

UNIVERSITE DE LIEGE

Faculté des Sciences

Etude ab initio des propriétés diélectriques et dynamiques du niobate de lithium

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

par

Veithen Marek

Promoteur : Prof. Ph. Ghosez

Membres du jury : Prof. E. Kartheuser Dr. J.Y. Raty Dr. F. Remacle

Juin 2001

Table des matières

Remerciements						
Introduction						
1	Thé	orie de l'état fondamental	8			
	1.1	Introduction	8			
	1.2	L'approximation de Born et Oppenheimer	8			
	1.3	Le théorème de Hohenberg et Kohn	9			
	1.4	Les équations de Kohn et Sham	11			
	1.5	L'énergie d'échange-corrélation	13			
	1.6	Le théorème de Bloch	16			
	1.7	Approximations utilisées	17			
	1.8	Optimisations structurales	18			
	1.9	Density functional perturbation theory	19			
		1.9.1 Dérivées de l'énergie totale	19			
		1.9.2 Approche perturbative	20			
		1.9.3 Approche variationnelle	23			
	1.10	Conclusions	23			
2	Pseudopotentiels 23					
	2.1	Introduction	25			
	2.2	L'équation de Schrödinger relativiste	27			
	2.3	Construction d'un pseudopotentiel	29			
		2.3.1 Calcul "all electron"	29			
		2.3.2 Pseudopotentiel écranté	30			
		2.3.3 Pseudopotentiel ionique	32			
		2.3.4 Forme finale du pseudopotentiel	33			
	2.4	Tests de transférabilité	34			
		2.4.1 La dérivée logarithmique	35			
		2.4.2 Etats excités et paramètres géométriques de structures simples	36			
	2.5	Conclusions	38			
3	Propriétés structurales et électroniques du nichate de lithium					
5	3.1	Introduction	39			
	3.2	Phase paraélectrique	39			
	3.3	Phase ferroélectrique	44			

	3.4 3.5	Structure électronique	. 46 . 49
4	\mathbf{Les}	phases de Berry	50
_	4.1	Introduction	. 50
	4.2	Généralités sur les phases de Berry	. 50
		4.2.1 Position du problème	. 50
		4.2.2 La limite continue	52
		4.2.3 Electrons indépendants	53
		4.2.4 Fonctions de Bloch	. 55
	4.3	Application des phases de Berry à l'étude de la polarisation électrique	. 56
		4.3.1 La polarisation spontanée des matériaux ferroélectriques	. 56
		4.3.2 Le courant intégré	. 58
		4.3.3 La formule de King-Smith et Vanderbilt	. 60
		4.3.4 Fonctions de Wannier	. 62
	4.4	Réalisation pratique	. 64
	4 5	Conclusions	. 65
	1.0		
5	Cha	arges effectives, Polarisation	66
	5.1 5.0		. 66
	5.2	Calcul des charges effectives par phases de Berry	. 01
		5.2.1 Expression continue	. 67
	F 0	5.2.2 Expression discrete	. 68
	5.3	Resultats par reponse lineaire	. 69
	5.4 F F	Resultats par phases de Berry	. 72
	5.5 F C	Decomposition bande par bande de la charge effective du niobium	. 74
	5.6	Polarisation spontanee	. ((
	5.7	Conclusions	. 77
6	Pho	onons	78
	6.1	Introduction	. 78
	6.2	L'équation dynamique	. 78
	6.3	Phonons dans la phase ferroélectrique du $LiNbO_3$. 81
		6.3.1 Modes transverses	. 81
		6.3.2 Charges effectives de mode	. 84
		6.3.3 Modes longitudinaux	. 85
	6.4	Phonons dans la phase paraélectrique du $LiNbO_3$. 88
		6.4.1 Modes transverses	. 88
		6.4.2 Modes longitudinaux	. 91
	6.5	Relation entre les modes de vibration dans les deux phases	. 92
	6.6	Le tenseur diélectrique	. 94
	6.7	Origine de l'instabilité ferroélectrique	. 96
	6.8	Conclusions	. 100
\mathbf{C}	onclu	isions	101
Δ	Dér	ivées fonctionnelles	103
~ *	- U	i i chi chi chi chi chi chi chi chi chi	T 00

\mathbf{B}	Applications optiques du $LiNbO_3$				
	B.1 Modulateurs électro-optiques	105			
	B.2 Effet photoréfractif	107			
\mathbf{C}	C Classification des modes propres de vibration suivant leur symétrie				
D) Tables de caractères				
\mathbf{E}	Vecteurs propres de quelque modes de phonon	113			

Remerciements

Je tiens à remercier tous ceux, qui d'une façon ou d'une autre, ont contribué à la réalisation de ce travail. Néanmoins, c'est avec grand plaisir que j'aimerais remercier tout particulièrement Monsieur Philippe Ghosez pour m'avoir permis de réaliser ce mémoire sous sa direction et pour l'aide efficace qu'il m'a constamment offerte tout au long des différentes étapes de ce travail.

Je désirais également remercier Messieurs Xavier Gonze, Martin Fuchs et François Detraux de l'équipe "ab initio" de l'université catholique de Louvain pour m'avoir aidé lors de l'implémentation des phases de Berry, dans la construction des pseudopotentiels ou simplement quand j'avais des problèmes techniques.

Je voudrais aussi remercier Monsieur André Lejeune qui, sans peut-être le savoir, m'a communiqué sa passion pour les simulations numériques et sans qui je n'aurais jamais décidé de m'orienter vers le calcul *ab initio*.

J'aimerais enfin remercier mes parents de m'avoir soutenu et encourragé lors des quatre dernières années.

Introduction

L'image prédominante d'un solide ou d'une molécule est celle d'un gaz inhomogène d'électrons : un ensemble de particules en interaction soumises à un potentiel exercé par les noyaux atomiques et dont le comportement est régi par les lois de la mécanique quantique et de l'électromagnétisme. En principe, on devrait donc être capable de prédire les propriétés physiques d'un tel système en résolvant l'équation de Schrödinger qui lui est associée. Mais comme un solide contient de l'ordre de 10^{24} particules en interaction, on ne peut pas espérer trouver une solution exacte à ce problème. Pour décrire un tel système, on est obligé d'utiliser des approximations dont la plus élémentaire est l'approximation des électrons indépendants, utilisée pour la première fois dans les schémas de Hartree et de Hartree-Fock.

Dans le cadre de ce travail de fin d'études, nous allons adopter l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT), introduite par Hohenberg et Kohn en 1964 [1]. La DFT permet de décrire des propriétés de l'état fondamental d'un gaz d'électrons en présence d'un réseau d'ions. Elle regarde la densité électronique comme la variable fondamentale et toutes les propriétés physiques, notamment l'énergie totale du système d'électrons, peuvent s'exprimer comme une fonctionnelle de celle-ci.

La densité exacte peut être obtenue en résolvant les équations de Kohn et Sham [2], un système d'équations de Schrödinger monoélectroniques. Ces équations décrivent un ensemble de particules fictives, indépendantes, soumises à un potentiel effectif qui représente les interactions entre électrons et qui doit être déterminé de manière self-consistente. La méthode de Kohn et Sham ressemble donc à celle de Hartree, mais elle a l'avantage d'être formellement exacte et d'être plus simple à appliquer en pratique que cette dernière.

La résolution numérique des équations de Kohn et Sham permet d'accéder à des propriétés physiques d'un solide comme la densité électronique, les paramètres de maille ou la structure électronique. En appliquant la théorie des perturbations à la fonctionnelle de la densité, on peut aussi étudier la réponse d'un solide à des perturbations comme des champs électriques ou des déplacements atomiques. On a ainsi accès à des grandeurs physiques comme le tenseur diélectrique, les charges effectives de Born ou les fréquences et les vecteurs propres des phonons.

Dans le cadre de ce travail de fin d'études, nous allons utiliser le programme ABINIT [3], qui permet de résoudre les équations de Kohn et Sham numériquement et qui permet de calculer la réponse d'un solide cristallin aux perturbations citées ci-dessus. A l'aide de ce programme, nous étudierons les propriétés structurales, diélectriques et dynamiques du niobate de lithium.

Le niobate de lithium (LiNbO₃) appartient à la classe des cristaux ferroélectriques. Ce type de matériau possède en général une phase paraélectrique, hautement symétrique, stable à température élevée. A une température critique, appelée la température de Curie, il subit une transition de phase vers sa phase ferroélectrique. Cette transition s'accompagne d'une diminution de la symétrie cristalline et de l'apparition d'une polarisation spontanée. Le LiNbO₃ est couramment employé dans le domaine de l'optique : ses coefficients électrooptiques élevés en font un matériau très utilisé dans des modulateurs électro-optiques et notamment dans des dispositifs intégrés qui permettent de moduler une onde lumineuse dans une fibre optique [4]. En plus, ce matériau est photoréfractif ce qui en fait un candidat sérieux pour l'enregistrement holographique des données [5, 6].

En raison de l'intérêt industriel du niobate de lithium, ce dernier est à l'heure actuelle le sujet de nombreuses recherches au niveau théorique et expérimental. L'étude théorique effectuée dans le cadre de ce travail facilitera d'une part l'interprétation de certaines expériences comme par exemple l'identification des modes de phonons sur des spectres Raman et d'autre part de comprendre l'origine microscopique de la transition de phase structurale que subit ce matériau. En plus, elle constitue une première étape en vue d'une étude ultérieure des propriétés optiques non linéaires du LiNbO₃.

Nous avons également participé à l'implémentation d'une routine permettant de calculer la polarisation par phases de Berry, dans le programme ABINIT. Une partie de ce travail sera donc consacrée à cette théorie qui permet de décrire l'évolution adiabatique d'un système physique. Elle a été introduite par M. Berry dans le début des années quatre-vingt et trouve de nos jours un large domaine d'applications en physique et en chimie [7]. Nous nous intéresserons principalement à l'application des phases de Berry à la théorie moderne de la polarisation électrique, développée par R. Resta [8], R. D. King-Smith et D. Vanderbilt [9, 10]. Cette théorie nous permettra de calculer la polarisation spontanée du niobate de lithium et d'étudier l'origine des charges effectives de Born anormalement élevées de ses atomes.

Notre travail est divisé en six chapitres dont les chapitres 1, 2 et 4 sont de nature plutôt théorique tandis que les chapitres 3, 5 et 6 sont consacrés aux résultats obtenus lors des calculs numériques sur le niobate de lithium.

Dans le chapitre 1, nous exposerons la théorie de la fonctionnelle de la densité et montrerons comment elle permet de calculer l'énergie d'un gaz d'électrons. Nous allons également insister sur les différentes approximations physiques et numériques utilisées en calcul *ab initio*. La fin de ce chapitre est consacrée à l'étude théorique de la réponse d'un solide à différentes perturbations comme des champs électriques ou des déplacements atomiques. Nous y montrerons comment on peut calculer des dérivées secondes de l'énergie totale par rapport à ces paramètres.

Le chapitre 2 est consacré aux pseudopotentiels. Pour pouvoir effectuer l'étude théorique du niobate de lithium, nous étions obligé de générer des pseudopotentiels pour les atomes de Nb, Li et O. Le fait que nous avons dû nous familiariser avec cette technique nous a motivé de rédiger ce chapitre où nous exposerons les différentes étapes dans la construction d'un pseudopotentiel et où nous montrerons comment on peut s'assurer de sa qualité.

Le chapitre 3 est consacré à l'étude des propriétés structurales et électroniques du niobate de lithium. Nous y exposerons les résultats des optimisations structurales effectuées avec différentes approximations de l'énergie d'échange-corrélation et différents pseudopotentiels. Nous discuterons également la nature partiellement ionique, partiellement covalente des liaisons chimiques dans ce matériau.

Dans le chapitre 4, nous introduirons la théorie des phases de Berry et montrerons comment on peut l'appliquer à l'étude théorique de la polarisation.

Le chapitre 5 est consacré à l'étude des charges effectives de Born dans le niobate de lithium. Nous montrerons que les atomes du LiNbO₃ portent des charges effectives anomales, largement supérieures à leur charge ionique. Une analyse de la contribution des différentes bandes d'énergie à la charge du niobium montrera que la partie anomale provient principalement d'une forte interaction entre les orbitales atomiques 4d du niobium et 2p de l'oxygène.

Dans le chapitre 6, nous étudierons les phonons au centre de la zone de Brillouin du LiNbO₃. Une grande partie de ce chapitre est consacrée à la comparaison des fréquences propres calculées aux valeurs expérimentales. Mais nous nous intéresserons également aux mécanismes de la transition de phase que subit ce matériau ainsi qu'à ses propriétés diélectriques.

Tout le long de ce travail de fin d'études, nous essaierons d'insister à la fois sur les aspects théoriques et sur les mécanismes physiques sousjacents aux phénomènes étudiés.

Chapitre 1

Théorie de l'état fondamental

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous montrerons comment on peut étudier les propriétés physiques d'un solide à partir des premiers principes que sont la mécanique quantique et de l'électromagnétisme. Nous exposerons les formalismes qui forment la base du calcul *ab initio* : le théorème de Hohenberg et Kohn et les équations de Kohn et Sham. Nous parlerons également des différentes approximations physiques (approximation de Born et Oppenheimer, expression approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation) et numériques (échantillonnage de la zone de Brillouin, énergie de coupure) qui sont nécessaires pour pouvoir étudier l'état fondamental d'un gaz d'électrons.

Nous montrerons alors comment ce formalisme permet de déterminer les paramètres géométriques d'un cristal et d'étudier la réponse d'un solide à des perturbations comme des champs électriques ou des déplacements atomiques.

Dans ce chapitre, nous insisterons surtout sur les aspects physiques et mathématiques des méthodes utilisées en calcul *ab initio*. Nous n'entrerons pas dans les détails techniques comme les algorithmes de minimisation numérique ou de transformée de Fourier rapide utilisés dans les calculs. Nous ne parlerons pas non plus des méthodes d'Ewald de sommation sur un réseau dont on se sert pour calculer l'énergie d'interaction électrostatique entre ions.

Dans les chapitres 3, 5 et 6, nous appliquerons la théorie exposée à l'étude théorique du niobate de lithium.

1.2 L'approximation de Born et Oppenheimer

Considérons un système de N_e électrons en présence de N_i noyaux. L'état fondamental est solution de l'équation de Schrödinger

$$H\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$$
(1.1)

où $\{\mathbf{r}\} = \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}$ représente l'ensemble des coordonnées des électrons et $\{\mathbf{R}\} = \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_i}$ l'ensemble des coordonnées des noyaux. L'Hamiltonien peut être écrit sous la forme

$$H = T_i + T_e + V_{ee} + V_{ei} + V_{ii} \tag{1.2}$$

où les différents termes prennent la forme suivante 1

$$T_i = \sum_{\kappa=1}^{N_i} \frac{-\hbar^2}{2M_\kappa} \Delta_\kappa \tag{1.3}$$

$$T_e = \sum_{j=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_j \tag{1.4}$$

$$V_{ee} = \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{k=j+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|}$$
(1.5)

$$V_{ii} = \sum_{\kappa=1}^{N_i} \sum_{\kappa'=\kappa+1}^{N_i} \frac{Z_{\kappa} Z_{\kappa'} e^2}{|\mathbf{R}_{\kappa} - \mathbf{R}_{\kappa'}|}$$
(1.6)

$$V_{ei} = \sum_{\kappa=1}^{N_i} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{-Z_{\kappa} e^2}{|\mathbf{R}_{\kappa} - \mathbf{r}_j|} = \sum_{j=1}^{N_e} v(\mathbf{r}_j)$$
(1.7)

L'équation (1.1) peut être simplifiée en utilisant l'approximation adiabatique : à cause de leur masse plus élevée, le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. En plus, la dynamique du réseau cristallin ne peut pas dépendre de la position instantanée des électrons mais plutôt de la densité de charge électronique, c'est-à-dire de leur position moyenne.

On fait alors l'approximation de considérer les noyaux comme immobiles et on étudie le mouvement des électrons dans un réseau cristallin rigide. Dans cette approximation, la fonction d'onde totale s'écrit

$$\Psi({\bf r}, {\bf R}) = \psi_e({\bf r}; {\bf R})\phi_i({\bf R})$$
(1.8)

où le signe ";" signifie que la fonction d'onde électronique ψ_e dépend paramétriquement de la position des noyaux, ou encore qu'elle ne dépend que de la position instantanée des noyaux et pas de leur dynamique. ψ_e vérifie l'équation

$$H_e \psi_e(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) = E_e(\{\mathbf{R}\}) \psi_e(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$$
(1.9)

avec

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{ei}.$$
 (1.10)

L'énergie totale est alors la somme de l'énergie du gaz d'électrons, E_e , et de l'énergie électrostatique des ions

$$E_{e+i} = E_e + V_{ii}.$$
 (1.11)

Le second terme est constant pour une configuration atomique fixée. Il est obtenu à l'aide d'une méthode d'Ewald de sommations dans un réseau [11]. Nous allons maintenant nous intéresser à la détermination de E_e .

1.3 Le théorème de Hohenberg et Kohn

La résolution de l'équation (1.9) consiste à trouver une fonction à 3N variables ² où N est de l'ordre de 10^{23} . Le théorème de Hohenberg et Kohn [1], sur lequel est basée la théorie de la

 $^{{}^{1}}Z_{\kappa}$ représente le nombre atomique de l'atome κ et e le module de la charge de l'électron (e > 0).

²Nous n'écrivons plus l'indice "e" pour ne pas surcharger les notations.

fonctionnelle de la densité (DFT), simplifie ce problème en affirmant que toutes les propriétés physiques du système d'électrons ne dépendent que de la densité de charge de l'état fondamental. Celle-ci est une fonction à trois variables scalaires liée à la fonction d'onde ψ par la relation

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2.$$
(1.12)

Le théorème de Hohenberg et Kohn s'énonce de la manière suivante :

Supposons une famille de Hamiltoniens $H = T + V_{ee} + V_{ext}$ ne différant que par le potentiel $V_{ext} = \sum_i v(\mathbf{r}_i)$. V_{ext} est alors déterminé de manière univoque par la densité de charge de l'état fondamental ³.

Un exemple de V_{ext} est le potentiel V_{ei} (relation (1.7)), rencontré dans la section précédente. Celui-ci s'écrit comme la somme de potentiels à un corps, représentant l'interaction d'un électron avec le réseau cristallin.

On sait déjà que le potentiel externe détermine la densité de charge $n(\mathbf{r})$ par l'intermédiaire de l'Hamiltonien H dont ψ est fonction propre. Le théorème de Hohenberg et Kohn montre alors que la réciproque est vraie aussi.

La démonstration se fait par l'absurde : Supposons qu'il existe deux potentiels V_{ext} et V'_{ext} vérifiant $V_{ext} - V'_{ext} \neq c$, où c est une constante, qui donnent lieu à la même densité de charge $n(\mathbf{r})$. Les fonctions ψ et ψ' ne peuvent pas êtres égales puisqu'elles obéissent à des équations de Schrödinger différentes

$$\begin{cases} H\psi = E\psi \\ H'\psi' = E'\psi' \end{cases}$$
(1.13)

avec $H = T + V_{ee} + V_{ext}$ et $H' = T + V_{ee} + V'_{ext}$.

Le théorème variationnel nous permet alors d'écrire

$$E' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle$$

$$< \langle \psi | H' | \psi \rangle$$

$$< \langle \psi | H + V'_{ext} - V_{ext} | \psi \rangle$$

$$< E + \langle \psi | V'_{ext} - V_{ext} | \psi \rangle. \qquad (1.14)$$

Et inversément, on a

$$E < E' + \langle \psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \psi' \rangle.$$
(1.15)

Les éléments de matrice de $V_{ext} - V'_{ext}$ des relations (1.14) et (1.15) sont égaux au signe près puisqu'on a supposé que les deux potentiels donnent lieu à la même densité

$$\langle \psi | V'_{ext} - V_{ext} | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) = \langle \psi' | V'_{ext} - V_{ext} | \psi' \rangle.$$
(1.16)

En prenant la somme de ces deux inégalités, on obtient finalement

$$E + E' < E' + E \tag{1.17}$$

ce qui est évidemment absurde. Deux potentiels V_{ext} et V'_{ext} ne peuvent donc pas donner lieu à la même densité de charge.

³Quand on parle de l'état fondamental, on considère le gaz d'électrons à 0 K

Par conséquent, l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité

$$E[n] = \langle \psi | T + V_{ee} + V_{ext} | \psi \rangle.$$
(1.18)

En utilisant le théorème variationnel, on peut réecrire cette relation sous la forme

$$E[n] = \min_{\varphi} \langle \varphi | T + V_{ee} + V_{ext} | \varphi \rangle$$
(1.19)

$$= \min_{n} \left\{ \min_{\varphi \to n} \langle \varphi | T + V_{ee} | \varphi \rangle + \int d\mathbf{r} \, n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \right\}$$
(1.20)

$$= \min_{n} \left\{ F[n] + \int d\mathbf{r} \, n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \right\}.$$
(1.21)

Le minimun de la formule (1.19) est pris sur toutes les fonctions d'ondes à 3N variables, antisymétriques sur la permutation de deux particules. Dans la relation (1.20), nous effectuons cette minimisation en deux étapes : nous minimisons d'abord sur toutes les fonctions donnant une densité $n(\mathbf{r})$ pour prendre ensuite le minimum sur $n(\mathbf{r})$. Les densités par rapport auxquelles on minimise doivent vérifier la condition

$$\int d\mathbf{r} \, n(\mathbf{r}) = N. \tag{1.22}$$

Dans la relation (1.21), nous avons introduit la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn

$$F[n] = \min_{\varphi \to n} \langle \varphi | T + V_{ee} | \varphi \rangle$$
(1.23)

qui est universelle dans le sens qu'elle ne dépend pas du potentiel V_{ext} .

En résumé, dans le cadre de la DFT, la recherche de l'état fondamental revient à minimiser l'expression (1.21) sous la contrainte (1.22).

1.4 Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [2] ont proposé une méthode élégante pour résoudre l'équation (1.21) en remplaçant le gaz d'électrons en interaction par un ensemble de particules fictives indépendantes. Ceux-ci reproduisent la même densité de charge que le vrai système d'électrons. Chaque particule est soumise à un potentiel effectif $v_s(\mathbf{r})$ qui représente le potentiel extérieur $v(\mathbf{r})$ et l'effet des autres électrons. Il doit être déterminé de manière self-consistente. La méthode de Kohn-Sham ressemble donc à celle de Hartree. Mais elle a l'avantage d'être formellement exacte en traitant les effets d'échange-corrélation négligés par cette dernière.

