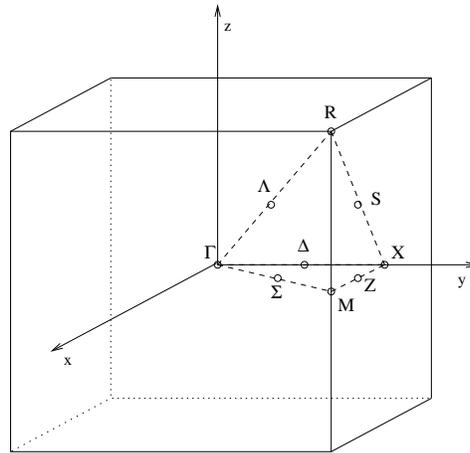


FIG. A.1 –

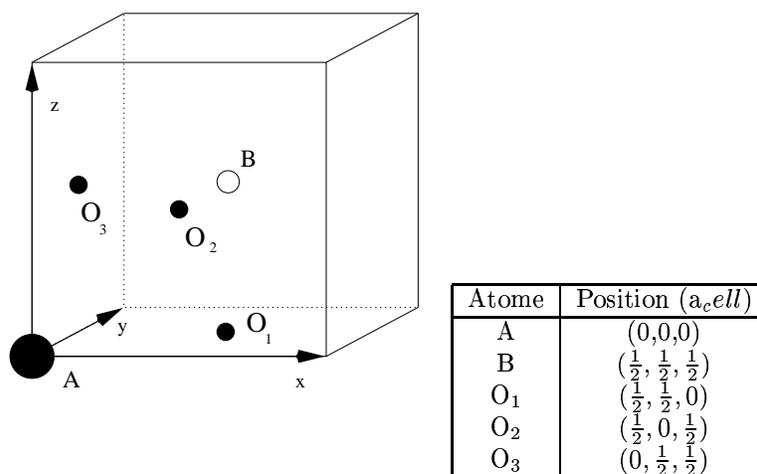


FIG. A.2 – Position des atomes dans la maille cubique

A.2 $(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ou $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3[111]$

$\text{Ba}_{\frac{1}{2}}\text{Sr}_{\frac{1}{2}}\text{TiO}_3 [111]$: Les plans de Baryum et de Strontium alternent dans la direction $[111]$. La maille conventionnelle est cubique faces centrées. La maille primitive est rhomboédrique et le groupe d'espace est $m\bar{3}m$. La positions des atomes est donnée au tableau A.1. en coordonnées cartésiennes (\mathbf{r}_{cart}).

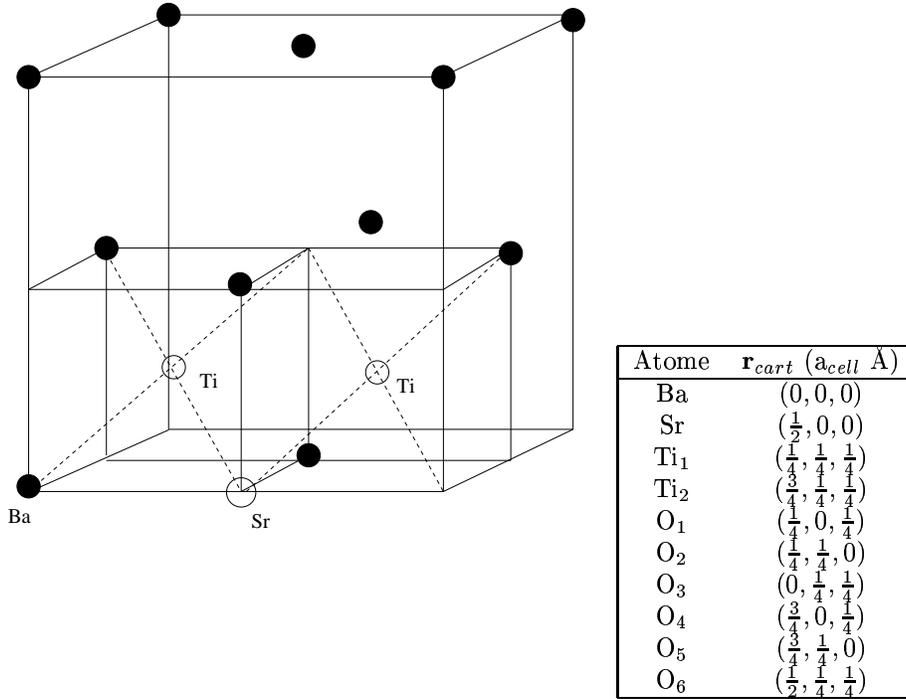
Le maille primitive du CFC (Cubique Face Centrée) est un rhomboèdre dont les vecteurs primitifs en coordonnées cartésiennes (en unité de $a_{cell}=14.9431 \text{ \AA}$.) sont :

