UNIVERSITÉ DE LIÈGE



FACULTÉ DES SCIENCES

ETUDE AB-INITIO D'OXYDES MULTIFERROÏQUES : APPLICATION AU BiFeO₃

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Licencié en Sciences Physiques par

Marco Goffinet

Promoteur : Philippe Ghosez Comité de lecture : Fernande Grandjean Jean-Yves Raty Xavier Gonze (UCL)

Juin 2006

Table des matières

| R | Remerciements | | |
|----------|---------------|---|----|
| In | trod | uction | 5 |
| 1 | Len | multiferroïsme et l'effet magnétoélectrique | 7 |
| | 1.1 | $L'effet magnétolélectrique \ldots \ldots$ | 7 |
| | 1.2 | Les matériaux multiferroïques | 8 |
| | 1.3 | Les matériaux composites | 10 |
| | 1.4 | Le choix du $BiFeO_3$ et des niveaux d'approximation utilisés $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$ | 11 |
| | 1.5 | Conclusions | 13 |
| 2 | La | Density Functional Theory | 14 |
| | 2.1 | L'Hamiltonien du système | 14 |
| | 2.2 | $ L'opérateur \ densit{\acute{e}}\ \ \ldots \ \ \ \ldots \$ | 15 |
| | 2.3 | Les théorèmes de Hohenberg-Kohn | 16 |
| | 2.4 | La théorie de Kohn-Sham | 18 |
| | 2.5 | Le terme d'échange-corrélation | 20 |
| | | 2.5.1 Description générale | 20 |
| | | 2.5.2 Exemples de fonctionnelles d'échange-corrélation | 21 |
| | 2.6 | En pratique | 21 |
| | 2.7 | Conclusions | 25 |
| 3 | Las | structure du BiFeO3 | 26 |
| | 3.1 | Introduction | 26 |
| | 3.2 | Les systèmes de coordonnées utilisés | 27 |
| | 3.3 | La phase cubique perovskite $Pm\overline{3}m$ | 28 |
| | 3.4 | La phase paraélectrique $R\overline{3}C$ | 30 |

| 3.5 La phase ferroélectrique $R3C$ | | | 35 | |
|---|-----|--|----|--|
| | 3.6 | Résumé des liens entre les différentes phases | 40 | |
| 3.7 Conclusions \ldots | | | 41 | |
| 4 | Str | Structures géométrique et électronique du BiFeO3 | | |
| | 4.1 | Optimisations structurales et ordre magnétique | 42 | |
| | 4.2 | La phase ferroélectrique $R3C$ | 44 | |
| | | 4.2.1 Ordre antiferromagnétique | 44 | |
| | | 4.2.1.1 Structure cristalline \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots | 44 | |
| | | 4.2.1.2 Structure électronique | 45 | |
| | | 4.2.2 Autres ordres magnétiques | 46 | |
| | 4.3 | La phase paraélectrique $R\overline{3}C$ | 47 | |
| | 4.4 | La phase perovskite vue dans une maille rhomboédrique | 48 | |
| | 4.5 | Calcul du moment magnétique dans les phases $R3C$ AFM et $R\overline{3}C$ AFM | 49 | |
| | | 4.5.1 Résultats qualitatifs | 50 | |
| | | 4.5.2 Présentation de la méthode | 52 | |
| | | 4.5.3 Résultats obtenus | 52 | |
| | 4.6 | Conclusions | 55 | |
| 5 Charges statiques et dynamiques | | arges statiques et dynamiques | 56 | |
| | 5.1 | Le concept de charge statique \ldots | 56 | |
| | | 5.1.1 Définitions et problèmes \ldots | 56 | |
| | | 5.1.2 Résultats obtenus dans le cas du ${\rm BiFeO}_3$ | 58 | |
| | 5.2 | Les charges effectives de Born | 60 | |
| | | 5.2.1 Définition et utilité | 60 | |
| | | 5.2.2 Les charges effectives de Born par calcul ab-initio | 63 | |
| | 5.3 | Les charges effectives dans la phase $R3C$ antiferromagnétique du BiFeO $_3$ | 64 | |
| | 5.4 | Estimation de la polarisation | 66 | |
| | 5.5 | Conclusions | 68 | |
| 6 | Pho | onons | 69 | |
| | 6.1 | Théorie de base des phonons | 69 | |
| | 6.2 | Le splitting LO-TO | 71 | |
| | 6.3 | Phonons dans le $BiFeO_3$ | 73 | |

| | 6.3.1 Dépendance en température des fréquences de phonons | | | 73 |
|---|---|---|--|--|
| | | 6.3.2 | Résultats des calculs | 75 |
| | | | 6.3.2.1 Fréquences, symétries et charges effectives de mode | 75 |
| | | 6.3.3 | Spectres IR théorique et expérimental | 78 |
| | | | 6.3.3.1 Principe du calcul | 78 |
| | | | $6.3.3.2$ Analyse des résultats \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots | 79 |
| 6.4 La transition de phase paraélectrique \leftrightarrow ferroélectrique | | | 81 | |
| | 6.5 Conclusions | | | 82 |
| Co | onclu | sions | et Perspectives | 83 |
| A | nnex | es | | 84 |
| \mathbf{A} | \mathbf{Ext} | ension | de la DFT aux spineurs | 85 |
| | A.1 | Les sp | pineurs | 85 |
| | | | | 00 |
| | A.2 | Etats | de mélange et matrice de densité | 86 |
| | A.2 A.3 | Etats Génér | de mélange et matrice de densité | 86 87 |
| | A.2 A.3 A.4 | Etats Génér Génér | de mélange et matrice de densité | 86 87 89 |
| | A.2 A.3 A.4 A.5 | Etats Génér Génér Moyer | de mélange et matrice de densité | 86 87 89 91 |
| в | A.2 A.3 A.4 A.5 Mo | Etats Génér Génér Moyer ment r | de mélange et matrice de densité | 86 87 89 91 93 |
| B C | A.2 A.3 A.4 A.5 Mon Cha | Etats Génér Génér Moyer ment r | de mélange et matrice de densité | 86 87 89 91 93 96 |

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Philippe Ghosez de m'avoir donné l'occasion de réaliser le présent mémoire au sein du groupe de *Physique Théorique des Matériaux* et de m'avoir guidé et conseillé tout au long des différentes étapes de ce projet.

Je souhaite également remercier Patrick Hermet et Eric Bousquet pour leur disponibilité tout au long de l'année et de m'avoir fait bénéficier de leur expérience et de leur savoir.

J'aimerais finalement adresser un grand merci à mes parents pour m'avoir soutenu et encouragé pendant les quatre dernières années.

Nous remercions le Professeur Xavier Gonze de nous avoir donné accès à la machine *Lemaître* du CISM de l'UCL pour le calcul des phonons dans le $BiFeO_3$.

Nous remercions également le Dr. Jens Kreisel de l'INP Grenoble pour les données de spectroscopie infrarouge et Raman que nous montrons au chapitre 6.

Introduction

Lors des dernières décennies, l'accroissement de la puissance informatique disponible ainsi que le développement d'algorithmes de plus en plus performants ont contribué à l'évolution des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique. Il est actuellement possible de caractériser fidèlement les propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électrostatique. Même si l'étude pratique de systèmes complexes nécessite quelques approximations, les résultats ne dépendent d'aucun paramètre empirique ajustable. C'est la raison pour laquelle ces techniques sont communément appelées *calculs ab-initio*. Depuis 1990, ces méthodes ont été largement appliquées à l'étude des oxydes et ont contribué à améliorer notre compréhension de l'origine microscopique de leurs propriétés.

Le présent mémoire peut être vu comme un premier pas dans l'étude ab-initio de l'effet magnétoélectrique qui suscite un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique vu qu'il est potentiellement intéressant pour de nombreuses applications. Ce couplage traduit la modification du moment magnétique induite par un champ électrique ou, réciproquement, la variation de la polarisation électrique sous l'effet d'un champ magnétique. Nous verrons au chapitre 1 que les matériaux multiferroïques sont particulièrement intéressants dans ce contexte, puisque parmi eux, certains sont simultanément caractérisés par des ordres électrique et magnétique. C'est dans ce contexte, que nous allons effectuer une étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et diélectriques du BiFeO₃ qui est un multiferroïque prototype puisqu'il est simultanément ferroélectrique et antiferromagnétique à température ambiante. Nous utiliserons le logiciel ABINIT [1] afin de calculer un maximum de grandeurs caractérisant ce matériau en vue de préparer une étude ultérieure du couplage magnétoélectrique. Ce faisant, nous essaierons également d'élucider certains problèmes posés par des études expérimentales récentes.

Les calculs réalisés tout au long de ce travail s'inscrivent dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que nous décrirons au chapitre 2. Des études récentes basées sur ce formalisme ont largement contribué à améliorer notre compréhension des mécanismes microscopiques gouvernant la ferroélectricité. Dans cet esprit, nous calculerons dans le chapitre 5 les charges statiques et les charges effectives de Born ainsi la polarisation spontanée du BiFeO₃.

La détermination des propriétés magnétiques par des simulations ab-initio est nettement plus complexe, mais nous allons néanmoins appliquer les techniques correspondantes au BiFeO₃. Nous verrons que les calculs relatifs au magnétisme peuvent se faire à différents niveaux d'approximation et que les fonctionnelles élémentaires de la DFT ne traitent pas toujours correctement les matériaux caractérisés par un certain ordre magnétique. Alors que le calcul fournit le moment magnétique de toute la maille, nous analyserons en détail au chapitre 4 comment il est possible de définir le moment magnétique local associé à chaque atome. Nous ne nous limiterons pas seulement aux aspects multiferroïques du BiFeO₃, mais nous effectuerons également une étude de ses propriétés vibrationnelles. Bien que de nombreuses études expérimentales aient été réalisées sur le BiFeO₃, certaines questions fondamentales n'ont pas encore trouvé de réponse. Ainsi, la phase paraélectrique de ce matériau n'est pas encore identifiée, tout comme les mécanismes gouvernant les transitions de phase. Afin d'aider les expérimentateurs à interpréter des spectres récents, nous effectuerons une étude de phonons au chapitre 6. Dans ce contexte, il a été nécessaire de réaliser l'analyse géométrique présentée au chapitre 3 afin de comprendre en détail la structure du BiFeO₃.

En résumé, le présent mémoire est divisé en 6 chapitres. Le premier donne une vue générale de l'effet magnétoélectrique et définit plus clairement les matériaux multiferroïques. Le chapitre 2 décrit les fondements théoriques sur lesquels sont basés les calculs réalisés et met en évidence l'origine de certaines limitations de la DFT et de certaines erreurs numériques. Le chapitre 3 caractérise en détail trois phases de complexité croissante du BiFeO₃ et servira tout au long de ce mémoire de référence permettant d'interpréter les déplacements atomiques susceptibles de se produire lors d'une transition de phase. Le chapitre 4 résume les résultats des optimisations de géométrie effectuées, montre les structures de bandes et met en oeuvre une méthode permettant de calculer le moment magnétique local autour d'un atome particulier. Dans le chapitre 5, on distinguera les charges statiques et dynamiques et on estimera la polarisation spontanée dans le BiFeO₃ et illustrera la complémentarité des approches théoriques et expérimentales dans la caractérisation d'un matériau complexe.

Chapitre 1

Le multiferroïsme et l'effet magnétoélectrique

Ce chapitre vise à donner une introduction générale aux matériaux multiferroïques et à justifier l'intérêt qu'on leur porte en décrivant l'effet magnétoélectrique(ME) et une de ses applications potentielles. Les propriétés macroscopiques du BiFeO₃ sont également présentées et nous préciserons ainsi le cadre dans lequel s'inscrit ce mémoire. Des informations complémentaires peuvent être trouvées dans les Réfs. [2] et [3].

1.1 L'effet magnétolélectrique

On appelle effet ME la modification du moment magnétique induite par un champ électrique ou, réciproquement, la variation de la polarisation électrique sous l'effet d'un champ magnétique. Pour formaliser cette définition, effectuons un développement en série de l'énergie libre F en fonction des champs électrique **E** et magnétique **H**.

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

La polarisation P_i dans la direction i s'obtient en dérivant l'expression précédente par rapport au champ électrique selon cette direction i:

$$P_{i}(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_{i}}$$

$$= P_{i}^{S} + \epsilon_{0}\epsilon_{ij}E_{j} + \alpha_{ij}H_{j}$$

$$+\frac{1}{2}\beta_{ijk}H_{j}H_{k} + \gamma_{ijk}H_{i}E_{j} - \dots \qquad (1.2)$$

On peut faire de même pour obtenir la magnétisation :

$$M_{i} (\mathbf{E}, \mathbf{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_{i}}$$

= $M_{i}^{S} + \mu_{0}\mu_{ij}H_{j} + \alpha_{ij}E_{i}$
 $+\beta_{ijk}E_{i}H_{j} + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_{j}E_{k} - \dots$ (1.3)

Ainsi, P_i^S et M_i^S représentent la polarisation et la magnétisation spontanées, et les tenseurs ϵ_{ij} et μ_{ij} sont les susceptibilités électrique et magnétique du milieu. Le tenseur de susceptibilité magnétoélectrique α_{ij} traduit l'apparition d'une polarisation sous l'effet un champ magnétique ainsi que, réciproquement, la génération d'une aimantation sous l'effet d'un champ électrique. Vu les équations 1.2 et 1.3, cette contribution est appelée *effet magnétoélectrique linéaire*. On distingue également des termes d'ordres plus élevés paramétrisés par les tenseurs β_{ijk} et γ_{ijk} . Ceux-ci constituent l'effet magnétoélectrique non linéaire.

Les applications potentielles de l'effet magnétoélectrique sont nombreuses et les plus importantes concernent sans doute le stockage d'informations. Les applications des matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques dans le domaine informatique sont bien connues. Les premiers peuvent mémoriser une polarisation induite par un champ électrique, ce qui est par exemple exploité dans les FRAMs, tandis que les seconds sont couramment utilisés pour enregistrer des informations dans les disques durs. Les matériaux simultanément ferroélectriques et ferromagnétiques sont particulièrement intéressants dans ce contexte, car ils héritent évidemment des propriétés des deux classes de matériaux. Par conséquent, ils conviennent au même type d'applications, mais l'étude du couplage ME pourrait être à la base d'autres dispositifs. Citons par exemple des mémoires permettant de stocker plusieurs états définis par les polarisations électriques et l'orientation des spins. Ceci permettrait notamment une augmentation de la densité de stockage voire même le passage vers une informatique non binaire. Même si la polarisation et le champ magnétique n'évoluent pas de façon indépendante, on peut néanmoins en tirer profit si on sait prévoir le couplage ME ayant lieu. En effet, on peut imaginer d'écrire l'état d'un bit grâce à un champ électrique et de lire une information contenue dans l'orientation du champ magnétique associé. Cette façon de procéder pourrait par exemple diminuer les temps d'accès des disques durs actuels.

Dans la suite, nous allons introduire les deux grandes classes de matériaux susceptibles de présenter un effet ME important. Il s'agit d'une part des matériaux multiferroïques monophasiques et d'autre part des matériaux composites.

1.2 Les matériaux multiferroïques

Il paraît naturel d'analyser en premier lieu si un matériau individuel peut présenter un effet ME. L'existence d'un couplage ME et la forme du tenseur magnétoélectrique α dépendent évidemment de la symétrie du cristal. Le traitement complet du problème sort du cadre de la théorie des groupes habituelle et fait appel aux 122 groupes magnétiques de Shubnikov introduits dans la Réf. [4]. On peut montrer que seulement 58 de ces groupes sont compatibles avec l'existence d'un effet ME dans un cristal. Des exemples peuvent être trouvés dans [5]. Ces considérations de symétrie ne suffisent néanmoins pas pour prévoir l'importance de l'effet ME. Dans la plupart des

matériaux, on s'est rendu compte que si le couplage ME existe, son amplitude est généralement très faible, ce qui est essentiellement dû à la nature perturbative du phénomène.

Dans la Réf. [6], on établit la relation suivante selon laquelle le carré du coefficient de couplage ME linéaire est limité par le produit des susceptibilités électrique et magnétique :

$$\alpha_{ij}^2 < \chi_{ii}^e \chi_{jj}^m \tag{1.4}$$

Il est essentiel de se rendre compte qu'on est en présence d'une inégalité, ce qui entraîne que l'importance de l'effet ME n'augmente pas nécessairement si les susceptibilités augmentent. La relation montre cependant très clairement qu'il est impossible de trouver des couplages magnétoélectriques prononcés dans les matériaux possédant des susceptibilités très faibles. On parvient ainsi à identifier de nombreux matériaux pour lesquels le couplage ME est possible mais négligeable. Il paraît alors naturel d'orienter la recherche vers les matériaux simultanément ferroélectriques et ferromagnétiques puisqu'ils maximisent le second membre de l'inégalité 1.4 en combinant de grandes susceptibilités électriques et magnétiques. De tels composés sont appelés des matériaux *multiferroïques*.

Un matériau est dit multiferroïque s'il réunit au moins deux propriétés ferroïques au sein d'une même phase. Une propriété est qualifiée de ferroïque s'il est possible de la caractériser par des domaines pouvant changer d'état sous l'effet d'une action externe, ce qui inclut naturellement les matériaux ferroélectriques, ferromagnétiques et ferroélastiques. Ceux-ci disposent respectivement d'une polarisation spontanée qu'on peut réorienter en appliquant un champ électrique, d'une aimantation ajustable par un champ magnétique ainsi que d'une déformation spontanée modifiable par une contrainte adéquate. Chacune de ces propriétés macroscopiques peut être vue comme résultant d'un ensemble de spins¹ parallèles formant ainsi des domaines. De plus, un réseau ou domaine dans lequel tous les spins voisins sont antiparallèles peut être vu comme étant constitué de deux réseaux à spins parallèles décalés. Ainsi, il est possible d'inclure les matériaux antiferroélectriques, antiferromagnétiques et antiferroélastiques dans la définition précédente. Un tel type de réseau est caractérisé par un ordre microscopique mais la grandeur macroscopique associée est nulle.

Le véritable intérêt des matériaux multiferroïques réside donc dans le fait qu'ils réunissent plusieurs propriétés utiles en pratique qui peuvent éventuellement être couplées. D'après ce qui précède, l'effet ME dans un multiferroïque correspond à une interaction entre les degrés de liberté électriques et magnétiques du matériau. Il est important de bien distinguer les matériaux multiferroïques des matériaux possédant un couplage ME important, car les ME ne sont pas nécessairement multiferroïques et vice-versa. Cependant, les multiferroïques sont des matériaux potentiellement intéressants pour une étude du couplage ME.

La plupart des matériaux multiferroïques actuellement connus présentant un intérêt pour les applications ME font partie de quatre familles cristallographiques principales :

1. Composés de structure perovskite (éventuellement déformée) : Ces matériaux possèdent généralement une formule chimique ABO_3 ou $A_2B'B''O_6$ et leurs propriétés ferroélectriques ont déjà fait l'objet de nombreuses études tant théoriques qu'expérimentales. Le BiFeO₃ dont la structure et les propriétés seront étudiées de façon détaillée dans la suite de ce mémoire appartient également à cette famille. Cependant, nous allons voir que la cage d'oxygènes octaédrique est déformée et que sa maille élémentaire n'est pas cubique comme par exemple celle du BaTiO₃, mais rhomboédrique.

¹au sens d'un modèle d'Ising ou d'Heisenberg

- 2. Composés de structure hexagonale : Parfois, si les rayons ioniques des cations sont suffisamment faibles, les composés ABO₃ ou A₂B'B"O₆ cristallisent dans une structure hexagonale plutôt que dans la structure perovskite habituelle. De nombreux manganites de formule RMnO₃ (avec R = Sc, Y, In, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) appartiennent à cette famille et sont simultanément ferroélectriques et antiferromagnétiques.
- 3. Composés de la famille des boracites : Les matériaux de formule chimique M₃B₇O₁₃X (avec M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni et X = Cl, Br, I) sont généralement ferroélectriques, antiferromagnétiques et ferroélastiques, et cristallisent souvent dans des phases cubiques et/ou orthorhombiques. Le Ni₃B₇O₁₃I qui est le premier matériau simultanément ferroélectrique et ferromagnétique ayant été découvert fait partie de cette famille.[7]
- 4. Composés de type $BaMF_4$ (avec M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) : Ces matériaux ont une structure orthorhombique et sont simultanément ferroélectriques et antiferromagnétiques.

1.3 Les matériaux composites

L'effet ME ne se manifeste pas seulement dans des matériaux monophasiques, mais est susceptible d'apparaître dans certains arrangements de plusieurs matériaux différents. Les propriétés d'un matériau composite dépendent évidemment de celles des constituants individuels, mais également de l'interaction entre ceux-ci. D'après [8], les propriétés individuelles peuvent essentiellement se combiner selon trois façons. Ainsi il est possible d'interpoler ou d'amplifier un effet existant dans les constituants individuels, mais aussi d'engendrer un nouveau comportement en passant par une propriété intermédiaire.

- somme de propriétés : La propriété dans le matériau composite est une somme pondérée de celle des constituants. Considérons un effet quelconque pouvant se mettre sous la forme $B_i = \sigma_i A$ et défini dans chacun des constituants individuels *i*. Le matériau composite possède le même effet, mais le couplage résultant peut s'écrire comme une moyenne pondérée par les fractions f_i de chaque constituant. Pour deux constituants, on peut ainsi écrire $B = \sigma A$ avec $\sigma = f_1 \sigma_1 + f_2 \sigma_2$. Ce type de tendance se manifeste généralement dans les alliages. Une variation des concentrations relatives permet d'interpoler une propriété, mais pas de l'amplifier.
- produit de propriétés : Le matériau composite possède une propriété inexistante dans les matériaux individuels. Par exemple, les effets $B_1 = \sigma_1 A$ et $C_2 = \sigma_2 B$ peuvent se combiner pour donner $C = \sigma A$ avec $\sigma = \phi \sigma_1 \sigma^2$ où ϕ est une fonction des fractions f_i et de la géométrie du système. Ainsi le couplage entre les grandeurs A et C s'effectue indirectement grâce à une grandeur B. Réunir un matériau magnétostrictif et un piézoélectrique est l'approche la plus couramment utilisée à l'heure actuelle pour générer "artificiellement" un couplage ME. En effet, l'application d'un champ magnétique provoque une contrainte dans le matériau magnétostrictif qui sera transmise au piézoélectrique dans lequel apparaît une polarisation électrique. Ainsi, l'application d'un champ magnétique modifie la polarisation du système, mais il faut garder à l'esprit que le couplage ME est induit indirectement par une déformation mécanique.
- amplification de propriétés : La propriété dans le matériau composite est plus importante que dans les composants individuels. Au lieu d'avoir un effet de dilution comme celui décrit dans le premier point, l'interaction entre les matériaux provoque parfois une augmentation d'un effet. Ceci peut conduire à l'idée de réunir un matériau ferroélectrique et un ma-

tériau multiferroïque afin de voir s'il est possible d'augmenter le couplage ME existant déjà dans un des matériaux. Ceci est particulièrement intéressant puisque nous avons vu précédemment que le couplage ME est généralement très faible dans les matériaux non composites.

Afin de décrire correctement les ME composites, il est nécessaire d'écrire une relation générale entre déformation \hat{S} et contrainte \hat{T} , champ électrique **E** et déplacement électrique **D**, champ magnétique **H** et induction magnétique **B** tout en tenant compte des couplages possibles entre ces différentes grandeurs. Dans [9], on propose par exemple un traitement de la forme suivante.

$$\begin{pmatrix} \hat{S} \\ \mathbf{D} \\ \mathbf{B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{s} & -\hat{d}^T & -\hat{q}^T \\ \hat{d} & \hat{\epsilon} & \hat{\alpha} \\ \hat{q} & \hat{\alpha}^T & \hat{\mu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{T} \\ \mathbf{E} \\ \mathbf{H} \end{pmatrix}$$
(1.5)

L'étude des matériaux composites est très complexe et de nombreux paramètres, mais probablement pas tous, ont déjà été mis en évidence expérimentalement. La caractéristique principale qui définit l'interaction entre différentes parties d'une nanostructure est sans doute sa géométrie. Les configurations les plus connues sont les alliages, les multicouches et les filmes minces. La figure 1.1 tirée de [10] montre qu'on peut également considérer des nanoparticules isolées ou des nanocolonnes. Chacun de ces assemblages est évidemment caractérisé par des tailles caractéristiques qui déterminent en partie ses propriétés.



FIG. 1.1 – Nanocomposites multiferroïques de BaTiO₃/CoFe₂O₄ [10]

Vu la nature tensorielle de l'effet ME, l'orientation des champs magnétiques ou électriques appliqués est évidemment essentielle et la réponse du système n'est pas isotrope en général. Ainsi, une étude expérimentale décrite dans [11] montre que l'effet ME transverse (réponse \perp champ appliqué) et longitudinal (réponse // champ appliqué) n'ont pas la même importance. D'autres expériences suggèrent également que le coefficient de couplage ME dépend du type de champ magnétique appliqué : statique, pulsé ou variable. Dans le dernier cas, on est même parvenu à mettre en évidence une fréquence de résonance qui maximise la réponse du système [12].

1.4 Le choix du BiFeO₃ et des niveaux d'approximation utilisés

Avant de pouvoir réaliser une étude de l'effet ME proprement dit, il est essentiel de savoir caractériser de façon indépendante les propriétés électriques et magnétiques d'un matériau et c'est dans ce contexte que s'inscrit que le présent mémoire. Les simulations sur le magnétisme ne sont pas extrêmement courantes. Ce travail vise à explorer le sujet et à identifier les problèmes potentiels devant être résolus avant de pouvoir effectuer une étude plus approfondie.

La structure du BiFeO₃ est relativement simple et ce matériau est généralement considéré comme un multiferroïque prototype, ce qui explique qu'il est actuellement sujet de nombreuses recherches théoriques et expérimentales. L'étude de ce matériau nous a donc semblé un point de départ naturel pour entrer dans le domaine des matériaux magnétoélectriques et multiferroïques.

La phase stable du BiFeO₃ à température ambiante appartient au groupe de symétrie R3C. Elle est ferroélectrique et possède un ordre magnétique assez compliqué. Dans les années 1960, on pensait sur base d'observations expérimentales [13] que le BiFeO₃ était un antiferromagnétique parfait de type G². Ce n'est que 20 ans plus tard, qu'on s'est rendu compte qu'un ordre hélicoïdal y est superposé [14]. Cela signifie que la direction selon laquelle se manifeste l'antiferromagnétisme tourne si on se déplace à travers le cristal. Les études expérimentales [15] et [16] ont respectivement montré que cette hélice disparaît dans les films minces et qu'il est également possible de l'éliminer en dopant le matériau. Comme la période de cet ordre hélicoïdal est incommensurable avec la maille, il n'est pas possible d'en tenir compte dans une simulation basée sur des conditions périodiques. Un calcul ab-initio récent [17] incluant les spineurs et l'interaction spin-orbite suggère que, si l'ordre hélicoïdal est supprimé, le matériau ne présente pas un ordre antiferromagnétique parfait, mais plutôt du ferromagnétisme faible. Ainsi, les spins sur deux atomes de Fe premiers voisins ne seraient pas parfaitement antiparallèles, mais subissent une légère rotation de l'ordre d'un degré, ce qui donne lieu à un très faible un moment magnétique résiduel perpendiculaire à la direction initiale.

Ceci fait apparaître qu'une étude rigoureuse du BiFeO₃ nécessite en principe un traitement en spins non-colinéaires à l'aide des techniques de spineurs. Néanmoins, la réorientation des spins est extrêmement faible et les énergies en jeu de l'ordre du meV. Comme dans la Réf. [18], il paraît donc raisonnable de supposer que des grandeurs comme la géométrie, les charges effectives et les phonons ne sont pas significativement modifiées si on se limite à un ordre AFM parfait de type G. Ceci justifie pourquoi nous avons décidé dans le cadre de ce travail de rester dans l'approximation LSDA du magnétisme colinéaire sans inclure les spineurs qui auraient inutilement alourdi les calculs.

Il est également bien connu que la DFT dans ses approximations usuelles sous-estime en général la largeur du gap électronique des matériaux isolants. Dans de nombreux matériaux magnétiques, cela va jusqu'à la prédiction théorique d'un caractère métallique en LSDA, alors que le système est isolant et, seule l'utilisation d'une fonctionnelle semi-empirique du type LSDA+U permet de réouvrir un gap. Dans le cas du BiFeO₃, un calcul LSDA réalisé dans [18] montre que cette théorie donne déjà des résultats physiquement corrects. D'une part, on reproduit bien le caractère isolant de la phase R3C antiferromagnétique du BiFeO₃ et, d'autre part, les résultats sont déjà en excellent accord avec l'expérience. Le passage de LSDA vers LSDA + U produit une légère correction des résultats, mais celle-ci est suffisamment faible pour que la théorie LSDA puisse être considérée comme suffisante dans le cadre de ce travail³.

²Ceci signifie que chaque atome de Fe possède un spin opposé à celui de ses premiers voisins.

³Nous verrons que cela impose juste certaines limitations et qu'il ne sera pas toujours possible de comparer la stabilité relative des différentes phases structurales et magnétiques du BiFeO₃ dans la mesure où certaines sont prédites avec un caractère métallique, vraisemblablement incorrect.

1.5 Conclusions

Le but principal de ce chapitre était de fournir une vue assez générale d'une classe de matériaux qui suscite un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique. Après avoir introduit l'effet magnétoélectrique, nous avons défini les matériaux multiferroïques et nous avons brièvement caractérisé l'effet ME dans les matériaux composites. Nous avons finalement justifié l'intérêt porté au BiFeO₃ ainsi que les approximations utilisées pour le décrire.

L'effet magnéto-électrique est sans conteste un sujet de recherche très attrayant et prometteur mais également extrêmement complexe à modéliser. Même si la détermination de l'amplitude du couplage ME n'était pas directement envisageable dans le cadre de ce travail, nous avons réalisé un pas dans cette direction en caractérisant les propriétés structurales, magnétiques, diélectriques et dynamiques du BiFeO₃. Ce travail constitue donc une étape préliminaire indispensable à une étude ultérieure plus approfondie. Nous verrons qu'elle apporte également un éclairage nouveau sur le composé et rapporte des grandeurs importantes pour interpréter certaines mesures expérimentales récentes.

Le prochain chapitre sera consacré à la description de la théorie de la fonctionnelle de la densité communément appelée DFT. Pour les raisons mentionnées ci-dessus, nous insisterons particulièrement sur l'approximation LSDA. L'annexe A présente l'extension de la DFT au formalisme des spineurs et illustre bien qu'une description de plus en plus complète des propriétés magnétiques est loin d'être triviale.

Chapitre 2

La Density Functional Theory

Une molécule ou un solide n'est rien d'autre qu'un ensemble de N_n noyaux et de N électrons en interaction, et l'expression formelle de l'Hamiltonien d'un tel système est bien connue. Cependant, le traitement quantique d'un problème à plusieurs corps en interaction est d'une complexité redoutable, de sorte qu'une résolution directe de l'équation de Schrödinger n'est pas envisageable. Un formalisme datant des années 1960 appelé **D**ensity **F**unctional **T**heory (DFT) est à la base de nombreux calculs numériques dont les résultats sont généralement en très bon accord avec l'expérience. Bien que ses fondements soient assez anciens, ce n'est qu'après l'accroissement significatif de la puissance de calcul qu'on s'est rendu compte de la force de cette théorie, ce qui a finalement rapporté un prix Nobel de chimie à Walter Kohn en 1998.

La DFT a déjà été détaillée dans de nombreux ouvrages, thèses et mémoires, de sorte que nous allons nous contenter de donner ici la plupart des résultats sans démonstration et insister surtout sur la signification des concepts qu'elle introduit. Comme ce mémoire est partiellement consacré à l'étude de propriétés magnétiques, nous allons décrire comment il est possible d'inclure le spin électronique dans ce formalisme. Nous verrons ainsi comment on peut généraliser la théorie habituelle au cas d'une aimantation scalaire, tandis que le cas plus complexe d'une aimantation tridimensionnelle est traité dans l'annexe A. La référence principale sur laquelle est basée ce chapitre est la Réf. [19].

2.1 L'Hamiltonien du système

L'Hamiltonien d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction peut se décomposer en 5 contributions.

$$H = T_e + V_{\text{ext}} + V_{\text{int}} + T_n + E_{II} \tag{2.1}$$

Dans ce qui suit, les indices minuscules se rapportent par convention aux électrons, tandis que les majuscules concernent les noyaux.

Voici la signification et la forme explicite de chacun des différents termes dans le système d'unités atomiques¹.

¹Ce système d'unités est défini par $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$.

- énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \tag{2.2}$$

- énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux :

$$V_{\text{ext}} = \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$$
(2.3)

- énergie d'interaction entre les électrons :

$$V_{\rm int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$
(2.4)

- énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = -\frac{1}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 \tag{2.5}$$

- énergie d'interaction électrostatique entre les noyaux :

$$E_{II} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$
(2.6)

Une première simplification peut être effectuée en adoptant l'approximation de Born-Oppenheimer qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En fait, vu le rapport des masses, il est raisonnable de négliger T_n en comparaison avec T_e de sorte que l'énergie des noyaux se réduit à l'énergie d'interaction électrostatique classique E_{II} . Dans ce contexte, les noyaux apparaissent comme des particules classiques et leur position devient un paramètre du système. L'Hamiltonien se réduit donc à l'expression suivante² :

$$H = T + V_{\text{ext}} + V_{\text{int}} + E_{II} \tag{2.7}$$

Le terme qui rend la résolution directe du problème très difficile est l'énergie de répulsion entre électrons V_{int} qui dépend des positions relatives de toutes les paires d'électrons et qui requiert la connaissance de la fonction d'onde à N corps. La DFT et l'approche Kohn-Sham permettent de reformuler le problème sous une forme pouvant être traitée en pratique.

2.2 L'opérateur densité

Comme son nom l'indique, la DFT réserve un rôle particulièrement important à la densité électronique, de sorte que nous allons préciser l'expression mathématique et la signification physique de cette fonction. L'équation de Schrödinger non relativiste dépendant du temps permettant de décrire un ensemble de N particules de coordonnées³ \mathbf{r}_i est bien connue.

$$i\hbar \frac{d\Psi\left(\left\{\mathbf{r}_{i}\right\};t\right)}{dt} = H\Psi\left(\left\{\mathbf{r}_{i}\right\};t\right)$$
(2.8)

 $^{^{2}}$ Sauf mention explicite du contraire, T représente désormais l'énergie cinétique des électrons

³On suppose que la notation \mathbf{r}_i contient l'information sur le spin de la particule i.