Ecrivons la fonctionnelle F[n] sous la forme

$$F[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n].$$
(1.24)

 $T_s[n]$ est l'énergie cinétique d'un système de particules sans interaction et $E_H[n]$ l'énergie de Hartree qui est l'énergie électrostatique classique d'une distribution de charges de densité $n(\mathbf{r})$

$$E_H[n] = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$
(1.25)

 $E_{xc}[n]$ représente l'énergie d'échange-corrélation et est la différence entre l'énergie de l'état fondamental E[n] et les contributions qui peuvent être calculées de manière exacte ⁴ (à savoir $T_s[n], E_H[n]$ et l'énergie potentielle).

Introduisons la relation (1.24) dans l'équation (1.21). Pour minimiser la fonctionnelle E[n], nous devons annuler sa dérivée fonctionnelle par rapport à la densité $n(\mathbf{r})$ en respectant la condition (1.22). Ceci peut être réalisé en introduisant un paramètre de Lagrange μ :

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d\mathbf{r} \, n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) - \mu \int d\mathbf{r} \, n(\mathbf{r}) \right] = 0 \tag{1.26}$$

En évaluant la dérivée fonctionnelle (voir appendice A), on obtient

$$\frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})} + v_H(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) - \mu = 0$$
(1.27)

où $v_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree

$$v_H(\mathbf{r}) = e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$
(1.28)

et $v_{xc}(\mathbf{r})$ le potentiel d'échange-corrélation

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}.$$
(1.29)

Regardons maintenant un système de particules indépendantes soumises à un potentiel local $v_s(\mathbf{r})$. L'énergie de l'état fondamental s'écrit

$$E[n] = T_s[n] + \int d\mathbf{r} \, n(\mathbf{r}) v_s(\mathbf{r}). \qquad (1.30)$$

En minimisant cette fonctionnelle par rapport à $n(\mathbf{r})$, on obtient

$$\frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) - \mu = 0.$$
(1.31)

En comparant les équations (1.27) et (1.31), on déduit que les particules indépendantes donneront la même densité de charge que le gaz d'électrons (décrit par l'équation (1.9)) pour autant qu'on pose

$$v_s(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}.$$
(1.32)

Tout revient donc à résoudre un système d'équations de Schrödinger à un corps de manière self-consistente :

$$\begin{cases} \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + v_s(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \\ v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \end{cases}$$
(1.33)

⁴Par définition, $E_{xc}[n]$ est donc le terme qu'il faut ajouter à la relation (1.24) pour qu'elle soit correcte. Nous n'allons pas préciser cette fonctionnelle d'avantage pour le moment. Dans la section 1.5, nous allons voir qu'on est obligé d'utiliser des approximations pour pouvoir la représenter.

Bien sûr, les fonctions ψ_i sont soumises à la condition d'orthonormalité

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}. \tag{1.34}$$

L'énergie cinétique $T_s[n]$ s'écrit alors

$$T_{s}[n] = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \psi_{i} \left| \frac{-\hbar^{2}}{2m} \Delta \right| \psi_{i} \right\rangle$$
$$= \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{i} - \sum_{i=1}^{N} \int d\mathbf{r} \, v_{s}(\mathbf{r}) |\psi_{i}(\mathbf{r})|^{2}$$
$$= \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{i} - \int d\mathbf{r} \, v_{s}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}).$$
(1.35)

On obtient finalement l'expression suivante de la fonctionnelle E[n]

$$E[n] = T_{s}[n] + E_{H}[n] + E_{xc}[n] + \int d\mathbf{r} \, v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{i} - \int d\mathbf{r} \, n(\mathbf{r}) \left\{ v(\mathbf{r}) + e^{2} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \right\}$$

$$+ \frac{e^{2}}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] + \int d\mathbf{r} \, v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{i} - \frac{e^{2}}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] - \int d\mathbf{r} \, n(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.36)$$

D'après ce que nous venons de discuter, les grandeurs pertinentes dans le formalisme Kohn-Sham sont plutôt les fonctions d'ondes à un corps $\psi_i(\mathbf{r})$ que la densité. En faisant varier celles-ci sous la contrainte (1.34), on peut obtenir l'énergie de l'état fondamental du gaz d'électrons en minimisant l'expression (1.24). Cette approche est équivalente à la résolution directe des équations de Kohn-Sham mais plus facile à réaliser d'un point de vue numérique.

1.5 L'énergie d'échange-corrélation

La méthode de Kohn et Sham permettrait de déterminer la densité électronique exacte si le potentiel d'échange-corrélation (1.29) était connu. Malheureusement, on est obligé d'utiliser des approximations pour ce terme. Mais avant de parler de ces approximations, nous allons regarder de plus près la nature physique de l'interaction d'échange-corrélation. Introduisons d'abord une densité à deux particules 5

$$n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$$
(1.37)

qui donne la probabilité de trouver une paire d'électrons en \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 . Elle est liée à la densité (rel (1.12)) par la relation

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N-1} \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}, \mathbf{r}').$$
(1.38)

 $^{{}^{5}\}psi(\{\mathbf{r}\})$ est solution de l'équation (1.9) et n'a, pour le moment, rien a voir avec la théorie de Kohn et Sham. La densité à deux particules, comme nous venons de l'introduire ici est la partie diagonale d'une expression plus générale, connue sous le nom de "matrice de densité d'ordre deux" [12, page 22].

L'énergie d'interaction coulombienne s'écrit alors

$$\langle \psi | V_{ee} | \psi \rangle = \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1\\ j \neq i}}^{N} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N | \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) |^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

$$= \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$
(1.39)

Regardons maintenant la probabilité *conditionnelle* de trouver un électron en \mathbf{r}_2 si on sait qu'il y en a déjà un en \mathbf{r}_1 . Elle s'écrit

$$P(\mathbf{r}_2|\mathbf{r}_1) = \frac{n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{n(\mathbf{r}_1)}.$$
(1.40)

Le trou d'échange-corrélation est défini comme le déficit d'électrons en \mathbf{r}_2 à cause de la présence d'un électron en \mathbf{r}_1

$$n^{xc}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = P(\mathbf{r}_2 | \mathbf{r}_1) - n(\mathbf{r}_2).$$
(1.41)

Son nom vient du fait qu'il correspond au déficit d'un électron si on l'intègre sur toute l'espace

$$\int d\mathbf{r}_2 \, n^{xc}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = -1. \tag{1.42}$$

En introduisant les relations (1.41) et (1.40) dans l'expression de l'énergie coulombienne (1.39), celle-ci se décompose en l'interaction électrostatique classique (1.25) plus l'énergie d'échange-corrélation \mathcal{E}_{xc}

$$\langle \psi | V_{ee} | \psi \rangle = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \left\{ n(\mathbf{r}_1) n^{xc}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) + n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) \right\}$$

= $E_H + \mathcal{E}_{xc}$ (1.43)

qui peut être interprétée comme l'interaction électrostatique d'un électron avec son trou d'échangecorrélation

$$\mathcal{E}_{xc} = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{n(\mathbf{r}_1) n^{xc}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}.$$
 (1.44)

L'énergie d'échange-corrélation \mathcal{E}_{xc} , comme nous venons de la définir et comme elle est habituellement défini pour un système à N corps, est différente de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} du formalisme Kohn-Sham. Cette différence provient du fait que E_{xc} contient une partie de l'énergie cinétique, T_{xc} , des électrons :

$$F[n] = T[n] + E_H[n] + \mathcal{E}_{xc}[n] = T_s[n] + T_{xc}[n] + \mathcal{E}_{xc}[n] + E_H[n] = T_s[n] + E_{xc}[n] + E_H[n]$$
(1.45)

où

$$E_{xc}[n] = T_{xc}[n] + \mathcal{E}_{xc}[n]$$
(1.46)

 et

$$T_{xc}[n] = T[n] - T_s[n]$$
(1.47)

est la différence d'énergie cinétique du vrai gaz d'électrons en interaction (T[n]) et du gaz de particules fictives de Kohn-Sham $(T_s[n])$.

Une relation interessante entre E_{xc} et \mathcal{E}_{xc} est donnée par un formalisme qui connecte le gaz d'électrons en interaction adiabatiquement aux particules fictives de Kohn-Sham. Introduisons une famille de Hamiltoniens

$$H(\lambda) = T + \lambda V_{ee} + V_{ext}(\lambda).$$
(1.48)

Le paramètre λ détermine l'intensité de l'interaction électron-électron ($\lambda = 1$ pour le système réel et $\lambda = 0$ pour les particules indépendantes de Kohn-Sham). Le potentiel $V_{ext}(\lambda)$ est choisi de façon telle que la densité électronique soit la même quelque soit la valeur de λ^{-6} .

On démontre alors (voir [12, page 33]) que

$$E_{xc}[n] = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \, \frac{n(\mathbf{r}_1)\bar{n}^{xc}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \tag{1.49}$$

avec

$$\bar{n}^{xc}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \int_0^1 d\lambda \, n^{xc}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1).$$
(1.50)

L'énergie d'échange-corrélation du formalisme Kohn-Sham est donc égale à l'énergie d'interaction électrostatique d'un électron avec la moyenne sur λ de son trou d'échange-corrélation ⁷.

Ce trou est créé par trois effets :

- La première contribution assure qu'un électron ne peut pas interagir avec lui-même. Ainsi, on démontre par exemple que $E_{xc}[n] = -E_H[n]$ pour un système ne contenant qu'un seul électron [13].
- La deuxième contribution est due au principe de Pauli qui tend à éloigner deux électrons de même spin.
- La troisième contribution provient de la répulsion coulombienne entre électrons.

Comme nous l'avons déjà mentionné au début de cette section, nous devons utiliser des approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$. Dans le cadre de ce travail de fin d'édudes, nous avons utilisé deux types d'approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) et la "Generalized Gradient Approximation" (GGA), qui ne regardent que la forme locale de la densité électronique.

La LDA est l'approximation la plus simple qu'on peut imaginer. Elle suppose que l'énergie d'échange-corrélation par particule, $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$, ne dépend que de la densité en \mathbf{r} et qu'elle est égale à l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz homogène de densité $n(\mathbf{r})$

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d\mathbf{r} \ n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom} \left(n(\mathbf{r}) \right).$$
(1.51)

La LDA n'est strictement valable que pour des systèmes où la densité varie lentement, puisqu'elle ignore toutes les inhomogénités de $n(\mathbf{r})$. Il est donc remarquable qu'elle fournit des bons résultats dans des calculs sur des solides où la densité est loin d'être homogène.

Le succès de la LDA peut être partiellement attribué au fait que la fonctionnelle $E_{xc}^{LDA}[n]$ est exacte pour un système physique particulier (le gaz homogène) et possède par conséquent

⁶Ceci n'est pas en désaccord avec le théorème de Hohenberg et Kohn puisque celui-ci suppose que les systèmes d'électrons ne diffèrent que par le potentiel externe et pas par l'interaction électron-électron.

⁷La présence du terme T_{xc} dans l'expression de E_{xc} fait en sorte que E_{xc} n'est pas simplement égale à l'énergie d'interaction électrostatique de l'électron avec son trou d'échange-corrélation en $\lambda = 0$.

beaucoup de propriétés de la fonctionnelle exacte (voir par exemple [14]). En particulier, elle vérifie la relation (1.42).

La GGA permet en général d'améliorer les résultats de la LDA. Elle ne regarde pas uniquement la densité en un point mais également ses variations locales en introduisant une énergie d'échange-corrélation par particule qui dépend du gradient et éventuellement des dérivées supérieures de $n(\mathbf{r})$

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\mathbf{r} \, n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA} \, (n(\mathbf{r}); |\nabla n(\mathbf{r})|; \Delta n(\mathbf{r}); \ldots) \,. \tag{1.52}$$

Dans le cadre de ce travail de fin d'études, nous avons utilisé une paramétrisation proposée par Perdew et Wang [15] pour la LDA et une paramétrisation proposée par Perdew, Burke et Erzenhof [16] pour la GGA.

1.6 Le théorème de Bloch

Nous avons vu dans la section 1.4 qu'il faut résoudre un système d'équations de Schrödinger monoélectroniques pour obtenir l'énergie et la densité de l'état fondamental. Pour un solide cristallin infini, sur lequel on impose des conditions aux limites périodiques (Born- von Karman) sur L mailles, les solutions s'écrivent comme le produit d'une onde plane par une fonction $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ ayant la périodicité du réseau

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L\Omega}} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$
(1.53)

Dans cette expression, Ω représente le volume d'une maille du réseau cristallin, \mathbf{k} un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (BZ) et n l'indice de la bande d'énergie. L'indice i du système d'équations (1.33) représente donc l'ensemble des nombres quantiques n et \mathbf{k} .

Les fonctions $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ sont solutions de l'équation de Schrödinger⁸

$$\left[\frac{1}{2m}(\mathbf{p}+\hbar\mathbf{k})^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{k},\mathbf{r})\right]u_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{k})u_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$$
(1.54)

où nous avons introduit la notation

$$v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}v(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$
(1.55)

Si $v(\mathbf{r})$ représente un potentiel ionique purement local, alors $v(\mathbf{r})$ et $v(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ sont identiques. Mais ceci n'est plus vrai si $v(\mathbf{r})$ est une expression non-locale comme celle utilisée pour les pseudopotentiels (voir chapitre 2).

Les fonction $\psi_{n \mathbf{k}}(\mathbf{r})$ peuvent être décomposées en série de Fourier

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$
(1.56)

où la somme s'étend sur tous les vecteurs G du réseau réciproque.

 $^{{}^{8}\}mathbf{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla$ représente l'opérateur impulsion.

En introduisant cette relation dans l'équation (1.54), on obtient un système d'équations séculaires dont les coefficients $C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ sont les vecteurs propres et les énergies $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ les valeurs propres

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - \varepsilon_n(\mathbf{k}) \right] \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + v_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + v_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + v(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \right\} C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = 0.$$
(1.57)

 $v_{xc}(\mathbf{G}), v_H(\mathbf{G})$ et $v(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')$ sont les transformées de Fourier du potentiel d'échangecorrélation, du potentiel de Hartree et du (pseudo-)potentiel extérieur

$$v_{xc}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\sqrt{L\Omega}} \int d\mathbf{r} \, v_{xc}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$
(1.58)

$$v_H(\mathbf{G}) = \frac{1}{\sqrt{L\Omega}} \int d\mathbf{r} \, v_H(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$
(1.59)

$$v(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = \frac{1}{\sqrt{L\Omega}} \int d\mathbf{r} \, e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}.$$
 (1.60)

Résoudre les équations de Kohn et Sham dans le cas d'un solide cristallin revient donc à trouver les valeurs et vecteurs propres de l'équation séculaire (1.57). Ceci peut se faire par diagonalisation numérique, où, de manière équivalente, en ajustant les coefficients $C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ de manière à ce qu'ils minimisent l'expression ⁹

$$\left\langle \psi_{n,\mathbf{k}} \left| \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + v_s \right| \psi_{n,\mathbf{k}} \right\rangle$$
 (1.61)

sous la contrainte d'orthonormalité des fonctions de Bloch.

Comme les algorithmes de diagonalisation numérique requièrent un nombre d'opérations proportionnel à la troisième puissance du nombre de coefficients $C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$, on utilise plutôt la dernière approche dans les calculs pratiques.

1.7 Approximations utilisées

Jusqu'à présent, nous avons utilisé deux approximations : l'approximation adiabatique nous a permis de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux et nous avons introduit deux expressions approchées pour l'énergie d'échange-corrélation. Il est clair que nous devons faire des simplifications supplémentaires pour pouvoir résoudre les équations de Kohn et Sham numériquement. Dans cette section, nous allons introduire deux autres approximations : l'échantillonnage de la zone de Brillouin et l'énergie de coupure, qui définit la taille de la base d'ondes planes utilisée dans le développement en série des fonctions de Bloch (relation (1.56)). Une troisième approximation, dont nous allons parler dans le chapitre 2, consiste à utiliser des pseudopotentiels.

Echantillonnage de la zone de Brillouin

La densité électronique est obtenue en intégrant le carré des modules des fonctions de Bloch sur la Zone de Brillouin (BZ) et en sommant sur toutes les bandes occupées. En principe, on

 $^{{}^{9}}$ c'est-à-dire en utilisant le principe variationnel

devrait donc connaître les fonctions de Bloch en tout point \mathbf{k} de la BZ ce qui reviendrait à résoudre l'équation séculaire (1.57) une infinité de fois. On utilise alors le fait que les ondes de Bloch ne varient que très peu dans le voisinage d'un point de la BZ et on représente les fonctions d'ondes d'une région de l'espace réciproque par celle en un seul point. On doit donc uniquement résoudre l'équation séculaire en un nombre fini de points \mathbf{k} et l'intégrale sur la BZ est approchée par une somme finie sur ces quelque points. En utilisant les propriétés de symétrie du cristal étudié, on peut se contenter de choisir ces points à l'intérieur de la partie irréductible de la BZ ce qui simplifie davantage le problème [17, page 119].

La technique utilisée en pratique a été introduite par H.J. Monkhorst et J.D.Pack [18]. Elle consiste à définir une grille de n points judicieusement choisis dans chaque direction de l'espace réciproque que nous allons noter dans la suite $n \times n \times n$.

Développement en série des fonctions de Bloch

Dans la section 1.6, nous avons vu qu'on peut décomposer les fonctions de Bloch en série de Fourier dont les coefficients sont solutions de l'équation séculaire (1.57). En principe, on devrait utiliser un nombre infini d'ondes planes pour représenter correctement les ondes de Bloch, mais en pratique, on est obligé de tronquer le développement en série. On se restreint alors à des ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une énergie de coupure E_{cut}

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \le E_{cut}.$$
(1.62)

Dans la pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure et par rapport à la grille de points **k**. On commence par exemple en faisant un calcul en choisissant une certaine valeur de ces deux paramètres. Puis, on recommence le même calcul en augmentant E_{cut} ou en prenant une grille plus dense jusqu'à ce que la grandeur que l'on veut déterminer ne varie plus ¹⁰.

Dans la plupart de nos calculs sur le LiNbO₃, une grille $6 \times 6 \times 6$ et une énergie de coupure de 35 hartree étaient suffisantes pour avoir des résultats bien convergés.

Les deux approximations que nous venons d'introduire sont faciles à maîtriser. Il suffit d'augmenter E_{cut} ou le nombre de points **k** pour avoir des résultats plus précis. Ceci n'est pas le cas des approximations de l'énergie d'échange-corrélation (LDA ou GGA) qu'on ne sait pas contrôler facilement et qui sont des sources d'erreurs systématiques dans tous les calculs.

1.8 Optimisations structurales

Nous avons vu dans la section 1.4 qu'il faut résoudre les équations de Kohm et Sham pour calculer l'énergie du gaz d'électrons dans l'état fondamental. En faisant ce calcul pour différentes positions atomiques, on peut obtenir la structure cristalline du solide qu'on étudie. Pour cela, il suffit de chercher la configuration qui minimise l'énergie totale.

Si la maille élémentaire du cristal contient r atomes, ceci revient à trouver le minimum d'une hypersurface à 3r dimensions. Il est clair que cette opération est difficile à réaliser puisque cette

 $^{^{10}}$ Si on veut par exemple calculer des fréquences de phonons, il faur tester la convergence par rapport à ces grandeurs.

surface contient en général un grand nombre de minima locaux. En plus elle, serait caractérisée par un temps de calcul extrèmement long.

Pour diminuer le nombre de degrés de liberté à ajuster, on fixe alors la symétrie du cristal et on minimise l'énergie totale dans les sous-espace défini par le groupe de symétrie. Le LiNbO₃ (voir chapitre 3) par exemple possède un maille élémentaire contenant 10 atomes. En fixant le groupe de symétrie, il suffit d'ajuster 3 paramètres dans la phase paraélectrique et 6 dans la phase ferroélectrique au lieu des 30 qu'on aurait dû déterminer autrement.

Cette démarche a un autre avantage : la phase paraélectrique du LiNbO₃ n'est stable qu'au dessus de 1480 K. Mais comme nous l'avons dit dans la section 1.3, la théorie de la fonctionnelle de la densité ne permet que de calculer l'état fondamental du gaz d'électrons à 0 K. En ajustant la position des atomes sans contrainte, on finirait toujours par trouver la structure cristalline présente à 0 K et on serait incapable de faire des calculs sur la phase paraélectrique. Ce n'est qu'en fixant sa symétrie qu'on peut essayer d'obtenir les positions atomiques et les paramètres de maille dans cette phase.

Dans des structures simples, comme par exemple des semi-conducteurs de structure Zinc-Blende, où il n'y a qu'un seul degré de liberté à ajuster, on peut minimiser l'énergie comme nous l'avons décrit plus haut. Mais si on veut faire des optimisations structurales sur des systèmes plus compliqués, comme par exemple le LiNbO_3 , il est plus efficace de calculer les forces sur les atomes et les contraintes dans le cristal. On fait alors varier les positions atomiques et la forme de la maille jusqu'à ce que ces deux grandeurs s'annulent.

La force sur un atome est la dérivée première de l'énergie totale par rapport à un déplacement infinitésimal de cet atome

$$F_{\kappa\alpha} = -\frac{\partial E_{e+i}}{\partial \tau_{\kappa\alpha}}.$$
(1.63)

Dans cette relation, κ désigne un atome particulier de la maille et α la direction du déplacement.

Les contraintes sont les dérivées premières de l'énergie totale par rapport aux déformations de la maille

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{\partial E_{e+i}}{\partial x_{\alpha\beta}}.$$
(1.64)

 $x_{\alpha\beta}$ sont les éléments du tenseur des déformations (strain tensor)¹¹.

Ces deux grandeurs peuvent être calculées à partir des fonctions d'ondes de l'état fondamental en appliquant le théorème de Hellmann-Feynman [17, page 40].