$$\mathbf{R}_{prim} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

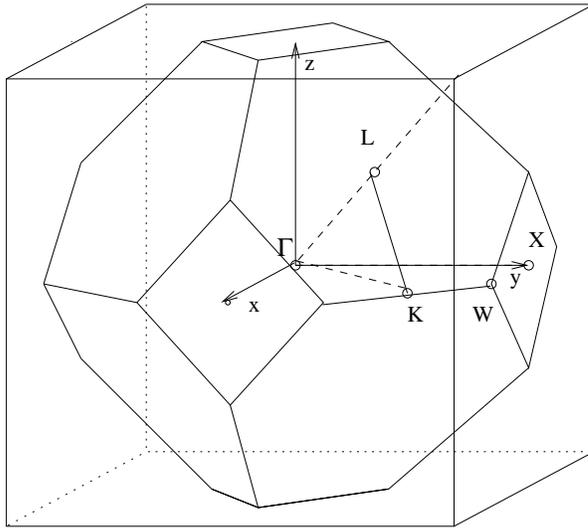
Les vecteurs primitifs de la première zone de Brillouin, qui est aussi un rhomboèdre sont :

$$\mathbf{G}_{prim} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Dans ces notations, les points de la zone de Brillouin sont répertoriés dans le tableau A.2.



TAB. A.1 – Réseau cubique face centrée. Les atomes d'oxygène, non représenté pour la clarté du dessin, se trouvent au milieu des faces des cellules cubiques prototypes. Position des atomes dans la maille cubique face centrée en coordonnées cartésiennes en unité de $a_{cell}=14.9431 \text{ \AA}$



Point	coord. cart. ($\frac{2\pi}{a_{cell}} \text{ \AA}$)	coord. réd.
Γ	(0,0,0)	(0,0,0)
X	(1, 0, 0)	(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)
L	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)
K	($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, 0)	($\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{4}$)
W	(1, $\frac{1}{2}$, 0)	($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$)
R= Γ	(1, 1, 1)	(1, 1, 1)
M	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)	($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$)

TAB. A.2 – Position des points de haute symétrie du réseau cubique faces centrée (X L K W). R et M sont des points du réseau cubique simple. Zone de Brillouin conventionnelle du réseau cubique face centrée.