Il est essentiel de voir que la fonction d'onde $\Psi({\mathbf{r}_i}; t)$ dépend des positions de toutes les particules et donc de 3N variables spatiales. $|\Psi({\mathbf{r}_i}; t)|^2 d\mathbf{r_1} \dots d\mathbf{r_N}$ donne la probabilité qu'à l'instant t, la particule 1 se trouve en $\mathbf{r_1} + d\mathbf{r_1}$, que la particule 2 est située en $\mathbf{r_2} + d\mathbf{r_2}, \dots$ Insistons sur le fait que $|\psi|^2$ ne permet pas de compter directement les particules, mais définit plutôt la probabilité que les système quantique se trouve dans un certain état. Rappelons également que le principe de symétrisation impose que la fonction d'onde d'un système d'électrons, ou de fermions en général, doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules.

La valeur moyenne d'un opérateur quelconque \hat{A} est donnée par

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \tag{2.9}$$

L'opérateur densité est défini par

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i})$$
(2.10)

Il permet de savoir si une particule se trouve en \mathbf{r} ou pas. La densité de particules n'est rien d'autre que la valeur moyenne de cet opérateur et vaut par conséquent :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = N \frac{\int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \sum_{\sigma_1} |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N)|^2}{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N)|^2}$$
(2.11)

Si on intègre cette fonction dans un certain volume, on obtient le nombre moyen (pas nécessairement entier) de particules qui se trouvent dans la région considérée. L'intégrale sur tout l'espace doit évidemment être égale au nombre total de particules. Ces définitions permettent une reformulation de l'expression de l'énergie du système.

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{\text{int}} \rangle + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}} (\mathbf{r}) n (\mathbf{r}) + E_{II}$$
(2.12)

Il est facile de définir de la même manière les densités des particules de spin up $n^{\uparrow}(\mathbf{r})$ et de spin down $n^{\downarrow}(\mathbf{r})$. On a bien sûr la relation $n(\mathbf{r}) = n^{\uparrow}(\mathbf{r}) + n^{\downarrow}(\mathbf{r})$.

2.3 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le but de cette section est de présenter la théorie élémentaire de la DFT et d'en décrire l'extension aux aimantations scalaires. Conceptuellement, le passage aux systèmes à aimantation scalaire est facile, mais nous n'en donnerons pas ici les justifications mathématiques car, comme nous le verrons, ce n'est qu'un cas particulier de la théorie présentée dans l'annexe A. La DFT s'articule autour des deux théorèmes démontrés par Hohenberg et Kohn [20] et qui s'énoncent comme suit :

1. Dans tout système de particules en interaction placées dans un potentiel extérieur V_{ext} , ce potentiel V_{ext} est fixé à une constante près par la densité de particules de l'état fondamental $n_0(r)$.

2. Il est possible de définir une fonctionnelle universelle⁴ E[n] qui permet de déduire l'énergie d'un système à partir de sa densité $n(\mathbf{r})$. De plus, l'énergie exacte de l'état fondamental est le minimum global de E[n], et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité d'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

Ces théorèmes sont vrais en général, mais en pratique, nous allons nous placer dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Remarquons que l'état fondamental est considéré à 0K, car sinon la probabilité qu'au moins un des électrons se trouve dans un état excité est non nulle et ne correspond donc plus au résultat obtenu par la minimisation de la fonctionnelle.

Les conséquences de ces théorèmes fondamentaux méritent une analyse un peu plus détaillée. D'après le premier théorème, la densité de l'état fondamental fixe le potentiel et donc l'Hamiltonien du système à une constante près. En principe, la résolution de l'équation de Schrödinger donne alors accès à toutes les fonctions d'onde(états fondamental et excités) ainsi qu'aux énergies correspondantes⁵. Ceci entraîne que toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité de l'état fondamental.

Ce théorème ne fournit pas de méthode explicite de résolution, mais a une grande importance conceptuelle puisqu'il change radicalement notre point de vue. Il n'est plus nécessaire de connaître l'expression compliquée de la fonction d'onde polyélectronique, mais toute l'information est contenue dans la densité de l'état fondamental. Beaucoup d'approches usuelles destinées à résoudre l'équation de Schrödinger ont postulé une forme approchée de la fonction d'onde polyélectronique, ce qui revient à étudier un système constitué de N particules en faisant intervenir 3N variables spatiales. La DFT est construite autour de la densité électronique qui est une fonction scalaire définie en chaque point de l'espace, qui si on l'intègre sur un certain volume donne le nombre d'électrons dans la région de l'espace considérée. Il est important de voir que cette nouvelle description ne dépend plus que de trois variables spatiales.

Comme toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique, des grandeurs telles que l'énergie cinétique des électrons, leur énergie d'interaction, ... peuvent être vues comme des fonctionnelles de la densité électronique. Ceci nous amène à écrire la fonctionnelle d'énergie totale basée sur l'expression 2.12.

$$E_{\mathrm{HK}}[n] = T[n] + E_{\mathrm{int}}[n] + \int V_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{II}$$
(2.13)

$$= F_{\rm HK}[n] + \int V_{\rm ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{II} \qquad (2.14)$$

Les deux premiers termes représentant la fonctionnelle d'énergie cinétique et la fonctionnelle d'énergie d'interaction interparticulaire peuvent être regroupés dans la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F_{\rm HK}[n]$. Dans le cas particulier des électrons, cette fonctionnelle se compose donc de l'énergie cinétique des électrons et de leur énergie de répulsion. D'après le deuxième théorème, la minimisation de la fonctionnelle d'énergie ainsi définie est équivalente à la résolution de l'équation de Schrödinger. Pour l'instant, nous savons juste qu'une fonctionnelle $E_{\rm HK}[n]$ existe, mais nous n'avons aucun renseignement concernant sa forme exacte. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn ont donc juste permis de voir le problème sous un autre angle, mais ne donnent

⁴Dans ce contexte, *universel* signifie identique pour tous les systèmes d'électrons et indépendant du potentiel V_{ext} . La fonctionnelle dépend néanmoins de la masse des particules et de leurs interactions. Dans la suite nous allons nous limiter au cas des électrons pour définir la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn.

⁵Le choix de l'origine des énergies est arbitraire

pas de méthode explicite de résolution. L'approche de Kohn et Sham va reprendre ces idées et reformuler la théorie sous une forme permettant d'envisager certaines approximations.

2.4 La théorie de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [21] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité d'état fondamental d'un système de particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Malheureusement, cette affirmation n'est pas démontrée en général, mais les résultats auxquels elle donne lieu sont plausibles, ce qui justifie a posteriori l'application de cette méthode que nous allons détailler ci-dessous.

Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Comme l'Hamiltonien du nouveau système est séparable, on obtient une équation de Schrödinger pour chacune des particules, ce qui constitue un problème soluble en pratique. Le potentiel effectif est une nouvelle fonctionelle de la densité dont la forme est inconnue. Nous verrons qu'il sera nécessaire en pratique de poser une expression approchée de ce potentiel, mais la forme générale des équations que nous allons présenter dans cette section ne dépend pas de l'approximation choisie.

Une fois que la convergence est atteinte, nous pouvons disposer de toutes les informations relatives à l'état fondamental du système fictif. Le théorème de Hohenberg-Kohn permettra de faire le lien avec les propriétés du système réel, car les densités des deux ensembles de particules sont identiques par construction. En résumé, il est possible de déterminer la densité d'état fondamental des particules auxiliaires qui donne accès à toutes les propriétés du système d'électrons en interaction.

Si les particules sont indépendantes, l'Hamiltonien peut s'écrire comme une somme d'opérateurs n'agissant que sur une particule, de sorte que nous obtenons une équation de Schrödinger pour chaque particule.

$$H_{\text{aux}}^{\sigma}\psi_{i}^{\sigma}\left(\mathbf{r}\right) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^{2} + V_{\text{eff}}^{\sigma}\left(\mathbf{r}\right)\right]\psi_{i}^{\sigma}\left(\mathbf{r}\right) = \epsilon_{i}^{\sigma}\psi_{i}^{\sigma}\left(\mathbf{r}\right)$$
(2.15)

 $V_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r})$ est le potentiel effectif local inconnu a priori agissant sur une particule fictive de spin σ située en \mathbf{r} . Si un système de $N = N^{\uparrow} + N^{\downarrow}$ particules indépendantes est dans son état fondamental, chacune des N^{σ} orbitales $\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})$ correspondant aux énergies propres ϵ_i^{σ} les plus basses est occupée par une particule. La densité du système auxiliaire s'obtient grâce à l'expression suivante :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2$$
(2.16)

L'énergie totale des particules indépendantes peut être calculée grâce à la connaissance des orbitales individuelles $\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})$ ou de la densité donnée par l'équation 2.16. En effet, l'énergie cinétique T_s des particules de Kohn-Sham peut se mettre sous la forme suivante :

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma} \rangle$$
(2.17)

L'énergie cinétique est donnée explicitement par l'équation 2.17, mais une application des théorèmes de Hohenberg-Kohn à l'Hamiltonien H_{aux}^{σ} introduit dans l'équation 2.15 montre qu'elle peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité $T_s[n]$ inconnue a priori.

De plus, l'énergie d'interaction coulombienne classique d'une densité charge $n(\mathbf{r})$ avec ellemême est bien connue. Il s'agit de l'énergie d'Hartree qui peut être vue comme une fonctionelle de la densité⁶. Plus précisément, il s'agit d'une moyenne temporelle puisque la densité est considérée comme statique.

$$E_{\text{Hartree}}\left[n\right] = \frac{1}{2} \int \frac{n\left(\mathbf{r}\right) n\left(\mathbf{r}'\right)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$
(2.18)

Si on tient encore compte de l'énergie d'interaction E_{II} entre les noyaux, et du potentiel $V_{\text{ext}}(\text{supposé indépendant du spin})$ qui contient tous les champs extérieurs et l'interaction des particules avec les noyaux, on parvient à calculer l'énergie des particules fictives indépendantes et des noyaux. Kohn et Sham ont alors proposé d'écrire la fonctionnelle d'énergie de Hohenberg-Kohn 2.13 sous la forme suivante :

$$E_{\rm KS} = T_s [n] + \int V_{\rm ext} (\mathbf{r}) n (\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\rm Hartree} [n] + E_{II} + E_{\rm xc} [n]$$
(2.19)

On y introduit un terme d'échange-corrélation $E_{\rm xc}[n]$ qui sera étudié en détail dans la section 2.5. Il regroupe essentiellement toutes les grandeurs dont on ne connaît pas d'expression analytique exacte. Notons que les contributions à longue portée (énergie coulombienne) sont déjà reprises dans d'autres termes de sorte que la fonctionnelle d'échange-corrélation pourra être calculée dans le cadre d'une approximation locale.

Si on impose que l'énergie du système réel est identique à celle du système fictif, en écrivant $E_{\text{HK}}[n] = E_{\text{KS}}$, on trouve la condition suivante :

$$E_{\rm xc}[n] = F_{\rm HK} - (T_s[n] + E_{\rm Hartree}[n])$$
(2.20)

$$= T[n] - T_s[n] + E_{int}[n] - E_{Hartree}[n]$$
(2.21)

Comme les seconds membres sont des fonctionnelles de la densité, $E_{\rm xc}[n]$ doit également en être une. Il s'agit en fait d'une grandeur qui traduit les différences d'énergie cinétique et d'interaction entre le système réel et le système fictif.

On définit également le potentiel d'échange-corrélation comme étant la dérivée fonctionnelle de $E_{\rm xc}[n]$ par rapport à la densité :

$$V_{\rm xc}^{\sigma}\left[n\right] = \frac{\delta E_{\rm xc}\left[n\right]}{\delta n\left(\mathbf{r},\sigma\right)} \tag{2.22}$$

En minimisant sous contrainte⁷ l'énergie $E_{\rm KS}$ par rapport aux fonctions d'onde monoélectroniques, on obtient une condition sur les potentiels permettant d'écrire l'équation de Schrödinger pour chaque particule. Si on y ajoute l'équation 2.16, on obtient les équations de Kohn-Sham

⁶D'après l'équation 2.16, il est donc possible de la calculer grâce aux $\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})$

⁷On utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange pour imposer $\langle \psi_i^{\sigma} | \psi_j^{\sigma'} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'}$. Le théorème variationnel montre que ceci est équivalent à déterminer l'état fondamental via l'équation de Schrödinger.

qui doivent être résolues de manière self-consistente.

$$\begin{cases} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{KS}}^{\sigma} \left(\mathbf{r} \right) \right] \psi_i^{\sigma} \left(\mathbf{r} \right) = \epsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma} \left(\mathbf{r} \right) \\ V_{\text{KS}}^{\sigma} = V_{\text{ext}} \left(\mathbf{r} \right) + V_{\text{Hartree}} + V_{\text{xc}(\mathbf{r})}^{\sigma} \\ n \left(\mathbf{r} \right) = \sum_{\sigma} n \left(\mathbf{r}, \sigma \right) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma} \left(\mathbf{r} \right)|^2 \end{cases}$$

$$(2.23)$$

On constate que les différents potentiels (voir plus loin pour le cas de $V_{\rm xc}^{\sigma}[n]$) sont déterminés par la densité $n(\mathbf{r})$, ce qui signifierait qu'il faut connaître la réponse avant de pouvoir formuler la question. En fait, il est possible de résoudre cet ensemble d'équations numériquement de façon self-consistente, c'est-à-dire itérative. On utilise la densité de sortie pour construire le potentiel de l'étape suivante et on arrête le processus lorsque les changements sont inférieurs à une certaine tolérance. Remarquons qu'il n'est généralement pas possible de déduire les énergies des transitions électroniques à partir des énergies propres ϵ_i^{σ} des particules fictives. Toute l'information du système est contenue dans la densité d'état fondamental que nous pouvons calculer, mais les théories actuelles ne permettent pas de déterminer exactement les propriétés faisant appel à des états excités, comme par exemple le gap électronique. Insistons finalement qu'à ce stade-ci, nous ne sommes pas encore capables de minimiser la fonctionnelle d'énergie ou, ce qui est équivalent, de résoudre le système d'équations de Kohn-Sham puisque l'expression mathématique du terme d'échange corrélation est inconnue.

2.5 Le terme d'échange-corrélation

2.5.1 Description générale

Si la forme de la fonctionnelle d'échange-corrélation ou du potentiel associé étaient connues, alors le système d'équations de Kohn-Sham serait soluble de manière exacte via une approche itérative ou de façon équivalente, une minimisation de 2.19 serait envisageable. Malheureusement, il n'existe pas de forme analytique exacte pour décrire cette contribution à l'énergie, mais nous verrons cependant qu'il est possible d'en trouver des formes approchées. Si ce n'était pas le cas, toutes les reformulations précédentes du problème initial ne seraient guère utiles.

L'approche de Kohn-Sham a permis de séparer les contributions à longue portée d'origine coulombienne des autres effets. Il est donc raisonnable d'espérer pouvoir écrire $E_{\rm xc}[n]$ comme une fonctionnelle (quasi-)locale de la densité et introduire une énergie par électron $\epsilon_{\rm xc}([n], \mathbf{r})$ définie par :

$$E_{\rm xc}[n] = \int n(\mathbf{r}) \,\epsilon_{\rm xc}([n], \mathbf{r}) \,d\mathbf{r}$$
(2.24)

Cette fonctionnelle est qualifiée de locale, parce que l'énergie par particule $\epsilon_{\rm xc}$ ([n], **r**) ne dépend que de la densité dans un voisinage de **r**, ce qui permettra d'appliquer diverses approximations. Une interprétation physique donnée dans les Réfs. [19, 22] montre que l'énergie d'échangecorrélation est essentiellement une énergie coulombienne qui ne distingue pas les particules de spins différents, de sorte que seule la densité totale intervient dans l'intégrale. L'information sur les spins est incorporée dans $\epsilon_{\rm xc}$ ([n], **r**).

2.5.2 Exemples de fonctionnelles d'échange-corrélation

Il n'est pas facile de comprendre la signification physique du terme d'échange-corrélation et on se rend aisément compte qu'il est en général impossible d'en trouver une expression analytique. Néanmoins, il est possible de faire des approximations qui à première vue paraissent très grossières, mais qui sont justifiées a posteriori par la qualité des résultats auxquels elles donnent lieu.

Pour un gaz électronique homogène, il est possible de calculer la densité d'échangecorrélation $\epsilon_{\rm xc}^{\rm hom}$. En effet, la partie d'échange de ce terme peut s'obtenir par des calculs analytiques, tandis que la corrélation $\epsilon_{\rm c}^{\rm hom}$ est déterminée par des simulations Monte-Carlo. Le résultat final ne dépend que de la densité du gaz et pas des variables spatiales. La Local **D**ensity **A**pproximation (LDA) consiste alors à choisir comme densité d'échange-corrélation en un point **r** celle d'un gaz électronique homogène de densité $n(\mathbf{r})$. Mathématiquement, ceci se traduit par l'égalité $\epsilon_{\rm xc}$ ([n], \mathbf{r}) = $\epsilon_{\rm xc}^{\rm hom}$ (n (**r**)). Une intégration dans l'espace fournit alors $E_{\rm xc}$ [n].

La Local Spin Density Approximation (LSDA) généralise l'équation 2.24 en séparant la densité en deux parties. Rappelons encore une fois que l'intégrant contient la densité totale car l'énergie coulombienne ne distingue pas les spins.

$$E_{\rm xc}^{\rm LSDA} = \int n(\mathbf{r}) \,\epsilon_{\rm xc}^{\rm hom}(n^{\uparrow}(\mathbf{r}), n^{\downarrow}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$
(2.25)

$$= \int n(\mathbf{r}) \left[\epsilon_{\mathbf{x}}^{\mathrm{hom}}(n^{\uparrow}(\mathbf{r}), n^{\downarrow}(\mathbf{r})) + \epsilon_{\mathrm{c}}^{\mathrm{hom}}(n^{\uparrow}(\mathbf{r}), n^{\downarrow}(\mathbf{r})) \right] d\mathbf{r}$$
(2.26)

En LSDA, le calcul se fait séparément sur les densités up et down et le couplage est assuré par le terme d'échange-corrélation.⁸ L'axe de quantification du spin est le même en chaque point de l'espace, et sans le couplage spin-orbite, il n'existe pas de lien direct entre la direction du spin et les axes du cristal. Il est souvent utile d'introduire la polarisation de spin $\zeta(\mathbf{r})$ qui permet de voir immédiatement si un système est spin-polarisé ou pas. La donnée de $n(\mathbf{r})$ et de $\zeta(\mathbf{r})$ est équivalente à la connaissance de $n^{\uparrow}(\mathbf{r})$ et $n^{\downarrow}(\mathbf{r})$.

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{n^{\uparrow}(\mathbf{r}) - n^{\downarrow}(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}$$
(2.27)

La LDA est un cas particulier de la LSDA, car il suffit de poser $n^{\uparrow}(\mathbf{r}) = n^{\downarrow}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})/2$. Il est évident qu'un solide est loin d'être une mer homogène d'électrons de sorte qu'il paraît surprenant que la L(S)DA donne des résultats assez proches des valeurs expérimentales. Cependant, dans certains cas, on constate a posteriori que l'approximation locale n'est pas justifiée, de sorte qu'on est obligé d'utiliser d'autres fonctionnelles d'échange-corrélation comme la Generalized Gradient Approximation pour laquelle $\epsilon_{xc}([n], \mathbf{r})$ dépend également du gradient de $n^{\uparrow}(\mathbf{r})$ et de $n^{\downarrow}(\mathbf{r})$.

2.6 En pratique

Nous nous sommes placés dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer et nous avons vu qu'il était nécessaire d'utiliser une forme approchée de la fonctionnelle d'échangecorrélation afin de pouvoir appliquer la DFT en pratique. Nous allons voir que le traitement

⁸Ce terme impose par exemple le principe d'exclusion de Pauli.

numérique du problème conduit à une discrétisation des différentes grandeurs, ce qui introduit inévitablement des sources d'imprécisions supplémentaires. Il est néanmoins possible de contrôler les approximations que nous présenterons ci-dessous et d'effectuer des études de convergence. Si on désire comparer des résultats relatifs à des phases différentes, il est essentiel de choisir un jeu de paramètres commun.

L'énergie de coupure

Pour un solide périodique infini avec des conditions périodiques de Born-von-Karman, le théorème de Bloch s'applique, de sorte que les fonctions d'onde des particules fictives⁹ peuvent s'écrire sous forme suivante :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{avec}$$
 (2.28)

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{2.29}$$

La fonction de Bloch $\psi_{\mathbf{k}}$ est le produit d'une onde plane par une fonction périodique dans l'espace réel qui peut donc être développée en série de Fourier. On obtient ainsi :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$
(2.30)

$$= \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$
(2.31)

Théoriquement, il faudrait utiliser une base infinie d'ondes planes, mais en pratique, le développement en série est tronqué à un certain terme qui est défini par l'énergie de coupure E_{cut} . Plus précisément, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à E_{cut} .

$$\frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m} < E_{\rm cut} \tag{2.32}$$

Une augmentation de $E_{\rm cut}$ permet d'étendre la base et d'améliorer ainsi la précision du calcul, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul. La plupart des calculs sur le BiFeO₃ ont été effectués avec une énergie de coupure de 45Ha, ce qui correspond à environ 1200eV et à l'utilisation d'environ 13500 ondes planes. L'énergie de coupure minimale permettant un traitment correct du problème dépend du pseudopotentiel utilisé et du système étudié, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer des études de convergence avant d'interpréter les résultats.

Les pseudopotentiels

Nous venons de voir qu'il est utile de minimiser le nombre d'ondes planes incluses dans la base pour garantir des temps de calcul raisonnables. Rappelons que la base d'ondes planes doit être d'autant plus grande que les fonctions d'onde décrites oscillent fortement. L'introduction des pseudopotentiels permet d'éliminer une grande partie de ces oscillations et de diminuer en même temps le nombre d'électrons considérés dans le calcul.

Il est généralement admis que seuls les électrons de valence contribuent de façon significative aux propriétés chimiques et physiques d'un corps donné alors que les électrons de coeur ne sont

⁹On omettra l'indice i pour ne pas alourdir les notations

pas fortement sensibles à l'environnement chimique. On a alors recours à l'approximation des coeurs gelés qui consiste à considérer le problème des électrons de coeur résolu une fois pour toutes et à ne plus recalculer les fonctions d'onde correspondantes. Ainsi, le nombre d'électrons réellement traités est réduit, ce qui produit un gain considérable en temps de calcul.

De plus, pour rester orthogonales aux orbitales de coeur, les fonctions d'onde des électrons de valence oscillent rapidement dans la région proche du noyau. On remplace alors le potentiel dû au noyau et aux électrons de coeur par un potentiel fictif qui donne lieu aux mêmes fonctions d'onde de valence au delà d'un certain rayon de coupure. Cependant, en-dessous de cette distance, les fonctions d'onde sont remplacées par des pseudofonctions plus douces que les fonctions d'onde réelles, ce qui permet de restreindre la base d'ondes planes et de diminuer ainsi l'énergie de coupure.

En résumé, l'utilisation d'un pseudopotentiel réduit d'une part le nombre d'électrons considérés dans le problème en ne tenant compte que des électrons de valence et permet d'autre part de restreindre la base d'ondes planes pour les électrons de valence en éliminant la plupart des oscillations des fonctions d'onde dans la région de coeur. La génération d'un pseudopotentiel se fait à partir d'un atome isolé et on impose que les énergies propres obtenues avec le pseudopotentiel soient égales aux énergies atomiques réelles. L'hypothèse principale est alors d'admettre que le pseudopotentiel construit pour un atome donné est transférable, c'est-à-dire que les résultats obtenus restent corrects si l'atome est placé dans un certain environnement chimique. La construction d'un tel potentiel est généralement assez délicate, car il faut estimer un rayon de coupure convenable et choisir les électrons pouvant être considérés comme chimiquement inertes (coeur et semi-coeur). On essaie donc de trouver un compromis entre la transférabilité du pseudopotentiel et la diminution de temps de calcul qu'il engendre en autorisant un E_{cut} moins important. En général, il est obligatoire de tester un nouveau pseudopotentiel dans des environnements bien connus pour vérifier s'il reproduit bien les résultats auxquels on s'attend.

Voici les électrons de valence considérés dans les différents atomes du BiFeO₃.

Bi :
$$5d^{10}6s^26p^3$$

Fe : $3s^23p^63d^64s^2$
O : $2s^22p^4$

Comme nous allons le voir, la maille du BiFeO₃ contient 2 atomes de Bi et de Fe ainsi que 6 atomes d'O, ce qui donne un total de 98 électrons de valence par maille. Dans le cas des atomes de Bi et d'O, tous les électrons de coeur sont effectivement contenus dans le pseudopotentiel, tandis que dans le Fe, les électrons de semi-coeur $3s^2$ sont considérés comme électrons de valence.

Les grilles de points k

L'énergie totale du système n'est pas simplement égale à la somme des énergies des particules fictives, mais elle s'obtient par l'équation 2.19 et donc tout comme la densité électronique via des intégrales dans la zone de Brillouin (BZ). Théoriquement, il est nécessaire de calculer les valeurs propres de l'Hamiltonien en une infinité de points \mathbf{k} afin de pouvoir déterminer l'énergie totale du système. Les symétries permettent déjà de simplifier le problème. En effet, il est possible de se limiter à la zone de Brillouin irréductible (IBZ), car les opérations de symétrie permettent de régénérer la BZ complète, mais les différents points considérés sont toujours infiniment proches les uns des autres. Une méthode proposée par Monkhorst et Pack [23] permet d'approcher l'intégrale par une somme de termes calculés sur une grille tridimensionnelle finie de points \mathbf{k} . L'idée de base est que les fonctions d'onde ne varient pas très rapidement dans le voisinage d'un point \mathbf{k} , de sorte qu'il est possible de condenser l'information sur toute une région de la BZ en un point unique. Ainsi, il sera possible de ramener les intégrales à des sommes discrètes, de sorte que la détermination des valeurs propres doit être effectuée en un nombre de points limité.

Pour les calculs sur le BiFeO₃ nous avons systématiquement utilisé une grille de $6 \times 6 \times 6$ points **k**, qui se réduit selon la phase étudiée à 28 ou 38 points indépendants.

Le smearing

D'après ce qui précède, on calcule en pratique un nombre limité de valeurs propres de l'Hamiltonien en différents points \mathbf{k} définis par la grille d'intégration. Les niveaux obtenus sont progressivement peuplés par les électrons de valence et on pourrait croire que la fonction de Fermi-Dirac à 0K permet de traiter correctement un système dans son état fondamental. En réalité, il est nécessaire d'introduire dans certains calculs un paramètre supplémentaire appelé température de smearing ou simplement smearing.

Dans un métal, la densité d'états autour du niveau de Fermi est élevée et les différentes bandes sont très proches les unes des autres. Or, l'Hamiltonien du système dépend des occupations des niveaux d'énergie, ce qui signifie que la variation du nombre d'électrons sur un niveau peut modifier la position des autres. Il devient alors éventuellement nécessaire de remodifier les occupations des niveaux, ce qui risque provoquer une oscillation de l'algorithme de minimisation de la fonctionnelle d'énergie, qui peut éventuellement empêcher la convergence du calcul. La solution consiste à élargir la fonction de Fermi-Dirac pour permettre des occupations fractionnaires. Ainsi, les occupations des niveaux varient moins brusquement, ce qui stabilise les niveaux d'énergie et améliore convergence. En réalité, il ne faut pas y voir une vraie distribution de Fermi-Dirac à température finie, mais plutôt un paramètre de convergence régissant le peuplement des niveaux.

Dans un isolant, le niveau de Fermi n'est pas situé dans une bande, de sorte que la bande située au-dessus du niveau de Fermi est trop éloignée pour donner lieu à une oscillation de l'algorithme. Ainsi, il suffirait de conserver la fonction de Fermi-Dirac à 0K pour peupler les niveaux énergétiques. Cependant, même lors d'une optimisation de géométrie d'un isolant, on impose parfois un smearing, puisque les phases intermédiaires instables pourraient être métalliques.

En général, il ne suffit pas d'imposer un smearing quelconque, mais il est nécessaire d'effectuer une étude de convergence de l'énergie en fonction de ce paramètre. Malheureusement, la convergence en smearing n'est pas indépendante du nombre de points \mathbf{k} , de sorte qu'il est nécessaire de faire converger ces deux paramètres simultanément. Idéalement, il faudrait annuler le smearing et utiliser une grille infiniment dense de points \mathbf{k} .

D'après l'expérience et le calcul [18], on s'attend à ce que le BiFeO₃ dans la phase la plus stable soit un isolant de sorte que les résultats ne dépendent pas d'un smearing éventuel. Afin de comparer ces résultats avec ceux des autres phases dont nous ne savons a priori pas si elles sont isolantes ou métalliques, nous avons utilisé un smearing assez faible de 0.01Ha.

2.7 Conclusions

Nous venons donc de décrire comment il est possible de déterminer l'énergie de l'état fondamental d'un solide en étudiant un système fictif de particules indépendantes donnant lieu à la même densité que le système électronique réel. Nous sommes sortis du cadre habituel de la LDA élémentaire en tenant explicitement compte du spin (scalaire) des électrons et des particules Kohn-Sham. D'autre part, nous avons mis en évidence les simplifications requises pour pouvoir appliquer de cette théorie. L'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation du terme d'échange-corrélation sont de nature fondamentale, tandis que le traitement numérique introduit des paramètres supplémentaires qui sont néanmoins maîtrisées par l'utilisateur d'un code de calcul ab-initio.

Dans l'annexe A, nous présentons une extension de cette théorie aux spineurs qui sont indispensables pour une description quantique du magnétisme tridimensionnel. Dans la suite de ce mémoire, la théorie présentée dans ce chapitre sera mise en oeuvre pour étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et vibrationnelles du BiFeO₃. Avant de rapporter nos résultats, nous présenterons tout d'abord de façon détaillée la structure des différentes phases de ce matériau.

Chapitre 3

La structure du BiFeO₃

3.1 Introduction

Nous commençons par discuter brièvement les transitions de phase structurales et magnétiques mises en évidence expérimentalement afin de justifier la nécessité d'une description détaillée de différentes phases géométriques du BiFeO₃.





A température ambiante, le BiFeO₃ est simultanément caractérisé par des ordres ferroélectrique et antiferromagnétique. La structure cristalline correspondante appartient au groupe symétrie R3C, de sorte que la maille élémentaire est rhomboédrique¹. Dans de nombreux papiers, cette structure est qualifiée de perovskite déformée, mais il s'agit en fait de celle bien connue du LiNbO₃. Il sera intéressant de déterminer le lien qui existe entre cette structure et la perovskite.

Les températures de Néel et de Curie du $BiFeO_3$ sont assez élevées de sorte que ce matériau est potentiellement intéressant pour de nombreuses applications. L'évolution en température des ordres électriques et magnétiques est schématisée à la figure 3.1.

A $T_N \simeq 650 K$, on rapporte une transition de la phase antiferromagnétique (AFM) vers une phase paramagnétique (PM) qui ne provoque pas de modification fondamentale de la structure [13].

A $T_C \simeq 1100K$, on assiste à un passage d'une phase ferroélectrique (FE) vers une phase

¹Comme nous allons le voir, il existe une description équivalente qui fait appel à une maille hexagonale.

paraélectrique (PE) [24]. A ce jour, la structure géométrique de la phase paraélectrique n'est pas univoquement déterminée bien que de nombreuses expériences aient été réalisées par le passé. On identifie a priori deux structures compatibles avec l'absence de ferroélectricité et suffisamment proches de la structure stable à température ambiante R3C. D'une part, le choix le plus naturel est sans doute la structure paraélectrique $R\overline{3}C$ du LiNbO₃ qui possède un centre d'inversion supprimant toute ferroélectricité. D'autre part, il doit sûrement exister un lien entre la perovskite $Pm\overline{3}m$ et la phase R3C, puisque beaucoup de composés ABO₃ cristallisent dans une telle structure et la phase stable du BiFeO₃ est souvent qualifiée de perovskite déformée.

Dans ce chapitre nous décrirons successivement ces trois phases en partant de la perovskite, qui est la plus symétrique, et nous analyserons en détail l'effet de chaque degré de liberté autorisé dans les phases $R\overline{3}C$ et R3C.

Dans chaque cas, nous fournirons les coordonnées génériques compatibles avec le groupe de symétrie du composé dans le système hexagonal et nous quantifierons les déplacements atomiques permettant le passage d'une structure à l'autre. Cette étape un peu fastidieuse n'est pas seulement utile dans une interprétation ultérieure des modes propres de vibration, mais elle permettra également une meilleure compréhension des calculs de géométrie réalisés dans la suite. En effet, ceux-ci donnent seulement accès aux positions atomiques dont la signification n'est pas toujours immédiate. Pour leur interprétation, on pourra se ramener à l'analyse donnée ci-après. Il sera ainsi possible d'établir un lien entre les déplacements atomiques et les propriétés électriques et magnétiques du matériau. Ce chapitre est uniquement consacré aux transitions géométriques, tandis que le problème de l'ordre magnétique sera abordé dans les chapitres suivants.

3.2 Les systèmes de coordonnées utilisés

Dans la suite, nous aurons recours à trois systèmes de coordonnées dont les avantages respectifs sont résumés ci-dessous.

Les axes cartésiens sont orthogonaux, de sorte que le calcul des distances entre atomes et des angles entre vecteurs est facilité. Les coordonnées atomiques dans ce repère ne prennent généralement pas une forme simple dans le cas d'une maille rhomboédrique, mais leur interprétation est assez immédiate. Ainsi, ils permettent de déterminer les transformations géométriques nécessaires pour expliquer le passage d'une phase à une autre. De plus, ABINIT sort généralement les vecteurs propres de vibration et les tenseurs de charges effectives en coordonnées cartésiennes.

Les coordonnées hexagonales sont définies par deux vecteurs de base \mathbf{a} et \mathbf{b} formant un angle de 120° et par un troisième vecteur \mathbf{c} perpendiculaire au plan formé par les deux premiers. Nous avons choisi d'orienter \mathbf{c} selon l'axe cartésien z et \mathbf{b} selon y. Les coordonnées hexagonales ont l'avantage de donner lieu à des coordonnées génériques assez simples qui permettent d'identifier immédiatement les degrés de liberté de chaque phase. De plus, le fait que l'axe \mathbf{c} est en même temps un axe C_3 du composé permet de visualiser facilement sa structure et de décrire aisément certains déplacements ferroélectriques.