1.9 Density functional perturbation theory

1.9.1 Dérivées de l'énergie totale

Beaucoup des propriétés d'un solide sont liées aux dérivées de son énergie dans l'état fondamental. Les perturbations que nous allons considérer ici sont des champs électriques ou des déplacements atomiques. En ne regardant que les dérivées d'ordre deux, ces différentes grandeurs sont

Le tenseur diélectrique optique $\varepsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$ qui mesure la réponse du gaz d'électrons à un champ électrique homogène. $\varepsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$ est le coefficient de proportionalité (à l'ordre linéaire) entre le

 $^{^{11}\}mathrm{Voir}$ [4, page 60] pour la définition exacte du tenseur $x_{\alpha\beta}$

champ électrique macroscopique \mathbf{E} et le déplacement électrique \mathbf{D} en supposant que le champ électrique ne modifie pas la position des ions :

$$D_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^{3} \varepsilon_{\alpha\beta}^{\infty} E_{\beta}.$$
 (1.65)

Il est mesuré ¹² en étudiant la réponse du solide à un champ $\mathbf{E}(t)$ dont la fréquence est grande comparée aux fréquences de vibration du réseau cristallin, mais petite vis-à-vis des énergies d'excitation du gaz électronique. $\varepsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$ est lié à la dérivée seconde de l'énergie électronique par rapport au champ électrique par la relation [19]

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{\infty} = \delta_{\alpha\beta} - \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\partial^2 E}{\partial E_{\alpha} \partial E_{\beta}}$$
(1.66)

où E représente l'énergie par maille élémentaire et Ω le volume d'une maille du réseau cristallin.

Les constantes de forces interatomiques qui mesurent la force sur un atome κ induite par le déplacement $\Delta \tau$ d'un atome κ'

$$C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(a,b) = \frac{\partial^2 E_{e+i}}{\partial \tau^a_{\kappa\alpha} \partial \tau^b_{\kappa'\beta}}.$$
(1.67)

Dans cette relation, a et b désignent deux mailles du cristal, $\kappa \text{ et } \kappa'$ deux atomes à l'intérieur d'une maille et α et β les directions des déplacements. A partir des constantes de forces interatomiques, on peut déterminer les fréquences et les déplacements propres des phonons dans un solide (voir chapitre 6).

Les charges effectives de Born : Le tenseur des charges effectives $Z^*_{\kappa,\alpha\beta}$ est le coefficient de proportionalité à l'ordre linéaire, et sous champ électrique nul, qui lie la variation de la polarisation dans la direction β au déplacement du sous-réseau d'atomes κ dans la direction α

$$Z_{\kappa,\alpha\beta}^* = \Omega \frac{\partial P_{\beta}}{\partial \tau_{\kappa\alpha}} \Big|_{\mathbf{E}=0}.$$
 (1.68)

Il est lié à la dérivée seconde de l'énergie par rapport au champ électrique et au déplacement atomique par la relation

$$Z^*_{\kappa,\alpha\beta} = -\frac{\partial^2 E_{e+i}}{\partial \tau_{\kappa\alpha} \partial E_{\beta}}.$$
(1.69)

Dans les sections suivantes, nous allons montrer, en toute généralité , comment la théorie des perturbations et le principe varitionnel, appliqués à la fonctionnelle de la densité, permettent d'obtenir les dérivées secondes de l'énergie totale.

1.9.2 Approche perturbative

Pour déterminer la réponse du gaz d'électrons à une perturbation externe, nous allons d'abord raisonner sur l'équation (1.9). Supposons que le potentiel externe $v(\mathbf{r}; \lambda)$ dépend d'un paramètre

¹²Pour calculer le tenseur diélectrique optique par contre, on étudie la réponse du gaz d'électrons à un champ électrique *constant* en supposant les ions fixes.

 $\lambda = (\lambda_1, \ldots, \lambda_J)$ qui décrit l'ensemble des perturbations (déplacements atomiques ou champs électriques) agissantes sur le gaz d'électrons et que le cas $\lambda = 0$ désigne le problème non perturbé qui est considéré comme résolu. L'énergie de l'état fondamental peut encore s'écrire comme l'élément de matrice de l'Hamiltonien entre les fonctions d'ondes

$$E = \langle \psi_e | H | \psi_e \rangle. \tag{1.70}$$

Pour calculer la dérivée première de E par rapport à λ_i , nous allons appliquer le théorème de Hellmann-Feynman

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = \left\langle \psi_e \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda_i} \right| \psi_e \right\rangle. \tag{1.71}$$

Nous pouvons réecrire cette relation sous la forme ¹³

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = \int d\mathbf{r} \, n(\mathbf{r}) \frac{\partial v(\mathbf{r}; \lambda)}{\partial \lambda_i}.$$
(1.72)

En dérivant cette expression par rapport à λ_j , on obtient alors une relation qui lie les dérivées secondes de l'énergie aux variations du potentiel externe et de la densité

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial v(\mathbf{r}; \lambda)}{\partial \lambda_i} + n(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 v(\mathbf{r}; \lambda)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right\}.$$
(1.73)

Les dérivées du potentiel externe sont en général faciles à calculer. Nous allons nous concentrer ici sur les variations de la densité électronique. Dans la section 1.4, nous avons vu que la densité du vrai gaz d'électrons est identique à la densité produite par les particules fictives de Kohn-Sham. Sa dérivée par rapport à λ_i s'écrit alors

$$\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} = \sum_{j=1}^N \left(\psi_j(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_j^*(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} + \psi_j^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_j(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} \right).$$
(1.74)

Cette relation montre qu'il suffit de connaître les dérivées premières des fonctions d'ondes pour obtenir les dérivées secondes de l'énergie.

Pour obtenir ces dérivées premières, nous allons appliquer la théorie des perturbations au système d'équations self-consistent de Kohn-Sham (1.33). Et pour simplifier les raisonnements, nous allons supposer que λ n'est qu'un paramète scalaire.

Réécrivons d'abord le système (1.33) en indiquant explicitement la dépendance en λ des différentes grandeurs

$$\begin{cases} \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + v_s(\mathbf{r};\lambda) \right\} \psi_i(\mathbf{r};\lambda) = \varepsilon_i(\lambda) \psi_i(\mathbf{r};\lambda) \\ v_s(\mathbf{r};\lambda) = v(\mathbf{r};\lambda) + v_{xc}(\mathbf{r};\lambda) + v_H(\mathbf{r};\lambda) \\ n(\mathbf{r};\lambda) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r};\lambda) \psi_i(\mathbf{r};\lambda) \end{cases}$$
(1.75)

Si on suppose λ petit, on peut développer le potentiel $v_s(\mathbf{r}; \lambda)$, les fonctions d'ondes $\psi_i(\mathbf{r}; \lambda)$ et les niveaux d'énergie $\varepsilon_i(\lambda)$ en série de Taylor dans le voisinage de $\lambda = 0$

$$\begin{pmatrix}
\psi_{i}(\mathbf{r};\lambda) &= \psi_{i}^{(0)}(\mathbf{r}) + \psi_{i}^{(1)}(\mathbf{r}) + \psi_{i}^{(2)}(\mathbf{r}) + \dots \\
\varepsilon_{i}(\lambda) &= \varepsilon_{i}^{(0)} + \varepsilon_{i}^{(1)} + \varepsilon_{i}^{(2)} + \dots \\
\underbrace{v_{s}(\mathbf{r};\lambda)}_{s} &= v_{s}^{(0)}(\mathbf{r}) + v_{s}^{(1)}(\mathbf{r}) + v_{s}^{(2)}(\mathbf{r}) + \dots
\end{cases}$$
(1.76)

¹³Pour simplifier, nous supposons que le potentiel externe est local.

Dans cette relation, nous avons introduit la notation

$$X^{(n)} = \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n X}{d\lambda^n} \right|_{\lambda=0}.$$
 (1.77)

La théorie des perturbations [20, page 152] nous apprend alors que la dérivée première des orbitales Kohn-Sham est solution de l'équation

$$\left(H^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}\right) |\psi_i^{(1)}\rangle = \left(\varepsilon_i^{(1)} - v^{(1)}\right) |\psi_i^{(0)}\rangle.$$
(1.78)

L'orthonormalité des orbitales Kohn-Sham, valable quel que soit λ , impose la condition suivante sur les fonctions $\psi_i^{(1)}$

$$\langle \psi_i^{(1)} | \psi_j^{(0)} \rangle + \langle \psi_i^{(0)} | \psi_j^{(1)} \rangle = 0$$
(1.79)

et les dérivées premières des valeurs propres sont données par le théorème de Hellmann-Feynman

$$\varepsilon_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | v_s^{(1)} | \psi_i^{(0)} \rangle.$$
(1.80)

 $v_s^{(1)}$ doit tenir compte à la fois de la variation du potentiel externe et des effets dus à la variation de la densité

$$v_s^{(1)}(\mathbf{r}) = v^{(1)}(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \, \frac{n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r}' \, \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}') \delta n(\mathbf{r})} n^{(1)}(\mathbf{r}').$$
(1.81)

On démontre alors que les solutions de l'équation (1.78) peuvent être décomposées dans la base des fonctions d'ondes non perturbées

$$\psi_{i}^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{\infty} \frac{\langle \psi_{j}^{(0)} | v_{s}^{(1)} | \psi_{i}^{(0)} \rangle}{\varepsilon_{i}^{(0)} - \varepsilon_{j}^{(0)}} \psi_{j}^{(0)}(\mathbf{r}).$$
(1.82)

On pourrait combiner cette expression avec l'expression de $n^{(1)}(\mathbf{r})$ (1.74) et avec la relation (1.81) pour déterminer la variation de la densité électronique au premier ordre. Mais dans la pratique, on connaît uniquement les fonctions d'ondes des états occupés et pour pouvoir appliquer la formule (1.82) on a besoin à la fois des fonctions d'ondes des états occupés et inoccupés. Pour cette raison, on préfère utiliser une autre démarche pour déterminer $\psi_i^{(1)}(\mathbf{r})$ et $n^{(1)}(\mathbf{r})$.

Regardons à nouveau la relation (1.33). Si on applique une transformation unitaire aux orbitales de Kohn-Sham *occupées*, on ne modifie pas la densité de l'état fondamental [21]. On a donc une certaine liberté dans le choix des fonctions d'ondes des états *occupés*. Une telle transformation s'appelle encore une transformation de gauge et on travaille en général dans la gauge qui diagonalise l'Hamiltonien de la relation (1.33).

On a la même liberté dans le choix des fonctions $\psi^{(1)}(\mathbf{r})$. Et c'est cette liberté qui nous permet de remplacer la condition (1.79) par la condition plus sévère sur $\psi_j^{(1)}(\mathbf{r})$, où j désigne un état occupé

$$\langle \psi_i^{(0)} | \psi_j^{(1)} \rangle = 0 \quad i, j = 1, \dots, N.$$
 (1.83)

Cette gauge particulière s'appelle la "gauge parallèle" [21].

Dans cette gauge, les composantes de $\psi_j^{(1)}(\mathbf{r})$ dans la base du sous-espace des états occupés s'annulent et on peut se contenter de chercher la projection de $\psi_j^{(1)}(\mathbf{r})$ sur le sous-espace des états inoccupés. Ceci revient à résoudre l'équation

$$P_c \left(H^{(0)} - \varepsilon_l^{(0)} \right) P_c |\psi_j^{(1)}\rangle = -P_c v^{(1)} |\psi_j^{(0)}\rangle$$
(1.84)

où P_c est l'opérateur de projection

$$P_{c} = \sum_{l=N+1}^{\infty} |\psi_{l}^{(0)}\rangle\langle\psi_{l}^{(0)}|.$$
(1.85)

Dans le cadre de le DFPT, la recherche de la variation des fonctions d'ondes au premier ordre revient donc à résoudre les équations (1.84) (1.81) et (1.74) sous la condition (1.83) de manière self-consistente. Les dérivées premières des fonctions d'ondes sont alors utilisées pour calculer les dérivées secondes de l'énergie de l'état fondamental du gaz d'électrons.

1.9.3 Approche variationnelle

Dans la section précédente, nous avons vu qu'on peut déterminer les dérivées premières des fonctions d'ondes en résolvant un système d'équations seft-consistentes. Un manière équivalente d'obtenir $\psi_i^{(1)}(\mathbf{r})$ consiste à minimiser l'expression variationnelle suivante [21] par rapport à $\psi_i^{(1)}(\mathbf{r})$

$$E^{(2)}[\psi^{(0)},\psi^{(1)}] = \sum_{i=1}^{N} \{ \langle \psi_{i}^{(1)} | v^{(1)} | \psi_{i}^{(0)} \rangle + \langle \psi_{i}^{(1)} | (H^{(0)} - \varepsilon_{i}^{(0)}) | \psi_{i}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{i}^{(0)} | v^{(2)} | \psi_{i}^{(0)} \rangle \langle \psi_{i}^{(0)} | v^{(1)} | \psi_{i}^{(1)} \rangle \} + \frac{e^{2}}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n^{(1)}(\mathbf{r})n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta^{2} E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} n^{(1)}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}')$$

$$(1.86)$$

sous la contrainte (1.83). Le minimum de cette fonctionnelle donne alors la dérivée seconde de l'énergie par rapport à λ .

Ce résultat est un cas particulier d'un théorème plus général connu sous le nom "Théorème 2n" [22]. Ce théorème affirme qu'on peut obtenir la dérivée d'ordre 2n de l'énergie et la dérivée d'ordre n des fonctions d'ondes à partir des dérivées d'ordre $0, 1, \ldots, n-1$ des fonctions d'ondes en minimisant une expression variationnelle par rapport à $\psi_i^{(n)}(\mathbf{r})$.

A côté du théorème 2n, il existe un autre théorème, appelé le "Théorème 2n + 1", qui affirme qu'on peut obtenir la dérivée d'ordre 2n + 1 de l'énergie à partir des dérivées d'ordre 0, 1,...,n des fonctions d'ondes. Un cas particulier de ce théorème 2n + 1 est le théorème de Hellmann-Feynman qui permet de calculer la dérivée première de l'énergie à partir des fonctions d'ondes non perturbées.

1.10 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons exposé deux outils utilisés en calcul *ab initio* pour prédire des propriétés physiques d'un corps solide : la DFT, qui permet d'étudier l'état fondamental d'un

gaz d'électrons, et la DFPT, qui permet de déterminer sa réponse à une perturbation externe. Nous avons également exposé quelques approximations qu'on est obligé de faire dans les calculs pratiques comme l'approximation de Born et Oppenheimer, les approximations locales et semilocales de l'énergie d'échange-corrélation, l'échantillonnage de la zone de Brillouin ou l'énergie de coupure.

La DFT est basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn qui affirme que toutes les propriétés physiques du gaz d'électrons ne dépendent que de sa densité dans l'état fondamental, une quantité qui peut être obtenue facilement dans le cadre du formalisme de Kohn et Sham.

Beaucoup de propriétés d'un solide sont liées aux dérivées secondes de son énergie dans l'état fondamental. Dans ce chapitre, nous avons discuté les dérivées secondes de l'énergie du gaz d'électrons, et nous avons vu que ceux-ci peuvent être calculées à partir des fonctions d'ondes de l'état fondamental et de leurs dérivées premières.

Ce formalisme sera appliqué dans les chapitres suivants pour étudier des propriétés physiques du niobate de lithium.

Chapitre 2

Pseudopotentiels

2.1 Introduction

Dans la section (1.6), nous avons vu que les fonctions d'ondes des électrons dans un cristal peuvent être décomposées en une série d'ondes planes. Comme celle-ci possède a priori un nombre infini d'éléments, on est obligé de tronquer ce développement en série, et, pour garder des temps de calcul raisonnables, on doit souvent travailler avec une base minimale. Malheureusement, on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes pour décrire les électrons de coeur fortement liés aux noyaux ainsi que les fonctions d'ondes des électrons de valence qui oscillent rapidemment dans la région centrale d'un atome.

Le fait d'utiliser des pseudopotentiels permet d'utiliser une base plus restreinte ce qui réduit les temps de calculs. Cette approximation est basée sur les idées suivantes :

- Les propriétés chimiques des atomes sont principalement déterminées par les électrons de valence tandis que les électrons de coeur restent chimiquement inertes. On n'a donc pas besoin de recalculer leur fonctions d'ondes lorsque l'atome est placé dans un cristal (approximation des coeurs gelés).
- Les fonctions d'ondes des électrons de valence oscillent rapidemment dans la région centrale de l'atome. Ces oscillations assurent l'orthogonalité aux orbitales de coeur mais n'influencent que très peu les propriétés chimiques de l'atome. Le potentiel dû au noyau et aux électrons profonds peut donc être remplacé par un pseudopotentiel variant plus lentement que le potentiel réel ce qui permet d'éviter ces noeuds dans la partie radiale de la fonction d'onde.

Sur la figure 2.1, nous avons représenté le potentiel ressenti par un électron (trait discontinu) et un pseudo-électron (trait continu) 2p de l'oxygène ainsi que les fonctions d'ondes correspondantes (u(r) représente la partie radiale de la fonction d'onde, voir relation (2.16)). Contrairement au vrai potentiel, le pseudopotentiel ne diverge pas à l'origine. La fonction d'onde du pseudo-électron n'a par conséquent pas de noeud radial ce qui permet de la développer plus facilement dans une base d'ondes planes.

Un pseudopotentiel tient compte de toutes les interactions entre les électrons de valence et le coeur ionique (l'interaction coulombienne avec le noyau écrantée par les électrons de coeur, répulsion due au principe de Pauli, interaction d'échange-corrélation entre électrons de coeur et électrons de valence). Il facilite la résolution numérique de l'équation de Schrödinger et abaisse le nombre d'ondes planes nécessaires pour représenter correctement les fonctions de Bloch. En



FIG. 2.1 - (a) Représentation du potentiel ressenti par un électron (trait discontinu) et un pseudo-électron (trait continu) 2p de l'oxygène et (b) les fonctions d'ondes correspondantes. Le rayon de coupure du pseudopotentiel vaut 1.2 rayons de Bohr.

plus, l'approximation des coeurs gelés diminue le nombre d'électrons pour lesquels l'équation de Kohn-Sham doit être résolue et permet de se débarasser souvent des effets relativistes.

Pour les électrons de valence d'un solide, on peut négliger les effets relativistes. Ceci n'est plus valable pour les électrons des couches profondes pour lesquels ces effets jouent un rôle très important. On doit par conséquent en tenir compte lors de la construction du pseudopotentiel. Celui-ci reprend donc tous les effets relativistes et on n'a plus besoin de les considérer lors de la résolution des équations de Kohn-Sham pour le cristal.

Pour la plupart des éléments du tableau périodique, des pseudopotentiels ont été générés par différents groupes de recherche comme par exemple le groupe de C.Hartwigsen, S.Goedecker et J.Hutter (HGH) [23]. Mais en utilisant ces pseudopotentiels, on est souvent très limité en ce qui concerne le nombre d'électrons de valence ou l'approximation de l'énergie d'échange-corrélation (la plupart de ces pseudopotentiels ne permettent que l'utilisation de la LDA). Pour cela, nous avons préféré générer les pseudopotentiels utilisés dans nos calculs à l'aide du programme *fhi98PP* [24] développé à l'institut Fritz-Haber, Berlin. Ceci nous a permis de contrôler nous même les différents paramètres comme le nombre d'électrons de valence où les rayons de coupure¹. En plus, nous avons pu utiliser soit la LDA soit la GGA comme approximation de l'énergie d'échangecorrélation.

Dans ce chapitre, nous allons exposer les différentes étapes dans la construction d'un pseudopotentiel en nous basant sur la démarche suivie dans le programme fhi98PP. Puis nous allons exposer quelques tests que nous avons effectués pour vérifier la transférabilité des pseudopotentiels construits.

2.2 L'équation de Schrödinger relativiste

Comme nous l'avons dit dans l'introduction, un pseudopotentiel doit tenir compte de la nature relativiste des électrons de coeur d'un atome. Un électron relativiste est décrit par un spineur à quatre composantes

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}) \\ \psi_2(\mathbf{r}) \\ \psi_3(\mathbf{r}) \\ \psi_4(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$
(2.1)

qui est solution de l'équation de Dirac [25, page 472]

$$\left(c\sum_{i=1}^{3}\alpha_{i}p_{i}+\beta mc^{2}+V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r}).$$
(2.2)

 α et β sont des matrices 4×4 qui s'écrivent dans la représentation de Dirac

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \text{ et } \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$
(2.3)

où les matrices $2 \times 2 \sigma_i$ sont les matrices de Pauli et I la matrice unité. En général, on écrit le spineur (2.1) en termes des grandes et petites composantes ψ_A et ψ_B

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_A(\mathbf{r}) \\ \psi_B(\mathbf{r}) \end{pmatrix}.$$
(2.4)

¹distance au noyau à partir de laquelle les fonctions d'ondes des pseudo-électrons et des électrons de l'atome réel doivent être identiques

 ψ_A et ψ_B sont alors solutions de deux équations couplées

$$\begin{cases} (E'-V)\psi_A - c\sum_{i=1}^3 \sigma_i p_i \,\psi_B = 0\\ (E'+2mc^2 - V)\psi_B - c\sum_{i=1}^3 \sigma_i p_i \,\psi_A = 0 \end{cases}$$
(2.5)

où nous avons posé $E = E' + mc^2$.

La deuxième de ces équations montre que les petites composantes ψ_B sont de l'ordre de $\frac{v}{c}\psi_A$ où v est la vitesse de l'électron. Nous allons les éliminer pour obtenir une équation ne faisant intervenir que ψ_A . En substituant

$$\psi_B = \frac{c \sum_{i=1}^3 \sigma_i p_i}{(E' + 2mc^2 - V)} \psi_A \tag{2.6}$$

dans la première équation de (2.5), on obtient

$$E'\psi_A = \frac{1}{2m} \sum_{i,j=1}^3 \sigma_i p_i \left(1 + \frac{E' - V}{2mc^2}\right)^{-1} \sigma_j p_j \psi_A + V \psi_A.$$
(2.7)

Cette relation peut encore s'écrire sous la forme 2

$$E'\psi_{A} = \frac{p^{2}}{2M}\psi_{A} - \frac{\hbar^{2}}{4M^{2}c^{2}}(\nabla V) \cdot \nabla\psi_{A} + \frac{\hbar}{4M^{2}c^{2}}\sum_{i=1}^{3}\sigma_{i}\left[\nabla V \times \mathbf{p}\right]_{i}\psi_{A} + V\psi_{A}$$
(2.8)

où

$$M = m\left(1 + \frac{E' - V}{2mc^2}\right) \tag{2.9}$$

est l'expression relativiste de la masse de l'électron.