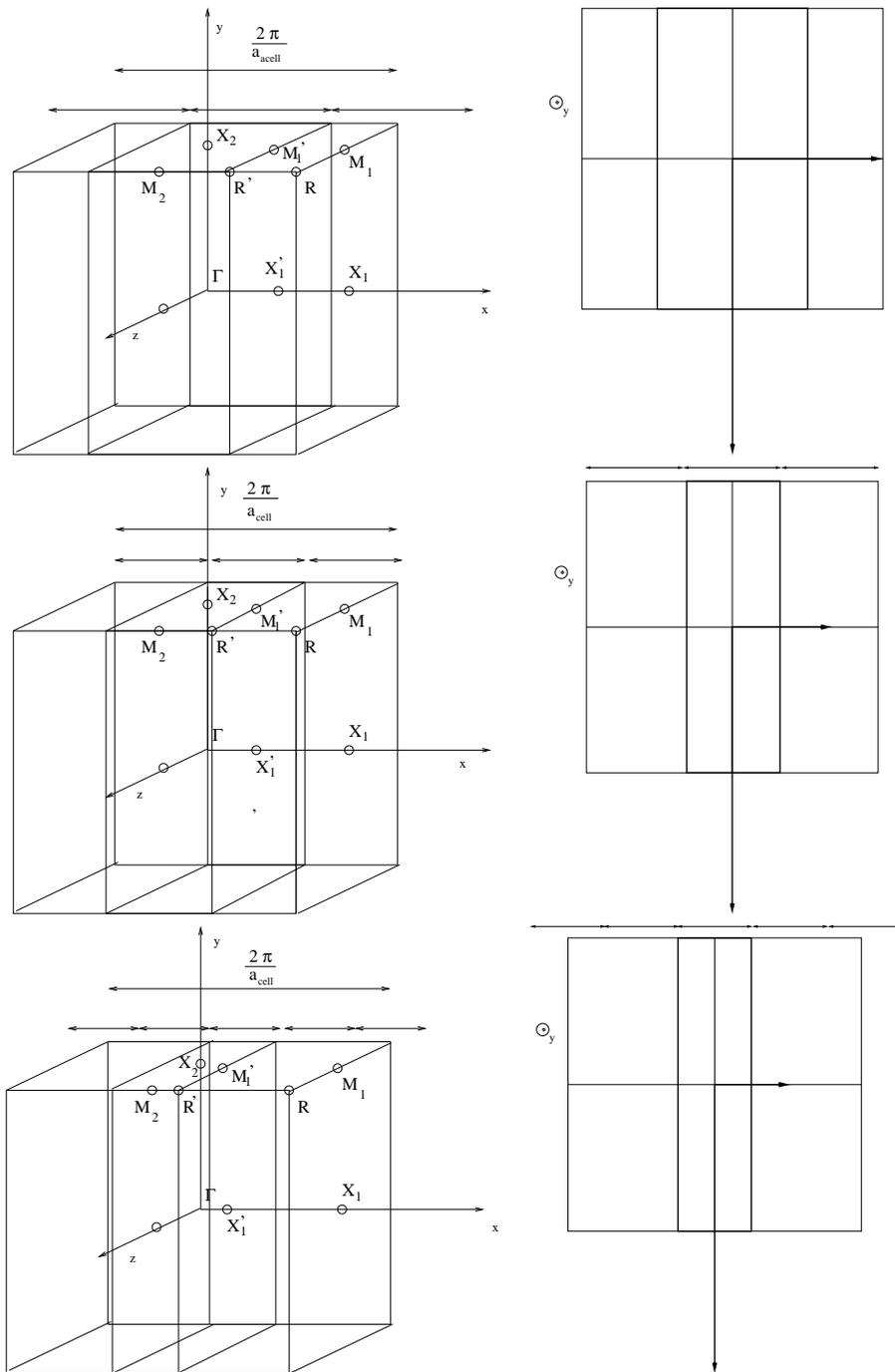
TAB. A.3 –

A.3 $(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ou $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [100]

Les plans de Baryum et de Strontium (Zr, Ti) alternent dans la direction [100]. La maille primitive est tétragonale et le groupe d'espace est 4/mmm. Les coordonnées des points de haute symétrie sont données au tableau A.3 et sont représentés au tableau A.4. Les vecteurs de translation dans l'espace réel et réciproque sont donnés au tableau A.3. Les chemins que nous utilisons habituellement dans la zone de Brillouin tétragonale est M'_1 - X'_1 - Γ - X_2 - M'_1 - Γ - M_2 - R' - Γ .

Point	coord. cart. ($\frac{2\pi}{a_{cell}}$)	coord. réd. ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}$)	coord. réd. ($\frac{1}{3}\frac{2}{3}$)	coord. réd. ($\frac{1}{4}\frac{3}{4}$)
Γ	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)
X_1	($\frac{1}{2}$, 0, 0)	(1, 0, 0)	($\frac{3}{2}$, 0, 0)	(2, 0, 0)
X_2	(0, $\frac{1}{2}$, 0)			
M_1	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)	(1, $\frac{1}{2}$, 0)	($\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)	(2, $\frac{1}{2}$, 0)
M_2	(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)			
R	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	(1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	($\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	(2, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)
X'_1		($\frac{1}{2}$, 0, 0)	($\frac{1}{2}$, 0, 0)	($\frac{1}{2}$, 0, 0)
M'_1		($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)
R'		($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)

	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}$
a_{cell}	7.???	7.???	7.???
\mathbf{R}_{prim}	$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
\mathbf{G}_{prim}	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$