Les coordonnées rhomboédriques sont définies par trois vecteurs \mathbf{a}', \mathbf{b}' et \mathbf{c}' ayant la même longueur a_{rh} , et définissant deux à deux un angle α_{rh} . Les coordonnées rhomboédriques sont celles qui sont le plus souvent employées dans la littérature et leur utilisation nous donnera l'occasion de comparer nos résultats à des valeurs expérimentales et à celles obtenues lors d'autres études ab-initio. L'avantage majeur est que la maille rhomboédrique est élémentaire et contient moins d'atomes que la maille hexagonale. En effet, pour construire la maille hexagonale complète, il ne suffit pas d'effectuer une simple transformation de coordonnées, mais il faut translater les 10 atomes de la maille rhomboédrique de $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$ et de $(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3})$.

Pour des raisons de symétrie, les vecteurs de base du système hexagonal **a** et **b** doivent avoir la même norme, de sorte qu'on peut se contenter de deux paramètres pour spécifier univoquement la maille utilisée. Dans le cas d'une maille hexagonale, il suffit ainsi de connaître les longueurs aet c, tandis que la donnée de la longueur a_{rh} et de l'angle α_{rh} spécifie univoquement la forme de la maille rhomboédrique. On peut facilement se convaincre que l'angle α_{rh} est relié au rapport c/a. L'axe hexagonal **c** est confondu avec la direction (1, 1, 1) du système rhomboédrique qui est en même temps un axe C_3 des structures étudiées.

Dans les sections suivantes, nous allons décrire la structure générale des trois phases et nous calculerons l'expression de l'angle de rotation² des atomes oxygène et de leur distance à l'axe. Nous fournirons donc des outils qui permettent de quantifier assez facilement des déplacements atomiques engendrés par les degrés de liberté des différentes phases, mais nous n'insisterons pas sur l'origine de ces mouvements. Il s'agit d'une étude purement théorique ne faisant appel à aucun calcul ab-initio, mais qui permettra une meilleure interprétation des résultats de ces derniers. Nous nous contenterons dans un premier temps de comparer les positions avant et après variation d'un certain degré de liberté de la phase étudiée. Ensuite, nous verrons que tous les déplacements proviennent en fait de simples translations. Un des espoirs est évidemment de pouvoir relier celles-ci à des modes de phonons.

3.3 La phase cubique perovskite $Pm\overline{3}m$

| atome | origine : Bi | origine : Fe |
|-------|------------------------------|-----------------|
| Bi | (0,0,0) | (0.5, 0.5, 0.5) |
| Fe | $\left(0.5, 0.5, 0.5\right)$ | (0,0,0) |
| 01 | $\left(0, 0.5, 0.5 ight)$ | (0.5, 0, 0) |
| O2 | (0.5, 0, 0.5) | (0, 0.5, 0) |
| O3 | (0.5, 0.5, 0) | (0, 0, 0.5) |

TAB. 3.1 – Coordonnées cartésiennes réduites des deux représentations les plus importantes de la structure cubique perovskite. Les deux points de vue sont reliés par une translation de vecteur (0.5, 0.5, 0.5). Si le Bi est choisi comme origine, les atomes d'oxygène occupent le centre des faces du cube. Si l'origine de la maille est un atome de Fe, les oxygènes sont situés au milieu de chacune des arêtes (voir figure 3.2(a))

Beaucoup de composés ABO₃ possèdent une structure cubique de type perovskite, et il semble donc naturel de penser que le BiFeO₃ peut cristalliser dans une structure similaire. Dans cette phase cubique, le seul degré de liberté est le paramètre de maille a_c alors que toutes les coordonnées atomiques sont fixées par symétrie. On se ramène généralement à deux représentations distinctes mais équivalentes qui diffèrent par le choix de l'origine de la maille. Les deux points de vue sont reliés par une translation rigide d'un vecteur $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. La table 3.1 donne les coordonnées réduites correspondantes. Si le Bi est choisi comme origine, on a la représentation la plus

² par rapport à une configuration de référence



FIG. 3.2 - (a): La maille cubique perovskite ayant un atome de Fe à l'origine. Un atome de Bi est situé au centre et les oxygènes occupent le milieu de chaque arête. (b) : Passage à la maille rhomboédrique à partir de deux mailles cubiques telles que représentées à la figure (a). Les vecteurs rouges sont les diagonales de trois faces d'un cube et constituent les vecteurs de base de la maille rhomboédrique. (c) : Une vue de tous les atomes de la maille rhomboédrique double permet de se convaincre que l'atome de Fe central est entouré d'un octaèdre d'oxygènes. (d) : La vue le long de l'axe (1,1,1) est particulièrement adaptée à l'étude des mouvements des atomes d'oxygène dans le plan perpendiculaire à cet axe.

connue de la perovskite dans laquelle les oxygènes sont situés au centre des faces de chaque cube. Dans l'autre représentation, l'origine de la maille est un atome de Fe et les atomes d'oxygène se trouvent alors au milieu de chaque arête. Dans les deux cas, l'axe (1,1,1) est un axe d'ordre 3 et présente une alternance d'atomes de Fe et de Bi. Les atomes de Fe sont entourés d'oxygènes situés aux sommets d'un octaèdre régulier.

En vue de faire le lien avec les phases de plus basse symétrie $R\overline{3}C$ et $R\overline{3}C$, il est utile de décrire la phase perovskite grâce à une maille rhomboédrique. Afin de mieux comprendre le raisonnement qui suit, il est utile de se référer à la figure 3.2. Dans toutes les figures de ce chapitre, les atomes rouges aux extrémités de la maille sont du Fe, les petits atomes rouges foncés représentent l'oxygène, tandis que les atomes bleus correspondent au Bi. Le passage de la maille cubique (figure (a)) vers une maille rhomboédrique (figure (c)) s'effectue aisément si on représente deux mailles cubiques³ ayant une diagonale et un sommet (atome de Fe) communs. Les nouveaux vecteurs de base sont les diagonales de 3 faces d'un cube qui se coupent en un même sommet qu'on prend comme origine de la maille rhomboédrique. La figure (b) décrit comment on obtient les vecteurs de base ainsi que la maille rhomboédrique vide à partir des deux cubes. La figure (c) montre les atomes contenus dans la maille ainsi construite. La figure (d) donne une vue le long de l'axe (1, 1, 1) de la maille rhomboédrique qui est confondu avec la diagonale commune des cubes initiaux. Il est important de remarquer que la maille obtenue n'est pas primitive mais double, ce qui est d'une part nécessaire pour faire le lien avec les autres phases, mais permet également de simuler des ordres magnétiques différents. La maille rhomboédrique ainsi obtenue est caractérisée par un angle $\alpha_{rh} = 60^{\circ}$, mais, dans les autres phases, il est possible que cet angle soit modifié ainsi que la longueur a_{rh} des arêtes.

3.4 La phase paraélectrique $R\overline{3}C$

Une structure appartenant au groupe de symétrie $R\overline{3}c(\sharp 167)$ possède un centre d'inversion et peut donc être qualifiée de paraélectrique. La maille élémentaire est rhomboédrique et décrite par les valeurs de a_{rh} et α_{rh} . Contrairement à ce que nous avons constaté dans la phase perovskite, la symétrie ne fixe pas univoquement la position de tous les atomes de la maille. En fait, un degré de liberté est autorisé et on rapporte dans le tableau 3.2 les coordonnées hexagonales des 10 atomes de la maille rhomboédrique. Afin de mieux mettre en évidence une analogie avec la phase ferroélectrique qui sera étudiée dans le paragraphe suivant, nous désignons ce paramètre par ΔO_2 . Comme la maille hexagonale complète est plus grande que la maille rhomboédrique, il faut encore translater ces atomes de $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ pour construire la maille hexagonale entière.

Une vue le long de l'axe (1, 1, 1) de la maille élémentaire rhomboédrique pour différentes valeurs de ΔO_2 est représentée sur la figure 3.3. Tout comme dans la phase perovskite, il y a une alternance entre atomes de Fe et de Bi le long de l'axe (1, 1, 1). Entre un atome de Fe et un atome de Bi sont situés 3 atomes d'oxygènes disposés aux sommets d'un triangle équilatéral contenu dans un plan perpendiculaire à l'axe. On peut facilement se convaincre que deux triangles d'oxygènes successifs sont tournés l'un par rapport à l'autre, ce qui est évident vu qu'il y a un centre d'inversion entre les deux plans.

³L'origine de chaque cube est un atome de Fe, de sorte qu'ils correspondent à ceux donnés sur la figure (a).



 $\Delta O_2 = 0$

 $\Delta O_2 = \frac{1}{6}$ perovskite



$$\Delta O_2 = \frac{1}{4} \qquad \qquad \Delta O_2 = 0.4$$

FIG. 3.3 – Vue selon l'axe (1, 1, 1) de la maille rhomboédrique de la phase paraélectrique pour différentes valeurs de ΔO_2 . Une variation de ΔO_2 entraîne une modification de la distance des atomes d'oxygène à l'axe ainsi qu'une rotation dans le plan de la figure. La position des atomes de Fe reste fixe, de sorte que les brisures dans les liens tracés traduisent la rotation des atomes d'oxygène. On voit bien que la distance minimale à l'axe est atteinte pour la structure perovskite qui correspond à $\Delta O_2 = \frac{1}{6}$.

| atome | X | у | Z |
|-------------|---|---|--------------------------|
| Fe1 | 0 | 0 | 0 |
| ${\rm Fe2}$ | 0 | 0 | $\frac{1}{2}$ |
| Bi1 | 0 | 0 | $\frac{\overline{1}}{4}$ |
| Bi2 | 0 | 0 | $\frac{\overline{3}}{4}$ |
| 01 | $-\frac{1}{3}$ | $-\left(\frac{1}{3}-\Delta O_2\right)$ | $\frac{7}{12}$ |
| O2 | $\left(\frac{1}{3} - \Delta O_2\right)$ | $-\Delta O_2$ | $\frac{17}{12}$ |
| O3 | ΔO_2 | $\frac{1}{3}$ | $\frac{7}{12}$ |
| O4 | $-\left(\frac{1}{3}-\Delta O_2\right)$ | ΔO_2 | $\frac{5}{12}$ |
| O5 | $-\Delta O_2$ | $-\frac{1}{3}$ | $\frac{5}{12}$ |
| 06 | $\frac{1}{3}$ | $\left(\frac{1}{3} - \Delta O_2\right)$ | $\frac{5}{12}$ |

TAB. 3.2 – Positions des 10 atomes de la maille rhomboédrique exprimées en coordonnées hexagonales.

A la fin d'un calcul de relaxation structurale, nous disposerons des coordonnées atomiques et il sera possible d'en déduire la valeur de ΔO_2 correspondant à la phase $R\overline{3}C$ stable du BiFeO₃. D'autre part, on constate qu'on retrouve la phase perovskite si on pose $\Delta O_2 = \frac{1}{6}$ et si on néglige une déformation éventuelle de la maille. Il paraît alors intéressant d'étudier la signification géométrique du paramètre ΔO_2 afin d'acquérir une compréhension plus intuitive des déplacements des atomes d'oxygène lors du passage de la phase perovskite vers la structure $R\overline{3}C$. Pour cela, il est nécessaire de calculer les coordonnées cartésiennes des atomes d'oxygène en fonction de ΔO_2 . Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.3.

| atome | Х | У | Z |
|-------|---|--|-----------------|
| 01 | $-\frac{\sqrt{3}}{6}a$ | $\left(\Delta O_2 - \frac{1}{6}\right)a$ | $\frac{7}{12}c$ |
| O2 | $\frac{\sqrt{3}}{2}\left(\frac{1}{3}-\Delta O_2\right)a$ | $-\left(\frac{1}{6}+\frac{1}{2}\Delta O_2\right)a$ | $\frac{7}{12}c$ |
| O3 | $-\frac{\sqrt{3}}{2}\Delta O_2 a$ | $\left(-\frac{1}{2}\Delta O_2 + \frac{1}{3}\right)a$ | $\frac{7}{12}c$ |
| 04 | $-\frac{\sqrt{3}}{2}\left(\frac{1}{3}-\Delta O_2\right)a$ | $\left(\frac{1}{6} + \frac{1}{2}\Delta O_2\right)a$ | $\frac{5}{12}c$ |
| O5 | $-\frac{\sqrt{3}}{2}\Delta O_2 a$ | $\left(\frac{1}{2}\Delta O_2 - \frac{1}{3}\right)a$ | $\frac{5}{12}c$ |
| O6 | $\frac{\sqrt{3}}{6}a$ | $\left(\frac{1}{6} - \Delta O_2\right) a$ | $\frac{5}{12}c$ |

TAB. 3.3 – Positions des 6 atomes d'oxygène de la maille rhomboédrique paraélectrique exprimées en coordonnées cartésiennes.

On s'aperçoit que chaque atome d'oxygène est soumis à une translation d'orientation fixée et dont la longueur est déterminée par ΔO_2 et par le paramètre de maille a. Il paraît naturel de choisir la perovskite $\Delta O_2 = \frac{1}{6}$ comme référence, car il sera alors possible de quantifier les modifications structurales⁴ lors d'une véritable transition de phase. Si on note \mathbf{U}_i le vecteur de translation agissant sur l'atome O_i pour passer de la perovskite à la phase $R\overline{3}C$, on obtient

⁴Si on néglige la déformation de la maille

facilement les résultats suivants grâce au tableau 3.3.

$$\mathbf{U_1} = \begin{pmatrix} 0\\ \Delta O_2 a\\ 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{U_2} = \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2}\Delta O_2 a\\ -\frac{1}{2}\Delta O_2 a\\ 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{U_3} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}\Delta O_2 a\\ -\frac{1}{2}\Delta O_2 a\\ 0 \end{pmatrix}$$
(3.1)
$$\mathbf{U_4} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}\Delta O_2 a\\ \frac{1}{2}\Delta O_2 a\\ 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{U_5} = \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2}\Delta O_2 a\\ \frac{1}{2}\Delta O_2 a\\ 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{U_6} = \begin{pmatrix} 0\\ -\Delta O_2 a\\ 0 \end{pmatrix}$$

Les directions des vecteurs sont définies par les côtés des triangles équilatéraux de la phase perovskite, et leur action est illustrée à la figure 3.4. Initialement, les projections des 6 atomes d'oxygène se trouvent sur un cercle dont le centre est situé sur l'axe. Il est donc possible de décomposer les vecteurs de translation en une composante normale responsable d'une variation de la distance à l'axe et en une composante tangentielle qui peut s'interpréter comme un mouvement de rotation. Il est important de voir que les triangles d'oxygène restent équilatéraux lors de ces déplacements. En effet, tous les vecteurs ont une norme égale à $\Delta O_2 a$, et ils ne modifient pas l'angle entre les trois atomes d'oxygène d'un même plan, car ils définissent deux à deux un angle de 120°. Le mouvement de rotation des atomes d'oxygène autour de l'axe central sous l'effet des U_i est bien visible sur la figure 3.4. A première vue, on serait tenté d'affirmer que les atomes s'écartent toujours de l'axe, mais ce n'est par exemple pas vrai lors du passage du cas $\Delta O_2 = 0$ vers la structure perovskite. Les atomes 1 et 6 effectuent des mouvements verticaux dans la figure⁵ 3.4 et le théorème de Pythagore permet d'affirmer que la distance est effectivement réduite lors du passage de $\Delta O_2 = 0$ vers $\Delta O_2 = \frac{1}{6}$. Pour les autres atomes, on peut effectuer un raisonnement similaire ou utiliser tout simplement la symétrie du problème afin d'arriver à la même conclusion.

Quantifions finalement les variations de distance et les rotations que nous venons de mettre en évidence. Ces calculs sont un peu fastidieux, mais ne présentent aucune difficulté majeure puisque nous travaillons en coordonnées cartésiennes. Ainsi, la distance de chacun des oxygènes à l'axe (1,1,1) est donnée par la relation suivante dans laquelle a est le paramètre de maille hexagonal.

$$d_{O-axe}(\Delta O_2) = a\sqrt{\Delta O_2^2 - \frac{1}{3}\Delta O_2 + \frac{1}{9}}$$
(3.2)

Pour $\Delta O_2 \in [0; \frac{1}{6}]$, la distance à l'axe diminue si ΔO_2 augmente et au delà de $\frac{1}{6}$, la distance réaugmente. La fonction est donc minimale pour $\Delta O_2 = \frac{1}{6}$, ce qui correspond justement à la structure cubique perovskite.

Une variation du paramètre ΔO_2 entraîne également une rotation des atomes d'oxygène. Pour s'en rendre compte, il suffit d'effectuer le produit scalaire en coordonnées cartésiennes pour un atome d'oxygène donné, mais en choisissant différentes valeurs de ΔO_2 . Afin d'obtenir l'angle de rotation mesuré dans le plan du triangle équilatéral, il faut fixer d'abord la coordonnée z à 0, ce qui revient à choisir comme origine l'intersection du plan considéré avec l'axe de rotation. Si on prend $\Delta O_2 = \frac{1}{6}$ comme référence, l'angle ainsi calculé est donc la projection sur un plan perpendiculaire

⁵On parle évidemment d'un mouvement dans le plan de la feuille et pas selon la direction z



| $\Delta O_2 = 0$ | $\Delta O_2 = \frac{1}{2}$ perovskite |
|------------------|---------------------------------------|
| $\Delta 0_2 = 0$ | $\Delta O_2 = 6$ perovanite |



FIG. 3.4 – La superposition des vecteurs de translation U_i et de la figure 3.3 permet de comprendre l'effet de ΔO_2 . Les vecteurs indiquent les mouvements subis par les atomes d'oxygène lors du passage d'une image à l'autre. On met ainsi en évidence la variation de la distance des atomes à l'axe et leur mouvement de rotation.

 $\Delta O_2 = 0.4$

 $\Delta O_2 = \frac{1}{4}$

à l'axe (1,1,1) de l'angle entre le vecteur position d'un même atome d'oxygène considéré dans deux phases différentes. L'angle non orienté entre le vecteur position d'un atome d'oxygène de la structure perovskite et le vecteur position du même atome pour un ΔO_2 quelconque s'obtient grâce à l'expression suivante :

$$\cos\theta(\Delta O_2) = \frac{1}{\sqrt{12\left(\Delta O_2^2 - \frac{1}{3}\Delta O_2 + \frac{1}{9}\right)}}$$
(3.3)

Un calcul similaire basé sur le produit vectoriel fournit :

$$\sin\theta(\Delta O_2) = \frac{\Delta O_2 - \frac{1}{6}}{\sqrt{\Delta O_2^2 - \frac{1}{3}\Delta O_2 + \frac{1}{9}}}$$
(3.4)

En résumé, le paramètre ΔO_2 est responsable d'une variation de la distance des oxygènes à l'axe (1,1,1) donnée par 3.2 et d'une rotation dont l'angle est défini par les équations 3.3 et 3.4. L'angle de rotation ne dépend pas des paramètres de maille et en particulier pas du rapport c/a, c'est-à-dire de l'angle entre les vecteurs de base du système rhomboédrique. Remarquons par exemple que pour $\Delta O_2 = 0$, l'angle de rotation vaut 30°, ce qui semble bien correspondre à ce qu'on observe dans la figure 3.3.

3.5 La phase ferroélectrique R3C

Le groupe de symétrie de la phase ferroélectrique est $R3C(\sharp 161)$, ce qui signifie que le nombre d'éléments de symétrie est réduit par rapport à la phase paraélectrique. Ainsi, il n'y a plus de centre d'inversion, de sorte que cette phase est susceptible de présenter une polarisation spontanée. Il semble également logique que le nombre de degrés de liberté du système augmente vu que la structure est soumise à moins de contraintes de symétrie. La maille élémentaire est à nouveau rhomboédrique et définie par les paramètres de maille a_{rh} et α_{rh} . Le tableau 3.4 contient les coordonnées réduites des 10 atomes de la maille rhomboédrique compatibles avec le groupe de symétrie. Dans la suite, nous allons essayer de comprendre comment on peut passer de la phase paraélectrique $R\overline{3}C$ vers la phase ferroélectrique.

On constate aisément que le paramètre ΔO_2 joue exactement le même rôle que dans la phase paraélectrique et engendre par conséquent un ensemble de translations donnant lieu à une rotation des atomes d'oxygène couplée à une augmentation de la distance à l'axe par rapport à la phase perovskite. Il reste alors à analyser les degrés de liberté distinguant la structure R3Cde la structure centrosymétrique pour comprendre les mouvements atomiques correspondant à cette transition de phases.

La signification des paramètres ΔBi et ΔO_3 est évidente, car ils traduisent simplement des déplacements le long de l'axe z. Leur signe et leur valeur ne sont évidemment pas encore connues, mais notons dès à présent que si les mouvements des atomes de Bi et de O s'effectuent en sens opposés et/ou avec des amplitudes différentes, la structure va développer une polarisation spontanée. On qualifiera donc systématiquement cette phase de ferroélectrique, même si ce n'est pas justifié dans certaines situations. Les déplacements verticaux des atomes d'un même type sont identiques, ce qui signifie qu'une modification de ces paramètres ne donne par exemple pas lieu à une déformation des octaèdres d'oxygène.
| atome | Х | У | Z |
|-------------|---|--|--|
| Fe1 | 0 | 0 | 0 |
| ${\rm Fe2}$ | 0 | 0 | $\frac{1}{2}$ |
| Bi1 | 0 | 0 | $\frac{1}{4} + \Delta Bi$ |
| Bi2 | 0 | 0 | $\frac{3}{4} + \Delta Bi$ |
| 01 | $-\left(\frac{1}{3}+\Delta O_1\right)$ | $-\left(\frac{1}{3}-\Delta O_2\right)$ | $\frac{7}{12} - \Delta O_3$ |
| O2 | $\left(\frac{1}{3} - \Delta O_2\right)$ | $-\left(\Delta O_1 + \Delta O_2\right)$ | $\frac{\overline{7}}{12} - \Delta O_3$ |
| O3 | $\Delta O_1 + \Delta O_2$ | $\frac{1}{3} + \Delta O_1$ | $\frac{\overline{7}}{12} - \Delta O_3$ |
| O4 | $-\left(\frac{1}{3}-\Delta O_1-\Delta O_2\right)$ | ΔO_2 | $\frac{5}{12} - \Delta O_3$ |
| O5 | $-\Delta O_2$ | $-\left(\frac{1}{3}-\Delta O_1\right)$ | $\frac{5}{12} - \Delta O_3$ |
| O6 | $\frac{1}{3} - \Delta O_1$ | $\left(\frac{1}{3} - \Delta O_1 - \Delta O_2\right)$ | $\frac{5}{12} - \Delta O_3$ |

TAB. 3.4 – Positions des 10 atomes de la maille rhomboédrique exprimées en coordonnées hexagonales

Afin de compléter la description de la phase ferroélectrique, il est nécessaire d'analyser les déformations engendrées par le paramètre ΔO_1 . La figure 3.5 représente une projection sur un plan (1, 1, 1) de la structure avec $\Delta O_2 = \frac{1}{6}$. Le cas $\Delta O_1 = 0$ correspond donc à la structure perovskite, ce qui nous permet d'effectuer une étude similaire à celle la phase $R\overline{3}C$.

| atome | X | у | Z |
|-------|--|--|---|
| 01 | $-\frac{\sqrt{3}}{2}\left(\frac{1}{3}+\Delta O_1\right)a$ | $\left(-\frac{1}{6} + \Delta O_2 + \frac{1}{2}\Delta O_1\right)a$ | $\left(\frac{7}{12} - \Delta O_3\right)c$ |
| O2 | $\frac{\sqrt{3}}{2}\left(\frac{1}{3}-\Delta O_2\right)a$ | $\left(-\frac{1}{6} - \frac{1}{2}\Delta O_2 - \Delta O_1\right)a$ | $\left(\frac{7}{12} - \Delta O_3\right)c$ |
| O3 | $\frac{\sqrt{3}}{2}\left(\Delta O_1 + \Delta O_2\right)a$ | $\left(-\frac{1}{2}\Delta O_2 + \frac{1}{3} + \frac{1}{2}\Delta O_1\right)a$ | $\left(\frac{7}{12} - \Delta O_3\right)c$ |
| O4 | $-\frac{\sqrt{3}}{2}\left(\frac{1}{3}-\Delta O_2-\Delta O_1\right)a$ | $\left(\frac{1}{6} + \frac{1}{2}\Delta O_2 - \frac{1}{2}\Delta O_1\right)a$ | $\left(\frac{5}{12} - \Delta O_3\right)c$ |
| O5 | $-\frac{\sqrt{3}}{2}\Delta O_2 a$ | $\left(\frac{1}{2}\Delta O_2 - \frac{1}{3} + \Delta O_1\right)a$ | $\left(\frac{5}{12} - \Delta O_3\right)c$ |
| O6 | $\frac{\sqrt{3}}{2}\left(\frac{1}{3} - \Delta O_1\right)a$ | $\left(\frac{1}{6} - \Delta O_2 - \frac{1}{2}\Delta O_1\right)a$ | $\left(\frac{5}{12} - \Delta O_3\right)c$ |

TAB. 3.5 – Positions des 6 atomes d'oxygène de la maille rhomboédrique ferroélectrique exprimées en coordonnées cartésiennes.

Les coordonnées cartésiennes des atomes d'oxygène sont fournies dans le tableau 3.5. On y met en évidence les mouvements déjà observés dans la phase paraélectrique, ainsi qu'un ensemble de translations engendrées par le paramètre ΔO_1 . Les vecteurs correspondants sont notés \mathbf{V}_i .

$$\mathbf{V_1} = \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} \Delta O_1 a \\ \frac{1}{2} \Delta O_1 a \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{V_2} = \begin{pmatrix} 0 \\ -\Delta O_1 a \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{V_3} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta O_1 a \\ \frac{1}{2} \Delta O_1 a \\ 0 \end{pmatrix}$$
(3.5)
$$\mathbf{V_4} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta O_1 a \\ -\frac{1}{2} \Delta O_1 a \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{V_5} = \begin{pmatrix} 0 \\ \Delta O_1 a \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{V_6} = \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} \Delta O_1 a \\ -\frac{1}{2} \Delta O_1 a \\ 0 \end{pmatrix}$$





| $\Delta O_1 = 0.05$ | |
|---------------------|--|
|---------------------|--|

FIG. 3.5 – Vue selon l'axe (1, 1, 1) de la maille rhomboédrique de la phase ferroélectrique pour différentes valeurs de ΔO_1 . Certains atomes d'oxygène se rapprochent, tandis que d'autres s'éloignent de l'axe. De plus, les brisures des liens suggèrent qu'une modification de ΔO_1 contribue également à une variation de l'angle entre le vecteur position d'un oxygène donné et celui de l'atome équivalent de la phase perovskite. ΔO_2 a été fixé à $\frac{1}{6}$.

 $\Delta O_1 = 0.075$

La figure 3.6 s'interprète de la même façon que la figure 3.4, mais la différence essentielle est que les vecteurs V_4 , V_5 et V_6 ont tendance à rapprocher trois atomes d'oxygène de l'axe, tandis que les trois autres vecteurs ont un effet opposé. Les atomes d'oxygène dans des plans voisins ne sont donc plus équivalents. Les rotations se traduisent par des brisures de plus en plus marquées des liaisons (fictives) reliant les atomes de Fe externes à l'axe de le rotation. Il est de nouveau possible de décomposer les V_i en une composante tangentielle responsable d'une rotation et en une contribution normale. L'effet de cette dernière est que chacun des atomes d'oxygène du plan supérieur s'écarte de l'axe (1, 1, 1) d'une distance proportionnelle à ΔO_1 , tandis que les atomes du plan inférieur se rapprochent de cet axe. Les triangles que forment les différents atomes d'oxygène restent équilatéraux, mais ne sont plus équivalents comme c'était le cas dans la phase $R\overline{3}C$.

Nous venons d'étudier en détail l'effet de ΔO_1 , mais il est essentiel de garder à l'esprit que sur un atome O_i agissent simultanément les vecteurs U_i et V_i . La décomposition effectuée peut paraître arbitraire et n'a peut-être pas d'origine physique, mais elle permet néanmoins d'interpréter les différents degrés de liberté, ce qui est le but principal de ce chapitre. Tout comme pour la phase paraélectrique, nous allons calculer la distance des atomes d'oxygène à l'axe et nous quantifierons les rotations subies par ces atomes.

Comme les vecteurs \mathbf{V}_i nous le suggèrent, les deux groupes d'atomes d'oxygène ne sont plus équivalents. Ainsi, pour la distance des atomes O_1 , O_2 et O_3 à l'axe vaut :

$$d_{O-axe} = a\sqrt{\Delta O_2^2 - \frac{1}{3}\Delta O_2 + \frac{1}{9} + \Delta O_1^2 + \frac{1}{3}\Delta O_1 + \Delta O_1 \Delta O_2}$$
(3.6)

Les trois premiers termes sous la racine sont identiques à ceux qui ont été trouvés dans l'équation 3.2, ce qui semble confirmer que ΔO_2 joue le même rôle que dans le cas paraélectrique, comme nous l'avons déjà signalé lors de la discussion relative aux coordonnées atomiques. Les autres termes sous la racine illustrent bien l'effet de ΔO_1 , car si ΔO_1 et ΔO_2 sont positifs, la distance à l'axe des 3 premiers atomes d'oxygène est supérieure à celle qu'on obtient dans la phase paraélectrique pour une même valeur de ΔO_2 .

Pour les atomes O_4 , O_5 et O_6 , on trouve une expression similaire, mais la modification apportée à la distance obtenue pour le cas paraélectrique est différente :

$$d_{O-axe} = a\sqrt{\Delta O_2^2 - \frac{1}{3}\Delta O_2 + \frac{1}{9} + \Delta O_1^2 - \frac{2}{3}\Delta O_1 + \Delta O_1\Delta O_2}$$
(3.7)

Le signe du cinquième terme de cette expression est opposé à celui du terme correspondant de l'équation 3.6, ce qui montre bien que ΔO_1 n'agit pas de la même façon sur des oxygènes contenus dans des plans différents. Insistons sur le fait que le mouvement total des atomes d'oxygène est déterminé par l'importance relative des valeurs de ΔO_1 et ΔO_2 . Ainsi, si $O_1 \in [0; \frac{2}{3} - O_2]$, la correction apportée est négative et les oxygènes inférieurs se rapprochent de l'axe lors du passage de la phase paraélectrique vers la phase ferroélectrique. Pour $\Delta O_1 = \frac{2}{3} - \Delta O_2$, les trois derniers oxygènes sont à la même distance de l'axe que dans le phase paraélectrique. Si $\Delta O_2 \geq \frac{2}{3}$ on observe uniquement des éloignements quel que soit $\Delta O_1 \geq 0$.

Finalement, on peut effectuer un raisonnement similaire à celui de la section précédente pour quantifier l'angle de rotation des oxygènes par rapport à la structure perovskite qui est caractérisée par $\Delta O_1 = 0$ et $\Delta O_2 = \frac{1}{6}$. Un simple calcul de produits scalaires et vectoriels dans le plan formé par les trois premiers oxygènes donne :



 $\Delta O_1 = 0$ perovskite

 $\Delta O_1 = 0.025$



| $\Delta O_1 = 0.05$ | $\Delta O_1 = 0.075$ |
|---------------------|----------------------|
|---------------------|----------------------|

FIG. 3.6 – Nous avons superposé les vecteurs des translations engendrés par ΔO_1 à la figure 3.5 et nous observons un comportement similiare à celui décrit dans la figure 3.4. La différence principale est que les vecteurs V_4 , V_5 et V_6 ont tendance à rapprocher trois atomes d'oxygène de l'axe. Les autres vecteurs engendrent une augmentation de la distance des atomes d'oxygène à l'axe. L'effet de la rotation se traduit par des brisures de plus en plus marquées de liaisions (fictives) tracées entre les atomes.

$$\cos\theta = \frac{1 + 3\Delta O_1}{\sqrt{12\left(\Delta O_2^2 - \frac{1}{3}\Delta O_2 + \frac{1}{9} + \Delta O_1^2 + \frac{1}{3}\Delta O_1 + \Delta O_1\Delta O_2\right)}}$$
(3.8)

$$\sin\theta = \frac{\frac{1}{3} - \Delta O_1 - 2\Delta O_2}{2\sqrt{\Delta O_2^2 - \frac{1}{3}\Delta O_2 + \frac{1}{9} + \Delta O_1^2 + \frac{1}{3}\Delta O_1 + \Delta O_1\Delta O_2}}$$
(3.9)

Pour les trois autres atomes d'oxygène, on trouve :

$$\cos\theta = \frac{1 - 3\Delta O_1}{\sqrt{12\left(\Delta O_2^2 - \frac{1}{3}\Delta O_2 + \frac{1}{9} + \Delta O_1^2 - \frac{2}{3}\Delta O_1 + \Delta O_1\Delta O_2\right)}}$$
(3.10)

$$\sin\theta = \frac{\frac{1}{3} - \Delta O_1 - 2\Delta O_2}{2\sqrt{\Delta O_2^2 - \frac{1}{3}\Delta O_2 + \frac{1}{9} + \Delta O_1^2 - \frac{2}{3}\Delta O_1 + \Delta O_1\Delta O_2}}$$
(3.11)

Si on pose $\Delta O_1 = 0$, on retrouve les formules correspondant à la phase $R\overline{3}C$ et on rétablit l'équivalence des deux groupes d'atomes d'oxygène. Ainsi la phase paraélectrique se présente comme un cas particulier de la phase ferroélectrique, à une déformation de la maille près.

En résumé, lors du passage de la phase R3C vers la phase R3C, les atomes de Bi et de O effectuent des mouvements le long de l'axe C_3 , mais en sens opposés⁶. Le paramètre ΔO_2 est responsable d'un mouvement collectif des 6 atomes d'oxygène qui est composé d'une rotation autour de l'axe et d'un éloignement (par rapport à la phase perovskite) de celui-ci. Le terme ΔO_1 a pour effet d'augmenter les côtés d'un des triangles équilatéraux et de rapprocher les autres oxygènes de l'axe. C'est donc le terme ΔO_1 qui est responsable de la brisure de symétrie entre deux plans d'oxygène successifs. Les trois premiers oxygènes s'éloignent toujours de l'axe lors du passage de la phase paraélectrique vers la phase ferroélectrique, tandis que les derniers oxygènes peuvent se rapprocher ou s'écarter de l'axe, selon les valeurs des divers paramètres. De plus, les atomes d'oxygène effectuent un mouvement de rotation autour de l'axe (1, 1, 1)dont l'angle est le même pour tous les oxygènes d'un même triangle, mais qui dépend du triplet d'atomes d'oxygène considéré. Si on tient compte des mouvements verticaux décrits par ΔO_3 , il est légitime d'affirmer que les atomes d'oxygène effectuent des mouvements hélicoïdaux dont le rayon varie au cours de la trajectoire. Il est évident que ces mouvements déforment les octaèdres autour du Fe, ce qui explique pourquoi on parle souvent d'une structure perovskite déformée.