En supposant le potentiel $V(\mathbf{r})$ à symétrie sphérique et en introduisant les opérateurs de moment angulaire

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \tag{2.10}$$

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2}(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) \tag{2.11}$$

on obtient l'expression relativiste de l'équation de Schrödinger

$$\frac{p^2}{2M}\psi_A - \frac{\hbar^2}{4M^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial\psi_A}{\partial r} + \frac{1}{2M^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}\psi_A + V\psi_A = E'\psi_A.$$
(2.12)

Le troisième terme du membre de gauche représente l'interaction spin-orbite qui couple les moments angulaires \mathbf{L} et \mathbf{S} en un moment angulaire total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Les solutions de l'équation (2.12) sont alors états propres des opérateurs \mathbf{J}^2 , \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 et J_z caractérisés par les nombres quantiques $l, s = \frac{1}{2}, j = l \pm \frac{1}{2}$ et m_j . Dans la construction des pseudopotentiels, nous allons faire l'approximation qu'il est permis de remplacer ce terme par sa moyenne sur j pour un l donné

$$V_l^{SO} = \frac{1}{2l+1} \left\{ l \, V_{j=l-\frac{1}{2}} + (l+1) \, V_{j=l+\frac{1}{2}} \right\} = 0 \tag{2.13}$$

²Le passage de l'équation (2.7) à l'équation (2.8) est assez long, mais élémentaire d'un point de vue mathématique. Il suffit d'utiliser les relations $\mathbf{p}f = f\mathbf{p} + \frac{\hbar}{i}\nabla f$ et $(\sigma \cdot \nabla V) = \nabla V \cdot \mathbf{p} + i\sigma \cdot [(\nabla V) \times \mathbf{p}]$ ainsi que les relations de commutation et d'anticommutation entre matrices de Pauli.

comme on peut s'en apercevoir immédiatement en utilisant la relation

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) \right].$$
(2.14)

En annulant l'interaction spin-orbite, on obtient finalement l'équation suivante pour les deux composantes ψ_1 et ψ_2 de ψ_A

$$\frac{p^2}{2M}\psi_i - \frac{\hbar^2}{4M^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial\psi_i}{\partial r} + V\psi_i = E'\psi_i \quad \text{avec } i = 1,2$$
(2.15)

qui sera utilisée dans la suite pour construire les pseudopotentiels. ψ_1 et ψ_2 représentent évidemment les deux états propres $\frac{\hbar}{2}$ et $\frac{-\hbar}{2}$ de l'opérateur S_z .

2.3 Construction d'un pseudopotentiel

Un pseudopotentiel est construit à partir de l'atome isolé. Ses caractéristiques principales sont les suivantes :

- En dehors de la région centrale de l'atome, définie par le rayon de coupure r_{cl} le pseudopotentiel doit être identique au vrai potentiel ionique tandis qu'il varie plus doucement à l'intérieur.
- Les fonctions d'ondes des pseudo-électrons sont les états propres de plus basse énergie du pseudopotentiel. Ils doivent admettre les mêmes valeurs propres que les "vrais" électrons.
- Les pseudo-fonctions d'ondes ne doivent pas avoir de noeuds radiaux et elles doivent être identiques aux vraies fonctions d'ondes en dehors de la région centrale de l'atome.

Dans cette section, nous allons décrire comment on peut générer un tel pseudopotentiel pour un élement donné du tableau périodique.

2.3.1 Calcul "all electron"

La première étape dans la construction d'un pseudopotentiel consiste à choisir une configuration de référence de l'atome. En général, on considère l'atome dans son état neutre ou dans un état N fois ionisé³. On résout alors les équations de Kohn-Sham (voir section 1.4) pour tous les Z - N électrons en tenant compte des effets relativistes. Pour un système à symétrie sphérique, la fonction d'onde s'écrit sous la forme

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta,\phi)$$
(2.16)

où les fonctions $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques.

La partie radiale $u_{nl}(r)$ est solution de l'équation de Schrödinger

$$\frac{-\hbar^2}{2M}\frac{d^2u_{nl}}{dr^2} - \frac{\hbar^2}{4M^2c^2}r\frac{dV}{dr}\frac{d}{dr}\left(\frac{u_{nl}}{r}\right) + \frac{\hbar^2l(l+1)}{2M^2r^2}u_{nl} + Vu_{nl} = E_{nl}u_{nl}.$$
(2.17)

 $^{{}^{3}}$ En général, on choisit un état qui est proche de la situation de l'atome dans le cristal qu'on veut étudier. Pour le cristal ionique NaCl par exemple, on construirait le pseudopotentiel du sodium plutôt sur l'ion Na⁺ que sur l'atome neutre.

A cause de la symétrie sphérique, des états ne différant que par la valeur du nombre quantique magnétique m (ayant donc le même n et l) sont dégénérés et également occupés par f'_{nl} électrons $(0 \le f'_{nl} \le 2)^4$. La densité électronique est alors également à symétrie sphérique. Elle s'écrit

$$n(r) = \sum_{n,l}^{occ} \sum_{m=-l}^{l} f'_{nl} \left| \frac{u_{nl}(r)}{r} \right|^2 |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2$$

= $\frac{1}{4\pi} \sum_{n,l}^{occ} f_{nl} \left| \frac{u_{nl}(r)}{r} \right|^2$ (2.18)

où nous avons utilisé la relation (voir [26, page 69])

$$\sum_{m=-l}^{l} |Y_{lm}(\theta,\phi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}$$
(2.19)

et où nous avons posé

$$f_{nl} = (2l+1)f'_{nl}.$$
 (2.20)

La somme sur n et l de la relation (2.18) s'étend sur tous les états occupés par au moins un électron.

Le potentiel V(r) de l'équation (2.17) est la somme du potentiel exercé par le noyau, du potentiel d'échange-corrélation et du potentiel de Hartree

$$V(r) = \frac{-Ze^2}{r} + v_{xc}(r) + e^2 \int d\mathbf{r}' \, \frac{n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$
 (2.21)

Dans un système à symétrie sphérique, le potentiel de Hartree s'écrit sous la forme ⁵

$$v_H = \frac{4\pi e^2}{r} \int_0^r r'^2 n(r') dr' + 4\pi e^2 \int_r^\infty r'^2 n(r') dr'.$$
(2.23)

En résumé, pour construire un pseudopotentiel, il faut d'abord résoudre les équations (2.17), (2.18) et (2.21) de manière self-consistente. La symétrie sphérique du problème, prise en compte dans les relations (2.16) et (2.23), simplifie la résolution numérique en transformant l'équation de Schrödinger, qui est a priori une équation aux dérivées partielles, en une équation différentielle en la variable r qui peut être intégrée facilement.

2.3.2Pseudopotentiel écranté

Ayant résolu l'équation (2.17), on construit le potentiel écranté qui est une étape intermédiaire dans la construction du pseudopotentiel. Dans le cadre de ce travail de fin d'études, nous avons

$$\frac{1}{\sqrt{1+\rho^2 - 2\rho\cos\tau}} = \sum_{n=0}^{\infty} \rho^n P_n(\cos\tau)$$
(2.22)

et en distinguant les cas r > r' et r < r'.

⁴Par exemple, pour un état p occupé par 2 électrons, f'_{nl} vaut $\frac{2}{3}$. ⁵Pour démontrer cette relation, il suffit de développer $\frac{1}{|\mathbf{F}-\mathbf{F'}|}$ en polynômes de Legendre en utilisant la formule

utilisé un méthode proposée par N.Troullier et J.L.Martins [27] mais il en existe d'autres comme celle de Hamann [28].

Le potentiel écranté agit comme potentiel effectif sur les fonctions d'ondes des pseudoélectrons de valence dont la partie radiale est solution de l'équation de Schrödinger *non relativiste*

$$\left\{\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V_l^{scr}(r) - E_{nl}\right\}u_{nl}^{ps}(r) = 0$$
(2.24)

où E_{nl} est valeur propre de l'équation (2.17).

Dans le schéma de Troullier-Martins, les fonctions $u_{nl}^{ps}(r)$ ont la forme 6

$$u_{nl}^{ps}(r) = \begin{cases} u_{nl}(r) & \text{si } r > r_{cl} \\ r^{l+1}e^{p(r)} & \text{si } r < r_{cl} \end{cases}$$
(2.25)

où p(r) est un polynôme de degré 6 en r^2

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}.$$
 (2.26)

Les sept constantes c_i sont déterminées à partir des sept conditions suivantes qui assurent que le pseudopotentiel est à la fois "doux" et transférable :

(i) Les pseudo-fonctions d'ondes doivent être normalisées

$$\int_0^\infty |u_{nl}^{ps}(r)|^2 dr = 1.$$
(2.27)

Comme $u_{nl}^{ps}(r) = u_{nl}(r)$ si $r > r_{cl}$, cette condition implique

$$\int_{0}^{R} |u_{nl}^{ps}(r)|^{2} dr = \int_{0}^{R} |u_{nl}(r)|^{2} dr$$
(2.28)

si $R > r_{cl}$. Cette relation assure que les pseudo-fonctions d'ondes apportent la même quantité de charge dans la région centrale de l'atome que les vraies fonctions d'ondes des électrons de valence. Un pseudopotentiel qui vérifie cette condition est appelé "norm conserving". Le théorème de Gauss permet alors d'écrire que le potentiel électrostatique dû aux pseudo-électrons de valence est identique au potentiel dû aux vrais électrons en dehors de la région centrale [29].

- (ii)-(vi) Les pseudo-fonctions d'ondes ainsi que leurs 4 dérivées premières doivent être continues en r_{cl} ce qui implique la continuité du pseudopotentiel et de ses 2 dérivées premières.
- (vii) La courbure du pseudopotentiel doit s'annuler en r = 0

$$\frac{d^2 V_l^{scr}}{dr^2} = 0 (2.29)$$

ce qui améliore la convergence de l'énergie totale en fonction du nombre d'ondes planes.

⁶Le fait que la fonction $u_{nl}^{ps}(r)$ varie comme r^{l+1} si $r \rightarrow 0$ assure que le pseudopotentiel ne diverge pas à l'origine.

Ayant déterminé les paramètres c_i , on obtient le potentiel écranté en inversant la relation (2.24)⁷

$$V_l^{scr}(r) = E_{nl} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + \frac{\hbar^2}{2mu_{nl}^{ps}(r)} \frac{d^2 u_{nl}^{ps}}{dr^2}$$
(2.30)

Et comme $u_{nl}^{ps}(r) = u_{nl}(r)$ si $r > r_{cl}$, $V_l^{scr}(r)$ et V(r) (rel (2.21)) sont identiques si $r > r_{cl}$.

2.3.3 Pseudopotentiel ionique

Dans la section précédente, nous avons vu que le potentiel écranté agit comme potentiel effectif sur les (pseudo-) électrons de valence. Il ne représente pas uniquement l'interaction d'un électron avec le coeur ionique mais contient également tous les effets dus aux électrons externes. L'étape finale dans la construction d'un pseudopotentiel consiste donc à soustraire du potentiel écranté les contributions électrostatiques ainsi que l'interaction d'échange-corrélation des électrons de valence

$$V_l^{ps}(r) = V_l^{scr}(r) - v_H[n_0^{ps}; r] - v_{xc}[n_0^{ps}; r].$$
(2.31)

 $n_0^{ps}(r)$ est la densité de charge due aux pseudo-électrons de valence, obtenue en injectant les fonctions u_{nl}^{ps} dans la relation (2.18) et en remplaçant la somme sur n et l par une somme sur l.

Le pseudopotentiel ainsi construit tient compte de toutes les interactions entre les électrons de coeur et les électrons de valence. L'interaction d'échange-corrélation est approchée par un terme qui dépend linéairement de la densité $n^{ps}(r)$: l'énergie d'échange-corrélation totale s'écrit

$$E_{xc} = E_{xc}[n^{ps} + n_0^{coeur}]. (2.32)$$

 n_0^{coeur} représente la (vraie) densité de charge du coeur ionique obtenue, dans l'approximation des coeurs gelés, à partir des solutions du calcul "all-electron" et n^{ps} la (pseudo-) densité de charge des électrons de valence (voir relation (1.33)). L'approximation linéaire consiste alors de poser

$$E_{xc}[n^{ps} + n_0^{coeur}] \approx E_{xc}[n^{ps}] + E_{xc}[n_0^{coeur}].$$
(2.33)

Dans la plupart des cas, cette approximation introduit des erreurs négligeables. Mais parfois, on est obligé de tenir compte des non linéarités, ce qu'on peut faire en ajoutant une correction de coeur ⁸ au pseudopotentiel. Une telle correction est nécessaire quand il n'existe pas de séparation nette entre les densités de charges des électrons de coeur et des électrons de valence ce qui est le cas quand l'approximation des coeurs gelés n'est pas satisfaite ⁹.

Dans la section 1.4, nous avons vu que l'énergie totale d'un système quelconque (un cristal par exemple) s'écrit

$$E = \sum_{i} \langle \psi_i | T_s + V^{ps} | \psi_i \rangle + E_H[n^{ps}] + E_{xc}[n^{ps}].$$
(2.34)

La fonctionnelle E_{xc} ne dépend que de n^{ps} tandis que le pseudopotentiel tient compte de l'interaction d'échange-corrélation entre les électrons de coeur et les électrons de valence via une

⁷Un problème de mécanique quantique se présente en géneral de la manière suivante : On connaît le potentiel et on essaie de déterminer les valeurs- et fonctions propres. Dans la construction du potentiel écranté, on fait juste l'inverse : On se donne des fonctions- et valeurs propres et on essaie de trouver le potentiel correspondant.

⁸Dans la litérature, on utilise l'expression "non linear core correction" (NLCC)

 $^{^{9}}$ Quand on construit par exemple un pseudopotentiel pour les l'élements Zn ou Cd en incluant les électrons 3d dans le coeur ionique, on est obligé d'utiliser ce type de corrections.

approximation linéaire, comme nous l'avons dit plus haut. Si on applique une correction de coeur, on utilise la densité totale au lieu de n^{ps} comme argument de E_{xc}

$$E_{xc} \longrightarrow E_{xc}[n^{ps} + n_0^{coeur}]. \tag{2.35}$$

La relation (2.31) doit alors être modifiée pour ne pas traiter deux fois l'interaction d'échangecorrélation entre les électrons de coeur et les électrons de valence

$$V_l^{ps}(r) \longrightarrow V_l^{scr}(r) - v_H[n_0^{ps}; r] - v_{xc}[n_0^{ps} + n_0^{coeur}; r].$$
(2.36)

Dans la pratique, on n'utilise pas la densité totale n_0^{coeur} mais une densité partielle \tilde{n}_0^{coeur} . Celle-ci reproduit n_0^{coeur} en dehors d'une sphère de rayon r_{nlc} mais varie plus doucement à l'intérieur. Le programme fhi98PP représente la partie intérieure de \tilde{n}_0^{coeur} à l'aide d'un polynôme

$$\tilde{n}_{0}^{coeur}(r) = \begin{cases} n_{0}^{coeur}(r) & \text{si} \quad r > r_{nlc} \\ \sum_{i=0}^{6} a_{i}r^{i} & \text{si} \quad r < r_{nlc} \end{cases}$$
(2.37)

où les coefficients a_i sont choisis de telle sorte que la pente et la courbure de \tilde{n}_0^{coeur} s'annulent à l'origine $(a_1 = a_2 = 0)$ et que \tilde{n}_0^{coeur} ainsi que ses trois dérivées premières soient continues en r_{nlc} . Ceci assure que le pseudopotentiel reste suffisamment doux pour être utilisé avec une base d'ondes planes.

En général, on prend pour r_{nlc} le rayon où la densité de charge du coeur ionique est égale (ou plus grande) à la densité des électrons de valence.

2.3.4 Forme finale du pseudopotentiel

Dans les sections précédentes, nous avons montré comment on peut construire un pseudopotentiel pour chaque valeur du nombre quantique l^{10} . Si nous voulons appliquer un tel pseudopotentiel sur une onde de Bloch $\psi_{n,\mathbf{k}}$, nous devons la décomposer dans une base d'harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \phi)$ et chaque composante de $\psi_{n,\mathbf{k}}$ sera soumise à un potentiel différent. Le pseudopotentiel s'écrit donc comme une somme de projecteurs

$$V^{ps} = \sum_{l,m} |l,m\rangle V_l^{ps} \langle l,m|.$$
(2.38)

La décomposition des fonctions de Bloch nécessite leur projection sur les $Y_{lm}(\theta, \phi)$. Pour réduire le volume des calculs qui en résultent, on utilise le fait que la barrière centrifuge abaisse la probabilité de présence d'une particule de moment angulaire élevé dans la région centrale de l'atome. Ces électrons "voient" donc surtout la partie externe du pseudopotentiel qui est, par construction, identique pour chaque valeur de *l*. Par conséquent, on écrit la relation (2.38) comme la somme d'une partie locale, V_{loc} , et de quelques corrections non-locales à courte portée

$$V^{ps} = V_{loc}(r) + \sum_{l=0}^{lmax} \sum_{m=-l}^{l} |l, m\rangle \Delta V_l(r) \langle l, m|$$
(2.39)

où

$$\Delta V_l(r) = V_l^{ps}(r) - V_{loc}(r).$$
(2.40)

¹⁰Un tel pseudopotentiel s'apelle "non local"

La partie locale est choisie de manière à ce que $\Delta V_l(r) = 0$ si $r > r_{lc}$ et qu'elle représente le mieux possible le potentiel V_l^{ps} pour l > lmax. En général, on prend $V_{loc} = V_{lmax}$.

Nous avons vu dans la section 1.6 que l'équation de Schrödinger pour une onde de Bloch peut s'écrire sous la forme d'une équation séculaire (1.57). Pour pouvoir l'utiliser, nous devons connaître les éléments de matrice $v(\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}')$ (1.61) pour chaque paire de vecteurs \mathbf{G},\mathbf{G}' du réseau réciproque, utilisés dans la base d'ondes planes. Si cette dernière contient n éléments ¹¹, ceci nécessite le calcul et l'enregistrement de $\frac{n(n+1)}{2}$ intégrales pour chaque valeur de l < lmax et chaque point de la grille de points \mathbf{k} de la zone de Brillouin.

Pour réduire le nombre d'éléments de matrice à déterminer, on écrit le pseudopotentiel sous une forme complètement séparable comme elle a été proposée par Kleinman et Bylander¹² (KB) [30]

$$\Delta V_l^{KB} = \frac{|\Delta V_l \psi_{lm}^{ps} \rangle \langle \psi_{lm}^{ps} \Delta V_l|}{\langle \psi_{lm}^{ps} |\Delta V_l| \psi_{lm}^{ps} \rangle}$$
(2.41)

où

$$\psi_{lm}^{ps}(r,\theta,\varphi) = \frac{u_{nl}^{ps}(r)}{r} Y_{lm}(\theta,\varphi).$$
(2.42)

Ecrit sous cette forme, le pseudopotentiel ne nécessite plus que le calcul des projections de $\Delta V_l \psi_{lm}^{ps}$ sur les n éléments de la base d'ondes planes

$$\langle \mathbf{G} | \Delta V_l \, \psi_{lm}^{ps} \rangle = \int d\mathbf{r} \, e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \Delta V_l(\mathbf{r}) \, \psi_{lm}^{ps}(\mathbf{r}) \tag{2.43}$$

et les éléments de matrice de $v(\mathbf{r})$ s'obtiennent par une simple multiplication

$$v(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \Delta V_l \psi_{lm}^{ps} \rangle \langle \psi_{lm}^{ps} \Delta V_l | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle}{\langle \psi_{lm}^{ps} | \Delta V_l | \psi_{lm}^{ps} \rangle}.$$
 (2.44)

En résumé, pour faciliter l'utilisation d'un pseudopotentiel dans un calcul numérique, on le sépare en une partie locale et quelques corrections non-locales pour l < lmax. La partie non-locale est alors réécrite sous une forme complètement séparable comme l'ont proposé Kleinman et Bylander, ce qui réduit le nombre d'intégrales à calculer pour déterminer les éléments de matrice utilisés dans l'équation séculaire. Le pseudopotentiel final s'écrit ¹³

$$V^{ps} = V_{loc} + \sum_{l=0}^{lmax} \sum_{m=-l}^{l} \frac{|\Delta V_l \psi_{lm}^{ps}\rangle \langle \psi_{lm}^{ps} \Delta V_l|}{\langle \psi_{lm}^{ps} |\Delta V_l| \psi_{lm}^{ps} \rangle}.$$
 (2.45)

2.4 Tests de transférabilité

Dans la section précédente, nous avons montré comment on peut construire un pseudopotentiel à partir des fonctions d'ondes de l'atome isolé. Le pseudopotentiel est alors utilisé sans autres modifications dans des calculs *ab initio* sur des matériaux quelconques.

Par construction, il est clair qu'un pseudopotentiel décrit correctement l'atome isolé. Mais placé dans un cristal, l'atome se trouve dans un environnement différent et il faut s'assurer

¹¹Dans les calculs sur le LiNbO₃, n était de l'ordre de 7000 pour un E_{cut} de 35 hartree

¹²Ecrit sous cette forme, le pseudopotentiel de KB vérifie la relation $\Delta V_l^{KB} |\psi_{lm}^{ps}\rangle = |\Delta V_l \psi_{lm}^{ps}\rangle$

¹³Cette forme est très utile dans la pratique, mais elle a le défaut que le pseudopotentiel KB peut faire apparaître des états liés non physiques qu'on appelle aussi états de "ghost" qu'il faut éviter lors de la construction (voir [31]).

que le pseudopotentiel est transférable, c'est-à-dire qu'il est capable de représenter correctement l'atome quand l'environnement change.

Dans cette section, nous allons exposer quelques tests simples que nous avons effectués avec les pseudopotentiels du Nb, Li et O, construits avec le programme *fhi98PP*, pour nous convaincre de leur fiabilité. Ces tests n'ont évidemment qu'un caractère indicatif. Ils donnent une idée sur la qualité d'un pseudopotentiel, mais ils ne permettent pas de conclure de manière définitive sur sa transférabilité.

2.4.1 La dérivée logarithmique

Un premier test qu'on peut effectuer sur un pseudopotentiel consiste à comparer ses propriétés de diffusion avec celles du vrai potentiel ionique.

En théorie des ondes partielles, on montre qu'un potentiel diffuseur introduit un déphasage sur la fonction d'onde de la particule diffusée. Ce déphasage est déterminé de manière univoque par la dérivée logarithmique de la fonction d'onde [25, page 121]. Etudier les propriétés de diffusion d'un potentiel revient donc à étudier sa dérivée logarithmique.

Etant donné le potentiel écranté et une énergie E (quelconque), la solution de l'équation (2.24), dans laquelle on remplace E_{nl} par E, est déterminée de manière univoque si on fixe la valeur de $u_{nl}^{ps}(r, E)$ et de $\frac{du_{nl}^{ps}(r, E)}{dr}$ à une certaine distance R du noyau. Si on néglige la normalisation, la fonction d'onde est alors déterminée de manière univoque par sa dérivée logarithmique ¹⁴ en R

$$D^{ps}(E,R) = \frac{1}{u^{ps}(R,E)} \left. \frac{du^{ps}(r,E)}{dr} \right|_{r=R} = \frac{d}{dr} \ln \left(u^{ps}(r,E) \right) \right|_{r=R}.$$
 (2.46)

Par construction, les dérivées logarithmiques du vrai- et du pseudo-potentiel sont identiques en $E = E_{nl}$, si R est plus grand que le rayon de coupure r_{cl} . Si le pseudopotentiel reproduisait correctement les propriétés de diffusion du potentiel ionique, cette égalité des dérivées logarithmiques devrait persister quelque soit la valeur de E.