TAB. A.4 -

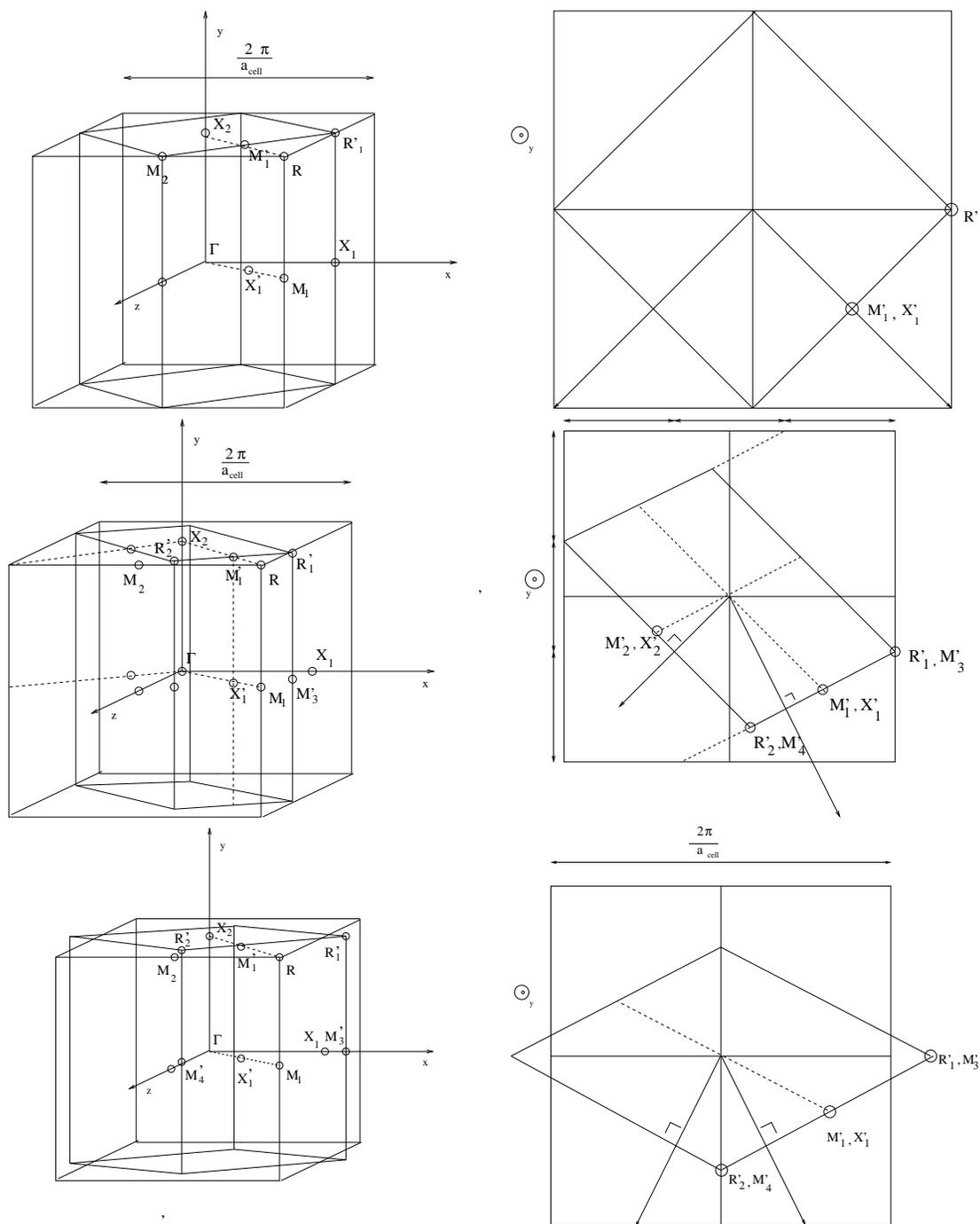
A.4 $(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ou $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [110]

Les plans de Baryum et de Strontium (Zr et Ti) alternent dans la direction [110]. La maille primitive est tétragonale et le groupe d'espace est 4/mmm. Les coordonnées des points de haute symétrie sont données au tableau A.4 et sont représenté au tableau A.5. Les vecteurs de translation dans l'espace réel et réciproque sont donnés au tableau A.4.

Point	coord. cart. $(\frac{2\pi}{a_{\text{acell}}})$	coord. réd. $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	coord. réd. $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$	coord. réd. $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$
Γ	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)
X_1	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	$(1, 0, \frac{1}{2})$
X_2	$(0, \frac{1}{2}, 0)$	$(0, \frac{1}{2}, 0)$	$(0, \frac{1}{2}, 0)$	$(0, \frac{1}{2}, 0)$
M_1	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	(0, 0, 1)	$(-\frac{1}{2}, 0, 1)$	(0, 0, 1)
M_2	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(-1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(-1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
R	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(0, \frac{1}{2}, 1)$	$(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$	$(0, \frac{1}{2}, 1)$
M'_1	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$			
X'_1	$(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4})$			
$M'_2 \equiv M_2$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$			

Point	cart. $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	red. $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	cart. $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$	red. $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$	cart. $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$	red. $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$
R'_1	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{6})$	$(\frac{2}{3}, \frac{1}{2}, -\frac{5}{6})$	$(\frac{5}{8}, \frac{1}{2}, 0)$	$(\frac{5}{4}, \frac{1}{2}, -\frac{5}{4})$
M'_3			$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{6})$	$(\frac{2}{3}, 0, -\frac{5}{6})$	$(\frac{5}{8}, 0, 0)$	$(\frac{5}{4}, 0, -\frac{5}{4})$
R'_2			$(\frac{1}{18}, \frac{1}{2}, \frac{7}{18})$	$(\frac{4}{9}, \frac{1}{2}, \frac{5}{18})$	$(0, \frac{1}{2}, \frac{5}{16})$	$(-\frac{5}{16}, \frac{1}{2}, \frac{5}{16})$
M'_4			$(\frac{1}{18}, 0, \frac{7}{18})$	$(\frac{4}{9}, 0, \frac{5}{18})$	$(0, 0, \frac{5}{16})$	$(-\frac{5}{16}, 0, \frac{5}{16})$
M'_1	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$(\frac{5}{18}, \frac{1}{2}, \frac{5}{18})$	$(\frac{5}{9}, \frac{1}{2}, -\frac{5}{18})$	$(\frac{5}{16}, \frac{1}{2}, \frac{5}{32})$	$(\frac{25}{32}, \frac{1}{2}, -\frac{15}{32})$
X'_1	$(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$	$(\frac{5}{18}, 0, \frac{5}{18})$	$(-\frac{5}{9}, 0, -\frac{5}{18})$	$(\frac{5}{16}, 0, \frac{5}{32})$	$(\frac{25}{32}, 0, -\frac{15}{32})$
M'_2			$(-\frac{1}{9}, \frac{1}{2}, \frac{5}{9})$	$(-\frac{1}{9}, \frac{1}{2}, \frac{5}{9})$		
X'_2			$(-\frac{2}{9}, 0, \frac{1}{9})$	$(-\frac{1}{9}, 0, -\frac{5}{9})$		