3.6 Résumé des liens entre les différentes phases

L'analyse précédente nous permet de comprendre le passage de la phase cubique $Pm\overline{3}m$ perovskite vers la structure R3C comme un processus en deux étapes.

D'une part, la distorsion de la cage d'oxygène décrite par le paramètre ΔO_2 permet de passer de la structure $Pm\overline{3}m$ vers une phase $R\overline{3}C$. Cette distorsion correspond essentiellement à une rotation des cages d'oxygène entourant les atomes de Fe. Elle est non polaire⁷ et on peut vérifier

⁶A priori, on n'en sait rien, mais les calculs ont montré que ΔBi et ΔO_3 sont bien du même signe.

⁷vu que les oxygènes bougent deux à deux dans des directions opposées

que les cages d'oxygène des atomes de Fe premiers voisins tournent dans des directions opposées, de sorte qu'on qualifiera cette distorsion d'antiferrodistortive (AFD).

D'autre part, une distorsion additionnelle du type de celle existant dans LiNbO₃ et décrite par les paramètres ΔO_1 , ΔO_3 et ΔBi , permet le passage de la phase $R\overline{3}C$ vers la phase R3C. Cette distorsion correspondant essentiellement à un mouvement relatif des oxygènes et des cations le long de la direction z (ΔBi , $\Delta O3$) est polaire de sorte qu'on la qualifiera de distorsion ferroélectrique (FE).

Ce mécanisme est résumé à la figure 3.7. Notons qu'il était arbitraire de figer d'abord la distorsion AFD puis la FE. Le processus inverse nous aurait fait passer par une phase intermédiaire de structure R3m.



FIG. 3.7 – Type de déplacements (η) pouvant être associés aux différentes transitions de phase envisagées. AFD = antiferrodistortif, FE = ferroélectrique.

3.7 Conclusions

Ce chapitre était consacré à une étude géométrique de la phase ferroélectrique stable à température ambiante du BiFeO₃ et de deux structures centrosymétriques pouvant potentiellement constituer la phase stable au-dessus de T_C . Cette partie a nécessité des calculs manuels un peu fastidieux mais servira de référence lors de l'étude ultérieure des propriétés du BiFeO₃. En effet, nous avons su caractériser les déplacements atomiques permettant de passer d'une phase à l'autre. Si l'on suit l'évolution des diverses propriétés du BiFeO₃ dans différentes structures, on verra qu'on peut toujours se ramener à des rotations et des translations élémentaires et éventuellement découvrir l'origine microscopique de divers comportements macroscopiques observés.

Le chapitre suivant donnera les résultats des optimisations géométriques ab-initio effectuées sur le $BiFeO_3$ et au lieu de considérer uniquement les coordonnées réduites sorties par le logiciel, il sera possible de se référer à ce qui précède afin d'avoir une interprétation plus géométrique des mouvements atomiques déterminés. L'analyse réalisée dans ce chapitre permettra également d'interpréter les modes propres de vibration au chapitre 6.

Chapitre 4

Structures géométrique et électronique du BiFeO₃

Dans ce chapitre, nous décrirons quelques propriétés essentielles du BiFeO₃ pouvant être obtenues à partir de calculs d'état fondamental. Nous présenterons ainsi les résultats des optimisations géométriques, les structures de bandes électroniques ainsi que les moments magnétiques locaux.

4.1 Optimisations structurales et ordre magnétique

Nous avons vu au chapitre 2 qu'il était possible de calculer l'énergie d'un solide possédant une géométrie donnée. Une application immédiate de cette théorie est l'optimisation de géométrie encore appelée relaxation structurale dont nous allons décrire brièvement le principe. Une déformation de la maille ou des déplacements atomiques provoquent généralement une variation de l'énergie totale du cristal. La structure d'état fondamental à 0K correspond au minimum global de l'hypersurface des énergies dans l'espace des degrés de liberté du système. Pour trouver la structure cristalline d'un solide, il suffit donc de minimiser son énergie en fonction des paramètres géométriques.

En pratique, on spécifie une certaine géométrie initiale et le système évolue en sens inverse des gradients des différents paramètres afin de se rapprocher du minimum énergétique. Surtout si le nombre de degrés de liberté est élevé, l'hypersurface d'énergie possède de nombreux minima locaux qui rendent délicate la recherche de la structure cristalline la plus stable. Parfois, il est aussi souhaitable de faire évoluer la structure vers un minimum local en spécifiant des conditions initiales appropriées et en imposant une symétrie particulière. Ceci sert notamment à simuler des phases cristalline stables à haute température ou éventuellement fictives. En principe, il est alors possible de discuter la stabilité relative de différentes phases cristallines ou même d'associer un degré de liberté particulier à une propriété du matériau. Finalement, rien ne garantit que la structure finale appartient au groupe correspondant à la géométrie initiale, puisqu'il est parfois possible que le système évolue spontanément vers une structure plus symétrique¹.

Une structure stable est caractérisée par l'absence de forces agissant sur les atomes ainsi

¹Par exemple, une maille initialement tétragonale pourrait devenir cubique.

que par le fait que la maille n'est soumise à aucune contrainte. En pratique, il est évidemment illusoire de vouloir atteindre ce critère absolu, de sorte qu'on autorise une certaine tolérance sur la valeur de ces paramètres. Ceci signifie évidemment que l'énergie du système n'aura pas atteint exactement un minimum (éventuellement local) à la fin du calcul, ce qui introduit une erreur sur la valeur des différents degrés de liberté. Celle-ci se rajoute aux imprécisions résultant de l'approximation du terme d'échange-corrélation et aux erreurs inhérentes au traitement numériques décrites à la fin du chapitre 2.

Jusqu'à présent, nous nous sommes essentiellement préoccupées des degrés de liberté géométriques, mais le $BiFeO_3$ est également caractérisé par un ordre magnétique. Au début du calcul, on fixe certaines conditions initiales sur les spins atomiques et on laisse évoluer le système jusqu'à ce qu'il tombe dans un minimum d'énergie. Afin de simuler un ordre ferromagnétique (FM), il suffit d'associer des spins pointant dans la même direction sur les deux atomes de Fe contenus dans la maille, tandis que l'ordre antiferromagnétique (AFM) s'obtient en choisissant des spins opposés. Vu le choix de la maille dans le cas du $BiFeO_3$, l'ordre antiferromagnétique simulé est de type G, c'est-à-dire que chaque atome de Fe est entouré de six voisins de spin opposé. Autrement dit, il y une alternance de spins le long de l'axe (1,1,1), tandis que tous les spins à l'intérieur d'un plan (1, 1, 1) sont identiques. Si on voulait simuler des ordres plus complexes, il faudrait modifier la taille et la géométrie de la maille ce qui pourrait dans certains cas augmenter considérablement les temps de calcul. Rappelons que la configuration simulée est celle qui a été détectée expérimentalement à l'ordre hélicoïdal près, de sorte qu'il semble inutile de compliquer l'étude. Cependant, il n'est pas possible de connaître l'orientation des spins dans la maille sans avoir recours aux spineurs et au couplage spin-orbite comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 1. Dans la Réf. [17], on montre que les spins s'orientent préférentiellement dans le plan (1, 1, 1).

De nouveau, rien ne nous garantit que le calcul préserve l'ordre magnétique imposé initialement, comme nous l'avons par exemple constaté lors de l'étude de la structure perovskite AFM. Il faut donc rester prudent lors de l'interprétation des résultats, car nous avons dans un premier temps uniquement accès à l'aimantation totale dans toute la maille, mais on ne dispose a priori d'aucune information sur les moments magnétiques individuels. Ainsi, le fait d'avoir un moment magnétique par maille non nul, ne signifie pas nécessairement que le système se trouve dans une configuration ferromagnétique, car les moments magnétiques sur les atomes de Fe ne sont pas forcément identiques. Un ordre ferrimagnétique serait tout aussi bien envisageable. De même, une aimantation nulle pourrait signifier que le système a adopté un ordre antiferromagnétique mais pourrait s'expliquer aussi par l'absence complète de moments magnétiques. Des contraintes symétrie imposées par les groupes magnétiques limitent le nombre de configurations permises, mais il sera essentiel de pouvoir quantifier les moments magnétiques locaux afin de déterminer avec certitude l'ordre magnétique présent dans la maille.

Dans les paragraphes suivants, nous allons successivement passer en revue les différentes phases du BiFeO₃ en distinguant les configurations ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Afin de pouvoir comparer les différents phases, l'énergie de la structure expérimentalement la plus stable (R3C antiferromagnétique) a été choisie comme référence. Malheureusement, il ne sera pas possible sur base des résultats obtenus de vérifier que celle-ci correspond bien à la configuration la plus stable puisque les calculs attribuent un caractère métallique à certaines phases censées être isolantes. Nous procéderons ainsi à une analyse critique des résultats en mettant en évidence des problèmes potentiels liés à l'utilisation des fonctionnelles habituelles de la DFT dans le cas des matériaux où le magnétisme joue un rôle essentiel.

4.2 La phase ferroélectrique R3C

4.2.1 Ordre antiferromagnétique

Dans un premier temps, nous allons présenter les structures cristallines et électroniques de la phase ferroélectique antiferromagnétique, puisque c'est celle-ci qui est observée expérimentalement à température ambiante.

4.2.1.1 Structure cristalline

Dans la table 4.1, nous comparons nos résultats à d'autres calculs ab-initio et à l'expérience. Nous les présentons sous forme de 4 nouveaux paramètres x_{Fe} , x_O , y_O et, z_O qui sont généralement utilisés dans la littérature même s'ils ne permettent pas une interprétation aussi aisée des relations entre les différentes phases que ceux étudiés dans le chapitre 3.

| | $a_{rh}(\text{\AA})$ | $\alpha_{rh}(^{\circ})$ | $\Omega(\text{\AA}^3)$ | x_{Fe} | x_O | y_O | z_O |
|----------------|----------------------|-------------------------|------------------------|----------|--------|--------|--------|
| LSDA AFM | 5.4984 | 60.131 | 117.89 | 0.2309 | 0.5414 | 0.9456 | 0.3989 |
| LSDA AFM [18] | 5.46 | 60.36 | 115.98 | 0.231 | 0.542 | 0.943 | 0.398 |
| LSDA AFM[15] | 5.459 | 60.36 | 115.98 | 0.2308 | 0.5423 | 0.9428 | 0.3980 |
| LSDA $AFM[25]$ | 5.451 | 60.41 | 116.62 | | | | |
| Exp. AFM[26] | 5.6343 | 59.348 | 124.60 | 0.2208 | 0.5279 | 0.9333 | 0.3948 |
| Exp. $AFM[24]$ | 5.6336 | 59.348 | | | | | |

TAB. 4.1 – Comparaison de nos résultats avec des données expérimentales et d'autres simulations pour la phase R3C AFM. Les coordonnées atomiques données dans les références correspondent aux positions de Wyckoff 2a et 6b dans la maille rhomboédrique : Bi(0,0,0), Fe(x_{Fe}, x_{Fe}, x_{Fe}), O(x_O, y_O, z_O).

Commençons par confronter nos résultats aux calculs réalisés dans les Réfs. [18, 15, 25]. Nous trouvons une valeur de a_{rh} légèrement plus élevée que dans les calculs antérieurs, tandis que l'angle que nous avons prédit est un peu inférieur. Au total nous trouvons une maille légèrement plus volumineuse que celles qui ont été rapportées précédemment, mais globalement, ces écarts ne sont pas significatifs et on peut qualifier l'accord d'excellent. De plus, nous observons également un excellent accord en ce qui concerne les coordonnées réduites des différents atomes.

Comparons maintenant nos résultats aux données expérimentales des Réfs. [26, 24]. La conclusion la plus importante est que l'accord entre les calculs ab-initio LSDA et l'expérience est très bon. Ceci constitue l'argument principal permettant de justifier a posteriori les diverses approximations que nous avons adoptées. Nos calculs LSDA sousestiment légèrement les paramètres de maille et surestiment les angles entre les vecteurs de base ainsi que les coordonnées atomiques réduites. Ceci est une caractéristique de la L(S)DA qu'on retrouve dans les autres calculs [18, 15, 25]. Nous constatons finalement que nos résultats sont même plus proches des valeurs expérimentales que ceux des calculs cités précédemment.

4.2.1.2 Structure électronique

Dans cette section, nous décrivons brièvement comment il est possible de calculer une structure de bandes électroniques ainsi qu'une densité d'états, et nous présentons les résultats relatifs à la phase R3C AFM.

Lors d'un calcul d'état fondamental, le potentiel Kohn-Sham est déterminé de manière selfconsistente en tout point de l'espace. Il est dès lors possible de résoudre les équations de Kohn-Sham pour n'importe quel point **k** une fois ce potentiel connu, ce qui permet d'obtenir les structures de bandes électroniques du matériau². Afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux publiés dans [18], nous avons choisi les mêmes points de haute symétrie. Ainsi, nous parcourons la zone de Brillouin en passant successivement par les points $F, \Gamma, Z, L, \Gamma^3$. On a pris la convention de choisir le dernier niveau occupé comme origine des énergies, ce qui permet d'estimer plus facilement la largeur d'un gap éventuel. On a l'habitude d'analyser des structures de bandes indépendantes du spin, tandis qu'en LSDA, nous obtenons en fait deux structures de bande distinctes, correspondant aux deux projections du spin.



FIG. 4.1 - (a): Structure de bandes dans la configuration R3C AFM obtenue en LSDA. (b): Résultats LSDA+U publiés dans [18]. Le paramètre U vaut successivement 0, 2 et 4eV. Ainsi, le premier graphique résulte en fait d'un calcul LSDA directement comparable au nôtre. Les deux autres illustrent que LSDA+U permet d'étendre le gap.

Dans la phase R3C AFM, la structure de bandes relative aux spins up est identique à celle qui a été obtenue pour les spins down. Seule la structure de bandes pour un des spins est représentée à la figure 4.1 et comparée aux résultats publiés dans la Réf. [18]. On constate que l'allure des courbes de dispersion est très similaire dans les deux calculs. La structure étudiée est un isolant à gap indirect puisque le maximum de la bande de valence est situé sur le segment $[\Gamma, Z]$ et assez

 $^{^{2}}$ Cela concerne les énergies propres des particules fictives de Kohn-Sham, mais l'accord avec les énergies des électrons interagissants est généralement bon.

 $^{^{3}}$ F(0,0.5,0.5), $\Gamma(0,0,0)$, Z(0.5,0.5,0.5), L(0.5,0,0)

proche de Z tandis que le minimum de la bande de conduction se trouve en Z. Dans notre calcul, la valeur du gap est de 0.76eV, ce qui est supérieur à la valeur de 0.4eV qu'on rapporte dans [18] pour un calcul LSDA. Rappelons dans ce contexte que la DFT sous-estime systématiquement le gap et qu'il existe des fonctionnelles semi-empiriques comme LSDA+U permettant de corriger ce problème sur base des résultats expérimentaux. La figure 4.1(b) montre l'effet d'un U croissant. Il est intéressant de constater que notre calcul LSDA ressemble fortement au cas LSDA+U avec U = 2eV, qui devrait être la valeur la plus proche de la situation expérimentale.

On peut facilement se convaincre que l'estimation du gap dans la phase R3C AFM basée sur la structure de bandes est confirmée par la densité d'états représentée à la figure 4.2 qui donne les états permis dans toute la zone de Brillouin et n'est donc pas limitée aux lignes de haute symétrie choisies.



FIG. 4.2 – Densité d'états de la configuration antiferromagnétique

4.2.2 Autres ordres magnétiques

En plus de l'étude précédente de la structure AFM, nous avons effectué des calculs en LSDA pour une phase hypothétique R3C FM dans l'espoir de pouvoir déterminer laquelle de ces structures est la plus stable, ainsi qu'un calcul en LDA. La table 4.2 contient les résultats correspondants et rapporte en outre la valeur des paramètres définis dans le chapitre 3.

| | $a_{rh}(\text{\AA})$ | $\alpha_{rh}(^{\circ})$ | Δ Bi | ΔO_1 | ΔO_2 | ΔO_3 | E(eV) |
|----------|----------------------|-------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| LDA | 5.2504 | 61.637 | 0.0104 | 0.0142 | 0.0945 | 0.0098 | 1.005 |
| LSDA FM | 5.3840 | 60.550 | 0.0186 | 0.0102 | 0.1015 | 0.0073 | 0.298 |
| LSDA AFM | 5.4984 | 60.131 | 0.0191 | 0.0164 | 0.0872 | 0.0189 | 0.000 |

TAB. 4.2 – Résultats de l'optimisation structurale pour la phase R3C.

A première vue, nos calculs semblent confirmer le résultat expérimental selon lequel la configuration R3C AFM est plus stable que la structure FM. En effet, d'après le tableau 4.2, la différence d'énergie trouvée est de 0.3eV. D'autre part, d'après les tableaux 4.3 et 4.4 qui seront discutés ultérieurement, les structures perovskite et $R\overline{3}C$ possèdent des énergies bien supérieures. Comme nous avons chaque fois conservé les mêmes paramètres de convergence, ces résultats devraient a priori permettre la discussion de la stabilité relative des différentes phases et prouver que la structure AFM observée expérimentalement est bien la plus stable. En pratique, il n'en est rien.

Nous voyons en effet sur la structure de bande de la figure 4.3 que la phase R3C FM est prédite comme un métal en LSDA, tout comme c'est le cas pour le calcul LDA pour lequel nous ne représentons pas les structures de bande.

Même si la phase FM n'est pas observable expérimentalement et si sa nature est dès lors inconnue, il est assez surprenant qu'une inversion de spin change totalement la nature du matériau, de sorte que le résultat obtenu est probablement non physique. Nous sommes confortés dans l'hypothèse qu'il s'agit d'un artéfact par le fait que l'utilisation d'une fonctionnelle LSDA+U permet de réouvrir un gap. La nature du matériau étant fortement dépendante de la fonctionnelle utilisée, il nous a semblé plus opportun de ne pas discuter en détail des phases qui sont obtenues comme métalliques en LSDA.

Notons toutefois que dans la phase AFM, l'utilisation de LSDA+U modifie uniquement la valeur du gap mais ne change pas fondamentalement la nature du matériau, ni les propriétés telles que les paramètres structuraux ou les charges effectives[18].



FIG. 4.3 – Structure de bandes dans la configuration ferromagnétique pour les spins up (a) et down (b)

4.3 La phase paraélectrique $R\overline{3}C$

Dans le tableau 4.3, nous résumons les résultats obtenus pour la phase $R\overline{3}C$. Nous rapportons la valeur du paramètre ΔO_2 qui a été analysé dans le chapitre 3, ainsi qu'un paramètre

| | $a_{rh}(\text{Å})$ | $\alpha_{rh}(^{\circ})$ | $\Omega(Å^3)$ | x | ΔO_2 | E(eV) |
|---------------|--------------------|-------------------------|---------------|-------|--------------|-------|
| LSDA FM | 5.2916 | 62.007 | 109.47 | 0.685 | 0.1012 | 0.361 |
| LSDA AFM | 5.3785 | 61.846 | 114.57 | 0.671 | 0.0872 | 0.478 |
| LSDA AFM [18] | 5.35 | 61.93 | 113.12 | 0.417 | | |

TAB. 4.3 – Résultats de l'optimisation structurale pour la phase $R\overline{3}C$. Nous fournissons le paramètre ΔO_2 ainsi que les coordonnées réduites des atomes d'oxygène trouvées dans la littérature et les tables de cristallographie O(x, 1/2 - x, 1/4). Les positions des 5 autres atomes d'oxygène peuvent s'exprimer en fonction de x.

géométrique équivalent x utilisé généralement dans la littérature.

Pour la phase AFM, les paramètres de maille que nous avons calculés sont très proches de ceux publiés dans la Réf. [18]. Une incohérence dans les notations de cet article suggère que la valeur de x rapportée est erronée, ce qui justifierait le grand écart par rapport à notre valeur.

Il est intéressant de constater que la valeur de ΔO_2 dans la configuration AFM est quasiment identique à celle qui a été déterminée dans la phase $R3C^4$. Ceci suggère que les déplacements AFD gouvernés par ΔO_2 sont indépendants du déplacement ferroélectrique induit par ΔO_1 , ΔBi et ΔO_3 , ce qui justifie la décomposition en deux étapes indépendantes effectuée dans le chapitre 3.

Un calcul de structure de bandes et de densité d'états a montré que la phase AFM est isolante avec un gap d'environ 0.4eV, tandis que la phase FM est métallique. Ainsi, comme pour la structure R3C nous ne discuterons pas les résultats de la phase FM.

4.4 La phase perovskite vue dans une maille rhomboédrique

| | $a_{rh}(\text{\AA})$ | $\alpha_{rh}(^{\circ})$ | $a_c(\text{Å})$ | $\Omega(\text{\AA}^3)$ | E(eV) |
|-----------|----------------------|-------------------------|-----------------|------------------------|-------|
| LSDA FM | 5.3418 | 60 | 3.7772 | 107.78 | 0.878 |
| LSDA AFM | 5.3090 | 60 | 3.7540 | 105.81 | 1.685 |
| Réf. [18] | 5.47 | 60 | 3.87 | | |

TAB. 4.4 – Résultats de l'optimisation structurale pour la phase perovskite

La table 4.4 résume les résultats trouvés pour la structure cubique perovskite $Pm\overline{3}m$. Dans la Réf. [18], on rapporte que la structure perovskite est identifiée comme un métal en LSDA. Les difficultés de convergence que nous avons observées pour cette phase confirment cette analyse, de sorte que nous ne discuterons pas ces résultats en détail.

Mentionnons juste que le calcul réalisé sur la phase AFM a illustré le fait que la symétrie (géométrique ou magnétique) imposée initialement à un système peut être modifiée lors d'une relaxation structurale. En effet, le système a spontanément évolué vers une configuration FM et dans un premier temps, il était nécessaire d'imposer la contrainte $n^{\uparrow} = n^{\downarrow}$ pour garder une configuration AFM. Ensuite, nous avons redémarré un calcul sans cette condition en partant des

⁴Nous n'avons représenté que 4 décimales, mais il est de toute façon illusoire de vouloir disposer d'une précision supérieure sur les coordonnées atomiques

résultats obtenus. Cette dernière simulation a de nouveau convergé, ce qui signifie que la structure antiferromagnétique correspond malgré les difficultés initiales à un minimum local d'énergie.

La phase perovskite étant apparemment la moins stable des trois structures envisagées⁵, nous n'avons pas trouvé de valeurs expérimentales dans la littérature scientifique. La seule valeur de référence est donnée dans [18] qui n'est pas déduite à partir d'une relaxation structurale, mais les auteurs l'ont imposée de telle sorte que le volume de la maille soit égal à celui de celle de la phase R3C. Il n'est donc pas très intéressant de comparer nos valeurs à celle-ci.

4.5 Calcul du moment magnétique dans les phases R3C AFM et $R\overline{3}C$ AFM

Pour l'instant, nous avons uniquement accès à l'aimantation totale dans la maille, ce qui ne nous permet pas a priori de déterminer si la structure est caractérisée par un ordre magnétique bien précis, et en particulier si nous avons conservé la configuration antiferromagnétique imposée initialement. En effet, rappelons que le système peut très bien se stabiliser dans un minimum local non prévu de l'hypersurface d'énergie ou changer spontanément d'ordre magnétique comme nous l'avons par exemple remarqué lors de la description de la phase perovskite. Plusieurs méthodes sont envisageables pour estimer le moment magnétique associé à un atome particulier. Celles-ci ressemblent fortement à celles qui sont utilisées dans la détermination des charges statiques que nous détaillerons au chapitre 5.

Il est bien connu que le moment magnétique porté par un électron individuel est le magnétion de Bohr μ_B qui est donc l'unité de référence en magnétisme à l'échelle atomique. Il est donc possible de calculer le moment magnétique d'un atome en déterminant le nombre moyen d'électrons de spins up et down associés à un atome particulier. Le moment magnétique⁶ est ainsi directement relié à la grandeur $n^{\uparrow}(\mathbf{r}) - n^{\downarrow}(\mathbf{r})$ et on distingue deux approches conceptuellement distinctes pour répartir la différence des densités en un point de l'espace sur les différents atomes.

La première méthode consiste à rechercher quelle *fraction* de la densité en un point provient d'un atome particulier, ce qui peut par exemple se faire par une projection de la fonction d'onde sur des harmoniques sphériques centrés sur chaque atome. La densité d'état intégrée jusqu'au niveau de Fermi qui en résulte donne le nombre d'électrons up et down autour d'un atome particulier. La différence permet d'estimer le moment magnétique local. Ceci constitue donc essentiellement une analyse de population de chaque atome, puisqu'on considère que tous les atomes contribuent aux densités en un point donné de l'espace.

L'autre approche consiste à affecter *toute* la différence des densités en un point particulier de l'espace à un atome unique. On effectue alors une partition spatiale en attribuant à un atome particulier la densité contenue dans un certain volume qui l'entoure. Dans le cadre de ce travail, nous avons appliqué cette dernière méthode qui se résume essentiellement à une intégration au sein d'un volume donné des densités up et down.

Un calcul LSDA fournit séparément les densités pour les spins up et down en un ensemble de points discrets situés à l'intérieur de la maille. Ainsi, une intégration dans un volume de la différence de ces densités permet en principe une estimation du moment magnétique. Tout

⁵A priori, on ne sait même pas si elle existe...

⁶Rappelons que nous nous limitons au moment magnétique de spin.

comme pour le calcul des charges statiques⁷, le choix du volume d'intégration n'est pas unique. La difficulté essentielle consiste donc à associer une portion de l'espace à un atome bien spécifique, ce qui donne lieu à de nombreuses définitions plus ou moins arbitraires.

Sur base de l'expérience accumulée sur les charges statiques⁸, on pourrait considérer que l'approche la plus rigoureuse serait d'intégrer la différence des densités up et down à l'intérieur du volume de Bader. Ici, nous nous contenterons néanmoins d'une intégration dans des sphères et des cubes centrés sur les différents atomes. Nous verrons en effet que contrairement aux charges statiques, les moments magnétiques sont locaux et peu sensibles au volume d'intégration.

Insistons sur le fait que les approches que nous venons de décrire se limitent au magnétisme lié au spin de l'électron et ne tiennent pas compte d'un magnétisme orbital(dû au mouvement des électrons) éventuel. Dans un premier temps nous allons visualiser quelques surfaces d'isodensité permettant de tirer des conclusions qualitatives qui seront vérifiées par une intégration de la différence des densités up et down dans un volume local entourant l'atome considéré.

4.5.1 Résultats qualitatifs

Avant de fournir les résultats des calculs, nous commençons l'étude du moment magnétique local dans la structure ferroélectrique antiferromagnétique par la visualisation de la différence des densités électroniques up et down. Les valeurs extrêmes sont égales à ± 0.75 électrons/bohr 3 et donnent lieu à des surfaces d'isodensité⁹ très localisées autour des atomes de Fe. Tant qu'on se limite à des valeurs de module supérieur à 0.05, la forme des surfaces d'isodensité ne change guère, mais il est clair des valeurs plus faibles délimitent une région de l'espace plus importante. Ainsi afin d'améliorer la visibilité de l'effet sur la figure 4.4, on a représenté les surfaces d'isodensité -0.1 et 0.1 électrons/bohr³. On constate ainsi que l'atome central est préférentiellement entouré d'électrons à spin down, tandis qu'autour des 8 atomes de fer situés aux coins de la maille, la densité des électrons à spin up est supérieure à celle des spins down. La figure 4.5 représente les surfaces d'isodensité pour -0.01 et 0.01 électrons/bohr³ qui montrent que les atomes d'oxygène semblent également posséder un léger moment magnétique qui paraît être identique pour des atomes d'oxygène situés dans un même plan. Il est inutile de représenter des surfaces d'isodensité plus faibles, car les différences des densités électroniques deviennent de plus en plus délocalisés sur la maille. De plus, on constate que les atomes de Bi semblent ne pas posséder de moment magnétique. Il est évident que les isosurfaces individuelles ne permettent pas encore de conclure définitivement sur l'ordre magnétique présent dans la structure, de sorte que la suite de la section est consacrée à une étude plus quantitative du moment magnétique. Les visualisations précédentes suggèrent que la distribution de la différence des deux canaux de spin possède une symétrie quasiment sphérique de sorte que l'intégration dans une sphère est susceptible de produire de bons résultats.

⁷La discussion que nous venons d'entamer sera poussée plus loin dans le chapitre 5

 $^{^8 \}rm Voir \ dans \ ce \ contexte \ également \ le \ chapitre 5$

⁹Dans cette section, nous commettons systématiquement un abus de langage qui consiste à désigner par surfaces d'isodensité les surfaces d'égale différence de densités up et down.



FIG. 4.4 – Les surfaces d'isodensité-0.1 et 0.1 électrons/bohr^3 dans la configuration antiferromagnétique



FIG. 4.5 – Les surfaces d'isodensité -0.01 et 0.01 électrons/bohr 3 dans la configuration antiferromagnétique

4.5.2 Présentation de la méthode

Dans cette partie, nous détaillons la méthode utilisée pour accéder aux moments magnétiques m autour des différents atomes de la maille. On a développé dans ce contexte un programme capable d'intégrer la densité électronique (et donc aussi la différence entre les densités up et down) dans un cube et dans une sphère centrés sur un atome quelconque. Ceci permet notamment d'analyser l'influence de la forme du volume d'intégration sur le résultat et de voir facilement à quel point le moment magnétique est localisé autour de l'atome considéré. Le principe du programme est très simple. Après avoir choisi l'atome qu'on désire étudier et le domaine dans lequel varient le rayon et le côté du cube, l'algorithme principal démarre. Il passe successivement en revue les points de la grille en lesquels la densité est connue et tient uniquement compte des N points contenus dans le volume V choisi. En principe, il est légitime d'affirmer qu'on multiplie la valeur moyenne de la différence des densités dans le volume par l'étendue de ce volume.

$$m = \sum_{\mathbf{r}_i \in V} \left(\mathbf{n}^{\uparrow}(r_i) - \mathbf{n}^{\downarrow}(r_i) \right) \frac{V}{N}$$
(4.1)

Le but principal est de comparer les moments magnétiques des atomes de Fe situés respectivement aux extrémités et au centre de la maille et de vérifier ainsi qu'on a bien conservé un ordre antiferromagnétique tout au long du calcul. Afin d'interpréter correctment les résultats, il convient de tenir compte des deux effets suivants. D'une part, dans ce programme rudimentaire, on n'a pas pris en compte les conditions périodiques de sorte qu'il est clair que le volume d'intégration ne doit pas sortir de la maille, car sinon on augmente le volume sans rajouter des points. Ainsi, seul V varie, ce qui augmente artificiellement le moment magnétique calculé. Une étude approximative réalisée avec un logiciel de visualisation suggère qu'on peut utiliser des sphères allant jusqu'à environ 2Å pour le Fe et environ 1Å dans le cas du Bi et de l'O. Implémenter des conditions périodiques aurait résolu ce problème, mais cet outil élémentaire permet déjà de bien décrire le problème. La méthode présentée ne s'applique pas directment aux atomes situés aux extrémités de la maille, car pour ceux-là, n'importe quel volume d'intégration sort de la maille. Rappelons que tous ces atomes de Fe sont équivalents à l'atome se trouvant en (0,0,0), de sorte qu'il est possible de sommer les densités dans des volumes identiques centrés sur chacun des 8 atomes et de multiplier par le volume d'une seule sphère ou d'un cube. D'autre part, il paraît clair que le rayon des sphères d'intégration doit être inférieur à la distance entre premiers voisins afin d'obtenir le moment magnétique localisé autour d'un seul atome. Finalement, il est possible de tester la méthode en calculant le moment magnétique total de la maille et en comparant le résultat avec celui fourni par ABINIT. Ceci est assez facile, car le volume de la maille est connu et il suffit dès lors de sommer sur tous les points de la grille.

4.5.3 Résultats obtenus

Analysons maintenant en détail comment le moment magnétique des différents atomes de la maille évolue en fonction du volume d'intégration. Macroscopiquement, on mesure le moment magnétique par unité de volume et il est donc plus pertinent de représenter les résultats en fonction du volume V et pas du rayon de la sphère ou du côté du cube. On a restreint les différentes courbes montrées dans la suite et dans l'annexe B aux volumes inclus dans la maille tout en veillant à ne pas dépasser les distances entre premiers voisins. D'autre part, on a constaté que le moment magnétique porté par le Bi est négligeable, de sorte que son évolution ne sera

pas représentée afin de ne pas encombrer les graphiques. Dans la phase R3C AFM, les distances Fe-O valent environ 1.9Å et 2.1Å, tandis que les distances Fe-Bi sont de l'ordre de 3Å.

Sur la figure 4.6, on voit facilement que les courbes donnant l'évolution du moment magnétique en fonction du volume d'intégration et relatives aux deux atomes de Fe sont bien opposées, ce qui signifie que nous avons bien conservé un ordre antiferromagnétique. Il est très étonnant de constater que le moment magnétique atteint rapidement un plateau en fonction de la taille du volume, ce qui signifie que le moment magnétique est une quantité beaucoup plus localisée que les charges statiques. De plus, un volume d'intégration cubique donne des résultats très proches de ceux obtenus pour une sphère. En effet, pour les petits volumes, on observe un certain décalage tandis que les deux courbes se rejoignent dès que le plateau est atteint. Ceci démontre que le moment magnétique du Fe est une quantité locale et bien définie dans la mesure où sa valeur est indépendante du volume d'intégration choisi arbitrairement.

L'évolution du moment magnétique en fonction du volume est vraisemblablement stabilisée en partie par le fait que les points supplémentaires qu'on introduit en augmentant le volume se compensent par symétrie et ne donnent aucune contribution nette. Les courbes obtenues pour un volume cubique sont un peu moins douces que celles relatives à la sphère, ce qui semble indiquer que cette dernière est mieux adaptée à la grille de points en lesquels on connaît la densité. On trouve finalement que les moments magnétiques sur les deux atomes de Fe de la maille valent $\pm 3.6\mu_B$. Dans la Réf [18], on rapporte $\pm 3.3\mu_B$ pour une intégration dans une sphère de 1.4 Å et d'après la Réf. [27] la valeur expérimentale est égale à $\pm 3.7\mu_B$.