Le fait qu'un pseudopotentiel soit "norm-conserving" (voir section 2.3.2) assure que les dérivées logarithmiques sont égales au premier ordre en E dans le voisinage de E_{nl} . En effet, en utilisant le résultat (voir par exemple [59]), valable pour u(r) et $u^{ps}(r)$,

$$\frac{d}{dE} \left. \frac{d}{dr} \ln \left(u(r,E) \right) \right|_{r=R} = -\frac{2}{u(R,E)} \int_0^R dr |u(r,E)|^2 \tag{2.47}$$

et la relation (2.28), on montre facilement que

$$\frac{d}{dE} \left. \frac{d}{dr} \ln \left(u^{ps}(r,E) \right) \right|_{R,E_{nl}} = \frac{d}{dE} \left. \frac{d}{dr} \ln \left(u(r,E) \right) \right|_{R,E_{nl}} \text{ si } R > r_{cl}.$$
(2.48)

Mais, si le pseudopotentiel est construit correctement, les dérivées logarithmiques seront égales dans un intervalle beaucoup plus large que ne le laisse présager le résultat (2.48).

Une manière simple de tester la transférabilité d'un pseudopotentiel consiste donc à intégrer l'équation (2.24) numériquement dans l'intervalle [0, R] et à comparer la dérivée logarithmique $D^{ps}(E, R)$ avec celle obtenue par un calcul "all-electron" pour des valeurs de E dans le voisinage de E_{nl} .

¹⁴Nous utilisons la dérivée logarithmique dans un contexte plus large qu'en théorie de diffusion,où on ne considère que le états d'énergie positives, en regardant à la fois des énergies positives et négatives.


FIG. 2.2 – Dérivée logarithmique en R = 1,83 rayons de Bohr du projecteur s du pseudopotentiel KB de l'oxygène (trait pointillé) et du vrai potentiel ionique (trait continu). Le trait discontinu indique la position de l'énergie de référence qui est l'énergie propre de l'état 2s.

Sur la figure 2.2, nous avons comparé la dérivée logarithmique en $R = 1,83a_0$ du projecteur s du pseudopotentiel KB de l'oxygène (trait pointillé) avec celle du vrai potentiel ionique (trait continu). La position de l'énergie de référence (énergie du niveau 2s) est indiquée par le trait discontinu. On remarque que le pseudopotentiel reproduit très bien la dérivée logrithmique du potentiel ionique dans l'intervalle considéré. La divergence en E = -0.5 hartree vient de la fonction d'onde 3s de l'oxygène qui s'annule en R à cette énergie ce qui fait que $\frac{d}{dE}D(E,R)$ tend vers l'infini en ce point (voir relation (2.47)).

Si la dérivée logarithmique du pseudopotentiel reproduit mal celle du vrai potentiel ionique, le pseudopotentiel est peu transférable. Mais inversément, on ne peut malheureusement pas dire qu'une bonne correspondance entre les dérivées logarithmiques implique une bonne transférabilité puisqu'on ne les calcule que pour l'atome isolé. Néanmoins, ceci est un test important qui ne devrait pas manquer dans la construction d'un pseudopotentiel.

2.4.2 Etats excités et paramètres géométriques de structures simples

Une manière très simple de vérifier si un pseudopotentiel est capable de s'adapter correctement à des environnements différents consiste à regarder s'il reproduit correctement les propriétés de l'atome excité.

A titre d'illustration, nous allons considérer le pseudopotentiel du niobium (configuration atomique (Ar) $4s^2$, $4p^6$, $4d^4$, $5s^1$) dans lequel les électrons des couches 4 et 5 sont traités comme électrons de valence. Pour des raisons physiques et pratiques, nous avons construit ce pseudopotentiel en prenant l'ion Nb⁵⁺ (4d⁰, 5s⁰) comme état de référence.

En regardant les relations (2.24) et (2.38), il est clair qu'on ne peut définir qu'un seul projecteur pour chaque valeur le l. Dans notre cas, nous avons deux types d'électrons s, les 4s et 5s. Pour pouvoir définir le projecteur l = 0 correctement, nous étions donc obligés d'enlever l'électron 5s de l'état de référence et de construire ce projecteur sur l'état 4s.

Dans le cristal LiNbO₃, le niobium (électronégativité EN = 1, 6) a tendance à perdre ses électrons 5s et 4d au détriment des oxygènes (EN = 3, 5). Pour cette raison (physique), nous avons décidé de choisir l'ion Nb⁵⁺ comme état de référence puisqu'il est plus proche de la situation du niobium dans le LiNbO₃ que l'ion Nb⁺.

Ce choix a d'autres avantages : la valeur minimale du rayon de coupure r_{cl} est fixée par la position du noeud externe de la fonction d'onde atomique. Comme les électrons 4s sont plus localisés autour du noyau que l'électron 5s, les noeuds de la fonction d'onde 4s sont à des distances plus petites du noyau que celles de la fonction 5s. En construisant le projecteur l = 0 sur l'état 4s, nous avons pu utiliser un rayon de coupure très petit ($r_{cl} = 1, 2a_0$) ce qui n'aurait pas été possible autrement ¹⁵.

Comme test de transférabilité, nous avons alors regardé si le pseudopotentiel décrit correctement les ions Nb^{4+} , Nb^{3+} , Nb^{2+} , Nb^{1+} et l'atome Nb neutre. Le tableau 2.1 compare les valeurs propres (en eV) des états de valence des pseudo-ions (obtenues en gardant le pseudopotentiel du Nb^{5+} et en lui ajoutant des électrons) avec celles obtenues par un calcul "all-electron" sur ces ions. On voit que le pseudopotentiel décrit assez bien les différents ions du niobium.

Configuration	état	"all electron"	pseudo-ion	Erreur
$4d^1 5s^0$	4s	-103,518	-103,563	0,05
	$4\mathrm{p}$	-78,877	-78,915	0,04
	4d	$-43,\!593$	$-43,\!618$	0,03
$4d^2 5s^0$	4s	-89,028	-89,097	0,07
	4p	-64,751	-64,806	$_{0,05}$
	4d	-30,792	-30,825	0,03
$4d^3 5s^0$	4s	-76,018	-76,091	0,07
	$4\mathrm{p}$	-52,019	-52,075	0,08
	4d	-19,323	-19,351	0,03
$4d^3 5s^1$	4s	-67,905	-67,925	0,02
	$4\mathrm{p}$	-43,926	-43,934	0,01
	4d	-11,606	$-11,\!596$	0,01
	5s	-10,789	-10,843	0,05
$4d^4 5s^1$	4s	-58,464	-58,491	0,03
	4p	$-34,\!612$	$-34,\!623$	0,01
	4d	-3,208	-3,196	0,01
	5s	-4,195	-4,223	0,03

TAB. 2.1 – Valeurs propres des états de valence des ions Nb^{4+} , Nb^{3+} , Nb^{2+} , Nb^{1+} et de l'atome Nb neutre, obtenues par un calcul "all-electron" et en ajoutant des électrons au pseudo-ion Nb^{5+} . Toutes les énergies sont données en eV.

¹⁵D'une manière générale, pour augmenter la transférabilité d'un pseudopotentiel, il faut choisir des rayons de coupure petits. Mais en diminuant r_{cl} , le pseudopotentiel devient plus dûr et on a besoin d'une base d'ondes planes plus importante dans les calculs sur le cristal.

Une autre manière de tester la transférabilité d'un pseudopotentiel consiste à calculer des paramètres géométriques de structures simples comme des molécules ou des cristaux monoatomiques. Ici, il est important de ne pas mélanger les erreurs dues au pseudopotentiel avec celles introduites par d'autres approximations comme l'expression de l'énergie d'échange-corrélation (LDA ou GGA). Pour cette raison, nous avons comparé les paramètres déterminés à l'aide de nos pseudopotentiels (FH) avec les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues avec les pseudopotentiels de Hartwigsen, Goedecker et Hutter (HGH) [23]. Les pseudopotentiels HGH ont été construits à l'aide d'une fonctionnelle LDA tandis que les nôtres (FH) travaillent en LDA ou en GGA, selon l'approximation qui a été utilisée lors de la construction ¹⁶. Le tableau 2.2 résume les valeurs des distances interatomiques calculées pour les molécules diatomique O₂ et Li₂ et le paramètre de maille du cristal cubique centré Li.

	exp.	HGH (LDA)	FH (LDA)	FH (GGA)
O_2	1,207	1,266	1,226	1,205
Li_2	$2,\!673$	$2,\!688$	2,769	2,784
Li (cc)	$_{3,510}$	$3,\!296$	3,412	$3,\!484$

TAB. 2.2 – Distances interatomiques de O_2 et Li₂ et paramètre de maille du cristal cubique centré Li. Toutes les longueurs sont données en Angström.

Pour la molécule O_2 , nos pseudopotentiels donnent de meilleurs résultats en LDA et en GGA que les HGH. La GGA reproduit le mieux la valeur expérimentale de la distance interatomique. En LDA, c'est donc l'approximation de l'énergie d'échange-corrélation qui introduit l'erreur principale et pas le pseudopotentiel.

La molécule Li_2 est moins bien décrite avec nos pseudopotentiels qu'avec ceux de HGH. Ici, la GGA ne permet pas d'améliorer le résultat. Le paramètre de maille du cristal de lithium, par contre, est mieux décrit par nos pseudopotentiels. Et le résultat en GGA est plus proche de la valeur expérimentale que la valeur obtenue en LDA. Ceci montre qu'il est difficile de construire un pseudopotentiel qui s'adapte facilement à tout environnement atomique et que la transférabilité absolue est une idéalisation qu'on n'atteint pas toujours en pratique.

2.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons discuté l'utilité et la construction d'un pseudopotentiel.

Nous avons vu que cette approximation facilite la résolution numérique de l'équation de Schrödinger (base d'ondes planes plus restreinte, élimination des orbitales de coeur dans l'approximation des coeurs gelés) et qu'elle permet d'éliminer la plupart des effets relativistes.

Nous avons montré comment on peut générer un pseudopotentiel à partir des fonctions d'ondes de l'atome isolé en tenant compte de la nature relativiste des électrons de coeur. Nous avons également exposé quelques tests que nous avons effectuús pour vérifier la transférabilité des pseudopotentiels du Nb, Li et O construits suivant le schéma discuté dans ce chapitre.

Dans les chapitres suivants, nous allons utiliser ces pseudopotentiels pour prédire des propriétés physiques du niobate de lithium.

¹⁶Il est important de rester cohérent dans le choix de la fonctionnelle utilisée lors de la construction et des calculs ultérieurs.

Chapitre 3

Propriétés structurales et électroniques du niobate de lithium

3.1 Introduction

Ce chapitre contient la première partie de l'étude du niobate de lithium (LiNbO₃) à partir des premiers principes, effectuée dans le cadre de ce travail de fin d'études. Nous allons discuter en détail la structue cristalline de ce matériau et nous allons appliquer la théorie exposée dans les chapitres précédents pour déterminer les paramètres géométriques des deux phases du LiNbO₃. En particulier, nous allons examiner l'effet de l'approximation de l'énergie d'échange-corrélation sur les paramètres calculés.

A côté des propriétés structurales, nous allons étudier les propriétés électroniques du niobate de lithium en examinant la structure de bandes des particules de Kohn et Sham.

Cette discussion sera menée plus loin dans les chapitres 5 et 6, où nous allons nous concentrer sur les propriétés diélectriques (charges effectives de Born, tenseur diélectrique, ...) et dynamiques (fréquences propres des phonons optiques, instabilité ferroélectrique, ...) de ce matériau.

Une étude théorique du niobate de lithium, comme nous l'avons effectuée dans le cadre de ce travail, ne possède pas uniquement un intérêt fondamental. Ce matériau est couramment utilisé dans le domaine de l'optique (modulateurs électro-optiques, enregistrement de données holographiques via l'effet photoréfractif, ..., voir appendice B) et ce travail peut être vu comme la première étape dans une étude plus poussée des propriétés optiques, notamment des propriétés optiques non linéaires, de ce matériau.

3.2 Phase paraélectrique

Le niobate de lithium appartient à la classe des cristaux trigonaux (rhomboédriques). Il possède deux phases : une phase paraélectrique, stable au dessus de 1480 K et une phase ferroélectrique.

La phase paraélectrique appartient au groupe d'espace $R\overline{3}c$ dont les éléments de symétrie sont

- l'identité (E|0);
- un axe de rotation d'ordre trois $(C_3|0)$ qui est également un axe de rotation réflexion d'ordre 6 $(S_6|0)$;

- 3 axes de rotation-translation $(C_2|\mathbf{v})$ orthogonaux à l'axe d'ordre trois ¹;
- un centre d'inversion (I|0);
- trois plans de glissements ($\sigma_v | \mathbf{v}$), passant par l'axe d'ordre trois et bissectant l'angle formé par deux axes C_2 .

Sur la figure 3.1, nous avons représenté la maille élémentaire, qui est un rhomboèdre contenant 10 atomes, vu d'une direction orthogonale (a) et d'une direction parallèle (b) à l'axe d'ordre trois. Cet axe est formé par une chaîne alternée d'atomes de lithium et de niobium équidistants. L'atome de niobium, au centre de la maille, est au centre d'un octaèdre formé par six atomes



FIG. 3.1 - Maille élémentaire du LiNbO₃ vue d'une direction perpendiculaire (a) et d'une direction parallèle (b) à l'axe d'ordre trois.

d'oxygène dont les trois atomes du dessus et du dessous définissent des plans perpendiculaires à l'axe.

En général, on n'utilise pas la maille rhomboédrique pour décrire la structure du LiNbO₃, mais une maille (multiple) hexagonale. La figure 3.2 montre la relation qui existe entre les deux cellules et définit leurs vecteurs de translation fondamentaux. La maille rhomboédrique est définie par les trois vecteur \mathbf{a}' , \mathbf{b}' et \mathbf{c}' qui ont la même longueur, a', et qui forment un angle α' entre eux. La maille hexagonale est construite sur les vecteurs \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} dont \mathbf{c} est parallèle à l'axe d'ordre 3. \mathbf{a} et \mathbf{b} ont la même longueur, a, et forment un angle de 120^0 . Ils sont orthogonaux au vecteur c.

Sur la figure 3.3, nous avons représenté la position des atomes dans la maille hexagonale. Comme sur la figure 3.1, nous avons choisi des directions de vues orthogonales (a) et parallèles (b) à l'axe C_3 . Pour ne pas surcharger le dessin, nous nous sommes contentés de représenter la chaîne Nb - Li et les octaèdres correspondants pour une seule arête de la maille 3.3 (a). Mais en

 $^{{}^{1}\}mathbf{v}$ représente une translation de $\frac{c}{2}$ suivant l'axe d'ordre trois



FIG. 3.2 – Relation entre la maille rhomboédrique (vecteurs de base primés) et la maille hexagonale (vecteurs non primés) du LiNbO₃.

réalité, les chaînes sur les quatre arêtes sont identiques. Il y a 2 chaînes à l'intérieur de la cellule, comme on le voit très bien sur la figure 3.3 (b). La position du Nb sur ces chaînes est décalée de $\frac{c}{6}$ et $\frac{c}{3}$ suivant l'axe d'ordre 3 par rapport à la position du Nb au sommet de la maille.

La figure 3.4 montre deux mailles hexagonales vues suivant une direction perpendiculaire aux vecteurs **b** et **c**. On voit que le LiNbO₃ est formé par des empilements de deux types de plans d'atomes qui sont orthogonaux à l'axe C_3 . Le premier type est formé par des atomes de niobium tandis que le deuxième contient à la fois des atomes de lithium et d'oxygène. La distance entre deux plans consécutifs vaut $\frac{c}{12}$.

En résumé, on peut voir la structure du LiNbO₃ de deux manières différentes. En raisonnant suivant l'axe C_3 , le cristal est formé par des chaînes Nb-Li. Chaque atome de niobium est au centre d'un octaèdre d'oxygène et deux chaînes consécutives sont décalées de $\frac{c}{6}$ suivant cet axe. D'une manière équivalente, on peut voir le cristal comme étant formé par des plans d'atomes (Nb et Li, O) orthogonaux à l'axe d'ordre trois.

Nous avons effectué des optimisations structurales pour déterminer les paramètres géométriques du cristal et les positions des atomes à l'intérieur de la maille rhomboédrique (figure 3.1). Nous avons utilisé différents types de pseudopotentiels : des pseudopotentiels de Hartwigsen, Goedecker et Hutter (HGH) [23] et les pseudopotentiels générés avec le programme *fhi98PP* (FH). Les pseudopotentiels HGH traitent les électrons 2s du lithium; 2s et 2p de l'oxygène; et 4s, 4p, 4d et 5s du niobium comme électrons de valence. Ils ne permettent que d'utiliser la LDA comme approximation de l'énergie d'échange-corrélation. Les pseudopotentiels FH considèrent en plus le niveau 1s du lithium comme état de valence et permettent de travailler soit en LDA



FIG. 3.3 – Maille hexagonale du LiNbO₃ vue perpendiculairement (a) et parallèlement (b) à l'axe C_3 . Sur la figure (a), nous n'avons pas représenté tous les atomes de la maille pour ne pas surcharger le dessin.



FIG. 3.4 – Deux mailles hexagonales vues suivant une direction perpendiculaire aux vecteurs \mathbf{b} et \mathbf{c} .

soit en GGA.

La géométrie du réseau cristallin est entièrement déterminée par les longeurs a et c des vecteurs de base de la maille hexagonale (figure 3.2). Mais on peut la décrire de manière équivalente en précisant les paramètres a' et α' de la maille rhomboédrique.

La position de chaque atome est repérée à l'aide d'un vecteur \mathbf{R} dont les composantes sont exprimées en coordonées hexagonales

$$\mathbf{R} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}.\tag{3.1}$$

Le tableau 3.1 donne les positions des 10 atomes de la maille rhomboédrique. On voit que la

atome	х	У	\mathbf{Z}
Nb1	0	0	0
Nb2	0	0	$\frac{1}{2}$
Li1	0	0	$\frac{1}{4}$
Li2	0	0	$\frac{\overline{3}}{4}$
01	$-\frac{1}{3}$	$-(\frac{1}{3}-A)$	$\frac{7}{12}$
O2	$(\frac{1}{3} - A)$	-A	$\frac{\frac{17}{12}}{12}$
O3	Á	$\frac{1}{3}$	$\frac{\frac{12}{7}}{12}$
O4	$-(\frac{1}{3}-A)$	Å	$\frac{\frac{12}{5}}{12}$
O5	-Á	$-\frac{1}{3}$	$\frac{\frac{12}{5}}{12}$
O6	$\frac{1}{3}$	$\left(\frac{1}{3} - A\right)$	$\frac{12}{12}$

TAB. 3.1 – Positions des 10 atomes dans la maille rhomboédrique exprimées en coordonnées hexagonales

symétrie $R\overline{3}c$ fixe la plupart des coordonnées atomiques. Il reste un seul degré de liberté que nous avons ajusté numériquement. Le tableau 3.2 résume les résultats de nos optimisations structurales et compare les valeurs obtenues avec les valeurs expérimentales [32] et des résultats numériques (en LDA) obtenus par Postnikov et al. [33] et Parlinski et al. [34].

	a(Å)	c(Å)	a'(Å)	$\alpha'(\text{degré})$	А
exp. [32]	$5,\!289$	$13,\!848$	$5,\!535$	$57,\!085$	0,060
calc. (LDA) [33]	$5,\!138$	13,499	$5,\!389$	$56,\!935$	0,049
calc. (LDA) [34]	$5,\!097$	13,708	$5,\!435$	$55,\!927$	0,036
HGH (LDA), $4 \times 4 \times 4$	5,148	13,752	5,463	$56,\!214$	0,043
FH (LDA), $4 \times 4 \times 4$	5,146	$13,\!566$	5,410	56,790	0,043
FH (LDA), $6 \times 6 \times 6$	5,147	$13,\!501$	5,393	57,000	0,042
FH (GGA), $4 \times 4 \times 4$	$5,\!255$	13,791	5,508	$56,\!987$	0,048

TAB. 3.2 – Paramètres de maille et positions atomiques de la phase paraélectrique du LiNbO₃, calculés avec différents pseudopotentiels et différentes grilles de points \mathbf{k} .

On voit que les résultats en GGA sont les plus proches des valeurs expérimentales. En ce qui concerne la LDA, nos valeurs des parmètres a et a' sont très proches des valeurs obtenues par Parlinski et Postnikov. Elles sous-estiment la valeur expérimentale d'environ trois pourcents ce qui est l'erreur habituelle en LDA. La valeur du paramètre c calculée par Parlinski et avec les pseudopotentiels HGH est plus proche de la valeur expérimentale que les autres valeurs obtenues en LDA. Mais ces résultats sont peu fiables puisqu'ils sont la conséquence d'une sous-estimation de l'angle α' qui tend à allonger la maille dans la direction de l'axe C_3 .

Tous les calculs avec les pseudopotentiels FH ont été faits en utilisant un E_{cut} de 35 hartrees ce qui suffisait pour avoir des résultats convergés. Pour les pseudopotentiels HGH, par contre, nous avions dû utiliser un E_{cut} de 55 hartrees, ce qui est assez élevé dans ce type d'applications. Ceci montre que ces pseudopotentiels sont plus durs que les FH sans être beaucoup plus transférables.

Une grille $4 \times 4 \times 4$ de points **k** (voir section 1.7) était suffisante pour effectuer les optimisations structurales. Mais pour calculer les charges effectives de Born (chapitre 5) et les fréquences propres des phonons (chapitre 6), nous avons préféré d'utiliser une grille $6 \times 6 \times 6$. Pour cette raison, nous avons fait le calcul avec les pseudopotentiels FH en LDA avec deux grilles de points **k** différentes.

3.3 Phase ferroélectrique

A 1480 K, le niobate de lithium subit une transition de phase vers sa phase ferroélectrique. Cette transition s'accompagne d'une diminution de la symétrie cristalline. La phase ferroélectrique appartient au groupe d'espace R3c dont les éléments de symétrie sont

– l'identité (E|0);

- un axe de rotation d'ordre 3 $(C_3|0)$;
- 3 plans de glissement ($\sigma_v | \mathbf{v}$).