	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$
acell	7.???	7.???	7.???
\mathbf{R}_{prim}	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
\mathbf{G}_{prim}	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{3} & 0 & \frac{2}{3} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\frac{1}{3} & 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\frac{1}{4} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$



TAB. A.5 -

Annexe B

Paramètres utilisés

B.1 Matériaux purs

Matériaux	BaTiO ₃	SrTiO ₃	PbZrO ₃	PbTiO ₃
a_{cell}	7.559	7.384	7.786	7.500

TAB. B.1 – Paramètre de maille (a_{cell} (Bohr)) du BaTiO₃, SrTiO₃, PbZrO₃ et du PbTiO₃ dans la structure cubique pérovskite.

Elément	Ba	Sr	Ti	Zr	Pb
Masse	137.33	87.62	47.90	91.22	207.2

TAB. B.2 – Masse atomique des éléments (u.m.a.)

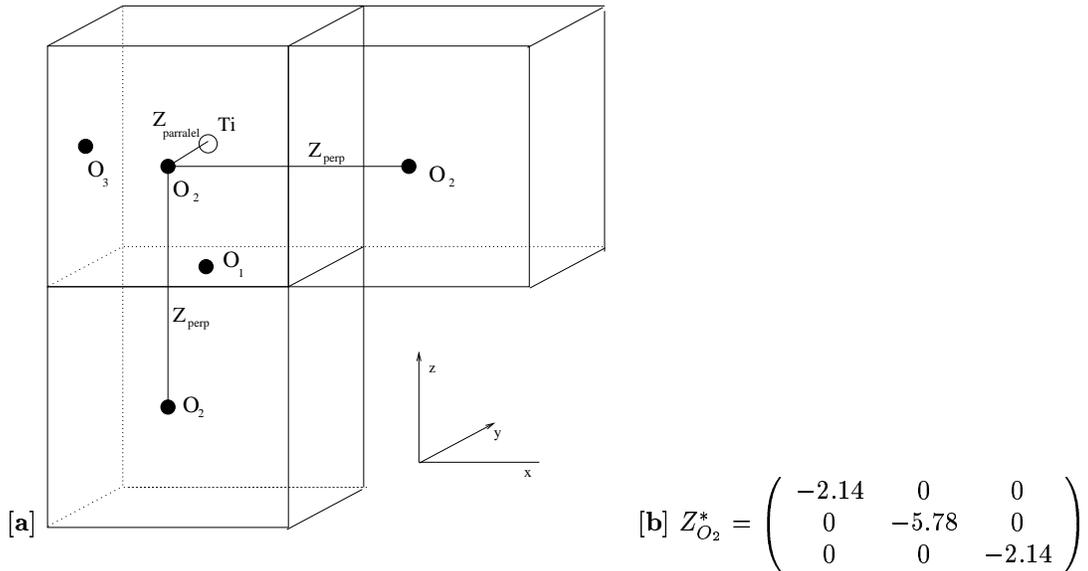


FIG. B.1 – [a] : de par la symétrie du cristal, le tenseur $Z_{\alpha\beta}^*$ de l'oxygène est diagonal. De plus, deux directions sont équivalentes. [b] : tenseur complet pour O₂ du BaTiO₃

B.2 Super-Structures

Matériaux	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{3}{4}\frac{1}{4}$
BST _{100/110}	7.429	7.442	7.472		7.516
PST _{100/110}	7.571	7.595	7.642		7.714