On constate d'autre part, que les oxygènes possèdent également un petit moment magnétique et comme suggéré par la figure 4.5, sa valeur est identique pour des atomes d'oxygène situés dans un même plan perpendiculaire à l'axe (1,1,1). Les deux courbes positives et négatives correspondent chaque fois à un volume d'intégration cubique ou sphérique. Pour un même volume, les moments magnétiques sont bien opposés, mais dans ce cas, le résultat dépend de la forme et de l'étendue volume. Ceci est notamment dû au fait que nous devons limiter notre étude à des volumes plus restreints que dans le cas du Fe, car sinon, le volume d'intégration sort de la maille. Ceci est cohérent avec ce que nous avons observé lors de l'étude de moment magnétique du Fe puisque les deux courbes se rejoignent seulement au plateau. Nous nous contentons donc d'estimer le moment magnétique d'un atome d'oxygène individuel à $0.05 \mu_B$. Néanmoins, cette problématique illustre bien que la définition du moment magnétique que nous avons utilisée est quelque peu arbitraire, mais le fait que les courbes représentant le moment magnétique du Fe en fonction du volume présentent un plateau, masque un peu cette difficulté. La situation est moins claire pour les atomes d'oxygènes, ce qui ne perturbe pas significativement cette étude puisque nous venons de voir que c'est essentiellement le moment magnétique du Fe qui détermine l'ordre magnétique du système.

On obtient des courbes similaires dans la phase centrosymétrique R3C AFM et nous nous contentons de fournir les moments magnétiques locaux dans le tableau 4.5. Toute cette étude a également effectuée dans les phases ferromagnétiques et nous présentons ces résultats dans l'annexe B.

Les moments magnétiques des phases R3C et $R\overline{3}C$ diffèrent légèrement, ce qui est un indice en faveur d'un léger couplage magnétolélectrique, puisque ces deux phases se distinguent essentiellement par une distorsion ferroélectrique. Malheureusement, il n'est pas possible de vérifier cette hypothèse avant de pouvoir effectuer une étude de convergence suffisamment poussée. La phase stable à haute température n'étant pas encore identifiée, on ne peut pas se baser sur



FIG. 4.6 – Moment magnétique intégré autour des atomes individuels dans la phase R3C antiferromagnétique. Le moment magnétique du Bi est négligeable et les O contenus dans un même plan portent le même moment magnétique. Afin de ne pas encombrer la figure, on a uniquement représenté les résultats pour les atomes de Fe et pour un atome d'O de chaque plan (1, 1, 1).

| | R3C. | AFM | $R\overline{3}CAFM$ | | |
|-------------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|--|
| atome | $\operatorname{sph\acute{e}re}$ | cube | $\operatorname{sph\acute{e}re}$ | cube | |
| Fe central | -3.65 | -3.65 | -3.70 | -3.70 | |
| Fe coins | 3.65 | 3.65 | 3.70 | 3.70 | |
| Bi | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 01 | 0.06 | 0.05 | 0 | 0 | |
| O4 | -0.06 | -0.05 | 0 | 0 | |
| somme | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| maille | 0 | 0 | 0 | 0 | |

TAB. 4.5 – Comparaison des moments magnétiques locaux exprimés en μ_B dans les phases $R\overline{3}C$ AFM et R3C AFM

des mesures expérimentales du moment magnétique permettant de valider ce calcul. Rappelons néanmoins que nous sommes parvenus à mettre en évidence que nous avons bien conservé un ordre antiferromagnétique et que l'accord avec la valeur expérimentale trouvée dans la phase R3C AFM est excellent. Nous constatons donc que cette méthode très simple pour calculer le moment magnétique local donne déjà d'assez bons résultats dans la phase R3C AFM et dans les cas étudiés, on n'observe pas de forte dépendance de la forme du volume et de sa taille.

4.6 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats relatifs aux grandeurs essentielles déterminables à partir de calculs d'état fondamental sur un matériau magnétique. Il s'agit notamment des optimisations de géométrie, des structure de bandes électroniques et des moments magnétiques locaux obtenus à partir de la densité électronique. Les résultats calculés pour la phase R3C AFM stable à température ambiante sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales et confirment ceux obtenus lors de calculs ab-initio antérieurs.

Malheureusement, nous ne pouvons pas être sûrs des résultats obtenus pour les phases perovskites ou FM puisque l'approximation LSDA les traite comme métalliques, de sorte que les conclusions tirées sur base de ces calculs sont vraisemblablement non physiques. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la nécessité de ne pas se fier aveuglément aux résultats générés par une simulation et de faire constamment preuve d'un esprit critique. Il sera sans doute utile de refaire une étude similaire à celle présentée dans ce chapitre, mais en utilisant la fonctionnelle LSDA+U.

Il est bien clair qu'un solide est caractérisé par maintes autres grandeurs qui peuvent souvent se mettre sous la forme d'une dérivée seconde par rapport à une perturbation quelconque. Dans ce contexte, nous calculerons dans les chapitres suivants les charges effectives de Born et les phonons dans la phase ferroélectrique antiferromagnétique du BiFeO₃.

Chapitre 5

Charges statiques et dynamiques

Le concept de charge atomique et ionique est couramment utilisé en physique et en chimie, de sorte qu'il paraît utile de déterminer cette grandeur dans le BiFeO₃. Si un matériau est purement ionique, on définit la charge nominale de ses atomes à partir de sa formule chimique. Dans le BiFeO₃, celles-ci valent +3 pour le Fe et le Bi, et -2 pour l'O. En général, un matériau n'est jamais purement ionique, puisque les électrons sont délocalisés dans l'espace. Des hybridations entre orbitales atomiques donnent lieu à des redistributions d'électrons, de sorte que les charges nominales peuvent uniquement servir comme une première estimation de la charge "réelle". Nous verrons qu'il est en fait impossible d'associer en toute rigueur une charge unique à un atome.

On distingue tout d'abord deux grandes catégories qui sont les charges statiques et les charges dynamiques. Ce sont des concepts complètement distincts et de nombreuses définitions coexistent. La différence fondamentale est que les charges statiques sont définies plus ou moins arbitrairement, tandis que les charges dynamiques représentent un concept introduit de façon rigoureuse, mais plus difficile à aborder. Comme nous les verrons, les premières peuvent être déterminées par un calcul d'état fondamental, tandis que les charges dynamiques font appel à une perturbation du cristal. Après avoir introduit ces grandeurs, nous rapporterons les valeurs déterminées dans le cas du BiFeO₃. La plupart des discussions théoriques présentées dans ce chapitre sont basées sur les Réfs. [28, 22].

5.1 Le concept de charge statique

La charge statique d'un atome n'est pas définie de façon unique. Nous présentons plusieurs types de charges statiques et nous mettrons en évidence leurs limitations qui permettront d'ailleurs une meilleure compréhension du concept de charge dynamique. Ensuite, nous préciserons la méthode utilisée dans notre étude du $BiFeO_3$. La section se terminera par une présentation et une discussion des résultats obtenus.

5.1.1 Définitions et problèmes

Commençons d'abord par la description du concept de charge statique dont la compréhension intuitive ne devrait pas poser de difficultés. Pour un atome ou ion isolé, il est a priori facile de définir la charge qu'il porte, puisque le nuage électronique est assez localisé vu l'absence d'interactions avec le monde extérieur ou avec d'autres particules. La situation se complique considérablement dans le cas de molécules ou de solides, car on se rend rapidement compte que de nombreuses définitions du concept de charge locale coexistent. Ceci ne serait a priori guère gênant mais malheureusement, les diverses approches fournissent des résultats assez différents.

S'il paraît naturel de définir la charge statique portée par un atome en partitionnant la densité électronique en différentes contributions qu'on associe aux atomes individuels, on s'aperçoit que ce partitionnement n'est pas univoque. En effet, la définition du volume dans lequel on intègre la densité électronique est arbitraire puisque les frontières d'un atome dans un certain environnement chimique ne sont pas définies.

Pour des raisons de symétrie, on pourrait privilégier des volumes sphériques, mais il est clair que ceux-là ne conviennent pas très bien à l'étude des liaisons fortement directionnelles. Une difficulté essentielle consiste à éviter les recouvrements des volumes relatifs à des atomes différents afin de ne pas compter plusieurs fois une même contribution. Des volumes sphériques sans recouvrement ne peuvent remplir la maille entière, ce qui laisse subsister un certain résidu de charges qu'il faut redistribuer aux différents atomes selon un critère arbitraire.

Finalement, il est quasiment impossible de décider objectivement, dans le cas d'une liaison covalente par exemple, à quel atome une portion donnée de l'espace doit être associée. L'électronégativité peut donner une première indication, mais on ne peut pas espérer que cette grandeur empirique puisse expliquer la liaison chimique dans la totalité des composés. En résumé, l'association d'une densité électronique en un certain point de l'espace de la maille à un atome particulier est très tentante, mais s'effectue inévitablement selon des critères choisis plus ou moins arbitrairement. Ainsi, le concept de charge statique est mal défini.

Rappelons dans ce contexte que nous avons déjà rencontré des difficultés du même type dans de l'étude du moment magnétique local lors de laquelle nous avons étudié la distribution spatiale de la différence des densités up et down. Ainsi, dans la section 4.5, nous nous sommes rendus compte que le résultat de l'intégration n'était pas toujours univoque. Dans le cas des atomes de Fe qui sont principalement responsables de l'ordre magnétique du système, les résultats obtenus ne dépendaient que faiblement de la forme et de l'étendue du volume, mais nous avons néanmoins montré que la situation est moins évidente dans le cas des atomes d'oxygène pour lesquels nous avons obtenu deux courbes différentes pour un volume sphérique ou cubique. En principe, le calcul du moment magnétique réalisé à la fin du chapitre 4 peut donc être vu comme l'étude de la différence des charges statiques up et down autour d'un atome particulier. Il est donc également possible d'appliquer la méthode donnée dans la section 4.5 pour déterminer les charges statiques à l'intérieur d'un cube ou d'une sphère puisqu'il suffit cette fois-ci d'intégrer la somme des deux densités plutôt que leur différence. Nous discuterons les résultats obtenus par cette approche ultérieurement.

Nous allons également calculer la charge de Bader[29] que nous avons déjà brièvement évoquée dans la section 4.5. Cette méthode consiste à déterminer la frontière entre deux atomes voisins grâce à la surface définie par les minima ou plus précisément par les points critiques¹ de la densité électronique. Les volumes de Bader couvrent la maille entière, ce qui résoud le problème des résidus de charges non attribués à un atome. Cette définition de la charge statique est parfois considérée comme la plus rigoureuse, mais elle a souvent tendance a accorder un certain excès

¹points en lesquels le gradient de la densité électronique s'annule

de densité électronique aux atomes les plus lourds du système.

Les charges statiques que nous venons de décrire sont basées sur une partition de l'espace, puisqu'on associe la totalité de la densité électronique contenue dans une certaine région à un atome particulier. Tout comme dans le calcul du moment magnétique local, d'autres approches sont envisageables. Tout d'abord, il paraît intéressant de rappeler l'idée sous-jacente aux charges de Mulliken qui est basée sur une analyse de population. Dans ce cas, la densité est projetée sur les orbitales atomiques et la densité en un point de l'espace est partagée entre différents atomes (plutôt que d'être affectée à un atome particulier). Ensuite, mentionnons également l'existence de la charge de Lee qui est de nature purement électrostatique, tandis que les précédentes sont essentiellement basées sur la densité électronique. Après un calcul ab-initio, nous disposons du potentiel électrostatique en chaque point de l'espace. On peut alors placer en chaque site atomique une charge et adapter sa valeur jusqu'à reproduire au mieux le potentiel électrostatique du système. Ainsi, la charge de Lee ne permet pas une étude de la localisation des charges, mais reproduit assez fidèlement le potentiel électrique de la distribution de charge exacte.

Rappelons dans ce contexte que la densité électronique calculée est celle des électrons de valence uniquement, puisque les électrons de coeur ont été inclus dans les pseudopotentiels. Ainsi, l'atome entouré des électrons de coeur est en réalité un ion et il suffit de tenir compte de sa charge une fois qu'on connaît le nombre d'électrons de valence contenus dans le volume d'intégration. Pour la détermination de la charge de Bader, il est nécessaire de générer un fichier contenant la densité des électrons de coeur afin d'effectuer l'analyse topologique sur la densité totale. Ceci a été effectué grâce au logiciel FHI98PP² en spécifiant explicitement quels électrons ont été inclus dans les pseudopotentiels.

La liste précédente est loin d'être exhaustive et illustre bien qu'il existe de nombreuses règles permettant de calculer une charge statique. Malheureusement, le résultat dépend généralement de la convention choisie, ce qui montre que la charge statique est un concept mal défini. L'origine de cette problématique est essentiellement le fait que les charges localisées dans un solide ou une molécule ne sont pas des observables, et il paraît donc naturel de définir un nouveau concept basé sur une quantité mesurable expérimentalement, ce qui nous amènera au concept de charge dynamique.

L'étude des charges statiques peut néanmoins fournir des renseignements précieux. En effet, on constate que les valeurs numériques obtenues avec différentes définitions ne sont pas identiques, mais qu'elles sont néanmoins corrélées. Elles peuvent donc notamment servir à des interprétations qualitatives. Par exemple, si les charges statiques sont proches des charges nominales, la structure peut être considérée comme essentiellement ionique. Par contre, de fortes déviations par rapport à celles-ci peuvent s'expliquer par des hybridations et des transferts de charge. Ainsi, il sera également possible de suivre l'évolution de la nature des liaisons dans différentes phases, ce qui peut fournir des renseignements sur les transitions correspondantes. Dans la section suivante, nous présenterons les résultats relatifs au BiFeO₃.

5.1.2 Résultats obtenus dans le cas du BiFeO₃

Nous allons commencer par présenter les charges de Bader puisque celles-ci sont parfaitement définies et ne dépendent d'aucun paramètre devant être fixé plus ou moins arbitrairement. Elles

²http://www.FHI-Berlin.MPG.DE/th/fhi98md/fhi98PP

sont rapportées dans la table 5.1 et ont été obtenues sur base des densités électroniques résultant des optimisations de géométrie décrites au chapitre 4, à l'aide du programme *aim* fourni avec ABINIT.

| Atome nominal $R3C \text{ AFM } R\overline{3}$ | C AFM |
|--|---------|
| | |
| Fe1 3 1.59387 | 1.62074 |
| Fe2 3 1.59412 | 1.62071 |
| Bi1 3 1.88500 | 1.88267 |
| Bi2 3 1.88495 | 1.88251 |
| O1 -2 -1.16076 - | 1.17052 |
| O2 -2 -1.16145 - | 1.16818 |
| O3 -2 -1.16036 - | 1.16825 |
| O4 -2 -1.16017 - | 1.16807 |
| O5 -2 -1.16109 - | 1.16807 |
| O6 -2 -1.16145 - | 1.17078 |
| Somme 0 -0.00734 - | 0.00725 |

TAB. 5.1 – Comparaison des charges nominales au charges de Bader exprimées en e^- dans les phases $R\overline{3}C$ AFM et R3C AFM.

On constate tout d'abord que les charges de Bader sont fractionnaires, ce qui résulte de l'existence d'hybridations entre les différents atomes. L'effet de ces hybridations est de diminuer le transfert de charge de sorte que les charges statiques sont toujours inférieures à la valeur maximale donnée par les charges nominales qui correspondent à un transfert d'électrons complet. Dans le cas présent, les charges de Bader diffèrent d'environ 50% des charges nominales et attestent donc d'un caractère relativement covalent de la liaison chimique dans ce composé. La figure C.1 de l'annexe C représente les volumes de Bader qui apparaissent assez anisotropes, ce qui est à nouveau parfaitement compatible avec l'existence d'hybridations.

Il est assez surprenant de constater que les charges ne diffèrent que très légèrement d'une phase à l'autre, ce qui suggère que la nature des liaisons n'est guère affectée par la transition de phase ferroélectrique entre R3C et $R\overline{3}C$. Il faut cependant rester prudent, car cela pourrait résulter de compensations entre différents transferts de charge. L'évolution des charges effectives de Born du Fe et de l'O entre les phases R3C et $R\overline{3}C$ rapportée dans la Réf [18] atteste en effet d'une modification de leur environnement chimique lors de la transition de phase. Nous reviendrons sur cette discussion dans la section suivante.

Finalement, la somme des charges de Bader de tous les atomes est très proche de 0 dans les deux phases, ce qui illustre bien que les volumes de Bader pavent la maille entière. Les résultats relatifs aux phases ferromagnétiques sont donnés dans l'annexe C.

Nous avons également essayé d'appliquer la méthode d'intégration déjà utilisée pour le calcul des moments magnétiques, mais les résultats n'ont guère été satisfaisants puisqu'on n'observe aucun plateau en fonction du volume, de sorte que le résultat est totalement arbitraire et fonction du choix de la forme et de la taille du volume d'intégration. Trois approches destinées à exploiter ces résultats ont été mises en oeuvre, mais malheureusement elles n'ont pas permis pas de tirer de meilleures conclusions que celles obtenues à partir des charges de Bader. La première idée consistait à fixer les rayons ioniques en appliquant dans un premier temps des arguments purement stériques, ce qui revient à faire croître des sphères autour des sites atomiques jusqu'à ce qu'elles se touchent. Néanmoins, cette façon de procéder n'est pas évidente vu la forme de la maille et pas assez rigoureuse. Nous avons ensuite essayé d'utiliser des rayons ioniques fournis dans la littérature, mais les valeurs trouvées dans [30], [31], [32] et [33] ne coïncident pas, ce qui met parfaitement évidence l'impossibilité de définir une charge statique de façon unique. De plus, les rayons ioniques qui y sont fournis dépendent de la charge de l'ion, mais c'est justement la grandeur que nous désirons déterminer. La dernière approche consistait à effectuer une intégration dans un volume sphérique de même mesure que le volume de Bader, mais on s'est rendu compte que la quasi-totalité des électrons de valence y sont inclus, ce qui illustre simplement la forte anisotropie des volumes de Bader que nous avons déjà mise en évidence à la figure C.1. Nous avons finalement renoncé à l'analyse des résultats des charges statiques obtenues par intégration dans une sphère ou un cube, puisqu'il aurait été possible de prédire n'importe quelle valeur en choisissant un paramètre adapté.

En résumé, notre étude des charges statiques de Bader dans le BiFeO₃ suggère l'existence d'assez fortes hybridations produisant une réduction de l'ordre de 50% de la valeur des charges par rapport à leur valeur maximale. Il semble que la nature des liaisons n'est guère affectée par la transition de la phase paraélectrique vers la structure ferroélectrique, mais ce résultat sera rediscuté dans la section suivante.

5.2 Les charges effectives de Born

5.2.1 Définition et utilité

Comme mentionné dans le paragraphe précédent, nous allons éliminer les problèmes rencontrés pour définir une charge statique en considérant une grandeur liée à une quantité mesurable expérimentalement. Ainsi, le tenseur des charges effectives de Born $Z^*_{\kappa,\alpha\beta}$ de l'atome κ est le coefficient de proportionnalité entre la variation de la polarisation macroscopique **P** sous champ électrique nul³ dans la direction β et un déplacement de l'atome κ selon la direction α .

$$Z^*_{\kappa,\alpha\beta} = \left.\Omega \frac{\partial P_\beta}{\partial \tau_{\kappa,\alpha}}\right|_{\boldsymbol{\mathcal{E}}=0}$$
(5.1)

Rappelons que dans cette expression Ω est le volume de la maille.

Afin de faciliter la compréhension de ce concept et afin de montrer le caractère dynamique de cette grandeur, étudions d'abord une molécule diatomique XY, dans laquelle l'atome Y possède l'électronégativité la plus forte. On sait bien que ce concept empirique n'est pas très rigoureux, mais nous y faisons appel afin d'exprimer que les électrons se localisent préférentiellement autour de Y. Si la distance interatomique est notée u, le moment dipolaire électrique peut s'exprimer en fonction de la charge statique habituelle Z(u) via la relation suivante.

$$Z(u) = \frac{p(u)}{u} \tag{5.2}$$

³Si on impose un déplacement électrique nul, on définit la charge effective de Callen, tandis que la charge de Szigeti est obtenue sous champ électrique local (c'est-à-dire au niveau atomique) nul. Ainsi, la charge effective considérée dépend des conditions aux limites imposées au système. Dans la suite, nous allons nous limiter aux charges de Born.

Appliquons maintenant la définition de la charge effective en utilisant le fait que la polarisation $\mathbf{P}(u)$ est égale au moment dipolaire électrique par unité de volume.

$$Z^{*}(u) = \frac{\partial p(u)}{\partial u}$$

= $\frac{\partial}{\partial u} (Z(u)u)$
= $Z(u) + u \frac{\partial Z(u)}{\partial u}$ (5.3)

Ainsi, la charge effective Z^* possède deux contributions. La première est la charge statique Z tandis que la seconde fait intervenir la dépendance de celle-ci vis-à-vis de u. Si la charge statique varie fortement en fonction de la distance interatomique, la deuxième contribution devient importante, de sorte que l'écart entre la charge statique et la charge effective de Born devient significatif. Ainsi, le concept de charge effective fait intervenir la charge statique emportée par un atome s'il est déplacé. Afin de connaître cette grandeur, il est évidemment nécessaire d'effectuer un déplacement atomique, ce qui illustre le caractère dynamique de Z^* . Même un faible transfert de charge peut engendrer un grand écart entre les charges statique et dynamique s'il s'effectue à grande distance.

Dans la plupart des matériaux ferroélectriques comme le BaTiO₃ les charges effectives sont dites anomales, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas seulement supérieures à la charge statique, mais dépassent également la charge nominale de l'ion. On peut déjà comprendre l'origine de ce phénomène dans le cadre du modèle simple précédent. En effet, notons \overline{u} la distance interatomique correspondant à un transfert d'électrons complet de X vers Y et $p(\overline{u})$ le moment dipolaire correspondant. Intéressons-nous à la variation de p si la distance interatomique⁴ varie de 0 jusqu'à \overline{u} . On a :

$$\int_0^{\overline{u}} Z^*(u) du = p(\overline{u}) - p(0) = \overline{u} Z(\overline{u})$$
(5.4)

$$\Rightarrow \frac{1}{\overline{u}} \int_0^u Z^*(u) du = Z(\overline{u}) \tag{5.5}$$

Ainsi, la moyenne de la charge effective $Z^*(u)$ dans l'intervalle $I = [0; \overline{u}]$ est égale à la charge nominale $Z(\overline{u})$ correspondant à un transfert électronique complet. Il est donc évident que si Z(u) varie⁵ avec la distance interatomique u, il doit exister une certaine valeur $u \in I$ telle que $Z^*(u) > Z(\overline{u})$. La différence entre $Z^*(u)$ et la charge nominale $Z(\overline{u})$ est appelée contribution anomale⁶.

Afin de se ramener à un solide, il est utile d'étendre le raisonnement précédent à une chaîne linéaire infinie⁷ ... $-Y_1 - X - Y_2 - ...$ telle que représentée à la figure 5.1. Si on effectue un déplacement rigide d'intensité Δu du sous-réseau formé par les atomes X dans la direction de Y_2 , on crée évidemment une alternance de liaisons courtes et longues le long de toute la

⁴Il est clair que p(0) = 0

⁵Dans ce, Z^* varie également avec u, vu l'équation 5.3

⁶On définit la contribution anomale en comparaison avec la charge nominale et non statique car cette dernière n'est pas univoquement définie. La déviation par rapport à la charge statique est parfois appelée contribution dynamique.

⁷Il s'agit toujours d'une alternance d'atomes X et Y, mais les indices permettent de distinguer les atomes Y après la brisure de symétrie induite par un déplacement de X



FIG. 5.1 – Transfert dynamique de charge dans une chaîne linéaire infinie sous l'effet d'un déplacement d'une quantité Δu des atomes X.

chaîne. Dans le cas envisagé, la liaison $X - Y_2$ est raccourcie sous l'effet du déplacement de X. En conformité avec les idées de Harrison[34], son caractère covalent augmente, ce qui la rend moins polaire. Ceci provoque un transfert électronique ΔZ_e vers l'atome positif, c'est-à-dire de Y_2 vers X. De même, la liaison $Y_1 - X$ est allongée, ce qui renforce son caractère ionique, de sorte qu'un transfert électronique ΔZ_e vers l'atome négatif a lieu, c'est-à-dire de X vers Y_1 . Au total, la charge statique de l'atome X n'est pas modifiée, mais lorsque cet atome se déplace, on assiste à un transfert électronique ΔZ_e de Y_2 vers Y_1 qui se propage sur toute la chaîne. Cette migration s'effectue en sens inverse du déplacement de X(positif), de sorte que le changement de polarisation est renforcé par rapport à une situation où on considérerait uniquement des déplacements ioniques. On peut écrire :

$$Z^*(X) = \frac{\Delta p}{\Delta u} \tag{5.6}$$

$$= \frac{Z(X)\Delta u + \Delta Z_e 2u}{\Delta u} \tag{5.7}$$

$$= Z(X) + 2u \frac{\Delta Z_e}{\Delta u}$$
(5.8)

Ceci nous montre d'une part que des changements d'hybridation peuvent se produire sans que la charge statique soit modifiée et, d'autre part que la charge dynamique permet de sonder les transferts dynamiques de charge entre atomes. Il est clair que ce raisonnement peut être étendu à un solide tridimensionnel, mais le problème est plus complexe, car dans un solide, le transfert de charge ne s'effectue pas nécessairement selon des liaisons bien précises.

Donnons finalement l'expression de l'acoustic sum rule(ASR) qui traduit simplement que si on déplace tous les atomes de la même quantité(translation globale), on n'engendre aucune polarisation dans le cristal. Mathématiquement, cette condition s'exprime simplement par une somme sur les atomes κ d'une composante donnée du tenseur Z^* .

$$\sum_{\kappa} Z^*_{\kappa\alpha\beta=0} \tag{5.9}$$

Ceci constitue en général un bon indicateur de la convergence des charges effectives et un écart de l'ordre de $0.01e^-$ est généralement considéré comme très bon. Il existe plusieurs règles

qui permettent de redistribuer un éventuel résidu sur les différents atomes, mais il n'était pas nécessaire de les appliquer puisque dans le calcul sur le BiFeO₃, l'ASR était vérifiée à $10^{-4}e^{-1}$.

Nous venons donc de montrer qu'une charge dynamique est reliée à la charge statique habituelle, mais qu'elle contient également une information supplémentaire traduisant le transfert de charge qui s'opère lors d'un déplacement atomique. Il s'agit d'un concept parfaitement défini qui fait uniquement appel à des observables physiques. Dans la section suivante, nous verrons comment les charges effectives de Born sont accessibles via des calculs ab-initio. Il sera nécessaire de faire appel à une théorie des perturbations pour les déterminer, puisqu'il ne s'agit pas de quantités d'état fondamental. Dans la suite, nous verrons également que les charges effectives de Born permettent une estimation de la polarisation spontanée et qu'elles sont des grandeurs auxiliaires utilisées notamment dans l'étude des phonons(voir chapitre 6).

5.2.2 Les charges effectives de Born par calcul ab-initio

Nous allons exposer les principes sous-jacents au calcul des charges effectives de Born au niveau ab-initio, mais nous n'entrerons pas dans le détail de la théorie des perturbations. L'équation 5.1 peut se mettre sous plusieurs formes équivalentes. En effet, la polarisation est simplement égale à l'opposé de la dérivée de l'énergie par rapport au champ électrique, puisque l'énergie d'un dipôle électrique \mathbf{p} plongé dans un champ électrique \mathcal{E} vaut $-\mathbf{p} \cdot \mathcal{E}$. Ainsi la polarisation dans la direction β peut se mettre sous la forme

$$P_{\beta} = -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}_{\beta}} \tag{5.10}$$

De plus, il existe un lien entre l'énergie du cristal et la force agissant sur l'atome κ dans la direction α

$$F_{\kappa\alpha} = -\frac{\partial E}{\partial \tau_{\kappa\alpha}} \tag{5.11}$$

On peut donc transformer la définition du tenseur de charges effectives comme suit :

$$Z_{\kappa,\alpha\beta}^{*} = \Omega \frac{\partial P_{\beta}}{\partial \tau_{\kappa\alpha}} \bigg|_{\boldsymbol{\mathcal{E}}=0} = -\frac{\partial^{2} E}{\partial \tau_{\kappa\alpha} \partial \mathcal{E}_{\beta}} \bigg|_{\tau_{\kappa\alpha}=0, \boldsymbol{\mathcal{E}}=0} = \frac{\partial F_{\kappa\alpha}}{\partial \mathcal{E}_{\beta}} \bigg|_{\tau_{\kappa\alpha}=0}$$
(5.12)

Ces trois expressions sont équivalentes et permettent d'envisager plusieurs stratégies différentes pour calculer les charges effectives de Born. La première et la dernière expression données dans l'équation 5.12 peuvent se traiter par différence finie. En effet, les charges effectives peuvent être déterminées grâce à un calcul de la variation de la polarisation sous l'effet d'un déplacement atomique ou de façon équivalente par la différence des forces engendrées par un champ électrique. On simule donc essentiellement le système à l'équilibre et le système perturbé⁸ et on calcule les différences décrites ci-dessus. D'après l'expression du milieu, il est également possible d'étudier la variation énergétique en fonction de déplacements atomiques et de l'application de champs électriques.

Dans notre étude du BiFeO₃, nous avons utilisé la DFPT⁹ qui est obtenue en couplant la DFT et la théorie quantique des perturbations. Nous n'entrerons pas dans les détails de cette théorie,

⁸Les symétries permettent généralement de limiter le nombre de perturbations qu'il faut envisager.

⁹Density Functional Perturbation Theory

mais contentons-nous de remarquer que la DFPT telle qu'elle est appliquée dans ce mémoire, permet de calculer des grandeurs pouvant se mettre sous forme d'une dérivée seconde de l'énergie par rapport à une perturbation extérieure (champ électrique, déplacement atomique, déformation de la maille). Une étude détaillée peut être trouvée dans [35]. On y montre notamment que les dérivées premières des fonctions d'ondes peuvent être obtenues en minimisant une expression variationnelle de la dérivée seconde de l'énergie par rapport à une perturbation donnée et que ces dérivées premières des fonctions d'onde suffisent pour déterminer des dérivées mixtes de l'énergie du type de l'équation 5.12.

5.3 Les charges effectives dans la phase R3C antiferromagnétique du BiFeO₃

Le tableau 5.2 donne les tenseurs de charges effectives¹⁰ pour chaque atome dans la phase R3C AFM en coordonnées cartésiennes.

| Fe1 | 4.5729 | -0.3766 | 0.0000 | Fe2 | 4.5729 | 0.3766 | 0.0000 |
|-----|---------|---------|---------|-----|---------|---------|---------|
| | 0.3766 | 4.5729 | 0.0000 | | -0.3766 | 4.5729 | 0.0000 |
| | 0.0000 | 0.0000 | 3.4418 | | 0.0000 | 0.0000 | 3.4418 |
| | | | | | | | |
| vp | 4.573 | 4.573 | 3.442 | vp | 4.573 | 4.573 | 3.442 |
| | | | | | | | |
| Bi1 | 5.1332 | -0.0417 | 0.0000 | Bi2 | 5.1332 | 0.0417 | 0.0000 |
| | 0.0417 | 5.1332 | 0.0000 | | -0.0417 | 5.1332 | 0.0000 |
| | 0.0000 | 0.0000 | 4.3212 | | 0.0000 | 0.0000 | 4.3212 |
| | | | | | | | |
| vp | 5.133 | 5.133 | 4.321 | vp | 5.133 | 5.133 | 4.321 |
| | | | | | | | |
| 01 | -3.6261 | 0.2486 | 0.2176 | 04 | -3.1405 | 0.2640 | 0.4243 |
| | -0.0163 | -2.8445 | 0.6156 | | 0.5290 | -3.3302 | 0.4962 |
| | 0.1809 | 0.5022 | -2.5877 | | 0.3445 | 0.4077 | -2.5877 |
| | | | | | | | |
| O2 | -2.9394 | 0.4129 | -0.6419 | O5 | -2.9394 | -0.4129 | -0.6419 |
| | 0.1479 | -3.5313 | -0.1194 | | -0.1479 | -3.5313 | 0.1194 |
| | -0.5254 | -0.0945 | -2.5877 | | -0.5254 | 0.0945 | -2.5877 |
| | | | | | | | |
| O3 | -3.1405 | -0.2640 | 0.4243 | O6 | -3.6261 | -0.2486 | 0.2176 |
| | -0.5290 | -3.3302 | -0.4962 | | 0.0163 | -2.8445 | -0.6156 |
| | 0.3445 | -0.4077 | -2.5877 | | 0.1809 | -0.5022 | -2.5877 |
| | | | | | | | |
| vp | -3.663 | -3.287 | -2.108 | vp | -3.663 | -3.287 | -2.108 |

TAB. 5.2 – Charges effectives de Born dans la phase R3C antiferromagnétique en coordonnées cartésiennes exprimées en unités atomiques et valeurs propres (vp) de la partie symétrique de chaque tenseur.

 $^{^{10}\}mathrm{L'unit\acute{e}}$ atomique de charge est la charge de l'électron

Contrairement aux charges statiques, les charges effectives de Born sont des grandeurs tensorielles et pas de simples scalaires. En effet, les tenseurs relatifs aux atomes de Fe et de Bi sont block-diagonaux, tandis que les charges effectives des atomes d'oxygène sont complètement anisotropes. Afin d'estimer l'anisotropie et pour faciliter l'analyse, il est utile de calculer les valeurs propres de la partie symétrique des tenseurs puisque les axes propres correspondants seront perpendiculaires. On observe ainsi que le tenseur associé au Bi est moins anisotrope que les autres.

Les charges effectives dans le BiFeO₃ possèdent des contributions anomales, mais celles-ci sont moins importantes que dans les matériaux ferroélectriques ABO₃ habituels. En effet, dans le BiFeO₃, la contribution anomale est typiquement située entre 0.5 et 2. Dans le BaTiO₃, cet écart est supérieur à 3 et peut même atteindre 6.5 dans le WO₃[28]. Il est également intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus pour le LiNbO₃ qui a la même structure que le BiFeO₃. D'après la Réf. [36] la charge effective du Li vaut environ 1, ce qui est inférieur aux valeurs que nous avons trouvées pour le Bi. Le Nb par contre, porte une charge effective beaucoup plus importante (jusqu'à 9) que les atomes de Fe dans le BiFeO₃. Nous verrons cependant plus tard que la polarisation spontanée dans ces deux matériaux est quasiment identique.