La figure 3.5 (a) représente les déplacements atomiques lors de la transition de phase. Les atomes de lithium subissent un déplacement suivant l'axe C_3 . Le mouvement des atomes d'oxygène est plus compliqué. Ils se déplacent d'une part suivant l'axe C_3 , dans le sens opposé aux lithium, et, d'autre part, ils subissent un léger déplacement dans le plan orthogonal à l'axe : les atomes du triangle supérieur s'écartent de l'axe C_3 tandis que le triangle inférieur subit en plus une rotation dans le plan. Sur la figure 3.5 (b), nous avons adopté une vue parallèle à l'axe C_3 . Pour visualiser les distortions des deux triangles, nous avons exagéré les déplacements atomiques dans le plan de la feuille. La déformation du triangle supérieur est représentée à l'aide de flèches plus sombres que celle du triangle inférieur.

Le fait que les deux triangles subissent des distortions différentes paraît a priori peu naturel. Néanmoins, cette déformation dissymétrique est imposée par la géométrie du cristal. Sur la figure 3.3, on voit que chaque atome d'oxygène appartient à deux octaèdres différents. Dans l'un, il fait partie du triangle inférieur et dans l'autre du triangle supérieur. Sur la figure 3.6, nous avons représenté un plan formé par des atomes d'oxygène et deux plans formés par des atomes de niobium. L'un étant au dessus (atome noirci) et l'autre en dessous (atomes blancs) de ce dernier. Pour ne pas surcharger le dessin, nous n'avons pas représenté les atomes de lithium. Les flèches représentent les déplacement des oxygènes lors de la transition de phase. Chaque triangle au dessus d'un niobium (atomes blancs) subit une dilatation, ce qui fait tourner le triangle en dessous du Nb du milieu de la figure (atome noir).

Le tableau 3.3 donne la position des dix atomes de la maille rhomboédrique exprimée en coordonnées hexagonales. A cause de l'abaissement de symétrie lors de la transition de phase, les atomes ont maintenant 4 degrés de liberté. La géométrie de la maille est déterminée par les deux paramètres a et c ou, de manière équivalente, par a' et α' , comme elle l'était dans la



FIG. 3.5 – Déplacements atomiques lors de la transition de phase vus d'une direction perpendiculaire (a) et parallèle (b) à l'axe C_3 . Les déformations des triangles d'oxygène sur la figure (b) ont été exagérées.



FIG. 3.6 – Distortions des triangles d'oxygène au dessus et en dessous des atomes de niobium, vues parallèlement à l'axe C_3 . Le fait que les triangles au dessus d'un Nb (atomes blancs) se dilatent fait touner le triangle en dessous du Nb (noir) du milieu de la figure.

atome	Х	У	Z
Nb1	0	0	0
Nb2	0	0	$\frac{1}{2}$
Li1	0	0	$\frac{1}{4} + \Delta L \tilde{i}$
Li2	0	0	$\frac{3}{4} + \Delta Li$
01	$-(\frac{1}{3} + \Delta O_1)$	$-(\frac{1}{3}-\Delta O_2)$	$\frac{7}{12} - \Delta O_3$
O2	$\frac{1}{3} - \Delta O_2$	$-(\Delta O_1 + \Delta O_2)$	$\frac{\overline{7}}{12} - \Delta O_3$
O3	$\Delta O_1 + \Delta O_2$	$\frac{1}{3} + \Delta O_1$	$\frac{\overline{7}}{12} - \Delta O_3$
O4	$-(\frac{1}{3}-\Delta O_1-\Delta O_2)$	ΔO_2	$\frac{\overline{5}}{12} - \Delta O_3$
O5	$-\Delta O_2$	$-(\frac{1}{3}-\Delta O_1)$	$\frac{\overline{5}}{12} - \Delta O_3$
O6	$\frac{1}{3} - \Delta O_1$	$\frac{1}{3} - \Delta O_1 - \Delta O_2$	$\frac{5}{12} - \Delta O_3$

TAB. 3.3 – Positions des 10 atomes dans la maille rhomboédrique exprimées en coordonnées hexagonales

phase paraélectrique. Ceci fait au total six paramètres que nous avons ajustés numériquement. Le tableau 3.4 résume nos résultats.

	a(A)	c(A)	a'(A)	$\alpha'(\text{degré})$	ΔLi	ΔO_1	ΔO_2	ΔO_3
exp. [32]	5,151	$13,\!876$	$5,\!499$	$55,\!857$	0,0329	0,00947	0,0383	0,0192
calc. (LDA) [34]	5,086	13,723	$5,\!436$	55,786	0,0350	0,01497	0,0247	0,0186
HGH (LDA), $4 \times 4 \times 4$	5,117	13,781	5,461	$55,\!865$	0,0310	0,01145	0,0329	0,0172
FH (LDA), $4 \times 4 \times 4$	5,107	13,746	$5,\!449$	$55,\!888$	0,0349	0,01275	0,0347	0,0187
FH (LDA), $6 \times 6 \times 6$	5,083	13,734	$5,\!438$	55,727	0,0353	0,01335	0,0322	0,0189
FH (GGA), $4 \times 4 \times 4$	5,200	$13,\!873$	$5,\!513$	$56,\!270$	0,0318	0,00973	0,0382	0,0199

TAB. 3.4 – Paramètres de maille et positions atomiques de la phase ferroélectrique du LiNbO₃.

Nos résultats en LDA sont, à nouveau, très proches des valeurs obtenues par Parliski [34]. L'écart aux valeurs expérimentales est maintenant de l'ordre du pourcent ce qui est plus petit que l'écart dans la phase paraélectrique. Cette diminution de l'erreur peut s'expliquer facilement. En DFT, on détermine l'état fondamental du gaz d'électrons à 0 K. Nous négligeons donc tous les effets dus aux phénomènes de dilatation thermique. Mais comme la phase paraélectrique est stable au dessus de 1480 K, ces effets y jouent un rôle plus important que dans la phase ferroélectrique ce qui fait que les paramètres de maille calculés sous-estiment davantage la valeur expérimentale.

La GGA permet a nouveau d'améliorer les valeurs obtenues pour les paramètres de maille et les positions atomiques. Mais en regardant par exemple le paramètre a ou l'angle α' , on observe que la GGA a tendance à surcorriger les erreurs de la LDA, un phénomène qui est couramment observé dans ce type de calculs.

3.4 Structure électronique

Comme dans la plupart des matériaux ABO_3 , les liaisons cristallines du LiNbO₃ possèdent une nature partiellement ionique et partiellement covalente. Le caractère covalent provient des orbitales atomiques 4d du niobium et 2p de l'oxygène qui interagissent fortement pour former les bandes de valence et les bandes de conduction dans le voisinage du niveau de Fermi. Cette caractéristique, qui est typique pour ces matériaux ², a été confirmée théoriquement par Inbar et Cohen [35] en analysant les densités d'états partielles de ces niveaux d'énergie. Le lithium, quant à lui, perd complètement son électron 2s comme nous allons le voir dans le chapitre 5 en analysant sa charge effective de Born.

Nous avons calculé les structures de bandes le long d'un parcours particulier de la zone de Brillouin (figure 3.7) dans les deux phases du LiNbO₃. La figure 3.8 montre que ces bandes d'énergie forment des groupes bien séparés les uns des autres. Les bandes dans le voisinage du niveau de Fermi proviennent principalement des orbitales atomiques 4d du niobium et 2p de l'oxygène comme nous l'avons dit plus haut. Les niveaux en dessous peuvent être identifiés aux orbitales atomiques 4s et 4p du niobium, 2s de l'oxygène et 1s du lithium qui sont relativement inertes d'un point de vue chimique. Nous avons pu les identifier en regardant le nombre de bandes dans chaque groupe et en comparant leur énergie avec les niveaux atomiques correspondants.



FIG. 3.7 – Zone de Brillouin du LiNbO₃.

La position de ces groupes de bandes ne varie que très peu lors de la transiton de phase. En conséquence, nous allons nous contenter d'examiner dans la suite les bandes de valence les plus hautes en énergie. La figure 3.9 montre ces bandes dans la phase ferroélectrique (trait pointillé) et dans la phase paraélectrique (trait continu). On voit que les bandes de valence ne changent que très peu lors de la transition de phase. La différence majeure provient de la valeur du gap d'énergie qui passe de 3,49 eV dans la phase ferroélectrique à 2,59 eV dans la phase paraélectrique. Le gap est indirect dans les deux phases.

La valeur du gap dans la phase ferroélectrique³ sous-estime légèrement la valeur expérimentale

²Voir par exemple [12] pour le cas du BaTi O_3

³Nous n'avons pas pu trouver de valeur expérimentale dans la phase paraélectrique.



FIG. 3.8 – Structure de bandes de la phase ferroélectrique du $LiNbO_3$ calculée entre quelques points de haute symétrie de la zone de Brillouin (voir figure 3.7).



FIG. 3.9 – Bandes d'énergie dans la phase ferroélectrique (trait pointillé) et dans la phase paraélectrique (trait continu) du $LiNbO_3$.

de 3,78 eV [36]. Cette sous-estimation est un problème bien connu de DFT, en particulier dans les applications utilisant la LDA comme approximation de l'énergie d'échange-corrélation. Son origine vient du fait qu'on ne calcule pas les niveaux d'énergie des électrons mais plutôt celles des particules fictives de Kohn-Sham. Ces particules non interagissantes ont été introduites pour décrire l'état fondamental du gaz d'électrons. Par conséquent, elles ne permettent pas nécessairement de déterminer toutes les propriétés des états excités du système (voir par exemple [37]). Néanmoins, en général, ces niveaux d'énergie décrivent relativement bien la forme et la position des bandes de valence et la forme des bandes de conduction. Le problème majeur porvient, comme nous l'avons dit plus haut, de la valeur du gap.

Pour cette raison nous nous contentons ici d'une analyse assez superficielle ⁴ de la structure électronique du LiNbO₃. Néanmoins, notre valeur de l'énergie du gap de 3,49 eV est en meilleur accord avec la valeur expérimentale que celle déterminée par Inbar et al. [35] (3,1 eV) et Yu et al. [38] (3,3 eV).

3.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons appliqué la théorie de la fonctionnelle de la densité à l'étude des propriétés structurales et électroniques du niobate de lithium.

Nous avons vu que ce matériau possède deux phases : une phase paraélectrique, stable au dessus de 1480 K, et une phase ferroélectrique. Nous avons ajusté les paramètres géométriques des deux phases numériquement et nous avons discuté les déplacements atomiques lors de la transition de phase.

Lors de l'étude de la structure de bandes du $LiNbO_3$, nous avons insisté sur la nature partiellement ionique et partiellement covalente des liaisons chimiques dans ce matériau. En particulier, nous avons vu que les bandes d'énergie forment des groupes bien séparés les uns des autres et que le gap diminue lors de la transition de la phase ferroélectrique vers la phase paraélectrique.

L'étude du niobate de lithium sera menée plus loin dans les chapitres 5 et 6.

⁴Pour une étude plus poussée des propriétés électroniques du LiNbO₃, on devrait inclure les effets dus à l'interaction spin-orbite, l'interaction électron-trou, \ldots , négligées complètement dans tous nos calculs.

Chapitre 4

Les phases de Berry

4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la théorie des phases de Berry et à l'application de celle-ci à l'étude de la polarisation spontanée des matériaux ferroélectriques.

Nous allons commencer par introduire le formalisme des phases de Berry en étudiant l'évolution adiabatique d'un système physique quelconque. Après avoir étendu les notions introduites au cas particulier des fonctions de Bloch, nous appliquerons cette théorie à l'étude de la polarisations spontanée des matériaux ferroélectriques : nous donnerons une démonstration détaillée de la formule de King-Smith et Vanderbilt, qui permet de calculer cette quantité, et nous montrerons qu'elle possède une signification physique bien précise.

Cette théorie sera appliquée dans le chapitre 5 pour analyser la charge effective du niobium dans les deux phases du $LiNbO_3$ et pour calculer la polarisation spontanée de ce matériau.

4.2 Généralités sur les phases de Berry

4.2.1 Position du problème

Considérons un système physique dont l'hamiltonien dépend d'un paramètre **R**. **R** appartient à un certain domaine d'un espace multidimensionnel que l'on ne spécifiera pas d'avantage pour le moment pour que nos raisonnements soient vrais en toute généralité. Supposons en plus que la fonction d'onde vérifie des conditions aux limites indépendantes de **R**. Ainsi, tous les vecteurs d'état $|\psi(\mathbf{R})\rangle$ appartiennent au même espace d'Hilbert. L'état du système est alors déterminé par l'équation de Schrödinger stationnaire

$$\begin{cases} H(\mathbf{R})|\psi(\mathbf{R})\rangle = E(\mathbf{R})|\psi(\mathbf{R})\rangle \\ + \text{C. L. indépendantes de } \mathbf{R} \end{cases}$$
(4.1)

et la fonction d'onde s'écrit dans la représentation des coordonnées

$$\psi(\{\mathbf{r}\};\mathbf{R}) = \langle \{\mathbf{r}\} | \psi(\mathbf{R}) \rangle. \tag{4.2}$$

Le signe ";" signifie que \mathbf{R} est considéré comme un paramètre constant et $\{\mathbf{r}\}$ représente l'ensemble des coordonnées de toutes les particules constituant le système physique. Il est clair que si $|\psi(\mathbf{R})\rangle$ est solution de l'équation (4.1), alors $e^{i\alpha}|\psi(\mathbf{R})\rangle$ la vérifie également. Nous avons donc la liberté de choisir le facteur de phase (c'est-à-dire la jauge dans laquelle on travaille) de la fonction d'onde. α peut évidemment dépendre de \mathbf{R} .

La différence de phase entre deux états $|\psi(\mathbf{R}_1)\rangle$ et $|\psi(\mathbf{R}_2)\rangle$ est définie à un facteur $2k \pi$ près par les relations ¹ (en supposant que ces deux états ne sont pas orthogonaux)

$$e^{-i\Delta\varphi_{12}} = \frac{\langle \psi(\mathbf{R}_1) | \psi(\mathbf{R}_2) \rangle}{|\langle \psi(\mathbf{R}_1) | \psi(\mathbf{R}_2) \rangle|}$$
(4.3)

 et

$$\Delta \varphi_{12} = -\Im \ln[\langle \psi(\mathbf{R}_1) | \psi(\mathbf{R}_2) \rangle] + 2k \pi$$
(4.4)

où \Im désigne la partie imaginaire. Ce déphasage $\Delta \varphi_{12}$ n'a évidemment aucune signification physique puisqu'il dépend du choix de la jauge.

Considérons maintenant un nombre fini N d'états $|\psi(\mathbf{R}_i)\rangle$ (i = 1, ..., N) et calculons la différence de phase sur le circuit fermé $\mathbf{R}_1 \to \mathbf{R}_2 \to \cdots \to \mathbf{R}_N \to \mathbf{R}_1$ (voir figure 4.1 pour le cas N = 4) :

$$\gamma = \sum_{i=1}^{N} \Delta \varphi_{i,i+1} \tag{4.5}$$

$$= -\Im \ln \left[\prod_{i=1}^{N} \langle \psi(\mathbf{R}_i) | \psi(\mathbf{R}_{i+1}) \rangle \right]$$
(4.6)

où nous avons posé $|\psi(\mathbf{R}_{N+1})\rangle = |\psi(\mathbf{R}_1)\rangle.$



FIG. 4.1 – Chemin fermé dans l'espace paramétrique dans le cas particulier N = 4

Sur ce γ , effectuons une transformation de jauge :

$$|\psi(\mathbf{R}_i)\rangle \longrightarrow |\psi'(\mathbf{R}_i)\rangle = e^{i\alpha_i}|\psi(\mathbf{R}_i)\rangle$$
(4.7)

 et

$$\gamma \to \gamma' = -\Im \ln[e^{-i\alpha_1} \langle \psi(\mathbf{R}_1) | \psi(\mathbf{R}_2) \rangle e^{i\alpha_2} e^{-i\alpha_2} \langle \psi(\mathbf{R}_2) | \psi(\mathbf{R}_3) \rangle e^{i\alpha_3} \cdots e^{-i\alpha_N} \langle \psi(\mathbf{R}_N) | \psi(\mathbf{R}_1) \rangle e^{i\alpha_1}]$$
(4.8)

¹En géométrie, l'angle entre deux vecteurs est donné par la relation $\cos(\theta) = \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{a}||\mathbf{b}|}$

On voit donc que γ' est égale à γ puisque tous les facteurs de phase $e^{i\alpha_i}$ s'éliminent deux à deux. Cette grandeur, appelée la phase de Berry, est donc indépendante du choix de la jauge et ne dépend que du circuit déterminé par les points $\mathbf{R}_1, ..., \mathbf{R}_N$. On peut donc lui associer une grandeur physique observable ² (la polarisation dans le cas des matériaux diélectriques).

Avant de terminer cette section, regardons la signification de la dépendance paramétrique de l'hamiltonien de la relation (4.1). Le paramètre \mathbf{R} représente un couplage entre le système physique que l'on étudie et le "reste de l'univers". Dans un système parfaitement isolé, aucune phase de Berry ne peut apparaître et chaque observable s'exprime comme une valeur propre d'un opérateur. Par contre, quand on décompose un problème physique en des sous-systèmes dépendant l'un de l'autre de manière paramétrique, des observables peuvent apparaître comme des facteurs de phase invariants sous une transformation de jauge.

Un exemple typique d'une telle décomposition est l'approximation de Born et Oppenheimer (voir section 1.2) en état solide ou en chimie quantique : la fonction d'onde du système physique constitué par les noyaux et les électrons peut s'écrire comme le produit ³ d'une fonction associée au mouvement des noyaux et d'une fonction associée aux électrons, qui dépend de manière paramétrique de la position des noyaux :

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \Phi_i(\{\mathbf{R}\})\psi_e(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}).$$
(4.9)

 $\{\mathbf{r}\}$ et $\{\mathbf{R}\}$ représentent l'ensemble des coordonnées électroniques et nucléaires.

4.2.2 La limite continue

Considérons une courbe C, fermée et continue, dans l'espace paramétrique (voir figure 4.2). La différence de phase entre deux états $|\psi(\mathbf{R})\rangle$ et $|\psi(\mathbf{R}+d\mathbf{R})\rangle$ infiniment proches de cette courbe



FIG. 4.2 – Discrétisation d'une courbe continue dans l'espace paramétrique

s'écrit (vu la relation (4.3)) :

$$e^{-id\varphi} = \frac{\langle \psi(\mathbf{R}) | \psi(\mathbf{R} + d\mathbf{R}) \rangle}{|\langle \psi(\mathbf{R}) | \psi(\mathbf{R} + d\mathbf{R}) \rangle|}$$
(4.10)

Comme $d\mathbf{R}$ et par conséquent $d\varphi$ sont supposés très petits, on peut développer l'expression (4.10) au premier ordre en $d\mathbf{R}$ et $d\varphi$ (en supposant que la phase varie de manière différentiable sur le circuit) :

$$1 - id\varphi = 1 + d\mathbf{R} \cdot \langle \psi(\mathbf{R}) | \nabla_{\!R} \psi(\mathbf{R}) \rangle, \qquad (4.11)$$

²cette grandeur observable ne peut pas s'exprimer sous la forme d'une valeur propre d'un opérateur, comme c'est le cas pour les observables qu'on rencontre dans des cours élémentaires de mécanique quantique

³Produktansatz

d'où l'on tire que

$$d\varphi = i \langle \psi(\mathbf{R}) | \nabla_{R} \psi(\mathbf{R}) \rangle \cdot d\mathbf{R}$$
(4.12)

$$= i d\mathbf{R} \cdot \int d\{\mathbf{r}\} \psi(\{\mathbf{r}\}; \mathbf{R}) \nabla_R \psi(\{\mathbf{r}\}; \mathbf{R}).$$
(4.13)

 ∇_R signifie que l'opérateur gradient agit sur le paramètre **R**. La phase de Berry devient alors

$$\gamma = \oint d\varphi = i \oint \langle \psi(\mathbf{R}) | \nabla_R \psi(\mathbf{R}) \rangle \cdot d\mathbf{R}.$$
(4.14)

Elle s'exprime donc comme une intégrale curviligne d'une quantité $d\varphi$, appelée la connection de Berry.

On vérifie aisément que l'intégrale de la relation (4.14) est invariante sous une transformation de jauge : effectuons la transformation

$$|\psi(\mathbf{R})\rangle \longrightarrow |\psi'(\mathbf{R})\rangle = e^{i\alpha}|\psi(\mathbf{R})\rangle$$
 (4.15)

où α est une fonction de **R**. Le gradient de la fonction d'onde s'écrit alors

$$|\nabla_R \psi(\mathbf{R})\rangle \longrightarrow |\nabla_R \psi'(\mathbf{R})\rangle = i\nabla_R \alpha \, e^{i\alpha} |\psi(\mathbf{R})\rangle + e^{i\alpha} |\nabla_R \psi(\mathbf{R})\rangle \tag{4.16}$$

et la phase de Berry devient

$$\gamma' = i \oint [i\nabla_R \alpha \langle \psi(\mathbf{R}) | \psi(\mathbf{R}) \rangle + \langle \psi(\mathbf{R}) | \nabla_R \psi(\mathbf{R}) \rangle] \cdot d\mathbf{R} = \gamma$$
(4.17)

puisque $\langle \psi(\mathbf{R}) | \psi(\mathbf{R}) \rangle = 1$ et $\oint \nabla_R \alpha \cdot d\mathbf{R} = 0$.

L'hypothèse faite plus haut que φ varie de manière différentiable sur la courbe C paraît naturelle, mais elle est malheureusement rarement vérifiée dans les cas pratiques, comme les calculs "ab initio". En général, $|\psi(\mathbf{R})\rangle$ est obtenu par diagonalisation numérique de l'hamiltonien dans une base finie. La phase de la fonction d'onde pour un point \mathbf{R} donné est donc choisie au hasard par la routine de diagonalisation et la formule (4.14) n'est pas applicable. Ce sont plutôt les relations (4.5) et (4.6) qui sont utilisées dans les calculs pratiques puisqu'elles n'imposent pas cette restriction.