TAB. B.3 – Paramètre de maille (a_{cell} (Bohr)) des supercellules

Annexe C

Paramètres ABINIT

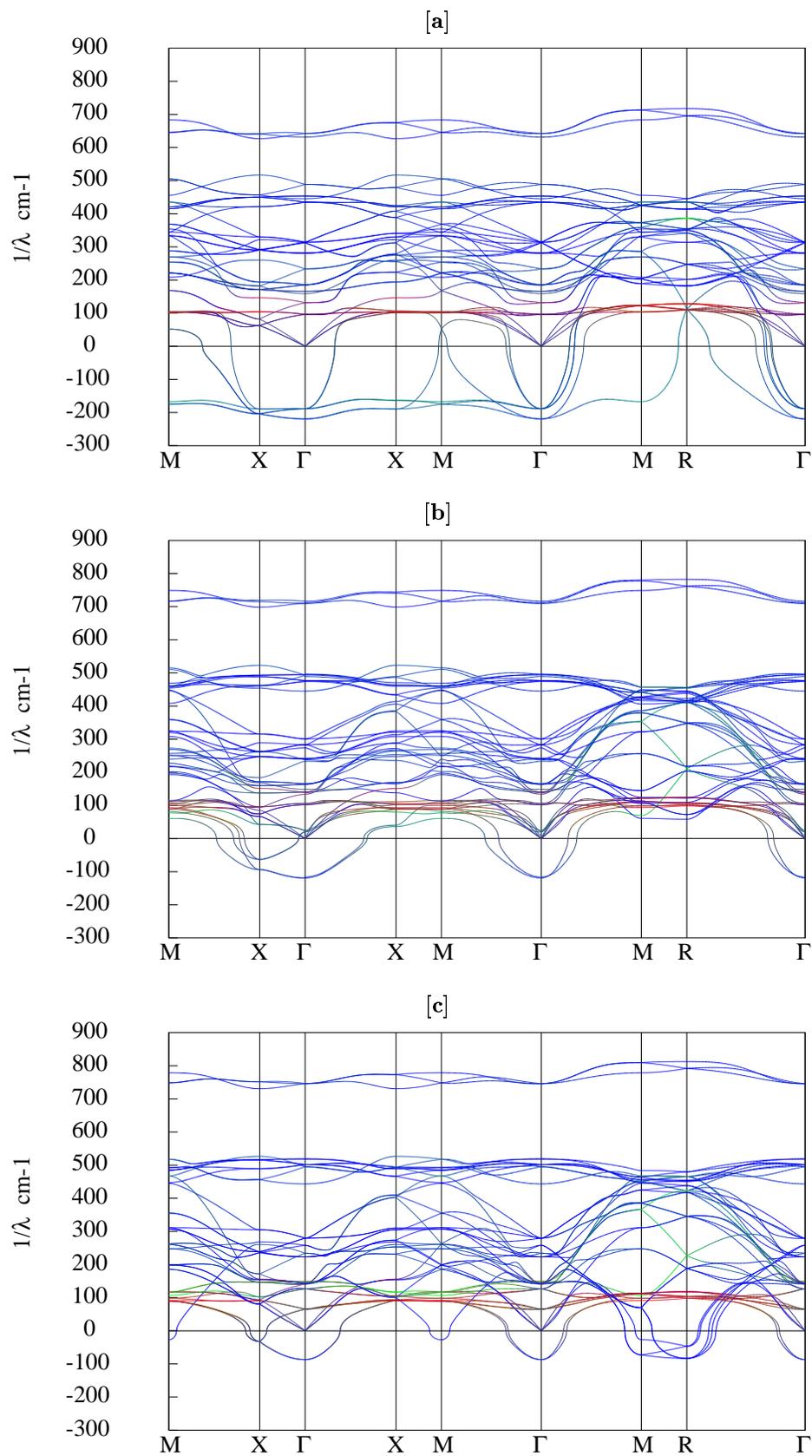
C.1 Calcul *ab initio* du ABO_3 et du $\text{Ba}_{\frac{1}{2}}\text{Sr}_{\frac{1}{2}}\text{TiO}_3$ [111]

Dans ce travail, nous avons utilisé les informations (IFC courte-portées, tenseur diélectrique et charges effectives de Born) de certains matériaux purs du type ABO_3 et du BST $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [111]. Les calculs de ces informations ont été effectués par Ph. Ghosez dans le formalisme de la DFT [11] et avec l'approximation LDA [5]. Les potentiels ioniques écrantés par les électrons de cœur ont été remplacés par les pseudo-potentiels hautement transférables proposés par M. Teter [27]. Les électrons Ba 5s, Ba 5p, Sr 4s, Sr 4p, Ti 3s, Ti 3p, Ti 3d, Ti 4s, O 2s, O 2p ont été traités comme états de valence. Les fonctions d'ondes ont été développées sur des ondes planes d'énergie cinétique de coupure de 45 Ha. L'énergie électronique d'échange-corrélation a été calculée en utilisant une paramétrisation polynomiale des données de Ceperley-Alder [5]. Les intégrales sur la zone de Brillouin ont été réalisées sur une grille 6x6x6. Les charges effectives, le tenseur diélectrique et les constantes de forces inter-atomiques ont été calculées par DFPT [24].