Même si la contribution anomale peut paraître faible par rapport à celle des matériaux ferroélectriques typiques, une comparaison avec les charges statiques de Bader révèle que la contribution dynamique est non négligeable. Ceci met en évidence que les hybridations entre atomes sont bien extrêmement sensibles aux déplacements atomiques et seront donc différentes dans les phases R3C et R3C. En effet, le premier membre de l'équation 5.8 varie d'une phase à l'autre(tableau 5.3) tandis que les charges statiques sont quasiment constantes(tableau 5.1). La transition de phase engendre donc nécessairement des transferts de charge électroniques pouvant s'interpréter comme des changements d'hybridations. Il aurait été intéressant dans ce contexte d'effectuer une décomposition bande par bande des charges effectives.

| | | $Z^*_{33}(Fe)$ | $Z_{33}^{*}(Bi)$ | $Z_{33}^{*}(O)$ |
|-------------------|--------------------------------|------------------------|---|-------------------------|
| R3C | LSDA LSDA[18] LSDA+U[18] | $3.44 \\ 3.26 \\ 3.49$ | $\begin{array}{c} 4.32 \\ 4.28 \\ 4.37 \end{array}$ | -2.59 -2.50 -2.61 |
| $R\overline{3}C$ | LSDA+U[18] | 4.25 | 4.92 | -3.06 |
| $Pm\overline{3}m$ | LSDA+U[18] | 4.55 | 6.32 | -3.06 |

TAB. 5.3 – Charges effectives dans la direction (1, 1, 1) rapportées dans [18] pour différentes phases obtenues en LSDA et LSDA+U.

Le tableau 5.3, résume les résultats de calculs LSDA et LSDA+U publiés dans la Réf. [18]. En fait, on n'y a pas rapporté les tenseurs complets, mais juste la composante correspondant à un déplacement atomique et un champ électrique dirigé selon la direction (1, 1, 1) du cristal, ce qui correspond à l'élément (3, 3) des tenseurs présentés dans la table 5.2. Nous constatons tout d'abord que nos résultats sont en bon accord avec ceux donnés dans [18] et nous observons que les charges effectives ne sont pas significativement affectées par le passage de LSDA vers LSDA+U. Finalement, le tableau 5.2 permet de se convaincre que les charges effectives sont réduites le long de l'axe ferroélectrique¹¹, ce qui est une caractéristique commune aux autres matériaux ferroélectriques de la famille ABO₃. Les résultats de la Réf. [18] permettent également de confirmer que les charges effectives dans la phase ferroélectrique sont inférieures à celles dans la phase paraélectrique, ce qui est une autre tendance observée dans de nombreux matériaux ferroélectriques.

5.4 Estimation de la polarisation

D'après la définition 5.1, il est clair qu'il existe un lien direct entre les charges effectives de Born et la polarisation, de sorte qu'il est possible d'estimer la polarisation spontanée dans un matériau en se basant sur les calculs précédents. Il est d'abord nécessaire de choisir pour ce calcul une configuration paraélectrique de référence par rapport à laquelle la polarisation spontanée dans la phase ferroélectrique sera évaluée. Rappelons que dans le cas du BiFeO₃, la structure stable au-dessus de la température de Curie n'est pas identifiée, mais vu que le passage de la structure $Pm\bar{3}m$ vers la configuration $R\bar{3}C$ se fait via une distorsion AFD non polaire, nous avons pris la phase $R\bar{3}C$ comme référence¹².

Sur base des charges effectives de Born, il nous sera possible de donner une estimation de la polarisation spontanée $P_{s,\alpha}^{13}$ dans la direction cartésienne α grâce à la variation de polarisation résultant des déplacements atomiques entre les deux phases.[28]

$$P_{s,\alpha} \simeq \frac{e}{\Omega} \sum_{\kappa,\beta} Z^*_{\kappa,\alpha\beta} \delta\tau_{\kappa,\beta}$$
(5.13)

Le vecteur $\delta \tau_{\kappa}$ est égal à la différence des coordonnées cartésiennes de l'atome κ dans la phase ferroélectrique et paraélectrique. Il s'agit donc des déplacements atomiques permettant de passer d'une phase à l'autre. Avant l'application de cette formule, quelques commentaires s'imposent.

Tout d'abord, il ne s'agit que d'une approximation au premier ordre, car on suppose que les charges effectives restent constantes lors des déplacements, or nous avons vu dans la table 5.3 que ce n'est pas le cas. En particulier, la différence entre les charges calculées dans les phases $R\overline{3}C$ et R3C est supérieure à 0.5e. Une meilleure approximation sera donc vraisemblablement donnée si on utilise la moyenne des charges effectives dans les deux phases considérées. En pratique, une estimation plus rigoureuse peut être obtenue en calculant la différence de polarisation entre les deux phases à l'aide du formalisme des phases de Berry mais ce dernier ne sera pas discuté ici.

Un second problème essentiel lors de l'application de cette formule est d'une part l'identification de la phase de référence, mais aussi le choix des déplacements atomiques considérés. En effet, ces derniers résultent d'une variation des coordonnées réduites et d'une déformation de la maille. Si on se limite aux déplacements atomiques à l'intérieur d'une maille fixe, on pourrait argumenter que les mouvements envisagés ne sont pas ceux qui s'effectuent en réalité. Si par contre, on y inclut les deux contributions, le choix du volume de la maille devient délicat. Heureusement, les deux phases considérées dans le $BiFeO_3$ ont des mailles de même symétrie et les déformations sont assez faibles. Pour rester cohérents, nous avons utilisé le volume de la maille

 $^{^{11}}$ Il s'agit de l'axe cartésien zou de l'axe (1,1,1) de la maille rhomboédrique.

¹²Plus précisément, nous avons utilisé les résultats de l'optimisation structurale de la configuration AFM

 $^{^{13}}$ Définie par rapport à la phase $R\overline{3}C$ AFM relaxée

ferroélectrique puisque c'est dans celle-ci que les charges effectives ont été obtenues. Les résultats que nous avons obtenus sur base de la formule 5.13 sont résumés dans la table 5.4.

| | $P_s(\mu C/cm^2)$ |
|---------------------------|-------------------|
| atomes + maille | 74.1 |
| atomes | 75.5 |
| atomes avec Z^* de [18] | 72.5 |
| LSDA [18] | 84.2 |
| LSDA+U [18] | 87.3 |
| LSDA phase de Berry[18] | 98.7 |

TAB. 5.4 – Polarisation spontanée dans la phase R3C du BiFeO₃. La signification des différentes entrées du tableau est précisée dans le texte.

Si nous effectuons le calcul de la polarisation dans la direction cartésienne z^{14} , nous trouvons $74.1\mu C/cm^2$ si les déplacements atomiques complets sont considérés. Si on fixe la maille ferroélectrique et si on tient uniquement compte de la modification des coordonnées réduites, la polarisation spontanée obtenue est de $75.5\mu C/cm^2$. Le résultat est donc quasiment indépendant de la convention choisie. Dans [18], on rapporte $84.2\mu C/cm^2$ pour un calcul LSDA et $87.3\mu C/cm^2$ pour un calcul LSDA+U. Notre valeur diffère approximativement de 10%, mais n'oublions pas que nos charges effectives s'écartent légèrement de celles qui ont été rapportées et que la structure de référence utilisée dans l'article n'est pas clairement identifée. Si nous conservons nos déplacements atomiques et si nous utilisons les charges rapportées dans [18], nous trouvons une polarisation de l'ordre de $72.5\mu C/cm^2$, ce qui est proche de ce que donnent nos charges. Ainsi, la différence des polarisations provient essentiellement des positions atomiques dans la phase de référence. Pour être complet, mentionnons que les polarisations spontanées dans les directions xet y perpendiculaires à l'axe C_3 du cristal sont nulles, ce qui est compatible avec le fait que les mouvements dans le plan (1, 1, 1) qui ont été étudiés dans le chapitre 3 sont non polaires. Un calcul de polarisation par phase de Berry effectué dans [18] fournit une valeur de $98.7\mu C/cm^2$.

Notons encore que la comparaison des estimations de la polarisation avec l'expérience n'est pas évidente. En effet, les résultats expérimentaux concernant le BiFeO₃ (en partie sur des films minces) s'étendent¹⁵ de 6 à $158\mu C/cm^2$. Il semble néanmoins y avoir un consensus pour dire qu'elle est de l'ordre de $70 - 80\mu C/cm^2$, ce qui est en bon accord avec notre estimation. Il est intéressant de constater que la phase ferroélectrique du LiNbO₃ est caractérisée par une polarisation spontanée quasiment identique [36], bien que ses charges effectives soient assez différentes.

 $^{^{14}\}mathrm{Rappelons}$ qu'il s'agit de l'axe(1,1,1)du cristal

¹⁵voir les références dans [18]

5.5 Conclusions

Nous avons défini les concepts de charge statique et de charge dynamique et nous avons présenté les résultats trouvés dans le cas du $BiFeO_3$. Nous avons ainsi mis en évidence l'existence d'assez fortes hybridations vu le grand écart entre les charges de Bader et les charges nominales. De plus nous avons montré que les charges effectives de ce matériau sont anomales, mais pas aussi fortement que dans les ferroélectriques habituels. Ceci a néanmoins montré que la contribution dynamique est importante de sorte que les hybridations dépendent vraisemblablement de la phase étudiée, bien que les charges statiques ne varient que faiblement. Finalement, la combinaison du calcul des charges effectives et des résultats des optimisations de géométrie nous ont permis d'estimer la polarisation spontanée dans la phase ferroélectrique.

Dans le chapitre suivant, nous étudierons les propriétés vibrationnelles du BiFeO₃, ce qui nécessite de nouveau d'avoir recours à la théorie des perturbations. Nous verrons également que certaines grandeurs seront accessibles grâce aux calculs des charges effectives réalisés dans ce chapitre-ci.

Chapitre 6

Phonons

L'approximation de Born-Oppenheimer introduite au chapitre 2 a permis de découpler l'étude des mouvements électroniques et ioniques. Jusqu'à présent, nous ne nous sommes pas réellement intéressés aux mouvements des atomes eux-mêmes, puisque nous avons travaillé à géométrie fixe. En réalité, les ions ne sont pas immobiles sur le réseau, mais oscillent autour de leur position d'équilibre. La description de ces mouvements ioniques fait généralement appel au concept de phonons qui traduisent l'occupation des oscillateurs harmoniques quantiques associés aux modes propres de vibration du cristal. Ces quasi-particules apparaissant naturellement en théorie quantique des champs, mais dans le cadre de ce travail, il est possible de se restreindre à un formalisme classique basé sur un développement en série de l'énergie pour identifier les modes propres de vinration du cristal. Les phonons sont essentiels dans la compréhension de la conductivité thermique ou de la capacité calorifique d'un matériau, mais ils permettent également de caractériser une phase et éventuellement de voir si elle présente des instabilités.

6.1 Théorie de base des phonons

Les calculs précédents ont clairement montré que l'énergie d'un cristal est fortement dépendante de la géométrie au niveau atomique. Ainsi, si on écarte les atomes de leur position d'équilibre, ils sont soumis à une force tendant à les ramener vers leur position initiale. C'est la raison pour laquelle on introduit les phonons souvent via la chaîne linéaire d'atomes reliés par des ressorts d'une certaine raideur. Nous donnerons dans ce qui suit un formalisme plus général capable de décrire des mouvements ioniques tridimensionnels quelconques. Le point de départ est un développement en série de l'énergie totale d'un cristal périodique en fonction des déplacements atomiques. Dans le cadre de l'approximation harmonique¹ qui consiste à limiter ce développement au second ordre, l'analogie avec la chaîne atomique sera évidente. Rappelons dans ce contexte que l'énergie totale se compose d'une contribution électronique et de l'énergie d'interaction électrostatique entre noyaux.

Introduisons le vecteur $\mathbf{R}_{\kappa}^{a} = \mathbf{R}^{a} + \mathbf{R}_{\kappa}$ où \mathbf{R}^{a} permet de repérer la maille *a* dans le cristal et \mathbf{R}_{κ} désigne la position de l'atome κ à l'intérieur d'une maille. Si nous notons finalement $\boldsymbol{\tau}_{\kappa}^{a} = \mathbf{R}_{\kappa}^{a} - \mathbf{R}_{\kappa}^{a,0}$ le déplacement de l'atome κ appartenant à la maille *a*, par rapport à sa position

¹encore appelée approximation adiabatique

d'équilibre $\mathbf{R}_{\kappa}^{a,0}$, le développement en série autour de la position d'équilibre du cristal peut s'écrire comme suit :

$$E\left(\{\boldsymbol{\tau}\}\right) = E_0 + \sum_{a,\kappa,\alpha} \frac{\partial E}{\partial \tau^a_{\kappa\alpha}} \tau^a_{\kappa\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{a,\kappa,\alpha} \sum_{b,\kappa',\beta} \frac{\partial^2 E}{\partial \tau^a_{\kappa\alpha} \tau^b_{\kappa'\beta}} \tau^a_{\kappa\alpha} \tau^b_{\kappa'\beta} + \dots$$
(6.1)

Le deuxième terme est nul aux positions d'équilibre et, afin de simplifier les écritures, nous allons réécrire le troisième terme en introduisant les constantes de forces interatomiques qui sont définies par la relation suivante :

$$C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(a,b) = \frac{\partial^2 E}{\partial \tau^a_{\kappa\alpha} \tau^b_{\kappa'\beta}}$$
(6.2)

Le raisonnement qui suit s'inscrit dans le cadre de l'approximation harmonique, qui revient à négliger les termes d'ordre supérieur à deux. L'équation classique du mouvement de l'atome κ de masse M_{κ} est :

$$M_{\kappa} \frac{\partial^2 \tau^a_{\kappa\alpha}}{\partial t^2} = -\frac{\partial E}{\partial \tau^a_{\kappa\alpha}}$$
(6.3)

$$= -\sum_{b,\kappa',\beta} C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(a,b)\tau^{b}_{\kappa'\beta}$$
(6.4)

Cherchons des solutions ayant la forme suivante :

$$\tau^a_{\kappa\alpha} = \eta^{\mathbf{q}}_{\kappa\alpha} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}^a} e^{i\omega t} \tag{6.5}$$

Nous avons introduit dans cette équation le vecteur d'onde **q** associé au déplacement propre $\eta_{\kappa\alpha}^{\mathbf{q}}$. Introduisons la solution 6.5 dans l'équation du mouvement 6.4 afin de pouvoir déterminer les modes et les fréquences propres permis.

$$M_{\kappa}\omega^{2}\eta^{\mathbf{q}}_{\kappa\alpha}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}^{a}} = \sum_{\kappa',\beta,b} C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(a,b)e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}^{b}}\eta^{\mathbf{q}}_{\kappa'\beta}$$
(6.6)

$$M_{\kappa}\omega^{2}\eta_{\kappa\alpha}^{\mathbf{q}} = \sum_{\kappa',\beta} \left[\sum_{b} C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(a,b) e^{i\mathbf{q}\cdot\left(\mathbf{R}^{b}-\mathbf{R}^{a}\right)} \right] \eta_{\kappa'\beta}^{\mathbf{q}}$$
(6.7)

Définissons alors les constantes de forces interatomiques dans l'espace réciproque grâce à une simple transformée de Fourier :

$$\tilde{C}^{\mathbf{q}}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta} = \frac{1}{N} \sum_{a,b} C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(a,b) e^{i\mathbf{q}\cdot\left(\mathbf{R}^{b}-\mathbf{R}^{a}\right)}$$
(6.8)

$$= \sum_{a} C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(a,b) e^{i\mathbf{q}\cdot\left(\mathbf{R}^{b}-\mathbf{R}^{a}\right)}$$
(6.9)

$$= \sum_{a} C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(0,b) e^{i\mathbf{q}\cdot\left(\mathbf{R}^{b}\right)}$$
(6.10)

Le passage de 6.8 vers 6.9 traduit simplement que les N mailles considérées sont équivalentes, tandis que l'étape de 6.9 vers 6.10 définit un choix particulier de l'origine du système d'axes. Ainsi, l'équation 6.7 peut s'écrire :

$$\sum_{\kappa',\beta} \tilde{C}^{\mathbf{q}}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta} \eta^{\mathbf{q}}_{\kappa'\beta} = M_{\kappa} \omega^2 \eta^{\mathbf{q}}_{\kappa\alpha}$$
(6.11)

La transformation suivante fournira le résultat principal de cette section.

$$\begin{cases} \tilde{D}^{\mathbf{q}}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta} = \frac{\tilde{C}^{\mathbf{q}}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}}{\sqrt{M_{\kappa}M\kappa'}} \\ \eta^{\mathbf{q}}_{\kappa\alpha} = \frac{\gamma^{\mathbf{q}}_{\kappa\alpha}}{\sqrt{M_{\kappa}}} \end{cases}$$
(6.12)

La matrice $\tilde{D}^{\mathbf{q}}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}$ est appelée matrice dynamique et est la quantité-clé dans le calcul des vibrations cristallines. L'équation de mouvement 6.11 devient une "simple" équation aux valeurs propres.

$$\sum_{\kappa',\beta} \tilde{D}^{\mathbf{q}}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta} \gamma^{\mathbf{q}}_{\kappa'\beta} = \omega^2 \gamma^{\mathbf{q}}_{\kappa\alpha} \tag{6.13}$$

Ainsi, les vecteurs propres $\gamma_{\kappa'\beta}^{\mathbf{q}}$ et les fréquences propres de vibration du cristal s'obtiennent en diagonalisant la matrice dynamique. Insistons que ce sont les γ qui sont normalisés, et pas les déplacements propres réels η .

Si la maille étudiée contient s atomes, la matrice dynamique est de dimension $3s \times 3s$, c'està-dire 30×30 pour la maille rhomboédrique du BiFeO₃. On trouve donc 3s modes propres de vibration dont trois ont une fréquence nulle et correspondent aux translations rigides du cristal entier. Ceci résulte du fait que si on déplace tous les atomes de la même quantité dans la même direction, l'énergie du cristal doit rester invariante s'il n'est pas plongé dans un champ extérieur inhomogène. Cette invariance par translation en $\mathbf{q} = 0$ donne lieu à l'acoustic sum rule(ASR) qui s'énonce comme suit :

$$\sum_{\kappa'} \tilde{C}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta} \left(\mathbf{q} = \mathbf{0} \right) = 0 \tag{6.14}$$

Tout comme dans le cas des charges effectives, cette condition permet parfois d'estimer le niveau de convergence atteint. Il est de nouveau possible de distribuer les écarts éventuels sur les différents atomes.

Ainsi, la grandeur indispensable dans le calcul des phonons d'un cristal est la matrice dynamique, c'est à dire la dérivée seconde de l'énergie par rapport à des déplacements atomiques pondérés par leurs masses. Tout comme les charges effectives discutées précédemment, cette quantité est accessible via la DFPT, mais un calcul par différence finie serait également envisageable.

La matrice dynamique peut en principe être obtenue en n'importe quel point \mathbf{q} . Néanmoins, bien que les symétries permettent en général de limiter le nombre de perturbations nécessaires, les temps de calculs deviennent rapidement prohibitifs, surtout pour les gros systèmes. Ainsi, on se contentera ici de calculer les phonons en Γ , c'est-à-dire en $\mathbf{q} = 0$. Les valeurs propres de l'équation 6.13 valent ω^2 et l'existence de fréquences imaginaires en Γ signifierait que la phase étudiée est instable, puisque le mode correspondant engendre des déplacements atomiques ayant une évolution exponentielle (voir 6.5). Aucun mode de ce type ne sera identifié dans la phase R3C du BiFeO₃.

6.2 Le splitting LO-TO

Un phénomène bien connu dans les cristaux polaires est la levée de dégénérescence entre fréquences des modes longitudinaux optiques (LO) et transverses optiques (TO) au voisinage du
centre de la zone de Brillouin $(\mathbf{q} \to 0)$. Pour comprendre ce phénomène, il est intéressant de noter que les conditions aux limites sur le champ électrique sont différentes pour les modes TO et LO. Dans [37], on montre que les équations de Maxwell conduisent aux conditions suivantes² :

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{D} = 0 \Rightarrow \mathbf{D} = 0 \text{ ou } \mathbf{D}, \, \boldsymbol{\mathcal{E}}, \, \mathbf{P} \perp \mathbf{q}$$
 (6.15)

$$\mathbf{q} \times \boldsymbol{\mathcal{E}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \boldsymbol{\mathcal{E}} = 0 \quad \text{ou} \quad \mathbf{D}, \ \boldsymbol{\mathcal{E}}, \ \mathbf{P} \ // \ \mathbf{q}$$
 (6.16)

Dans un cristal polaire, les déplacements atomiques engendrés par un phonon génèrent des dipôles électriques donnant lieu à une polarisation. Pour un vecteur \mathbf{q} donné dans la zone de Brillouin, on distingue deux types de modes. Dans un mode LO, la polarisation est parallèle à \mathbf{q} , tandis qu'elle est perpendiculaire à \mathbf{q} dans les modes TO. Donc, dans un mode TO, on a nécessairement $\boldsymbol{\mathcal{E}} = 0$. Dans les modes LO, on a par contre la condition $\mathbf{D} = 0$, qui implique l'existence d'un champ électrique $\boldsymbol{\mathcal{E}} = -4\pi\mathbf{P}$. Lorsque \mathbf{q} tend vers 0, les atomes des différentes mailles effectuent un mouvement collectif créant un champ électrique macroscopique. Dans un mode LO, la polarisation et le champ électrique générés par le phonon sont dirigés selon \mathbf{q} . Ainsi, les dipôles créés sous l'effet de la vibration peuvent interagir avec le champ électrique. Ceci est l'origine d'un phénomène appelé splitting LO-TO dont l'amplitude peut être calculée sur base du raisonnement suivant.

Dans un mode LO, un atome κ possédant une charge effective Z_{κ}^{*} n'est donc pas seulement soumis à une force de rappel proportionelle aux constantes de force atomiques $C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{an}(0,b)$ obtenues sous la condition de champ électrique nul comme pour un mode TO, mais également à une force due au champ électrique macroscopique à l'intérieur du matériau. La composante α de la force agissant sur un atome κ s'écrit dès lors

$$F_{\kappa\alpha} = -\sum_{b\kappa'\beta} C^{an}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta'}(0,b)\tau^b_{\kappa'\beta} + \sum_{\beta'} Z^*_{\kappa,\alpha\beta}q_{\beta'} \left|\boldsymbol{\mathcal{E}}\right|$$
(6.17)

Afin de déterminer la valeur du champ électrique généré, notons que le déplacement électrique peut s'écrire sous la forme suivante [22] :

$$D_{\alpha} = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{b\beta} \sum_{\kappa'} Z^*_{\kappa',\beta\alpha} \tau^b_{\kappa'\beta} + \sum_{\beta} \epsilon^{\infty}_{\alpha\beta} q_{\beta} \left| \boldsymbol{\mathcal{E}} \right|$$
(6.18)

Dans cette expression, ϵ^{∞} est la contribution électronique au tenseur diélectrique obtenue dans le cas où les ions sont supposés immobiles. La condition $\mathbf{q} \cdot \mathbf{D} = 0$ peut également s'exprimer sous la forme $\sum_{\alpha} q_{\alpha} D_{\alpha} = 0$. Ceci permet de trouver la valeur de $|\boldsymbol{\mathcal{E}}|$:

$$|\boldsymbol{\mathcal{E}}| = -\frac{4\pi}{\Omega} \frac{\sum_{b\kappa'} \sum_{\alpha'\beta} Z^*_{\kappa',\beta\alpha'} \tau^b_{\kappa'\beta} q_{\alpha'}}{\sum_{\alpha'\beta'} q_{\alpha'} \epsilon^{\infty}_{\alpha'\beta'} q_{\beta'}}$$
(6.19)

La présence d'un facteur $Z^*\tau$ montre que le champ électrique est relié à la polarisation induite par les déplacements atomiques causés par le phonon en question. Introduisons finalement cette

²Le raisonnement présenté ici est seulement valable si $\mathbf{D}//\mathcal{E}$, c'est à dire si le tenseur diélectrique est isotrope. Ce n'est pas le cas dans le BiFeO₃, mais l'extension de ce raisonnement peut être trouvée dans [38], [39] et certaines des références qui y sont mentionnées

expression dans l'équation 6.17 donnant la force agissant sur l'atome κ .

$$F_{\kappa\alpha} = -\sum_{b\kappa'\beta} C^{an}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(0,b)\tau^{b}_{\kappa'\beta} + \sum_{\beta'} Z^{*}_{\kappa,\alpha\beta'}q_{\beta'} \left(-\frac{4\pi}{\Omega} \frac{\sum_{b\kappa'} \sum_{\alpha'\beta} Z^{*}_{\kappa',\beta\alpha'}\tau^{b}_{\kappa'\beta}q_{\alpha'}}{\sum_{\alpha'\beta'} q_{\alpha'}\epsilon^{\infty}_{\alpha'\beta'}q_{\beta'}} \right)$$
$$= -\sum_{b\kappa'\beta} \tau^{b}_{\kappa'\beta} \left(C^{an}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(0,b) + \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\sum_{\beta'} \left(Z^{*}_{\kappa,\alpha\beta'}q_{\beta'} \right) \sum_{\alpha'\beta'} \left(Z^{*}_{\kappa',\beta\alpha'}q_{\alpha'} \right)}{\sum_{\alpha'\beta'} q_{\alpha'}\epsilon^{\infty}_{\alpha'\beta'}q_{\beta'}} \right)$$
(6.20)

Le premier terme de la parenthèse est celui obtenu sous condition de champ électrique nul et correspond aux constantes de forces interatomiques qui fourniront les modes TO. Le second terme est la contribution additionnelle qu'il faut prendre en compte pour les modes LO et qui détermine l'amplitude du splitting LO-TO. Nous notons que la valeur de ce second terme dépend de la direction selon laquelle on s'approche de $\mathbf{q} = 0$.

6.3 Phonons dans le BiFeO₃

6.3.1 Dépendance en température des fréquences de phonons

Comme suggéré dans l'introduction du chapitre 3, les premières expériences concernant le $BiFeO_3$ datent des années 1960, et actuellement de nombreuses études expérimentales et théoriques sont effectuées sur ce matériau puisque certaines questions sont restées sans réponse jusqu'à présent. D'une part, la phase stable à haute température n'est pas encore identifiée avec certitude tout comme le mécanisme précis de la transition de phase ferroélectrique. D'autre part, on ne comprend pas encore en détail le comportement du matériau autour de la température de Néel. On pourrait penser que la compréhension des phonons dans le $BiFeO_3$ n'a qu'un intérêt purement académique, mais notons que la dynamique du réseau constitue vraisemblablement un élément important pour parvenir à une interprétation microscopique du couplage magnétoélectrique. Dans ce contexte, les phonons dans le $BiFeO_3$ massif peuvent servir comme référence pour l'étude d'autres matériaux multiferroïques et de films minces.

Un article sorti en avril 2006 fournit des réponses partielles, mais suscite également de nouvelles questions [40]. Ses auteurs ont étudié les transitions de phase dans le BiFeO₃ en spectroscopie Raman et nous allons dans la suite résumer ces résultats afin de pouvoir les comparer aux calculs que nous avons effectués. Nous n'entrerons pas ici dans le détail des techniques de spectroscopie, mais nous analyserons plutôt l'évolution de la fréquence des modes en fonction de la température³ qui est représentée à la figure 6.1. Plus tard, nous étudierons également un spectre infrarouge aimablement fourni par les mêmes auteurs.

La plupart des modes possèdent un comportement tout à fait habituel en fonction de la tem-

³Rappelons que les calculs ab-initio s'effectuent à 0K, de sorte qu'une comparaison directe n'est pas toujours possible, mais une extrapolation des données expérimentales permet souvent de faire le lien entre les résultats théoriques et les données expérimentales.



FIG. 6.1 – Étude Raman de l'évolution de la fréquence des modes propres en fonction de la température [40].

pérature : leur fréquence diminue graduellement lorsque la température augmente⁴. Néanmoins, certains modes présentent une anomalie autour de $380^{\circ}C$, ce qui correspond à la température de Néel du BiFeO₃. Comme les différents modes ne présentent pas discontinuités brusques et comme l'allure du spectre Raman(non représenté ici) ne change pas significativement, les auteurs en concluent que cette transition n'est pas accompagnée d'une modification structurale. Le mécanisme précis gouvernant cette transition d'une phase AFM vers une phase PM n'est cependant pas encore vraiment compris à l'heure actuelle.

Vers $810^{\circ}C$, le signal Raman est perdu, ce qui constitue un argument en faveur d'une transition de la phase R3C ferroélectrique vers une phase perovskite paraélectrique $Pm\overline{3}m$ dans laquelle la diffusion Raman est interdite par symétrie. Dans la plupart des matériaux ferroélectriques, la transition de la phase paraélectrique vers la phase ferroélectrique possède un caractère displacif. La fréquence du mode de phonon instable dans la phase paraélectrique tend vers 0 si on s'approche de la température de transition et les mouvements atomiques correspondants réapparaissent généralement sous forme d'un mode propre de vibration à basse fréquence dans la structure ferroélectrique dont la fréquence tend également vers zéro à l'approche de la transition de phase. Or, dans le spectre 6.1, on n'observe pas ce type de comportement, ce qui pourrait signifier que la transition de phase n'est pas displacive. Ceci pose néanmoins question au vu de l'analyse rapportée à la section 6.4.

⁴La dépendance en température provient essentiellement d'anharmonicités puisque les oscillateurs harmoniques présentés au début du chapitre sont insensibles à la température.

6.3.2 Résultats des calculs

Motivés par ces nombreuses questions liées aux transitions de phase dans le $BiFeO_3$, nous avons calculé les phonons dans la phase R3C AFM. Nous discuterons dans la suite les résultats obtenus et nous comparerons un spectre IR théorique à un spectre expérimental récent.

6.3.2.1 Fréquences, symétries et charges effectives de mode

Comme discuté dans la partie théorique, on devrait trouver 30 modes propres de vibration et il est utile de les classifier dès le départ selon leur symétrie. Celle-ci s'obtient s'obtient en regardant les dégénérescences des différentes fréquences et en recherchant comment les déplacements propres se transforment sous l'effet des opérations de symétries du groupe. Indépendemment de cela, la théorie des groupes permet de montrer que la représentation irréductible Γ_{vib} associée aux vibrations optiques du cristal est donnée par :

$$\Gamma_{vib} = 9E \oplus 4A1 \oplus 5A2 \tag{6.21}$$

Les modes A2 ne sont pas actifs en Raman ni en spectroscopie infrarouge, de sorte qu'on a :

$$\Gamma_{\text{Raman,IR}} = 9E \oplus 4A1 \tag{6.22}$$

Si on tient compte du fait que les modes E sont dégénérés deux fois et qu'il y a 3 modes acoustiques de fréquence nulle correspondant aux translations du cristal entier qui n'ont pas été rapportées explicitement, on trouve bien 30 modes de vibration. Les tables 6.1, 6.2 et 6.3 donnent respectivement la fréquence⁵ des modes A1, A2 et E classées par ordre croissant. A titre informatif, on y donne également le module de la charge effective de mode $\mathbf{Z}_{m,\alpha}^*$ associée aux modes TO⁶. Il s'agit en fait d'une extension du concept des charges effectives de Born pour les déplacements atomiques corrélés associés à chaque phonon. Ce vecteur caractérise la polarité d'un mode et, par conséquent, l'efficacité avec laquelle il peut coupler avec un champ électrique. Il gouverne ainsi l'intensité du splitting LO-TO⁷ et la visibilité du mode en spectroscopie IR. Si la polarité d'un mode est nulle, le phonon associé ne peut pas être splitté et il n'est pas visible en spectroscopie IR, mais le sera éventuellement en Raman. Nous verrons plus tard que cette grandeur est reliée à la réflectivité du cristal. Nous utilisons la définition donnée dans la Réf. [35] :

$$Z_{m,\alpha}^{*} = \frac{\sum_{\kappa\beta} Z_{\kappa,\alpha\beta}^{*} \eta_{\kappa\beta}^{m} (\mathbf{q}=0)}{\sqrt{\sum_{\kappa\beta} \left| \eta_{\kappa\beta}^{m} (\mathbf{q}=0) \right|^{2}}}$$
(6.23)

Remarquons tout de suite qu'aucun des modes n'a une fréquence imaginaire, ce qui est en accord avec la stabilité de la phase R3C AFM. Les modes E et A1 sont visibles en spectroscopie infrarouge et Raman, tandis que les 5 modes A2 sont silencieux, puisque leur charge de mode est nulle. Contrairement à ce qui se passe dans la plupart des matériaux ferroélectriques, on n'a pas

⁵Dans ce chapitre, nous commettons un abus de langage assez courant en spectroscopie. Le nombre d'onde $1/\lambda$ exprimé en cm^{-1} est systématiquement appelé fréquence.

⁶Les charges de mode sont rarement calculées pour les modes LO, car comme nous allons le voir, celles relatives aux modes TO suffisent pour obtenir un spectre IR

⁷On peut facilement faire apparaître cette expression au numérateur de l'équation 6.20

| type mode | Fréquence (cm^{-1}) | Charge effective de mode(module) |
|-----------|-----------------------|----------------------------------|
| A1(T01) | 166.67 | 3.808 |
| A1(LO1) | 179.85 | |
| A1(TO2) | 266.05 | 3.306 |
| A1(LO2) | 277.35 | |
| A1(TO3) | 318.57 | 6.342 |
| A1(LO3) | 428.52 | |
| A1(TO4) | 517.09 | 2.082 |
| A1(LO4) | 534.89 | |
| | | |

TAB. 6.1 – Fréquence et module de la charge effective de mode des phonons de symétrie A1 calculés dans la phase R3C AFM du BiFeO₃. Les modes LO sont calculés pour $\mathbf{q} = (0, 0, 1)$.

| mode | Fréquence (cm^{-1}) | Charge effective de mode(module) |
|---------|-----------------------|----------------------------------|
| A2(TO1) | 109.05 | 0.000 |
| A2(TO2) | 261.10 | 0.000 |
| A2(TO3) | 308.09 | 0.000 |
| A2(TO4) | 445.84 | 0.000 |
| A2(TO5) | 578.70 | 0.000 |

TAB. 6.2 – Fréquence et module de la charge effective de mode des phonons de symétrie A2 calculés dans la phase R3C AFM du BiFeO₃.

| | - - (1) | |
|--------|-------------------------------|----------------------------------|
| mode | Fréquence (cm ⁻¹) | Charge effective de mode(module) |
| E(TO1) | 102.16 | 2.594 |
| E(LO1) | 103.53 | |
| E(TO2) | 152.28 | 5.515 |
| E(LO2) | 174.76 | |
| E(TO3) | 237.03 | 0.833 |
| E(LO3) | 237.27 | |
| E(TO4) | 262.61 | 2.487 |
| E(LO4) | 263.82 | |
| E(TO5) | 273.93 | 7.969 |
| E(LO5) | 331.94 | |
| E(TO6) | 334.67 | 1.285 |
| E(LO6) | 377.32 | |
| E(TO7) | 378.07 | 0.276 |
| E(LO7) | 386.24 | |
| E(TO8) | 409.16 | 2.103 |
| E(LO8) | 436.35 | |
| E(TO9) | 508.58 | 3.204 |
| E(LO9) | 546.71 | |

TAB. 6.3 – Fréquence et module de la charge effective de mode des phonons de symétrie E calculés dans la phase R3C AFM du BiFeO₃. Les modes LO sont calculés pour $\mathbf{q} = (1, 0, 0)$.

de mode à basse fréquence fortement polaire. Les modes A1 et E les plus polaires se trouvent en effet autour de $300cm^{-1}(E(TO5), A1(TO3))$.