4.2.3 Electrons indépendants

Dans cette section, nous allons appliquer la théorie développée dans les sections précédentes à un système de M électrons sans interaction mutuelle. Si ces électrons occupent les états $|\psi_1(\mathbf{R})\rangle$, ..., $|\psi_M(\mathbf{R})\rangle$, la fonction d'onde totale du système s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi(\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}, ..., \mathbf{q}_{M}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{M!}} \begin{vmatrix} \psi_{1}(\mathbf{q}_{1}; \mathbf{R}) & \psi_{1}(\mathbf{q}_{2}; \mathbf{R}) & \cdots & \psi_{1}(\mathbf{q}_{M}; \mathbf{R}) \\ \psi_{2}(\mathbf{q}_{1}; \mathbf{R}) & \psi_{2}(\mathbf{q}_{2}; \mathbf{R}) & \cdots & \psi_{2}(\mathbf{q}_{M}; \mathbf{R}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{M}(\mathbf{q}_{1}; \mathbf{R}) & \psi_{M}(\mathbf{q}_{2}; \mathbf{R}) & \cdots & \psi_{M}(\mathbf{q}_{M}; \mathbf{R}) \end{vmatrix} .$$
(4.18)

Les \mathbf{q}_i désignent l'ensemble des coordonnées d'espace et de spin des particules.

D'après la relation (4.4), la différence de phase entre les états $|\Psi(\mathbf{R}_1)\rangle$ et $|\Psi(\mathbf{R}_2)\rangle$ s'écrit

$$\Delta \varphi_{12} = -\Im \ln[\langle \Psi(\mathbf{R}_1) | \Psi(\mathbf{R}_2) \rangle]$$
(4.19)

$$= -\Im \ln\{\det[S(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)]\}.$$

$$(4.20)$$

S est la matrice de recouvrement dont les éléments sont donnés par la relation

$$S_{ij}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \langle \psi_i(\mathbf{R}_1) | \psi_j(\mathbf{R}_2) \rangle.$$
(4.21)

La phase de Berry calculée sur le circuit fermé $\mathbf{R}_1 \to \mathbf{R}_2 \to \cdots \to \mathbf{R}_N \to \mathbf{R}_1$ devient alors (vu la relation (4.6))

$$\gamma = -\Im \ln \left[\prod_{i=1}^{N} \det[S(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_{i+1})] \right].$$
(4.22)

Regardons maintenant la limite continue de l'équation (4.22) : la connection de Berry s'écrit (vu la relation 4.20)

$$d\varphi = -\Im \ln \left[\det[S(\mathbf{R}, \mathbf{R} + d\mathbf{R})]\right].$$
(4.23)

En utilisant la relation entre opérateurs

$$\det\left(e^{A}\right) = e^{tr(A)} \tag{4.24}$$

et en posant $A = \ln(S)$, on peut réécrire la relation (4.23)

$$d\varphi = -\Im \ln \left[\det \left(e^A \right) \right] \tag{4.25}$$

$$= -\Im \ln \left[e^{tr(A)} \right] \tag{4.26}$$

$$= -\Im \operatorname{tr} \left[\ln[S(\mathbf{R}, \mathbf{R} + d\mathbf{R})] \right].$$
(4.27)

Or comme les quantités $d\varphi$ et $d\mathbf{R}$ sont supposées infiniment petites, on peut développer S et le logarithme au premier ordre en $d\mathbf{R}$:

$$d\varphi = -\Im \operatorname{tr} \left\{ \left[\nabla_{R'} S(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \right]_{\mathbf{R}' = \mathbf{R}} \cdot d\mathbf{R} \right\}$$
(4.28)

$$= -\Im \sum_{i=1}^{M} \langle \psi_i(\mathbf{R}) | \nabla_R \psi_i(\mathbf{R}) \rangle \cdot d\mathbf{R}$$
(4.29)

On peut alors écrire la limite continue de la relation (4.22) :

$$\gamma = \oint d\varphi = -\Im \sum_{i=1}^{M} \oint \langle \psi_i(\mathbf{R}) | \nabla_R \psi_i(\mathbf{R}) \rangle \cdot d\mathbf{R}$$
(4.30)

$$= i \sum_{i=1}^{M} \oint \langle \psi_i(\mathbf{R}) | \nabla_R \psi_i(\mathbf{R}) \rangle \cdot d\mathbf{R}$$
(4.31)

La phase de Berry totale s'écrit donc comme la somme des phases de Berry associées à chaque état monoélectronique $|\psi_i(\mathbf{R})\rangle$.

4.2.4 Fonctions de Bloch

Dans la section 1.6, nous avons vu que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique s'écrit comme le produit d'une onde plane par une fonction ayant la périodicité du réseau :

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$$
(4.32)

 Ω est le volume d'une maille élémentaire et L le nombre de mailles dans le cristal. Les $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ obéissent à l'équation aux valeurs propres

$$H(\mathbf{k})u_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})u_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$$
(4.33)

avec

$$H(\mathbf{k}) = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + \hbar \mathbf{k})^2 + V(\mathbf{k}, \mathbf{r}).$$
(4.34)

En plus, ils vérifient les conditions aux limites indépendantes de ${\bf k}$

$$u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{a}) = u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \tag{4.35}$$

où a est un vecteur du réseau direct.

Nous voyons donc que l'hamiltonien (4.34) dépend paramétriquement du vecteur d'onde \mathbf{k} et toute la théorie développée dans les sections précédentes peut s'appliquer aux fonctions $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$.

Faisons maintenant varier \mathbf{k} sur un segment ouvert de la zone de Brillouin dont les points initial et final diffèrent d'un vecteur du réseau réciproque \mathbf{G} et calculons la différence de phase totale sur ce chemin. Si celui-ci est échantillonné en N points, on peut écrire par analogie avec le relation (4.6)⁴

$$\gamma = -\Im \ln \left[\prod_{i=1}^{N-1} \langle u_n(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) | u_n(\mathbf{k}_{i+1}, \mathbf{r}) \rangle \right]$$
(4.36)

Or on sait qu'il existe une relation de phase entre $u_n(\mathbf{k}_1, \mathbf{r})$ et $u_n(\mathbf{k}_N, \mathbf{r})$. Dans la jauge périodique, celle-ci s'écrit

$$u_n(\mathbf{k}_N = \mathbf{k}_1 + \mathbf{G}, \mathbf{r})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = u_n(\mathbf{k}_1, \mathbf{r})$$
(4.37)

et l'équation (4.36) devient

$$\gamma = \Im \ln \left[\langle u_n(\mathbf{k}_1, \mathbf{r}) | u_n(\mathbf{k}_2, \mathbf{r}) \rangle \langle u_n(\mathbf{k}_2, \mathbf{r}) | u_n(\mathbf{k}_3, \mathbf{r}) \rangle \cdots \langle u_n(\mathbf{k}_{N-1}, \mathbf{r}) | e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} | u_n(\mathbf{k}_1, \mathbf{r}) \rangle \right]$$
(4.38)

La jauge périodique fixe une relation de phase entre deux fonctions $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ dont les paramètres \mathbf{k} diffèrent d'un vecteur du réseau réciproque. La phase de chaque fonction $u_n(\mathbf{k}_i, \mathbf{r})$ par contre peut être choisie au hasard sans modifier la valeur de γ . Cette grandeur est appelée "la phase de Zak" et elle nous permettra de calculer la polarisation électrique dans la section 4.3.3.

La limite continue de l'équation (4.36) s'écrit (vu la relation (4.14))

$$\gamma = i \int_{\mathcal{C}} \langle u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \nabla_k u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \cdot d\mathbf{k}$$
(4.39)

où ${\mathcal C}$ désigne le circuit ouvert défini précédemment.

 ${}^{4}\langle u_{n}(\mathbf{k},\mathbf{r})|u_{m}(\mathbf{k}',\mathbf{r})
angle =rac{1}{\Omega}\int_{\Omega}u_{n}^{*}(\mathbf{k},\mathbf{r})u_{m}(\mathbf{k}',\mathbf{r})d\mathbf{r}$

Insistons sur le fait que la phase de Zak, donnée par les relations (4.36) et (4.39), n'a un sens que si on travaille dans la jauge périodique qui fixe une relation de phase entre les points extrémaux du chemin ouvert C.

Regardons maintenant un système formé par M bandes doublement occupées. La fonction d'onde en un point **k** s'écrit alors comme un déterminant de Slater dont les éléments sont les $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ (n = 1,..., M). En appliquant les résultats de la section 4.2.3, on peut écrire la phase de Zak associée aux M bandes

$$\gamma = -2 \Im \ln \left[\prod_{i=1}^{N-1} \det[S(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_{i+1})] \right]$$
(4.40)

$$= 2 i \sum_{j=1}^{M} \int_{\mathcal{C}} \langle u_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \nabla_k u_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \cdot d\mathbf{k}$$
(4.41)

S est la matrice de recouvrement entre orbitales de Bloch dont les éléments sont donnés par la relation

$$S_{ij}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \langle u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | u_j(\mathbf{k}', \mathbf{r}) \rangle \quad \text{i, j} = 1, ..., \text{ M.}$$

$$(4.42)$$

4.3 Application des phases de Berry à l'étude de la polarisation électrique

4.3.1 La polarisation spontanée des matériaux ferroélectriques

Avant de pouvoir commencer l'étude de la polarisation spontanée, il faut définir cette grandeur correctement. La plupart des livres élémentaires d'état solide font référence à des notions comme "le moment dipolaire par maille primitive" ou "la différence entre le centre de gravité des charges positives et négatives", qui sont assez utiles lorsqu'on regarde des modèles simplifiés du style "Clausius-Mossotti", mais qui sont complètement inadéquates dans l'étude d'un cristal infini.

Nous allons utiliser une définition qui est liée aux quantités que l'on peut mesurer. Dans une expérience, on ne mesure pas un "moment dipolaire par maille élémentaire" ni "le centre de gravité des charges positives ou négatives", mais un courant macroscopique.

Un matériau ferroélectrique est en général caractérisé par une phase paraélectrique de haute symétrie, stable à température élevée (c'est-à-dire quand la température est plus grande que la température de Curie) et une ou plusieurs phases ferroélectriques, moins symétriques. Le $BaTiO_3$ par exemple possède une phase paraélectrique qui a une structure cubique et 3 phases ferroélectriques ayant une structure tétragonale, orthorombique et rhomboédrique. Lors de la transition de la phase cubique vers la phase tétragonale, l'atome de titane subit un léger déplacement suivant l'axe polaire et les oxygènes bougent dans le sens opposé (voir figure 4.3) ce qui produit l'apparition d'une polarisation spontanée.

Celle-ci peut être inversée en appliquant un champ éléctrique qui force les ions à bouger dans le sens opposé (c'est-à dire qu' il y a un passage de la structure A vers la structure B). La courbe qui représente **P** en fonction de **E** a la forme d'une courbe d'hystérésis comme celle de la figure 4.4. Cette inversion de la polarisation s'accompagne d'un courant traversant l'échantillon, qui peut être mesuré pour déterminer la différence de polarisation entre les structures A et B.

Un schéma fortement simplifié du dispositif permettant de faire une telle expérience est représenté sur la figure 4.5 : l'échantillon se trouve à l'intérieur d'un condensateur qui permet



FIG. 4.3 – Structure du $BaTiO_3$, les flèches représentent les déplacements atomiques lors de la transition de la phase cubique vers la phase tétragonale



FIG. 4.4 – Forme typique d'une courbe d'hystérésis. La valeur de la polarisation spontanée est réprésentée par le trait discontinu.

d'appliquer le champ électrique. Le courant de polarisation provoque alors une chute de potentiel ΔV aux bornes de la résistance R.



FIG. 4.5 – Dispositif expérimental permetant d'inverser la polarisation d'un échantillon ferroélectrique et de mesurer le courant de polarisation associé

Dans une expérience réelle, on a besoin d'un champ électrique pour provoquer une inversion de la polarisation et pour faire passer le cristal de la structure A vers la structure B. Lorsqu'on parcourt une courbe d'hystérésis complète (c'est-à-dire qu'on effectue une transformation $A \rightarrow B \rightarrow A$) le courant intégré s'annule. Lors d'une transformation $A \rightarrow B$, ce dernier ne dépend donc pas du chemin emprunté par le système pour passer d'une structure à l'autre⁵ et on peut imaginer une transformation idéale suivant un segment vertical (ligne en trait discontinu de la figure 4.4) — qui s'effectue donc sous champ nul — qui produit le même courant de polarisation que la transformation réelle. Ceci est important parce que le formalisme développé dans les sections suivantes est uniquement valable sous champ électrique total nul.

On peut maintenant définir la polarisation spontanée d'une structure ferroélectrique d'un matériau comme le courant intégré traversant l'échantillon lors de la transition de phase. Si cette transformation s'effectue en un temps Δt , la polarisation spontanée est donnée par la relation

$$P_s = \int_0^{\Delta t} j_z(t) dt \tag{4.43}$$

où l'axe z est pris suivant l'axe ferroélectrique du cristal.

Cette définition suggère, qu'il faudra abandonner la notion de polarisation absolue puisqu'uniquement des différences de polarisation ont un sens.

4.3.2 Le courant intégré

Dans la section précédente, nous avons utilisé la notion de courant intégré pour définir la différence de polarisation entre deux états d'un cristal. Dans l'approximation de Born et Oppenheimer, celle-ci peut se décomposer en une contribution nucléaire et une contribution électronique :

$$\Delta \mathbf{P} = \Delta \mathbf{P}_{nuc} + \Delta \mathbf{P}_{el} \tag{4.44}$$

 $[\]int_{P}^{\delta} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$ implique que l'intégrale curviligne $\int_{P}^{Q} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ est indépendante du chemin liant les point P et Q.

Le premier terme, qui est d \hat{u} à des charges ponctuelles, est facile à calculer. Nous allons nous concentrer sur le deuxième, mais il faut remarquer que chaque terme pris tout seul dépend de l'origine dans le cristal et ne constitue donc pas un observable physique.

Les deux états du cristal sont liés par une transformation continue du hamiltonien électronique que nous allons paramétriser à l'aide d'une variable λ^{6} . Celle-ci prend la valeur 0 quand le cristal est dans son état initial et 1 quand il est dans son état final. λ dépend évidemment du temps et on peut réécrire la relation (4.43) sous la forme

$$\Delta \mathbf{P}_{el} = \int_0^{\Delta t} \mathbf{j}_{el}(t) dt = \int_0^1 d\lambda \frac{d\mathbf{P}_{el}}{d\lambda}$$
(4.45)

avec $\lambda(0) = 0$, $\lambda(\Delta t) = 1$ et $\mathbf{j}_{el} = \frac{d\mathbf{P}_{el}}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dt}$.

Il faut maintenant déterminer une expression de $\frac{d\mathbf{P}_{el}}{d\lambda}$. Pour un cristal de taille finie, avec M bandes doublement occupées, on peut écrire ⁷

$$\mathbf{P}_{el}(\lambda) = \frac{1}{V} \int_{V} \mathbf{r} \,\rho_{\lambda}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$
(4.46)

où

$$\rho_{\lambda}(\mathbf{r}) = -\frac{2eV}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^{M} \int_{BZ} |\psi_{i\mathbf{k}}^{(\lambda)}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{k} = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^{M} \int_{BZ} |u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 d\mathbf{k}.$$
 (4.47)

V est le volume du cristal, e la charge de l'électron (e > 0) et $u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ la partie périodique de la fonction de Bloch $\psi_{i\mathbf{k}}^{(\lambda)}(\mathbf{r})$ (voir relation (4.32)). Le fait d'utiliser des fonctions de Bloch implique que le cristal doit garder une symétrie de translation pour toute valeur de λ . La théorie développée dans cette section et les sections qui suivent n'est donc valable que si le champ électrique total vaut zéro⁸.

La relation (4.46) devient alors

$$\mathbf{P}_{el}(\lambda) = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^{M} \int_{BZ} d\mathbf{k} \langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \mathbf{r} | u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle.$$
(4.48)

Les éléments de matrice $\langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})|\mathbf{r}|u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})\rangle$ sont mal définis. Dans la limite d'un cristal infini, on devrait les calculer en intégrant sur une maille du réseau cristallin ce qui est absurde puisque l'opérateur \mathbf{r} n'est pas invariant par translation.

Calculons maintenant la dérivée par rapport à λ de l'équation (4.48)

$$\frac{d\mathbf{P}_{el}}{d\lambda} = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^{M} \int_{BZ} d\mathbf{k} \left[\langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \mathbf{r} | \frac{du_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{d\lambda} \rangle + c.c. \right]$$
(4.49)

c.c. désigne le complexe conjugué.

 6 Pour que le fomalisme développé ici soit valable, il faut que le cristal reste isolant pout toute valeur de λ

⁷L'équation (4.46) n'a un sens que dans les cristaux de taille finie. Nous allons partir de cette relation pour établir une expression de $\frac{dP}{d\lambda}$ qui est valable dans la limite d'un cristal infini.

⁸En présence d'un champ électrique constant par exemple, il faut ajouter un terme $e \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$ a l'hamiltonien qui n'est visiblement pas invariant par tranlation.

En utilisant le fait que les $u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ forment une base orthonormée complète pour tout \mathbf{k} , on peut réécrire la relation (4.49)

$$\frac{d\mathbf{P}_{el}}{d\lambda} = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^{M} \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{\infty} \int_{BZ} d\mathbf{k} \left[\langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \mathbf{r} | u_j^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \langle u_j^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \frac{du_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{d\lambda} \rangle + c.c. \right]$$
(4.50)

Nous n'avons pas tenu compte du terme $\mathbf{j} = \mathbf{i}$ dans la somme puisque $|\frac{du_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})}{d\lambda}\rangle$ est orthogonale à $|u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})\rangle$ comme on peut le montrer par une formule analogue à (4.56) (il suffit de remplacer ∇_k par $\frac{d}{d\lambda}$).

Calculons maintenant le commutateur de **r** avec $H(\mathbf{k})$ (voir relation (4.34))⁹

$$[\mathbf{r}, H(\mathbf{k})] = \frac{i\hbar}{m} (\mathbf{p} + \hbar \mathbf{k}) + [\mathbf{r}, V(\mathbf{k}, \mathbf{r})] = i\nabla_k H(\mathbf{k})$$
(4.51)

On a alors

$$\langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})|[\mathbf{r},H(\mathbf{k})]|u_j^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})\rangle = (E_j(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k})) \langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})|\mathbf{r}|u_j^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})\rangle$$
(4.52)

$$= i\langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r}) | \nabla_k H(\mathbf{k}) | u_j^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r}) \rangle, \qquad (4.53)$$

d'où l'on tire

$$\langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})|\mathbf{r}|u_j^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})\rangle = i \frac{\langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})|\nabla_k H(\mathbf{k})|u_j^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})\rangle}{E_j(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k})}.$$
(4.54)

On arrive alors à l'expression suivante :

$$\frac{d\mathbf{P}_{el}}{d\lambda} = \frac{2ie}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^{M} \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{\infty} \int_{BZ} d\mathbf{k} \frac{\langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r}) | \nabla_k H(\mathbf{k}) | u_j^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r}) \rangle \langle u_j^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r}) | \frac{du_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})}{d\lambda} \rangle}{E_i(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k})} + c.c. \quad (4.55)$$

qui est maintenant bien définie dans la limite d'un cristal infini.

4.3.3 La formule de King-Smith et Vanderbilt

Avant de pouvoir utiliser la formule (4.55), il faut éliminer la somme sur j. En utilisant la méthode de perturbation non dégénérée, on vérifie facilement la relation suivante ¹⁰

$$|\nabla_{k} u_{i}^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})\rangle = \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{\infty} |u_{j}^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})\rangle \frac{\langle u_{j}^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})|\nabla_{k} H(\mathbf{k})|u_{i}^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})\rangle}{E_{i}(\mathbf{k}) - E_{j}(\mathbf{k})}.$$
(4.56)

⁹Pour démontrer que $[\mathbf{r}, V(\mathbf{k})] = i\nabla_k V(\mathbf{k})$, il suffit d'utiliser la définition de $V(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ (voir relation (1.56))

$$V(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{-ik \cdot r} V(\mathbf{r}) e^{ik \cdot r}$$

et de calculer le gradient par rapport à ${\bf k}$ de cette quantité.

 10 voi par exemple [39], page 8

En combinant cette relation avec (4.45) et (4.55), on obtient l'expression suivante

$$\Delta \mathbf{P}_{el} = \frac{2ie}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^{M} \int_{BZ} d\mathbf{k} \int_0^1 d\lambda \left\{ \langle \nabla_k u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \frac{du_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{d\lambda} \rangle - \langle \frac{du_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{d\lambda} | \nabla_k u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \right\}$$
(4.57)

qui peut être simplifiée puisqu'on a

$$\langle \nabla_k u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \frac{du_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{d\lambda} \rangle = \nabla_k \langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \frac{du_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{d\lambda} \rangle - \langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \nabla_k \frac{du_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{d\lambda} \rangle$$
(4.58)

 et

$$\langle \frac{du_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})}{d\lambda} | \nabla_k u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r}) \rangle = \frac{d}{d\lambda} \langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r}) | \nabla_k u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r}) \rangle - \langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r}) | \nabla_k \frac{du_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})}{d\lambda} \rangle.$$
(4.59)

La relation (4.57) devient alors

$$\Delta \mathbf{P}_{el} = \frac{-2ie}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^{M} \int_{BZ} d\mathbf{k} \int_0^1 d\lambda \left\{ -\nabla_k \langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \frac{du_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{d\lambda} \rangle + \frac{d}{d\lambda} \langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \nabla_k u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \right\}$$

$$(4.60)$$

Si on travaille dans la jauge périodique (4.37), l'élément de matrice $\langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})|\frac{du_i^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r})}{d\lambda}\rangle$ est périodique en **k**. L'intégrale sur la zone de Brillouin du gradient de cette quantité vaut par conséquent zéro et on peut écrire l'expression suivante de la polarisation

$$\Delta \mathbf{P}_{el} = \mathbf{P}_{el}(1) - \mathbf{P}_{el}(0) \tag{4.61}$$

avec

$$\mathbf{P}_{el}(\lambda) = -\frac{2ie}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^M \int_{BZ} d\mathbf{k} \langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \nabla_k u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle.$$
(4.62)

Cette relation constitue la forme analytique de la formule de King-Smith et Vanderbilt. Dans les calculs numériques, elle n'est malheureusement pas applicable. Pour calculer l'intégrale, il faudrait connaître les fonctions $u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ en tout point \mathbf{k} de la zone de Brillouin. Mais pour garder des temps de calculs raisonnables, on doit se contenter de les calculer en un nombre restreint de points formant une grille de Monkhorst-Pack (voir section 1.7). En plus, les $u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ sont obtenus par minimisation numérique d'une expression variationelle, ce qui fait que leurs phases sont complètement aléatoires (voir la remarque à la fin de la section 4.2.2).