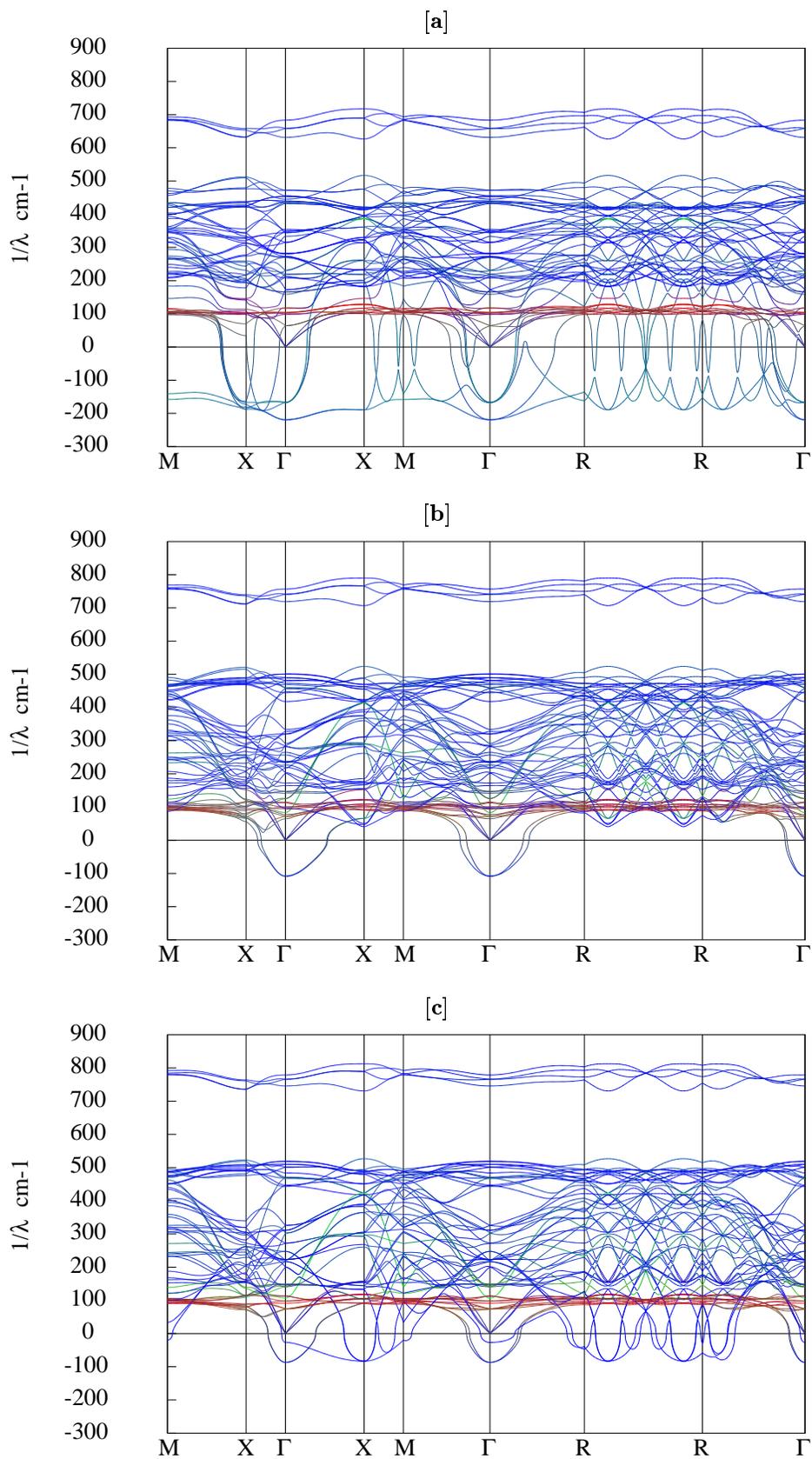
Pour le $\text{Ba}_{\frac{1}{2}}\text{Sr}_{\frac{1}{2}}\text{TiO}_3$ [111], les constantes de force ont été calculées sur une grille de points q 2x2x2 cubique faces centrées, ce qui, par symétries, ne nécessite le calcul qu'en deux points q : Γ et X. Les constantes de force des matériaux *prototype* ABO_3 , à savoir le BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbZrO_3 et le PbTiO_3 ont été calculées sur une grille cubique simple 2x2x2 non-translatée et translatée en R. En tenant compte des symétries, cela nécessite un calcul aux points Γ , M, R, X, $\Lambda(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Annexe D

Courbes de dispersion de phonons



TAB. D.1 – Courbes de dispersion de phonons du [a] : $\text{Ba}_{\frac{1}{3}}\text{Ba}_{\frac{2}{3}}\text{TiO}_3$ [100]. [b] : $\text{Ba}_{\frac{1}{3}}\text{Sr}_{\frac{2}{3}}\text{TiO}_3$ [100]. [c] : $\text{Sr}_{\frac{1}{3}}\text{Sr}_{\frac{2}{3}}\text{TiO}_3$ [100].