Le décalage fréquentiel provoqué par le splitting LO-TO est facilement visible dans les tables, mais il ne faut pas se laisser induire en erreur par les notations employées. Ainsi, le mode LO1 n'est pas nécessairement un mode identique à TO1 ayant subi un décalage fréquentiel. Afin de relier entre eux les modes LO et TO, on appliquera la technique des intégrales de recouvrement dont le principe est assez élémentaire. Comme les vecteurs propres TO constituent une base, il est possible de projeter les modes LO sur les modes TO afin de détecter d'éventuelles ressemblances. Ceci permet de voir si un mode LO est essentiellement associé à un mode TO unique, ou s'il est plutôt une combinaison linéaire plus complexe de modes TO. En pratique, cette comparaison s'effectue en calculant une matrice de recouvrement(ou d'overlap) dont les éléments sont définis par :

$$\langle \eta_{LO}^m | M | \eta_{TO}^n \rangle = \sum_{\kappa,\beta} \eta_{LO}^m(\kappa,\beta) M_\kappa \eta_{TO}^n(\kappa,\beta)$$
(6.24)

Si les déplacements propres d'un mode TO et d'un mode LO coïncident, l'intégrale d'overlap est unitaire. En effet, rappelons que les vecteurs propres γ sont normalisés et pas les déplacements propres η . Pour des raisons qui apparaîtront dans la suite, nous limitons la discussion aux recouvrements des modes de symétrie A1⁸. Les résultats obtenus sont présentés dans la table 6.4. Les intégrales de recouvrement sont en fait équivalentes à la projection d'un vecteur sur une base. Pour s'en convaincre, il suffit d'observer dans les tables présentées dans la suite que la somme des carrés des overlaps est égale à 1. Plus précisément, des modes appartenant à des sous-espaces distincts ne peuvent donner lieu à aucun recouvrement de sorte qu'il suffit de prendre comme base d'un mode LO tous les modes TO de même symétrie.

| | | A1(TO1) | A1(TO2) | A1(TO3) | A1(TO4) |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | (166.67) | (266.05) | (318.57) | (517.09) |
| A1(LO1) | (179.85) | 0.982 | 0.159 | 0.156 | 0.017 |
| A1(LO2) | (277.35) | 0.084 | -0.918 | 0.404 | 0.019 |
| A1(LO3) | (428.52) | -0.191 | 0.359 | 0.869 | -0.308 |
| A1(LO4) | (534.89) | -0.080 | 0.131 | 0.269 | 0.959 |

TAB. 6.4 – Matrice de recouvrement des modes LO et TO de symétrie A1. Les valeurs entre parenthèses sont les fréquences des différents modes exprimées en cm^{-1} . Les éléments imprimés en gras donnent le recouvrement dominant pour un mode LO donné.

Le calcul des overlaps résumé dans la table 6.4 montre que les vecteurs propres des modes LO et TO de symétrie A1 ne sont pas rigoureusement identiques. Néanmoins, dans chaque cas, un des recouvrements est particulièrement dominant(représenté en gras). Une étude similaire pour les modes de symétrie E a mis en évidence un mixing plus important pour la plupart des modes, mais comme nous le verrons dans la suite, ces modes sont moins essentiels dans la compréhension de la transition de phase, de sorte que nous fournissons ces résultats en annexe. En général, l'amplitude du splitting LO-TO dans les modes A1 est assez faible, sauf pour le mode A1(TO3) qui possède la plus grande charge de mode et subit un décalage fréquentiel supérieur

⁸Le overlaps des modes E sont fournis dans l'annexe D.

à $100cm^{-1}$. En résumé, bien que rien n'impose une correspondance univoque entre modes LO et TO, on n'observe pas de mixing important pour les modes A1.

6.3.3 Spectres IR théorique et expérimental

Dans les section 6.3.1, nous avons montré un spectre Raman expérimental, mais d'autres techniques spectroscopiques sont envisageables pour étudier les phonons d'un matériau. Théoriquement, un spectre infrarouge en transmission pourrait fournir des informations supplémentaires sur la dynamique du réseau du BiFeO₃, mais malheureusement, le gap du matériau est tellement faible que la quasi-totalité du faisceau IR est absorbée. Il est néanmoins possible de recueillir un signal important lors d'une expérience de réflexion IR. Comme nous allons le voir dans la suite, les calculs effectués précédemment nous permettent déjà de calculer l'allure d'un spectre IR en réflexion, puisque toutes les grandeurs nécessaires peuvent s'exprimer en fonction des charges effectives et des fréquences et vecteurs propres des phonons du matériau. Nous présentons rapidement les formules requises pour ce calcul et nous comparons ensuite un spectre expérimental à un spectre obtenu par calcul ab-initio.

6.3.3.1 Principe du calcul

Le tenseur diélectrique est habituellement défini comme étant la dérivée du déplacement électrique **D** par rapport à un champ électrique \mathcal{E} et peut être décomposé en deux contributions. Si on considère les ions comme fixes, le tenseur diélectrique obtenu contient juste la contribution électronique ϵ^{∞} . C'est ce qui se passe si on travaille à fréquence suffisamment élevée⁹. Dans le domaine des fréquences IR, il faut tenir explicitement compte d'un déplacement atomique sous l'effet d'un champ électrique et on obtient le tenseur diélectrique $\epsilon(\omega)$ qui, si on l'exprime dans la base des vecteurs propres TO prend la forme [22] :

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \epsilon_{\alpha\beta}^{\infty} + \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{m} \frac{S_m, \alpha\beta}{\omega_m^2 - \omega^2}$$
(6.25)

Dans cette expression, les indices m se rapportent aux modes TO et le tenseur S est la force d'oscillateur définie par :

$$S_{m,\alpha\beta} = \left(\sum_{\kappa\gamma} Z^*_{\kappa,\gamma\alpha} \eta^m_{\kappa\gamma}\right) \left(\sum_{\kappa'\gamma} Z^*_{\kappa',\gamma\beta} \eta^m_{\kappa'\gamma}\right)$$
(6.26)

On constate donc que la charge effective de mode est directement reliée à la force d'oscillateur et nous renseigne également sur la contribution de chaque mode à la constante diélectrique. La réflectivité à incidence normale du cristal est donnée par [22] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{q}}(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{q}}(\omega)} + 1} \right|^2$$
(6.27)

avec :

$$\epsilon_{\mathbf{q}}(\omega) = \sum_{\alpha\beta} q_{\alpha} \epsilon_{\alpha\beta}(\omega) q_{\beta} \tag{6.28}$$

⁹ et si on néglige la dépendance en fréquence de la partie électronique

6.3.3.2 Analyse des résultats

A l'aide des techniques IR ou Raman, on est capable d'identifier expérimentalement les fréquences de phonons, et la géométrie du montage permet en général de déduire si le mode correspondant est de symétrie A1 ou E. Cependant, il est impossible de connaître les déplacements atomiques précis ou de déterminer avec certitude si un mode est LO ou TO. Dans ce contexte, le support d'un calcul théorique va aider à réaliser une assignation plus complète. En général, dans ce type de matériaux, l'accord entre les fréquences théoriques et expérimentales est l'ordre de 5 - 10%.

Les figures 6.2 et 6.3 montrent respectivement un spectre IR en réflexion obtenu par calcul et un spectre expérimental. Sur les spectres théoriques, les modes TO sont représentés en traits pleins, tandis que la position des modes LO est donnée par les traits pointillés.

Comme on peut le voir, le spectre expérimental est en bon accord avec la théorie si on fait abstraction du fait que l'absorption a été négligée dans le calcul théorique. Les oscillations dans le spectre de réflectivité apparaissent aux fréquences des modes propres calculés. Sur base de ces spectres, nous avons pu réaliser l'assignation résumée dans la table 6.5.

| fréq. exp. (cm^{-1}) | fréq. calc. (cm^{-1}) | mode associé |
|------------------------|-------------------------|--------------|
| 66 | 102.16 | E(TO1) |
| 97 | 103.53 | E(LO1) |
| 128 | 152.28 | E(LO1) |
| 143 | 166.67 | A1(TO1) |
| 157 | 174.76 | E(LO2) |
| 168 | 179.85 | A1(LO1) |
| 209 | 237.03 | E(TO3) |
| 261 | 266.05 | A1(TO2) |
| 317 | 318.57 | A1(TO3) |
| 385 | 378.07 | E(TO7) |
| 446 | 409.16 | E(TO8) |
| 512 | 508.58 | E(TO9) |
| 535 | 517.09 | A1(TO4) |
| 572 | 546.71 | E(LO9) |

TAB. 6.5 – Association de modes calculés théoriquement aux fréquences déterminées expérimentalement.(par comparaison des spectres IR et Raman)

L'accord n'est pas parfait, mais néanmoins très bon pour la plupart des modes, surtout dans la partie centrale du spectre. Il est à noter que le spectre théorique a été obtenu sur base de la structure résultant d'une optimisation de géométrie. Très souvent, il est possible d'améliorer l'accord en utilisant les paramètres de maille expérimentaux. Si nous revenons, au spectre 6.1, nous observons que c'est le mode E(TO7) très faiblement polaire qui possède l'anomalie la plus marquée autour de la température de Néel. Il s'agit d'un mode dominé par un mouvement des oxygènes. Il sera dès lors important de clarifier en quoi ce type de vibration est sensible à l'ordre magnétique.



FIG. 6.2 – Spectres IR en réflexion théorique pour les modes de symétrie A1 et E. Les traits pleins représentent les fréquences des modes TO, tandis que les lignes pointillées correspondent aux modes LO.



FIG. 6.3 – Spectre IR en réflexion expérimental obtenu sur une céramique de BiFeO₃.

6.4 La transition de phase paraélectrique \leftrightarrow ferroélectrique

Afin de clarifier le caractère displacif éventuel de la transition de phase, il est particulièrement intéressant de voir s'il subsiste parmi les vibrations de la phase R3C, des vibrations dont les déplacements sont de même nature que ceux associés aux transitions de phase. D'une part, nous avons identifié dans le chapitre 3 les déplacements atomiques permettant de passer d'une phase à l'autre. D'autre part, nous avons montré que la méthode des intégrales de recouvrement est capable de détecter des ressemblances entre différents vecteurs propres. Nous allons donc essayer de faire le lien entre les vecteurs propres de vibration et les déplacements décrits dans le chapitre 3. Plus précisément, nous identifierons la symétrie des déplacements décrits par les paramètres ΔO_1 , ΔO_2 , ΔO_3 et ΔBi en calculant les overlaps avec les modes de phonons TO.

A la fin du chapitre 3, nous avons défini des déplacements antiferrodistortifs et ferroélectriques quantifiés par les différents degrés de liberté autorisés dans les différentes phases. Cependant, il ne suffit pas d'utiliser les vecteurs $\mathbf{U_i}$ et $\mathbf{V_i}$ définis dans le même chapitre et d'y introduire directement les valeurs numériques rapportées dans le chapitre 4. En effet, il ne faut pas oublier qu'il s'agit de déplacements réels η et il est d'abord nécessaire de les normaliser de façon à ce qu'ils vérifient la condition $\langle \eta | M | \eta \rangle = 1$. En plus de cela, à cause de l'invariance par translation, les déplacements de chaque atome sont définis à une constante près¹⁰. En vue de les comparer aux vecteurs propres, il est nécessaire de décrire ces vecteurs déplacement de manière à garder invariant le centre de masse. Rappelons que nous négligeons toute déformation de la maille, de sorte que nous conserverons tout au long des calculs suivants la maille de la phase ferroélectrique.

On parvient ainsi à obtenir des déplacements propres $\eta_{\mathbf{AFD}}(\Delta O_2)$ et $\eta_{\mathbf{FE}}(\Delta O_1, \Delta O_3, \Delta Bi)$ décrivant respectivement le passage de la phase cubique perovskite $Pm\overline{3}m$ vers la phase $R\overline{3}C$ et de $R\overline{3}C$ vers $R3C^{11}$. Ces vecteurs peuvent être introduits dans la formule 6.24, ce qui permet de calculer leurs recouvrements avec les modes TO. Les recouvrements significatifs sont représentés dans la table 6.6 et les déplacements propres η permettant le passage entre les différentes phases sont fournis dans l'annexe D.

| mode | A1(TO1) | A1(TO2) | A1(TO3) | A1(TO4) |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|
| | (166.67) | (266.05) | (318.57) | (517.09) |
| η_{FE} | -0.853 | 0.172 | 0.490 | -0.097 |
| $\eta_{\mathbf{AFD}}$ | -0.127 | 0.930 | -0.344 | 0.083 |

TAB. 6.6 – Intégrales de recouvrement entre les déplacements donnant lieu à la transition de phase et les modes TO de la structure R3C AFM. Les recouvrements non rapportés sont négligeables.

Il est remarquable de constater que les déplacements propres associés aux transitions de phase et obtenus par pure analyse géométrique au chapitre 3 donnent lieu à des intégrales de recouvrement importantes avec certains vecteurs propres particuliers des modes de vibration de la phase R3C déterminés par calcul ab-initio. D'après la table 6.6, la rotation de type antiferrodistortif η_{AFD} (paramétrisée par ΔO_2) est décrite à 93% par le mode A1(TO2) de fréquence 266.05 cm^{-1} et les déplacements η_{FE} correspondant à la transition ferroélectrique(composée de mouvements verticaux et des déplacements décrits par ΔO_1) coïncident à 85% avec le mode A1(TO1) de fréquence 166.67 cm^{-1} . Le mode A1(TO3) à 318.57 cm^{-1} contribue également aux transitions

¹⁰Seuls les déplacements relatifs sont importants.

¹¹A une déformation de la maille près

de phase, mais celles-ci sont essentiellement gouvernées par les deux modes A1 de plus basse fréquence. Ceci est un argument en faveur de l'hypothèse que la transition de phase envisagée est displacive et que si la phase PE est cubique, on doit vraisemblablement passer par une phase intermédiaire de structure $R\overline{3}C$ ou R3m.

Face à ses résultats, il est assez surprenant de constater que sur le spectre expérimental 6.1 la fréquence de ces modes ne tend pas vers zéro autour de la transition de phase. Il sera utile de calculer dans une étude ultérieure les phonons dans les phases perovskite, $R\overline{3}C$ et R3m afin d'identifier les modes qui y sont instables et comment les modes se correspondent d'une phase à l'autre.

6.5 Conclusions

Nous avons tout d'abord présenté le calcul des phonons sous champ électrique nul dans le cadre de l'approximation harmonique et nous avons décrit le splitting LO-TO et introduit le concept de charge effective de mode. Ensuite, nous avons effectué une analyse des symétries des modes du BiFeO₃ et réalisé une étude des recouvrements entre les modes TO et les modes LO. Nous avons également présenté un spectre infrarouge en réflexion théorique qui est en très bon accord avec un spectre expérimental et qui a permis une assignation des modes de celui-ci.

Le résultat le plus intéressant de ce chapitre est sans doute le fait que nous sommes parvenus à établir un lien entre les déplacements atomiques autorisés dans les différentes phases identifiés par une pure analyse géométrique et les modes propres de vibration calculés par DFPT dans la phase R3C. Notre étude a donc montré que la décomposition effectuée au chapitre 3 n'est pas arbitraire et que la rotation des oxygènes et les déplacements ferroélectriques correspondent bien à 2 phonons distincts. Cela contraste cependant avec les résultats expérimentaux. Des études supplémentaires seront nécessaires afin de clarifier totalement les transitions de phase dans le BiFeO₃.

Conclusions et Perspectives

Dans ce mémoire, nous avons appliqué la théorie de la fonctionelle de la densité afin d'étudier le BiFeO₃, un matériau multiferroïque typique. Même si une étude complète du couplage magnétoélectrique n'était pas directement envisageable dans le cadre de ce travail, nous sommes néanmoins parvenus à caractériser un certain nombre propriétés de ce composé dont plusieurs sont particulièrement pertinentes pour les expérimentateurs, et à rassembler certaines idées potentiellement intéressantes pouvant constituer la base d'une étude ultérieure plus approfondie.

Tout d'abord, nous avons réussi à reproduire fidèlement de nombreuses propriétés rapportées précédemment dans des études expérimentales et théoriques concernant la phase ferroélectrique antiferromagnétique du BiFeO₃. Il s'agit notamment des structures cristallines et électroniques, des charges effectives de Born et de la polarisation spontanée. Nous avons démontré que le moment magnétique, du moins dans le BiFeO₃, est beaucoup plus localisé que les charges statiques par exemple. Ainsi, un programme très rudimentaire effectuant une intégration à l'intérieur de volumes cubiques et sphériques centrés sur les atomes permettait déjà de reproduire fidèlement la valeur expérimentale. Notre étude des charges statiques de Bader a montré que leur valeur était significativement plus petite que les charges nominales. Ce résultat, combiné à une comparaison avec les charges effectives de Born, a révélé que les liaisons dans le BiFeO₃ ont un caractère fortement covalent et que les transitions de phase s'accompagnent d'importants transferts dynamiques de charge.

L'excellent accord entre les calculs LSDA et l'expérience était essentiel pour le déroulement de tout le mémoire. En effet, il a permis de justifier a posteriori les approximations employées. Il s'agissait d'une part des approximations inhérentes à la DFT et au calcul numérique, mais aussi de la restriction à un traitement en spins colinéaires. Les résultats concernant les propriétés structurales et électroniques ont montré que les simulations en LSDA pourraient être prédictives. Ainsi, une étude des phonons dans le BiFeO₃, jamais effectuée précédemment, a été envisageable dans le cadre de cette théorie.

Notre étude des phonons était motivée par une collaboration avec d'expérimentateurs de Grenoble qui ont sollicité un support théorique afin de mieux pouvoir interpréter leurs spectres. Ils ont en effet réalisé une étude Raman de la dépendance en température des fréquences des phonons du BiFeO₃ et ont observé quelques anomalies, mais ils n'avaient évidemment pas accès aux déplacements atomiques associés. Le calcul ab-initio n'est pas soumis aux défauts éventuels des échantillons et permet d'accéder à des informations supplémentaires. Nous avons comparé dans ce contexte un spectre infrarouge en réflectivité expérimental à un spectre théorique afin d'associer des vecteurs propres théoriques aux fréquences expérimentales. L'accord n'était pas parfait, mais il était néanmoins possible d'identifier la plupart des modes rapportés par les expérimentateurs. Finalement, une étude des intégrales de recouvrement entre les vecteurs propres théoriques et les déplacements associés aux transitions de phase obtenus par une étude géométrique, semble indiquer que la transition de la phase paraélectrique vers la structure ferroélectrique a un caractère displacif. Cependant, dans le spectre Raman expérimental aucun phonon ne se fige dans la structure autour de la température de Curie. Afin de comprendre ces observations, des études supplémentaires, tant théoriques qu'expérimentales seront sans doute nécessaires.

Il n'est pas possible de suivre dans le cadre d'un mémoire toutes les pistes potentielles et de résoudre la totalité des problèmes rencontrés, ce qui nous amène à une courte description des perspectives de ce travail.

Nous avons montré que l'approximation LDA ne suffit pas pour une description correcte des propriétés même autres que magnétiques du BiFeO₃, mais que la théorie LSDA donne déjà d'excellents résultats. Cependant, rien ne garantit que cela reste vrai dans une étude ab-initio d'autres matériaux multiferroïques. En effet, il sera éventuellement nécessaire de faire appel au magnétisme tridimensionnel traité dans le cadre du formalisme des spineurs avec couplage spinorbite. De plus, il semble que de nombreux matériaux magnétiques nécessitent le recours à une fonctionnelle du type DFT+U pour traiter correctement leur nature isolante ou métallique. En particulier, on peut espérer qu'une étude LSDA+U réalisée sur le BiFeO₃ permettra de discuter la stabilité relative des différentes phases. Il sera sans doute utile de calculer également les phonons dans les phases $Pm\bar{3}m$, $R\bar{3}C$ et R3m en utilisant éventuellement la méthode LSDA+U afin d'identifier univoquement les modes instables donnant lieu à la transition de phase ferroélectrique. Finalement, il sera nécessaire de trouver un moyen de simuler correctement une phase paramagnétique afin d'étudier la transition de phase correspondante.

Nous nous sommes familiarisés avec un grand nombre de techniques ab-initio qui nous ont permis de caractériser entre autres les propriétés diélectriques, ferroélectriques et magnétiques du BiFeO₃. La suite naturelle de ce mémoire est une étude approfondie du couplage magnétoélectrique et d'autres matériaux multiferroïques. En étant optimiste, l'étude de films minces, de matériaux composites, de multicouches et de nanofilms pourra être envisagée dans un futur pas trop éloigné...

Annexe A

Extension de la DFT aux spineurs

Le but de cette annexe est de donner une introduction au formalisme requis pour traiter le magnétisme tridimensionel qui est indispensable pour une étude complète de l'effet ME. En LSDA, le système est décrit par deux potentiels $(V_{\rm xc}^{\uparrow}(\mathbf{r})$ et $V_{\rm xc}^{\downarrow}(\mathbf{r}))$ et deux densités $(n^{\uparrow}(\mathbf{r})$ et $n^{\downarrow}(\mathbf{r}))$ correspondant aux spins up et down. Cependant, cette description est assez restrictive, car l'axe de quantification du spin est le même en chaque point de l'espace. Ainsi, on se limite à une seule projection et il n'est pas possible d'orienter les spins en trois dimensions et de décrire par exemple un ordre hélicoïdal ou un composé constitué de plans présentant des aimantations dans des directions différentes. Il paraît alors naturel de ne plus décrire le spin avec un simple scalaire, mais de le représenter par un vecteur en chaque position ou de manière équivalente par la matrice densité. Après avoir introduit le formalisme quantique du spin¹, nous définirons la matrice densité afin de généraliser les théories de Hohenberg-Kohn et de Kohn-Sham. Finalement, nous montrerons que la LDA et la LSDA ne sont que des cas particuliers de ce formalisme général. Dans ce chapitre, nous utiliserons les indices α et β qui représentent les composantes des spineurs.

A.1 Les spineurs

Commençons par introduire brièvement le formalisme des spineurs pour un système de particules de spin $\frac{1}{2}$. L'espace d'Hilbert associé aux degrés de liberté spatiaux ε_r ne suffit pas pour décrire l'électron et il faut donc le prolonger par l'espace d'Hilbert ε_s engendré par le spin. Un ensemble complet d'observables qui commutent de l'espace résultant est donné par $\{\mathbf{r}, S^2, S_z\}$. Dans le cas, d'un électron, on n'a pas besoin de spécifier S^2 pour décrire son état quantique car les valeurs propres de cet opérateur valent $3\hbar^2/4$. Ainsi, afin de pouvoir complètement décrire l'électron, il est nécessaire de se placer dans l'espace $\varepsilon = \varepsilon_r \otimes \varepsilon_s$, dont les vecteurs d'une base complète sont $|\mathbf{r}, \alpha\rangle = |\mathbf{r}\rangle \otimes |\sigma\rangle$. Le vecteur $|\mathbf{r}\rangle$ décrit les variables spatiales tandis que $|\sigma\rangle$ est la fonction d'onde de spin. Projetons un état quelconque $|\psi\rangle$ de l'espace ε sur la base $\{|\mathbf{r}, \uparrow\rangle, |\mathbf{r}, \downarrow\rangle\}$.

$$\psi^{\uparrow}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}, \uparrow | \psi \rangle \tag{A.1}$$

$$\psi^{\downarrow}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}, \downarrow | \psi \rangle \tag{A.2}$$

 $^{^{1}}$ voir [41, 42, 43]

Le formalisme des spineurs consiste tout simplement à écrire ces deux composantes sous forme d'un vecteur colonne :

$$\psi\left(\mathbf{r}\right) = \begin{pmatrix} \psi^{\uparrow}\left(\mathbf{r}\right) \\ \psi^{\downarrow}\left(\mathbf{r}\right) \end{pmatrix} \tag{A.3}$$

La fonction d'onde doit vérifier la condition de normalisation suivante :

$$\int \left[\left| \psi^{\uparrow} \left(\mathbf{r} \right) \right|^{2} + \left| \psi^{\downarrow} \left(\mathbf{r} \right) \right|^{2} \right] d\mathbf{r} = 1$$
(A.4)

Les opérateurs de position et d'impulsion sont représentés par des matrices diagonales :

$$\hat{x} = \begin{pmatrix} x & 0\\ 0 & x \end{pmatrix} \qquad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & 0\\ 0 & \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix}$$
(A.5)

Les opérateurs de spin S_i peuvent être reliés aux matrices de Pauli σ_i par la relation

$$S_i = \frac{\hbar}{2}\sigma_i \tag{A.6}$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$
(A.7)

A.2 Etats de mélange et matrice de densité

Considérons un opérateur \hat{A} de valeurs propres a_k et de vecteurs propres $|\psi_k\rangle$ supposés orthonormés, et admettons qu'un système physique se trouve dans un état *connu*

$$|\psi\rangle = \sum_{k} c_k |\psi_k\rangle \tag{A.8}$$

Alors, la probabilité $P(a_i)$ qu'une mesure de la grandeur physique associée à \hat{A} rende comme résultat a_i est égale au carré du module de la projection de $|\psi\rangle$ sur l'état propre $|\psi_i\rangle$ associé à la valeur propre a_i et vaut donc :

$$P(a_i) = |\langle \psi | \psi_i \rangle|^2 = |c_i|^2 \tag{A.9}$$

Par conséquent, on dit souvent que le système a une probabilité $|c_i|^2$ de se trouver dans l'état $|\psi_i\rangle$. Dans le cas d'un *état pur*, on connaît exactement l'état quantique du système étudié et cet abus de langage ne sème aucune confusion. Il est essentiel de comprendre qu'il s'agit de la probabilité d'obtenir un certain résultat de mesure pour un système dont l'état est parfaitement connu.

La situation se complique si on ne dispose que d'une information incomplète sur le système étudié. On parle de mélange statistique d'états $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$, ... avec des probabilités P_1 , P_2 , ... si la probabilité de trouver le système dans l'état $|\psi_1\rangle$ est égale à P_1 , si celle de le trouver dans l'état $|\psi_2\rangle$ vaut P_2 , ... Insistons sur le fait que ces états sont a priori quelconques et pas nécessairement orthonormés et qu'on a la condition $\sum_k P_k = 1$. Il paraît à première vue tentant d'introduire un vecteur moyen $|\psi\rangle = \sum_k c_k |\psi\rangle$ pour décrire la situation envisagée, mais cette approche est incorrecte. En effet, on ne peut pas obtenir une somme d'états pondérés par une certaine probabilité en choisissant des amplitudes de probabilités pondérées de la même façon, car les calculs de probabilités basés sur un vecteur moyen $|\psi\rangle = \sum_k c_k |\psi\rangle$ font intervenir des termes d'interférence du type $c_k^* c_k$ qui sont généralement non nuls. Comme les mélanges statistiques ne font pas appel à la notion d'interférence entre états, une combinaison linéaire des vecteurs $|\psi_k\rangle$ ne convient pas à la description de ce problème.

Pour décrire un état de mélange, nous devrons faire appel à la matrice densité qui peut s'interpréter comme une moyenne pondérée par les probabilités P_i des projecteurs sur les états dans lesquels le système peut se trouver.

$$\rho = \sum_{k} P_{k} |\psi_{k}\rangle \langle\psi_{k}| \tag{A.10}$$

La connaissance de la matrice densité permet la prédiction de la moyenne de n'importe quel opérateur \hat{A} :²

$$\langle \hat{A} \rangle = Tr\left(\rho A\right) \tag{A.11}$$

Ce formalisme est également applicable dans le cadre d'un état pur, car il suffit alors d'associer une probabilité unitaire au seul état possible.

A.3 Généralisation de la théorie de Hohenberg-Kohn

Les théories élémentaires de Hohenberg-Kohn et de Kohn-Sham sont limitées aux systèmes sans spin. Nous allons maintenant généraliser l'expression 2.12 en introduisant des fonctions d'onde à deux composantes ainsi que des opérateurs matriciels pour décrire des systèmes à spin quelconque. Rappelons que la théorie de Hohenberg-Kohn ne fait pas encore appel aux particules Kohn-Sham de sorte que nous allons utiliser dans un premier temps un spineur polyélectronique. Dans ce qui suit, les sommations sur les indices α et à β doivent se comprendre comme sommes sur les composantes up ou down des spineurs.

$$H = \sum_{\alpha} \int \psi^{\alpha *} \left(\mathbf{r} \right) \frac{p^2}{2m} \psi^{\alpha} \left(\mathbf{r} \right) d\mathbf{r}$$
(A.12)

+
$$\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\int\psi^{\alpha*}\left(\mathbf{r}\right)\psi^{\beta*}\left(\mathbf{r}\right)V_{\text{int}}\left(\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right|\right)\psi^{\beta}\left(\mathbf{r}\right)\psi^{\alpha}\left(\mathbf{r}\right)d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$
 (A.13)

+
$$\sum_{\alpha\beta} \int \psi^{\alpha*}(\mathbf{r}) w^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \psi^{\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{II}$$
 (A.14)

L'opérateur impulsion est diagonal (voir éq. A.5), de sorte qu'il ne fait pas intervenir des termes croisés. Le second terme est simplement égal à l'énergie coulombienne³, tandis que la matrice hermitienne $w^{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ de dimension 2×2 joue le rôle du potentiel extérieur de la théorie initiale. Tout comme précédemment, le dernier terme est égal à l'énergie d'interaction entre les noyaux. La matrice densité du système est donnée par

$$\rho^{\alpha\beta}\left(\mathbf{r}\right) = \left\langle \Psi | \Psi^{\beta*}\left(\mathbf{r}\right) \Psi^{\alpha}\left(\mathbf{r}\right) | \Psi \right\rangle \tag{A.15}$$

 $^{^2 \}rm Rappelons$ que la trace d'une matrice n'est rien d'autre que la somme de ses éléments diagonaux

³Le facteur $\frac{1}{2}$ apparaît déjà dans l'expression classique et évite qu'on compte deux fois la même contribution.

L'énergie moyenne E du système peut s'écrire comme suit :

$$E = T + V_{\text{int}} + \sum_{\alpha\beta} \int w^{\alpha\beta} \left(\mathbf{r}\right) \rho^{\beta\alpha} \left(\mathbf{r}\right) d\mathbf{r} + E_{II}$$
(A.16)

Nous allons maintenant démontrer la version générale du premier théorème de Hohenberg-Kohn dans le cas où l'état fondamental est non-dégénéré.⁴

Supposons qu'il existe deux fonctions d'onde d'état fondamental différentes $|\Psi\rangle$ et $|\Psi'\rangle$ donnant lieu à la même matrice densité $\rho^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \rho'^{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ et qui correspondent aux Hamiltoniens Het H' définis par les matrices de potentiel w et w'. Comme l'état fondamental est non-dégénéré, $|\Psi'\rangle$ n'est pas l'état fondamental de H, ce qui nous permet d'écrire l'inégalité stricte suivante :

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle \tag{A.17}$$

En utilisant l'expression explicite A.16 de l'Hamiltonien et en tenant compte du fait que $\rho^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \rho^{\prime\alpha\beta}(\mathbf{r})$, on obtient :

$$E < E' + \sum_{\alpha\beta} \int \left(w^{\alpha\beta} \left(\mathbf{r} \right) - w'^{\alpha\beta} \left(\mathbf{r} \right) \right) \rho^{\beta\alpha} \left(\mathbf{r} \right) d\mathbf{r}$$
(A.18)

Il est possible d'effectuer exactement le même raisonnement en inversant les rôles de H et H', ce qui donne lieu à une équation analogue.

$$E' < E + \sum_{\alpha\beta} \int \left(w^{\alpha\beta} \left(\mathbf{r} \right) - w^{\alpha\beta} \left(\mathbf{r} \right) \right) \rho^{\beta\alpha} \left(\mathbf{r} \right) d\mathbf{r}$$
(A.19)

La somme des deux dernières équations mène à une contradiction :

$$E + E' < E' + E \tag{A.20}$$

Ainsi, l'hypothèse que $|\Psi\rangle$ et $|\Psi'\rangle$ sont égaux, est fausse. Donc, la matrice densité fixe l'état fondamental d'un système de particules, de sorte que toutes les propriétés d'état fondamental peuvent être vues comme des fonctionnelles de la matrice densité, ce qui est l'extension naturelle du théorème d'Hohenberg-Kohn au cas des spineurs. Ce résultat nous permet d'écrire l'énergie sous forme d'une fonctionnelle $E_{\rm HK}[\rho]$ de la matrice densité de l'état fondamental. Il suffit de remplacer n par ρ dans l'expression 2.13.

La démonstration du fait que l'état fondamental peut s'obtenir en minimisant $E_{\rm HK}[\rho]$ ressemble également à celle du cas élémentaire. En effet, soit $\rho^{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ la matrice densité de l'état fondamental d'un hamiltonien H. Vu le premier théorème, la fonction d'onde associée $|\Psi\rangle$ est unique. On a alors :

$$E = E_{\rm HK} \left[\rho \right] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \tag{A.21}$$

Toute autre matrice densité $\rho^{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ détermine une fonction d'onde $|\Psi'\rangle$ différente qui n'est donc pas l'état fondamental de H. L'énergie E' de cet état est donc supérieure à l'énergie d'état fondamental E:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = E' \tag{A.22}$$

Il doit donc être possible de déterminer l'état fondamental du système en minimisant la fonctionnelle d'énergie $E_{\rm HK}[\rho]$.

⁴Cette démonstration ressemble fortement à celle du cas sans spin. Pour obtenir cette dernière, il suffit essentiellement de remplacer les matrices de potentiel par des scalaires, les spineurs par des fonctions d'onde scalaires et la matrice densité par la densité. La remarque à la fin de ce chapitre explique pourquoi, les hypothèses et par conséquent le début des deux démonstrations ne sont pas identiques.

Remarque

Le lecteur qui est au courant de la première démonstration valable dans le cas sans spin a sans doute remarqué quelques différences dans la première partie. Dans ce cas, on considère deux potentiels différant par plus d'une constante et qui donnent lieu à une même densité d'état fondamental. Dans le cas non-dégénéré, ce choix de potentiels entraîne que les fonctions d'onde d'état fondamental des Hamiltoniens ainsi définis sont différentes. Dans le cas traité dans ce chapitre, nous ne pouvons plus appliquer le même raisonnement, car on démontre dans [44] qu'une fonction d'onde peut être état fondamental de plusieurs Hamiltoniens définis à partir d'une même classe de potentiels matriciels. Ainsi, si nous en choisissons deux dans la démonstration, nous ne pouvons pas affirmer simplement que $|\Psi'\rangle$ n'est pas l'état fondamental de *H*. Nous faisons alors une hypothèse pouvant paraître artificielle, mais nous démontrons qu'elle est de tout façon fausse. A partir de l'inégalité, les deux démonstrations sont identiques.

A.4 Généralisation de la théorie de Kohn-Sham

Tout comme précédemment, l'extension de la théorie de Hohenberg-Kohn ne montre pas comment on peut calculer la fonctionnelle d'énergie, de sorte que nous sommes de nouveau obligés de nous placer dans le cadre du formalisme Kohn-Sham faisant appel à des particules indépendantes. La démarche est quasiment identique à celle qui a été suivie au chapitre 2, de sorte que nous insisterons seulement sur les modifications apportées au formalisme initial.

Avant de pouvoir faire la généralisation est il essentiel de se rendre compte que le système de particules Kohn-Sham est un état de mélange. Nous supposons que le spin de chaque électron est polarisé, mais l'axe considéré n'est pas nécessairement le même partout. Les différentes composantes peuvent se déduire à partir de la fonction d'onde.

Néanmoins, la connaissance des fonctions d'onde seules ne suffit pas, car les occupations des différents niveaux ne sont pas connues a priori. La probabilité d'occupation d'un niveau ψ_i^{σ} de valeur propre ϵ_i (voir éq 2.15) est donnée par la fonction de Fermi f(E) en évaluée en ϵ_i . Dans le cas que nous étudions, les probabilités P_i du paragraphe A.2 valent $f_i = f(\epsilon_i)$ et la matrice densité est égale à la moyenne pondérée par les f_i des projecteurs sur les états de valeur propre ϵ_i . La base utilisée est donnée par $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$, de sorte que la matrice densité est de dimension 2.

$$\rho = \sum_{i} f_{i} |\psi_{i}^{\alpha}\rangle \langle\psi_{i}^{\beta}| \tag{A.23}$$

Ses composantes dans la représentation \mathbf{r} s'écrivent

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \sum_{i} f_{i} \left| \psi_{i}^{\uparrow}(\mathbf{r}) \right|^{2} & \sum_{i} f_{i} \psi_{i}^{\uparrow*}(\mathbf{r}) \psi_{i}^{\downarrow}(\mathbf{r}) \\ \sum_{i} f_{i} \psi_{i}^{\downarrow*}(\mathbf{r}) \psi_{i}^{\uparrow}(\mathbf{r}) & \sum_{i} f_{i} \left| \psi_{i}^{\downarrow}(\mathbf{r}) \right|^{2} \end{pmatrix}$$
(A.24)

Cette matrice est en fait un opérateur hermitien agissant sur des spineurs et d'après ce que nous avons vu précédemment, sa connaissance est équivalente à celle de la fonction d'onde. Les facteurs $f_i = f(\epsilon_i)$ représentant l'occupation de l'état propre de la i^e particule (c'est-à-dire de valeur propre ϵ_i) jouent le même rôle que les opérateurs δ dans l'expression 2.10 et assurent que seulement des états peuplés contribuent à la densité. Ces facteurs permettent en principe de modéliser l'influence de la température, mais la théorie que nous étudions ici est limitée à l'état fondamental.

Les équations généralisées de Kohn-Sham s'obtiennent par minimisation de la fonctionnelle d'énergie en imposant la contrainte suivante via la technique des multiplicateurs de Lagrange :

$$\sum_{\alpha} \int d\mathbf{r} \rho^{\alpha \alpha} \left(\mathbf{r} \right) = N \tag{A.25}$$

Cette condition est l'extension à N particules de l'équation A.4. En imposant que la dérivée fonctionnelle de l'énergie de Kohn-Sham par rapport à $\rho^{\alpha\beta}$ s'annule, on obtient l'équation suivante dans laquelle λ est un paramètre de Lagrange :

$$w^{\alpha\beta}\left(\mathbf{r}\right) + \sum_{\gamma} \int \rho^{\gamma\gamma}\left(r'\right) V_{\text{int}}\left(\left|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\right|\right) d\mathbf{r}' \delta_{\alpha\beta} + \frac{\delta T_s}{\delta\rho^{\alpha\beta}\left(\mathbf{r}\right)} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta\rho^{\alpha\beta}\left(\mathbf{r}\right)} - \lambda\delta_{\alpha\beta} = 0 \qquad (A.26)$$

Dans cette expression, T_s est l'énergie cinétique des particules indépendantes de Kohn-Sham et E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation. Le potentiel d'échange-corrélation associé à l'énergie d'échange corrélation est défini par :

$$V_{\rm xc}^{\alpha\beta} = \frac{\delta E_{\rm xc}}{\delta \rho^{\alpha\beta} \left(\mathbf{r} \right)} \tag{A.27}$$

En comparant l'équation A.26 à celle obtenue pour des particules indépendantes, on peut montrer que la généralisation du système d'équations de Kohn-Sham devient un système d'équations de Schrödinger couplées :

$$\begin{cases} \sum_{\beta} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \delta_{\alpha\beta} + V_{\rm KS}^{\alpha\beta} \right] \psi_i^{\beta} \left(\mathbf{r} \right) = \epsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\alpha} \left(\mathbf{r} \right) \\ V_{\rm KS}^{\alpha\beta} = w^{\alpha\beta} \left(\mathbf{r} \right) + \sum_{\gamma} \int \rho^{\gamma\gamma} \left(r' \right) V_{\rm int} \left(\left| \mathbf{r} - \mathbf{r}' \right| \right) d\mathbf{r}' \delta_{\alpha\beta} + \frac{\delta E_{\rm xc}}{\delta \rho^{\alpha\beta} \left(\mathbf{r} \right)} \\ \rho^{\alpha\beta} \left(\mathbf{r} \right) = \sum_i f_i \psi_i^{\alpha*} \left(\mathbf{r} \right) \psi_i^{\beta} \left(\mathbf{r} \right) \end{cases}$$
(A.28)

Ce système doit être résolu de manière self-consistente afin de déterminer la matrice densité du système qui, en principe, permet de prédire les valeurs de toutes les observables du système. Ce type de calcul est sans doute très lourd du point de vue numérique, car à chaque cycle self-consistent, il faut résoudre un système d'équations différentielles couplées. De plus, nous ne connaissons pas l'expression générale du terme d'échange corrélation, de sorte qu'il est de nouveau nécessaire de faire appel à des approximations dont l'étude détaillée dépasse le cadre de ce travail. Il paraît néanmoins judicieux de se replacer dans une approximation locale et de choisir une forme similaire à 2.24 :

$$E_{\rm xc}[n] = \int \left[\rho^+(r) + \rho^-(r)\right] \epsilon_{\rm xc} \left(\rho^+(r), \rho^-(r)\right) d\mathbf{r}$$
 (A.29)

 $\epsilon_{\rm xc}$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule et $\rho^+(r)$ et $\rho^-(r)$ sont les valeurs propres de la matrice densité.

A.5 Moyenne des composantes du spin

La moyenne⁵ des composantes du spin valent :

$$\langle \hat{S}_{x} \rangle = \frac{\hbar}{2} Tr \begin{pmatrix} \sum_{i} f_{i} \left| \psi_{i}^{\uparrow}(\mathbf{r}) \right|^{2} & \sum_{i} f_{i} \psi_{i}^{\uparrow*}(\mathbf{r}) \psi_{i}^{\downarrow}(\mathbf{r}) \\ \sum_{i} f_{i} \psi_{i}^{\downarrow*}(\mathbf{r}) \psi_{i}^{\uparrow}(\mathbf{r}) & \sum_{i} f_{i} \left| \psi_{i}^{\downarrow}(\mathbf{r}) \right|^{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$
(A.30)

$$= \frac{\hbar}{2} Tr \left(\begin{array}{cc} \sum_{i} f_{i} \psi_{i}^{\uparrow *} \left(\mathbf{r} \right) \psi_{i}^{\downarrow} \left(\mathbf{r} \right) & 0 \\ 0 & \sum_{i} f_{i} \psi_{i}^{\downarrow *} \left(\mathbf{r} \right) \psi_{i}^{\uparrow} \left(\mathbf{r} \right) \end{array} \right)$$
(A.31)

$$= \frac{\hbar}{2} \sum_{i} f_{i} \left(\psi_{i}^{\uparrow *} \left(\mathbf{r} \right) \psi_{i}^{\downarrow} \left(\mathbf{r} \right) + \psi_{i}^{\downarrow *} \left(\mathbf{r} \right) \psi_{i}^{\uparrow} \left(\mathbf{r} \right) \right)$$
(A.32)

$$\langle \hat{S}_{y} \rangle = \frac{\hbar}{2} Tr \begin{pmatrix} \sum_{i} f_{i} \left| \psi_{i}^{\uparrow}(\mathbf{r}) \right|^{2} & \sum_{i} f_{i} \psi_{i}^{\uparrow*}(\mathbf{r}) \psi_{i}^{\downarrow}(\mathbf{r}) \\ \sum_{i} f_{i} \psi_{i}^{\downarrow*}(\mathbf{r}) \psi_{i}^{\uparrow}(\mathbf{r}) & \sum_{i} f_{i} \left| \psi_{i}^{\downarrow}(\mathbf{r}) \right|^{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$
(A.33)

$$= \frac{i\hbar}{2} \sum_{i} f_i \left(\psi_i^{\uparrow *} \left(\mathbf{r} \right) \psi_i^{\downarrow} \left(\mathbf{r} \right) - \psi_i^{\downarrow *} \left(\mathbf{r} \right) \psi_i^{\uparrow} \left(\mathbf{r} \right) \right)$$
(A.34)

$$\langle \hat{S}_{z} \rangle = \frac{\hbar}{2} Tr \begin{pmatrix} \sum_{i} f_{i} \left| \psi_{i}^{\uparrow}(\mathbf{r}) \right|^{2} & \sum_{i} f_{i} \psi_{i}^{\uparrow*}(\mathbf{r}) \psi_{i}^{\downarrow}(\mathbf{r}) \\ \sum_{i} f_{i} \psi_{i}^{\downarrow*}(\mathbf{r}) \psi_{i}^{\uparrow}(\mathbf{r}) & \sum_{i} f_{i} \left| \psi_{i}^{\downarrow}(\mathbf{r}) \right|^{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$
(A.35)

$$= \frac{\hbar}{2} \sum_{i} f_{i} \left(\left| \psi_{i}^{\uparrow} \left(\mathbf{r} \right) \right|^{2} - \left| \psi_{i}^{\downarrow} \left(\mathbf{r} \right) \right|^{2} \right)$$
(A.36)

On constate donc que les moyennes de S_x et S_y sont uniquement déterminés par les termes non diagonaux, tandis que la composante S_z est complètement déterminée par les éléments diagonaux de la matrice densité. Donc, l'aimantation la plus générale est décrite par la matrice densité complète, tandis que la LSDA se limite à une matrice diagonale pour décrire des spins polarisés selon un axe fixé une fois pour toutes. La LDA ne contient aucune information sur le spin, de sorte qu'on n'a pas besoin de développer la matrice sur une base de l'espace des spins. Ainsi, cette matrice devient un simple scalaire. Dans le cadre de la théorie LDA, l'occupation des niveaux est cachée dans la l'expression de la densité 2.10. En effet, elle s'obtient par sommation sur les niveaux occupés, ce qui revient à multiplier par la fonction de Fermi-Dirac. Théoriquement, il n'est pas possible de connaître simultanément deux composantes d'un seul spin, car les opérateurs S_x , S_y et S_z ne commutent pas. Il est néanmoins raisonnable de supposer qu'il est possible de connaître simultanément les composantes de l'aimantation macroscopique d'un système grâce aux expressions données ci-dessus.

⁵Ici, on considère de nouveau une moyenne sur les mesures, mais qui tient compte des probabilités d'occupation des divers états.

Conclusions

Nous venons de voir dans cette annexe qu'il est possible d'étendre la DFT en remplaçant le formalisme scalaire décrit au chapitre 2 par un formalisme matriciel. Initialement, il était prévu de reproduire dans le cadre de ce travail la rotation des spins décrite dans [17], ce qui aurait permis de se familiariser avec le formalisme assez lourd qui a été résumé dans cette annexe. Malheureusement, de premiers calculs dans ABINIT nous ont fait renoncer à l'application de cette théorie dans le cadre de ce mémoire. En effet, dans l'implémentation actuelle, il n'est pas possible d'utiliser les symétries du système, ce qui rend les temps de calcul prohibitifs. D'autre part, on est obligé de travailler à géométrie fixe, ce qui nécessite de toute façon des calculs préliminaires en LSDA et il faut espérer que les forces résiduelles restent suffisamment petites si on transfère cette géométrie optimisée dans un calcul de spineurs. Finalement, il n'est pas encore possible de combiner le formalisme des spineurs et le couplage spin-orbite, ce qui aurait été nécessaire pour reproduire le résultat de la publication [17].

Annexe B

Moment magnétique des phases ferromagnétiques

Dans le chapitre 4, nous avons montré que les phases $R\overline{3}C$ FM et R3C FM risquent de conduire à des conclusions non physiques, puisque le calcul leur attribue un caractère métallique. Néanmoins, une étude du moment magnétique locale reste intéressante. En effet, il sera possible de voir à quel point le moment magnétique est localisé autour des atomes de Fe et de vérifier s'il est possible de partitionner la différence entre les densités up et down. Nous rapportons dans le tableau B.1 les résultats du calcul du moment magnétique présenté dans la section 4.5 dans les 4 phases R3C et $R\overline{3}C$ (AFM et FM). La discussion qui suit devra sans doute être validée par un calcul LSDA+U.

Les calculs des moments magnétiques dans la configuration R3C ferromagnétique confirment que le système a conservé l'ordre initial. On voit clairement sur la figure B.1 que les deux atomes de Fe portent le même moment magnétique. La même conclusion est valable pour les atomes d'oxygène. Tout comme précédemment, les valeurs obtenues pour de petits volumes cubiques et sphériques ne sont pas identiques, mais se rejoignent progressivement dans le cas de atomes de Fe. Le moment magnétique des atomes de Fe atteint rapidement un plateau, ce qui suggère que son moment magnétique est localisé tout comme dans le cas AFM étudié au chapitre 4. Le choix de la taille du volume d'intégration des atomes d'oxygène est plus délicat, mais heureusement, ce sont surtout les atomes de Fe qui déterminent les propriétés magnétiques du BiFeO₃.

Ainsi, on peut estimer que le moment magnétique des atomes de Fe vaut $2.81\mu_B$ et que celui porté par les atomes d'oxygène est égal à $0.08\mu_B$, tandis que le moment magnétique sur les atomes de Bi est de nouveau négligeable. Cette décomposition conduit à un moment magnétique par maille égal à $6.1\mu_B$, ce qui est très proche de 6.28 qui est la valeur obtenue en intégrant sur toute la maille. Il est clair que les sphères ou les cubes utilisés ne peuvent remplir toute la maille rhomboédrique, de sorte qu'il est logique de conserver un certain résidu. Néanmoins, la décomposition effectuée semble assez cohérente. On obtient des résultats similaires dans la phase paraélectrique $R\overline{3}C$. Le tableau B.1 résume les résultats relatifs aux 4 phases phases envisagées.

A priori, on n'observe pas de différence significative lors du passage de la phase R3C vers la structure R3C, mais on assiste à une variation assez importante si l'ordre magnétique change. Le moment magnétique du Fe chute de presque $1\mu_B$, tandis que celui de l'oxygène augmente très légèrement.



FIG. B.1 – Moment magnétique intégré autour des atomes individuels dans la phase R3C ferromagnétique. Afin de ne pas encombrer les graphiques, seules les courbes pertinentes ont été représentées. Les deux atomes de Fe et les six atomes d'O portent respectivement le même moment magnétique.

| | R3C | AFM | $R\overline{3}C$ | AFM | R3C | FM | $R\overline{3}C$ | FM |
|------------|--------|-----------------------|------------------|-----------------------|--------|-----------------------|------------------|-----------------------|
| atome | sphère | cube | sphère | cube | sphère | cube | sphère | cube |
| Fe central | -3.65 | -3.65 | -3.70 | -3.70 | 2.81 | 2.81 | 2.72 | 2.72 |
| Fe coins | 3.65 | 3.65 | 3.70 | 3.70 | 2.81 | 2.81 | 2.72 | 2.72 |
| Bi | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 01 | 0.06 | 0.05 | 0 | 0 | 0.08 | 0.07 | 0.08 | 0.07 |
| 04 | -0.06 | -0.05 | 0 | 0 | 0.08 | 0.07 | 0.08 | 0.07 |
| somme | 0 | 0 | 0 | 0 | 6.10 | 6.04 | 5.92 | 5.86 |
| maille | 0 | 0 | 0 | 0 | 6.28 | 6.28 | 6.07 | 6.07 |

TAB. B.1 – Comparaison des moments magnétiques locaux exprimés en μ_B dans les phases $R\overline{3}C$ et R3C

Notons finalement que le moment magnétique par maille dans la phase perovskite FM vaut $5.6\mu_B$. Si on compare cette valeur avec celle de la phase paraélectrique R3C qui diffère uniquement par le paramètre ΔO_2 , on peut supposer que le moment magnétique est essentiellement modifié par une rotation¹ des cages d'oxygène. Néanmoins, il faudrait effectuer une étude en LSDA+U pour confirmer si le magnétisme est réellement relié à ce type de distorsion.

 $^{^1\}mathrm{L'angle}$ de rotation défini par rapport à la structure per ovskite est de 15.40° pour la structure antiferromagnétique et vaut 12.78° dans le cas ferromagnétique

Annexe C

Charges statiques dans les phases ferromagnétiques et volumes de Bader

Cette annexe contient l'équivalent du tableau 5.1 du chapitre 5, mais les résultats relatifs aux deux phases ferromagnétiques ont également été inclus. Il semble donc que la charge du Fe et de l'O diminuent légèrement en valeur absolue lors d'une transition AFM vers FM, et le caractère hybride des liaisons ne semble guère affecté. Cependant, il faudrait également calculer les charges effectives dans ces phases avant de pouvoir discuter l'évolution des hybridations. Nous montrons finalement sur la figure C.1 les volumes de Bader dans la phase R3C AFM pour un atome de chaque type. On observe surtout la forte anisotropie parfaitement compatible avec l'existence d'hybridations.

| Atome | R3CAFM | $R\overline{3}CAFM$ | R3CFM | $R\overline{3}CFM$ |
|-------------|----------|---------------------|----------|--------------------|
| Fe1 | 1.59387 | 1.62074 | 1.51668 | 1.50765 |
| ${\rm Fe2}$ | 1.59412 | 1.62071 | 1.51727 | 1.50783 |
| Bi1 | 1.88500 | 1.88267 | 1.87802 | 1.87789 |
| Bi2 | 1.88495 | 1.88251 | 1.87790 | 1.87772 |
| 01 | -1.16076 | -1.17052 | -1.12970 | -1.12835 |
| O2 | -1.16145 | -1.16818 | -1.13136 | -1.12926 |
| O3 | -1.16036 | -1.16825 | -1.12907 | -1.12941 |
| O4 | -1.16017 | -1.16807 | -1.12889 | -1.12926 |
| O5 | -1.16109 | -1.16807 | -1.12980 | -1.12929 |
| O6 | -1.16145 | -1.17078 | -1.13155 | -1.12859 |
| Somme | -0.00734 | -0.00725 | 0.00950 | -0.00307 |

TAB. C.1 – Comparaison des charges de Bader exprimées en e^- dans les phases $R\bar{3}C$ et R3C



Volume de Bader de l'atome Fe1



Volume de Bader de l'atome O1



FIG. C.1 – Représentation des surfaces délimitant le volume de Bader de 3 atomes de la phase ferroélectrique antiferromagnétique. Une intégration de la densité électronique dans ces volumes donne la charge de Bader.

Annexe D

Déplacements propres et recouvrements des modes E

Le tableaux dans cette annexe contiennent les déplacements propres η_{AFD} et η_{FE} introduits à la fin du chapitre 6 ainsi que les overlaps des modes LO et TO de symétrie E.

| Atome | Xcart | Ycart | Zcart |
|-------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Fe1 | $0.000\mathrm{E}{+0}$ | $0.000 { m E}{+}0$ | $0.000 { m E}{+0}$ |
| ${\rm Fe2}$ | $0.000\mathrm{E}{+0}$ | $0.000 { m E}{+}0$ | $0.000\mathrm{E}{+0}$ |
| Bi1 | $0.000\mathrm{E}{+0}$ | $0.000\mathrm{E}{+0}$ | $0.000\mathrm{E}{+0}$ |
| Bi2 | $0.000\mathrm{E}{+0}$ | $0.000\mathrm{E}{+0}$ | $0.000\mathrm{E}{+0}$ |
| 01 | $-0.000 \mathrm{E}{+0}$ | 2.382E-3 | $0.000\mathrm{E}{+0}$ |
| O2 | -2.063E-3 | -1.191E-3 | $0.000\mathrm{E}{+}0$ |
| O3 | 2.063E-3 | -1.191E-3 | $0.000\mathrm{E}{+0}$ |
| O4 | 2.063 E-3 | 1.191E-3 | $0.000\mathrm{E}{+0}$ |
| O5 | -2.063E-3 | 1.191E-3 | $0.000\mathrm{E}{+0}$ |
| O6 | $-0.000 \mathrm{E}{+0}$ | -2.382E-3 | 0.000E + 0 |

TAB. D.1 – Déplacements atomiques définissant $\eta_{\textbf{AFD}}(\Delta O_2)$

| Atome | X _{cart} | Ycart | Zcart |
|-------|-------------------------|-----------------------|-----------|
| Fe1 | $0.000 { m E}{+}0$ | $0.000 { m E}{+}0$ | -6.374E-4 |
| Fe2 | $0.000\mathrm{E}{+}0$ | $0.000\mathrm{E}{+0}$ | -6.374E-4 |
| Bi1 | $0.000 { m E}{+}0$ | $0.000\mathrm{E}{+0}$ | 5.977 E-4 |
| Bi2 | $0.000 \mathrm{E}{+}0$ | $0.000\mathrm{E}{+0}$ | 5.977 E-4 |
| 01 | -3.753E-4 | 2.167 E-4 | -1.860E-3 |
| O2 | -0.000E + 0 | -4.334E-4 | -1.860E-3 |
| O3 | 3.753 E-4 | 2.167 E-4 | -1.860E-3 |
| 04 | 3.753 E-4 | -2.167E-4 | -1.860E-3 |
| O5 | $-0.000 \mathrm{E}{+0}$ | 4.334E-4 | -1.860E-3 |
| O6 | -3.753E-4 | -2.167E-4 | -1.860E-3 |

TAB. D.2 – Déplacements atomiques définissant $\eta_{\rm FE}(\Delta O_1, \Delta O_3, \Delta Bi)$

| numéro LO | numéro TO | fréquence LO (cm^{-1}) | fréquence TO (cm^{-1}) | overlan |
|-----------|------------|--------------------------|--------------------------|---------|
| LO1 | TO1 | 103.53 | 102.16 | 1 002 |
| LOI | 101 | 105.05 | 102.10 | 1.002 |
| LO2 | TO2 | 174~76 | 152,29 | 0.948 |
| LO2 | TO5 | 174 76 | 273 93 | 0.281 |
| 101 | 100 | 11 11 0 | 210100 | 0.201 |
| LO3 | TO3 | 237.27 | 237.03 | 0.893 |
| LO3 | TO3 | 237.27 | 237.03 | -0.459 |
| | | | | |
| LO4 | TO4 | 263.82 | 262.61 | 0.704 |
| LO4 | TO4 | 263.82 | 262.61 | 0.645 |
| LO4 | TO5 | 263.82 | 273.93 | -0.309 |
| _ | _ | | | |
| LO5 | TO5 | 331.95 | 273.93 | 0.254 |
| LO5 | TO6 | 331.95 | 334.67 | -0.843 |
| LO5 | TO6 | 331.95 | 334.67 | -0.471 |
| τΩ¢ | TOF | 277 20 | 079.09 | 0.10.4 |
| | 105 TO7 | 311.32 | 273.93 | 0.194 |
| | TO7 | 011.02 277 20 | 370.07 | 0.394 |
| | 107 T08 | 311.32 | 400.16 | -0.702 |
| 100 | 100 | 511.52 | 403.10 | -0.150 |
| LO7 | TO2 | 386 24 | 152, 29 | -0.183 |
| LO7 | TO4 | 386.24 | 262.61 | 0.138 |
| LO7 | TO4 | 386.24 | 262.61 | 0.127 |
| LO7 | TO5 | 386.24 | 273.93 | 0.150 |
| LO7 | TO5 | 386.24 | 273.93 | 0.560 |
| LO7 | TO6 | 386.24 | 334.67 | 0.191 |
| LO7 | TO6 | 386.24 | 334.67 | 0.107 |
| LO7 | TO7 | 386.24 | 378.07 | -0.172 |
| LO7 | TO7 | 386.24 | 378.07 | 0.221 |
| LO7 | TO8 | 386.24 | 409.16 | -0.593 |
| LO7 | TO8 | 386.24 | 409.16 | 0.307 |
| LO7 | TO9 | 386.24 | 508.58 | -0.159 |
| | | | | |
| LO8 | TO2 | 436.35 | 152.29 | -0.187 |
| LO8 | TO4 | 436.35 | 262.61 | 0.124 |
| LO8 | 104 | 436.35 | 262.61 | 0.113 |
| LO8 | TO_5 | 436.35 | 273.93 | 0.130 |
| LO8 | TO5 | 436.35 | 273.93 | 0.487 |
| | T06 T08 | 430.35 | 334.07 | 0.123 |
| | 108 TO8 | 430.33 | 409.10 | 0.037 |
| LO8 | 108 TO9 | 430.33 | 409.10 | -0.329 |
| | TO9 TO9 | 436.35 | 508.58 | -0.198 |
| 100 | 103 | 400.00 | 000.00 | -0.040 |
| LO9 | TO2 | 546.71 | 152.29 | -0.152 |
| LO9 | TO5 | 546.71 | 273.93 | 0.337 |
| LO9 | TO8 | 546.71 | 409.16 | 0.149 |
| LO9 | TO9 | 546.71 | 508.58 | 0.451 |
| LO9 | TO9 | 546.71 | 508.58 | 0.785 |
| | | | | |

TAB. D.3 – Intégrales d'overlap entre les modes TO et les modes LO de symétrie E. Seules les valeurs ≥ 0.1 sont rapportées

Bibliographie

- [1] Le code ABINIT est un projet collectif de l'UCL, de Corning Incorporated, et d'autres groupes (URL http://www.abinit.org).
- [2] Manfred Fiebig. Revival of the magnetoelectric effect. J. Phys. D : Appl. Phys, 38 :R123-R153, 2005.
- [3] Nicola A. Hill. Why are there so few magnetic ferroelectrics? J. Phys. Chem. B, 104:6694-6709, 2000.
- [4] Shubnikov A. V. Symmetry and antisymmetry of finite figures, 1951. Moscow : USSR Academy of Sciences.
- [5] J. P. Rivera. On definitions, units, measurements, tensor forms of the linear magnetoelectric effect and on a new dynamic method applied to cr-c1 boracite. *Ferroelectrics*, 161:165, 1994.
- [6] J. F. Jr. Brown, R. M. Hornreich, and S. Shtrikman. Upper bound on the magnetoelectric susceptibility. *Phys. Rev.*, 168:574, 1968.
- [7] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, and Stössel H. Some properties of ferromagnetolelectric nickel-iodine boracite, Ni3Bi7O13I. J.Appl Phys., 37:1404, 1966.
- [8] J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, and H. E. Kim. Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials. J. Electroceram., 8 :107, 2002.
- [9] Nan C. W. Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases. Phys. Rev. B, 50 :6082, 1994.
- [10] H. Zheng. Multiferroic batio₃-cofe₂o₄ nanostructures. *Science*, 303 :661, 2204.
- [11] G. Srinivasa, E. T. Rasmussen, and R. Hayes. Magnetoelectric effects in ferrite-lead zirconate titanate layered composites : The influence of zinc substitution in ferrites. *Phys.Rev.B*, 67:014418, 2003.
- [12] U. Laletsin, N. Padubnaya, G. Srinivasan, and C. P. Devreugd. Frequency dependence of magnetoelectric interactions in layered structures of ferromagnetic alloys and piezoelectric oxides. Appl. Phys. A, 78:33, 2004.
- [13] S. V. Kiselev, Ozerov R. P., and G. S. Zhdanov. Detection of magnetic order in derroelectric BiFeO3 by neutron diffraction. Soviet Physics Doklady, 7(8):742, 1963.
- [14] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumeier, and E. Streichele. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. J. Phys. C, 15:4835, 1982.
- [15] J. Wang, J.B Neaton, and et al. Epitaxial BiFeO3 multiferroic thin film heterostructures. Science, 299 :1719, 2003.
- [16] I. Sosnowska, W. Schäfer, W.and Anderson K.H. Kockelmann, and Troyanchuk I.O. Crystal structure and spiral magnetic ordering of BiFeO3 doped with manganese. *Mater. Sci. Process*, 74 :S1040, 2002.

- [17] C. Ederer and N. A. Spaldin. Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite. PRB, 71 :060401, 2005.
- [18] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO3. PRB, 71 :014113, 2005.
- [19] R. M. Martin. Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, 2004.
- [20] P Hohenberg and W Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136 :B864, 1964.
- [21] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133, 1965.
- [22] P. Ghosez. First-principles Study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate. PhD thesis, Université Catholique de Louvain, 1997.
- [23] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. Phys. Rev. B, 13 :5188, 1976.
- [24] J.B. Bucci, Robertson B.K., and James J. The precision determination of the lattice parameters and the coefficients of the thermal expansion of BiFeO3. J. Appl. Cryst., 5 :187, 1972.
- [25] C. Ederer and N. A. Spaldin. Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite. *PRB*, 71 :224103, 2005.
- [26] F. Kubel and H. Schmid. Structure of ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO3. Acta. Cryst., B46 :698, 1990.
- [27] I. Sosnowska, W. Schäfer, W. Kockelmann, K.H. Andersen, and I.O. Troyanchuk. Crystal structure and spiral magnetic ordering of bifeo3 doped with manganese. *Appl. Phys. A : Mater. Sci. Proc.*, 74 :s1040, 2002.
- [28] P. Ghosez, J.-P. Michenaud, and X. Gonze. Dynamical atomic charges : th case of ABO3 componds. *Phys. Rev. B*, 58(10) :6224, 1998.
- [29] R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, and Tal Y. Quantum topology of molecular charge distributions. ii. molecular structure and its change. J. of Chem. Phys., 70(9) :4316, 1979.
- [30] Charles Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod Université, 5^e edition, 1983.
- [31] B.J. Austin and V. Heine. Pseudopotentials, the sizes of atomes and their s-p splittings. J. Chem. Phys., 45 :928, 1966.
- [32] J. C. Slater. Atomic radii in crystals. J. Chem. Phys., 41:3199, 1964.
- [33] Linus Pauling. The nature of the chemical bond. Cornell, 3^e edition, 1960.
- [34] W. A. Harrison. Electronic Structure and the Properties of Solids. W. H. Freeman and Company(San Francisco), 1980.
- [35] X. Gonze and C. Lee. Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors and interatomic force constants from density-function perturbation theory. *Phys.Rev.B*, 55 :10355, 1997.
- [36] M. Veithen. First-principles study of ferroelectric oxides : dyanimical properties and electron localization tensor. Master's thesis, Université de Liège, 2003.
- [37] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. Solid State Physics. Thomson Learning, 1976.
- [38] R. H. Lyddane, K. F. Herzfeld, and R. G. Sachs. The electric fields in vibrating polar crystals. *Phys. Rev.*, page 1008, 1940.

- [39] R. H. Lyddane, R. G. Sachs, and E. Teller. On the polar vibrations of alkali halides. *Phys. Rev.*, 58 :673, 1941.
- [40] R. Haumont, J. Kreisel, P Bouvier, and F. Hippert. Phonon anomalies and the ferroelectric phase transition in multiferroic bifeo3. *Phys. Rev. B*, 73 :132101, 2006.
- [41] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. Mécanique quantique I. Hermann, 1994.
- [42] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. Mécanique quantique II. Hermann, 1994.
- [43] Albert Messiah. Mécanique quantique tome 2. Dunod, 1995.
- [44] U. von Barth and L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case : I. J. Phys C, 5 :1629, 1972.
- [45] S. Blundell. Magnetism in Condensed Matter. Oxford University Press, 2004.
- [46] M. Veithen. Etude ab-initio des propriétés diélectriques et dynamiques du niobate de lithium. Master's thesis, Université de Liège, 2001.
- [47] Pio Baettig, Claude Ederer, and A. Spaldin, Nicola. First principles study of the multiferroics BiFeO3, Bi2FeCro6 and BiCrO3 : Structure, polarization and magnetic ordering temperature. *Phys.Rev.B*, 72 :214105, 2005.
- [48] C. Blaauw and F. van der Woude. Magnetic and structural properties of BiFeO3. J. Phys. C : Solid State Phys, 6 :1422, 1973.
- [49] Roginskaya Y. E., Y. Y. Tomahpol'skii, Y.N. Venevtsev, V. M. Petrov, and Zhadonav G. S. The nature of the dielectric and magnetic properies of BiFeO3. Soviet Physics JETP, 23(1), 1966.