TAB. D.2 – Courbes de dispersion de phonons du [a] : $\text{Ba}_{\frac{1}{4}}\text{Ba}_{\frac{3}{4}}\text{TiO}_3$ [110]. [b] : $\text{Ba}_{\frac{1}{4}}\text{Sr}_{\frac{3}{4}}\text{TiO}_3$ [110]. [c] : $\text{Sr}_{\frac{1}{4}}\text{Sr}_{\frac{3}{4}}\text{TiO}_3$ [110].

Bibliographie

- [1] *ABINIT*. ABINIT est un projet commun de L'Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated et autres, voir URL <http://www.mapr.ulc.ac.be/ABINIT> ainsi que X. Gonze, R. Caracas, P. Sonnet, F. Detraux, Ph. Ghosez, I. Noiret, J. Schamps.
- [2] G.H. Weiss A.A. Maradudin, E.W. Montroll and I.P. Ipatova. *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation (2nd edition*. ?publisher?, 1971.
- [3] Ashcroft and Mermin. *Solid state physics*. 1976.
- [4] R. Yu C. LaSota, C.-Z. Wang and H. Krakauer. *Ferroelectrics*, 194 :109, 1997.
- [5] D. M. Ceperley and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :566, 1980.
- [6] W. Cochran. *Adv. Phys.*, 9 :387, 1960.
- [7] Cohen-Tannoudji. *Mécanique quantique*, chapter??, page 1172. ??, 0000.
- [8] R. A. Cowley. *Phys. Rev.*, 134(A981), 1964.
- [9] Ph. Ghosez. *First-principles study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate*. PhD thesis, Université Catholique de Louvain, 1997.
- [10] M. E. Lines and A. M. Glass. *Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials*. Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [11] D. C. Allan T. A. Arias M. C. Payne, M. P. Teter and J.D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4) :1045–1097, 1992.
- [12] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12) :5188–5191, 1976.
- [13] B. Meyer Na Sai and David Vanderbilt. Compositional inversion symmetry breaking in ferroelectric perovskites. *Phys. Rev.*, 84(24) :5636–5639, 2000.
- [14] W. Windl K. Karch O. Schutt, P. Pavone and D. Strauch. *Ab initio* lattice dynamics and charge fluctuations in alkaline-earth oxides. *Phys. Rev. B*, 50(6) :3746, 1994.
- [15] James F. Scott Orlando Auciello and Ramamoorthy Ramesh. The physics of ferroelectric memories. *Physics Today*, pages 22–27, July 1998.
- [16] P. Pavone P. Giannozzi, S. de Gironcoli and S. Baroni. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Phys. Rev B*, 43(9) :7231–7242, 1991.
- [17] J.-P. Michenaud Ph. Ghosez and X. Gonze. Dynamical atomic charges : The case of *abo_e* compounds. *Phys. Rev. B*, 58(10) :6224–6240, 1998.
- [18] J.-P. Michenaud Ph. Ghosez, X. Gonze. First-principles characterization of the four phases of barium titanate. *Ferroelectrics*, 220 :1–15, 1999.
- [19] Ph. Lambin Ph. Ghosez, X. Gonze and J.-P. Michenaud. *Phys. Rev.*, B51 :6765, 1995.
- [20] U.V. Waghmare Ph. Ghosez, E. Cockayne and K. M. Rabe. Lattice dynamics of *batio₃*, *pbtio₃*, and *pbzro₃* : A comparative first principles study. *Phys. Rev. B*, 60(2), 1999.
- [21] X. Gonze Ph. Ghosez and J.-P. Michenaud. *Ferroelectrics*, 153 :91, 1994.
- [22] X. Gonze Ph. Ghosez, D. Desquesnes and K. M. Rabe. First-principles study of lattice instabilities in *ba_xsr_{1-x}tio₃*. ?journal?, 0000.
- [23] Robert M. Pick. Microscopic theory of force constants in the adiabatique approximation. *Phys. Rev. B*, 1(2) :910, 1970.

- [24] A. Dal Corso S. Baroni, S. de Gironcoli and P. Giannozzi. Phonons and related properties of extended systems from density-functional perturbation theory. *?journal?*, 0000.
- [25] P. Giannozzi S. Baroni and A. Testa. *Phys. Rev. Lett.*, 58 :1861, 1987.
- [26] E. Guerman L.D. Muehlestein S.S. Chang, C.W. Tompson. *J. Phys. Chem. Solids*, 36 :769, 1975.
- [27] M. P. Teter. *Phys. Rev. B*, 48 :5031, 1993.
- [28] J. Valasek. *Phys. Rev.*, 15 :537, 1920.
- [29] C. Lee X. Gonze. Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Phy. Rev. B*, 55(16) :10355–10368, 1997.
- [30] D. C. Allan X. Gonze and M. P. Teter. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :3603, 1992.
- [31] J.-C. Charlier X. Gonze. Interatomic force constants from first principles : The case of α -quartz. *Phys. Rev. B*, 50(17) :13035–13038, 1994.
- [32] R. Yu and H. Krakauer. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :4067, 1995.