Pour transformer la relation (4.62) en une forme plus pratique, remarquons d'abord que l'intégrale sur la zone de Brillouin peut être effectuée de manière équivalente sur toute maille élémentaire du réseau réciproque. Nous choisissons ici une maille ayant la forme d'un prisme de base A et dont l'axe est parallèle à un vecteur \mathbf{G}_{\parallel} du réseau réciproque (voir figure 4.6). La projection de $\mathbf{P}_{el}(\lambda)$ sur \mathbf{G}_{\parallel} s'écrit alors

$$\mathbf{P}_{\parallel}(\lambda) = -\frac{2ie}{(2\pi)^3} \int_A d\mathbf{k}_{\perp} \sum_{i=1}^M \int_0^{|\mathbf{G}_{\parallel}|} dk_{\parallel} \langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \frac{\partial u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{\partial k_{\parallel}} \rangle.$$
(4.63)

En écrivant la polarisation sous cette forme, nous voyons apparaître l'expression de la phase de Zak introduite dans la section 4.2.4. Si l'espace réciproque est échantillonné comme sur la



FIG. 4.6 – Maille élémentaire du réseau réciproque ayant la forme d'un prisme dont l'axe est parallèle au vecteur \mathbf{G}_{\parallel}

figure 4.6 (c'est-à-dire que nous avons N points dans la direction de \mathbf{G}_{\parallel} , on peut utiliser les relations (4.40) et (4.41) pour obtenir l'expression discrétisée de la polarisation

$$\mathbf{P}_{\parallel}(\lambda) = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int_A d\mathbf{k}_{\perp} \Phi^{(\lambda)}(\mathbf{k}_{\perp})$$
(4.64)

avec

$$\Phi^{(\lambda)}(\mathbf{k}_{\perp}) = \Im \ln \left[\prod_{j=0}^{N-1} \det[S(\mathbf{k}_j, \mathbf{k}_{j+1})] \right]$$
(4.65)

S est la matrice de recouvrement entre orbitales de Bloch (voir relation(4.42)) et $\mathbf{k}_j = \mathbf{k}_{\perp} + \frac{j}{N} \mathbf{G}_{\parallel}$ (j = 0, 1, ..., N-1). C'est cette équation qui est utilisée en calcul *ab initio* pour calculer la polarisation spontanée des matériaux ferroélectriques.

Avant de terminer cette section, insistons sur deux points importants :

- 1. l'équation (4.64) n'est valable que si l'on travaille dans la jauge périodique définie par la relation (4.37);
- 2. on pourrait être tenté de considérer $\mathbf{P}_{\parallel}(\lambda)$ comme une expression absolue de la polarisation ce qui n'a aucun sens puisqu'uniquement des différences de polarisation sont bien définies et mesurables.

4.3.4 Fonctions de Wannier

Afin de donner une signification physique à la relation (4.62), nous allons l'exprimer en termes de fonctions de Wannier. Celles-ci ont l'avantage d'être localisées dans l'espace direct.

Elles sont liées aux fonctions de Bloch (localisées dans l'espace réciproque) par la relation¹¹

$$u_n^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\Omega}{L}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})} W_n^{(\lambda)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$$
(4.66)

où nous avons sommé sur tous les vecteurs ${f R}$ du réseau direct. La transformation inverse s'écrit :

$$W_n^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{L\Omega}}{(2\pi)^3} \int_{BZ} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_n^{(\lambda)}(\mathbf{k},\mathbf{r}) d\mathbf{k}.$$
(4.67)

Calculons maintenant le gradient des fonctions de Bloch (4.66) :

$$\nabla_k u_n^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = -i \sqrt{\frac{\Omega}{L}} \sum_{\mathbf{R}} (\mathbf{r} - \mathbf{R}) W_n^{(\lambda)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R})}$$
(4.68)

la relation (4.62) devient alors

$$\mathbf{P}_{el}(\lambda) = -\frac{2e}{\Omega} \sum_{n=1}^{M} \int d\mathbf{r} \, \mathbf{r} |W_n^{(\lambda)}(\mathbf{r})|^2$$
(4.69)

et la contribution de la bande n à la polarisation s'écrit

$$\mathbf{P}_{n,el}(\lambda) = -\frac{2e}{\Omega} \int d\mathbf{r} \, \mathbf{r} |W_n^{(\lambda)}(\mathbf{r})|^2.$$
(4.70)

Nous voyons donc que la polarisation due aux électrons de la bande n est liée au centre de gravité des fonctions de Wannier $W_n^{(\lambda)}(\mathbf{r})$ et nous pouvons assimiler le gaz électronique à un système de charges ponctuelles situées aux centres des fonctions de Wannier associées aux bandes occupées.



FIG. 4.7 – Représentation schématique du déplacement du centre des fonctions de Wannier

Nous pouvons donc réécrire la relation (4.61)

$$\Delta \mathbf{P}_{el} = -\frac{2e}{\Omega} \sum_{i=1}^{M} \mathbf{d}_i \tag{4.71}$$

où

$$\mathbf{d}_{i} = \int d\mathbf{r} \, \mathbf{r} \left[|W_{i}^{(1)}(\mathbf{r})|^{2} - |W_{i}^{(0)}(\mathbf{r})|^{2} \right]$$
(4.72)

est le déplacement du centre de gravité des fonctions de Wannier (voir figure 4.7).

¹¹Dans la relation (4.66), nous avons supposé que les bandes d'énergie du solide sont bien séparées les unes des autres.

4.4 Réalisation pratique

Dans la section 4.3.3, nous avons vu qu'il faut changer de maille élémentaire dans le réseau réciproque pour pouvoir utiliser la formule de King-Smith et Vanderbilt (4.62). Dans cette section, nous allons montrer comment on peut réaliser cette opération dans la pratique pour calculer la décomposition de la polarisation dans la base des vecteurs de translation primitives du réseau réciproque \mathbf{G}_i .

Introduisons d'abord des vecteurs normés \mathbf{g}_i

$$\mathbf{g}_i = \frac{\mathbf{G}_i}{|\mathbf{G}_i|}.\tag{4.73}$$

Supposons que nous voulons calculer la décomposition de la polarisation \mathbf{P} dans la base des vecterus \mathbf{g}_i

$$\mathbf{P} = P_1 \mathbf{g}_1 + P_2 \mathbf{g}_2 + P_3 \mathbf{g}_3. \tag{4.74}$$

Pour calculer par exemple P_1 , nous devons poser $\mathbf{G}_{\parallel} = \mathbf{G}_1$. Pour montrer, comment la projection de \mathbf{P} suivant \mathbf{G}_{\parallel} est lié à P_1 , nous devons introduire une nouvelle base orthonormée $\mathbf{g}_i^{(1)}$ définie par la relation

$$\begin{cases} \mathbf{g}_{1}^{(1)} = \mathbf{g}_{1} \\ \mathbf{g}_{i}^{(1)} \cdot \mathbf{g}_{j}^{(1)} = \delta_{ij} \quad i, j = 1, \dots, 3. \end{cases}$$

$$(4.75)$$

La figure 4.8 illustre ce changement de base. Le vecteur $\mathbf{g}_1 = \mathbf{g}_1^{(1)} = \frac{\mathbf{G}_{\parallel}}{|\mathbf{G}_{\parallel}|}$ définit l'axe du prisme (trait discontinu) utilisé comme maille élémentaire à la place de la première zone de Brillouin tandis que $\mathbf{g}_2^{(1)}$ et $\mathbf{g}_3^{(1)}$ définissent le plan de sa base.



FIG. 4.8 – Changement de base dans le réseau réciproque. Le rectangle en traits discontinus schématise la nouvelle maille élémentaire du réseau réciproque utilisée pour appliquer la formule de King-Smith et Vanderbilt (4.62)

La décomposition de la polarisation dans cette nouvelle base s'écrit alors

$$\mathbf{P} = P_1^{(1)} \mathbf{g}_1^{(1)} + P_2^{(1)} \mathbf{g}_2^{(1)} + P_3^{(1)} \mathbf{g}_3^{(1)}$$
(4.76)

et sa projection suivant $\mathbf{g}_1^{(1)}$, calculée à l'aide de la relation (4.64) ¹² vaut

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{g}_1 = P_1^{(1)}. \tag{4.77}$$

On répète cette opération pour \mathbf{g}_2 et \mathbf{g}_3 en définissant chaque fois une nouvelle base orthonormée $\mathbf{g}_k^{(l)}$ (k, l = 1, ..., 3). On obtient alors les trois projections de la polarisation suivant \mathbf{g}_1 , \mathbf{g}_2 et \mathbf{g}_3

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{g}_i = P_i^{(i)}. \tag{4.78}$$

Dans le cas général, où les vecteurs du réseau réciproque ne sont pas orthogonaux, les projections $P_i^{(i)}$ ne sont sont pas égales aux composantes P_i de la polarisation dans cette base

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{g}_i = P_1 \mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{g}_i + P_2 \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{g}_i + P_3 \mathbf{g}_3 \cdot \mathbf{g}_i \quad i = 1, \dots, 3.$$

$$(4.79)$$

Cette relation constitue un système d'équations linéaires qu'on peut réecrire sous forme matricielle

$$\begin{pmatrix} \mathbf{P} \cdot \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{P} \cdot \mathbf{g}_2 \\ \mathbf{P} \cdot \mathbf{g}_3 \end{pmatrix} = \Gamma \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix}$$
(4.80)

en introduisant le tenseur métrique Γ dont les éléments sont donnés par

$$\Gamma_{ij} = \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j \quad i, j = 1, \dots, 3 \tag{4.81}$$

Pour obtenir les composantes P_i de la polarisation, il suffit alors d'inverser la matrice Γ

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \Gamma^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{P} \cdot \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{P} \cdot \mathbf{g}_2 \\ \mathbf{P} \cdot \mathbf{g}_3 \end{pmatrix}.$$
 (4.82)

4.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons donné une brève introduction à la théorie des phases de Berry et nous avons montré comment on peut l'appliquer à l'étude de la polarisation spontanée des matériaux ferroélectriques.

En partant du formalisme général, nous avons étendu la notion de phase de Berry, décrivant l'évolution adiabatique d'un système physique quelconque, aux ondes de Bloch des électrons dans un cristal. Après avoir donné une définition de la polarisation spontanée d'un cristal ferroélectrique, nous avons montré comment on peut calculer cette quantité en l'identifiant à la phase de Zak des fonctions d'ondes électroniques.

Dans le chapitre suivant, nous appliquerons ce formalisme pour étudier la charge effective de Born du niobium dans les deux phases du niobate de lithium et pour calculer la polarisation spontanée de ce matériau.

¹²La raison pour laquelle la formule de King-Smith et Vanderbilt permet de calculer $P_1^{(1)}$ et pas P_1 vient du fait que c'est dans la base orthonormée des vecteurs $\mathbf{g}_i^{(1)}$ qu'on peut écrire le gradiant de la formule (4.62) sous la forme $\left(\frac{\partial}{\partial k_{\perp}}, \frac{\partial}{\partial k_{\parallel}}\right)$.

Chapitre 5

Charges effectives, Polarisation

5.1 Introduction

La charge statique d'un ion isolé est une quantité bien définie. Mais, quand on essaie d'étendre sa définition aux ions d'un cristal, on recontre des difficultés qui sont liées au caractère délocalisé de la densité électronique. Une définition rigoureuse n'est possible que dans la limite d'un matériau purement ionique.

La charge effective de Born¹, par contre, correspond à une grandeur physique qui est expérimentalement mesurable. C'est une charge dynamique liée à la variation de la polarisation induite par un déplacement collectif des noyaux appartenant à un sous-réseau donné. Le tenseur des charges effectives est défini par la relation

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

 $Z^*_{\kappa,\alpha\beta}$ est donc le coefficient de proportionalité (à l'ordre linéaire et sous champ électrique nul) qui lie la variation de la polarisation dans la direction β au déplacement du sous-réseau d'atomes κ dans la direction α .

Afin d'illustrer le concept de charge dynamique, considérons une molécule diatomique XY. Appelons u la distance interatomique et p(u) son moment dipolaire électrique. La charge statique des ions vaut

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

et la charge dynamique s'écrit

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

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

Nous voyons donc que Z^* est composé de 2 termes. Le premier est la charge statique. Le deuxième correspond à une contribution dynamique qui est due au transfert de charges entre les atomes lors

¹En chimie, on utilise plutôt l'expression "Atomic Polar Tensor" (APT).

de la modification de la distance interatomique. Z^* peut donc atteindre des valeurs importantes, largement supérieures à Z, à condition que Z varie rapidement avec u ou que le transfert de charges s'effectue sur une grande distance.

Ce modèle très simple permet déjà de comprendre les mécanismes principaux qui déterminent l'amplitude de Z^* . Un modèle plus sophistiqué est le "bond orbital model" (BOM) de Harrison [41]. Le BOM utilise l'approximation des liaisons fortes (tight-binding) et ne considère que l'interaction entre plus proches voisins. D'après le BOM, c'est la variation de l'intégrale de résonance (le hopping) avec la distance interatomique qui détermine le transfert de charges entre atomes et donc l'amplitude de Z^* .

Les charges effectives ont un effet important sur la dynamique du réseau cristallin. Elles sont responsables de l'interaction coulombienne à longue portée entre noyaux qui provoque le "splitting" ² entre les modes longitudinaux (LO) et transverses (TO) des phonons optiques ainsi que l'instabilité ferroélectrique dans les matériaux ABO_3 . Dans ce chapitre, nous appliquerons la théorie exposée dans les chapitres 1 et 4 pour étudier les charges effectives de Born dans les deux phases du niobate de lithium.

5.2 Calcul des charges effectives par phases de Berry

Comme le tenseur des charges effectives constitue la dérivée première de la polarisation par rapport à un déplacement atomique, on peut utiliser les formules de la section 4.3.3 pour en établir une expression. Séparons d'abord la contribution ionique ³, Z_{κ} , de la contribution due aux électrons de valence, $\Delta Z^*_{\kappa,\alpha\beta}$

$$Z^*_{\kappa,\alpha\beta} = Z_\kappa \delta_{\alpha\beta} + \Delta Z^*_{\kappa,\alpha\beta}. \tag{5.4}$$

Dans les sections 5.2.1 et 5.2.2, nous allons montrer, comment on peut utiliser les expressions continues (4.62) et discrètes (4.64) de la formule de King-Smith et Vanderbilt pour calculer la partie électronique du tenseur des charges effectives.

5.2.1 Expression continue

Dérivons la relation (4.62) par rapport au déplacement du sous-réseau d'atomes κ dans la direction α , on obtient ⁴ :

$$\Delta Z_{\kappa,\alpha\beta}^{*} = -\frac{2ie\Omega}{(2\pi)^{3}} \sum_{i=1}^{M} \int_{BZ} d\mathbf{k} \frac{\partial}{\partial \tau_{\kappa\alpha}} \langle u_{i}(\mathbf{k},\mathbf{r}) | \frac{\partial u_{i}(\mathbf{k},\mathbf{r})}{\partial k_{\beta}} \rangle \rangle$$

$$= -\frac{2ie\Omega}{(2\pi)^{3}} \sum_{i=1}^{M} \int_{BZ} d\mathbf{k} \left[\langle \frac{\partial u_{i}(\mathbf{k},\mathbf{r})}{\partial \tau_{\kappa\alpha}} | \frac{\partial u_{i}(\mathbf{k},\mathbf{r})}{\partial k_{\beta}} \rangle + \langle u_{i}(\mathbf{k},\mathbf{r}) | \frac{\partial^{2} u_{i}(\mathbf{k},\mathbf{r})}{\partial k_{\beta}\partial \tau_{\kappa\alpha}} \rangle \right]. \quad (5.5)$$

Le deuxième élément de matrice peut être réécrit sous la forme

$$\frac{\langle u_i(\mathbf{k},\mathbf{r})|\frac{\partial^2 u_i(\mathbf{k},\mathbf{r})}{\partial k_\beta \partial \tau_{\kappa\alpha}}\rangle = \frac{\partial}{\partial k_\beta} \langle u_i(\mathbf{k},\mathbf{r})|\frac{\partial u_i(\mathbf{k},\mathbf{r})}{\partial \tau_{\kappa\alpha}}\rangle - \langle \frac{\partial u_i(\mathbf{k},\mathbf{r})}{\partial k_\beta}|\frac{\partial u_i(\mathbf{k},\mathbf{r})}{\partial \tau_{\kappa\alpha}}\rangle.$$
(5.6)

 2 une levée de la dégénére
scence des modes LO et TO en Γ

³Le terme "ion" désigne ici le système formé par le noyau et les électrons de coeur dont la charge vaut Z_{κ} .

⁴Dans cette expression, $\tau_{\kappa\alpha}$ joue un rôle analogue au paramètre λ que nous n'écrivons plus pour des raisons de commodité

Le premier terme du membre de droite est le gadient d'une quantité ayant la périodicité du réseau réciproque. Dans la jauge périodique (voir relation (4.37)), son intégrale sur la zone de Brillouin vaut par conséquent zéro.

En utilisant la symétrie de l'inversion du temps, on peut réécrire la relation (5.5) sous la forme

$$\Delta Z^*_{\kappa,\alpha\beta} = -\frac{4ie\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^M \int_{BZ} d\mathbf{k} \langle \frac{\partial u_i(\mathbf{k},\mathbf{r})}{\partial k_\beta} | \frac{\partial u_i(\mathbf{k},\mathbf{r})}{\partial \tau_{\kappa\alpha}} \rangle$$
(5.7)

qui peut être utilisée pour calculer les charges effectives dans un matériau donné.

5.2.2 Expression discrète

Au lieu d'utiliser la formule (5.7), on peut calculer les charges effectives par différences finies de la polarisation

$$Z^*_{\kappa,\alpha\beta} = \Omega \lim_{\Delta\tau_{\kappa\alpha}\to 0} \frac{\Delta P_{\beta}}{\Delta\tau_{\kappa\alpha}} \cong \Omega \frac{\Delta P_{\beta}}{\Delta\tau_{\kappa\alpha}}.$$
(5.8)

Cette approche est équivalente à celle décrite dans la section précédente, mais plus directe d'un point de vue numérique. Il suffit de calculer la différence de polarisation (par les formules (4.61), (4.64) et (4.44)) entre l'état de référence du cristal et un état où tous les atomes du sous réseau κ ont été déplacés d'une quantité $\Delta \tau_{\kappa\alpha}$.

Dans la pratique, on doit calculer la polarisation dans la direction d'un vecteur \mathbf{G}_{\parallel} du réseau réciproque. On est donc obligé de calculer Z_{κ}^* d'abord dans le repère du réseau réciproque et d'effectuer ensuite une transformation de coordonnées pour obtenir son expression dans un repère cartésien. Dans la discussion qui suit, nous allons utiliser les mêmes notations que dans la section 4.4. Les symboles primés représentent les coordonnées des différentes grandeurs vectorielles et tensorielles dans le repère cartésien tandis que leur coordonnées dans le repère du réseau réciproque sont notées par des symboles non primés.

Pour calculer Z_{κ}^* dans la base du réseau réciproque, nous devons déplacer les atomes κ d'une quantité infinitésimale $\Delta \tau_{\kappa}$ suivant les trois vecteurs \mathbf{g}_1 , \mathbf{g}_2 et \mathbf{g}_3 et calculer les variations de polarisation (c'est-à-dire leurs composantes dans la base des \mathbf{g}_i) qui en résultent.

Soient Λ_{ij} les composantes des vecteurs \mathbf{g}_i dans le repère cartésien défini par les vecteurs orthonormés \mathbf{e}_j

$$\mathbf{g}_i = \sum_{j=1}^3 \Lambda_{ij} \mathbf{e}_j. \tag{5.9}$$

La polarisation s'écrit dans ces deux repères

$$\mathbf{P} = \sum_{k=1}^{3} P_k' \mathbf{e}_k = \sum_{l=1}^{3} P_l \mathbf{g}_l.$$
 (5.10)

En injectant la relation (5.9) dans la relation (5.10) et en identifiant les composantes de **P** dans la base des \mathbf{e}_i , on obtient la loi de transformation de la polarisation

$$P'_{k} = \sum_{l=1}^{3} P_{l} \Lambda_{lk}.$$
 (5.11)

Et on trouve de la même façon la loi de transformation pour les déplacements τ_{κ}

$$\tau_{\kappa\nu}' = \sum_{\alpha=1}^{3} \tau_{\kappa\alpha} \Lambda_{\alpha\nu}.$$
(5.12)

La dérivée par rapport à τ_{κ} se transforme alors (voir par exemple [40, page 286])

$$\frac{d}{d\tau'_{\kappa\nu}} = \sum_{\alpha=1}^{3} \Lambda_{\nu\alpha}^{-1} \frac{d}{d\tau_{\kappa\alpha}}.$$
(5.13)

En combinant les relations (5.11) et (5.13), on obtient la loi de transformation du tenseur des charges effectives

$$Z_{\kappa,\nu\mu}^{\prime*} = \Omega \frac{\partial P_{\mu}^{\prime}}{\partial \tau_{\kappa\nu}^{\prime}}$$

=
$$\Omega \sum_{\alpha,\beta=1}^{3} \Lambda_{\beta\mu} \Lambda_{\nu\alpha}^{-1} \frac{\partial P_{\beta}}{\partial \tau_{\kappa\alpha}}$$

=
$$\sum_{\alpha,\beta=1}^{3} \Lambda_{\nu\alpha}^{-1} Z_{\kappa,\alpha\beta}^{*} \Lambda_{\beta\mu}.$$
 (5.14)

Cette loi peut encore s'écrire sous forme matricielle

$$Z_{\kappa}^{\prime*} = \Lambda^{-1} Z_{\kappa}^* \Lambda. \tag{5.15}$$

En résumé, pour déterminer les composantes du tenseur des charges effectives dans un repère cartésien, il faut d'abord les calculer dans le repère du réseau réciproque et appliquer ensuite la transformation (5.15).

5.3 Résultats par réponse linéaire

Nous avons utilisé les techniques décrites dans la section 1.9 pour calculer les charges effectives dans les deux phases du LiNbO₃. Pour rendre l'analyse des résultats plus aisé, nous n'allons plus travailler dans le repère hexagonal comme dans le chapitre 3 mais dans un repère cartésien. Celui-ci est choisi de façon à ce que son axe z soit confondu avec l'axe c de la maille hexagonale. Pour pouvoir faire plus facilement le lien avec les positions atomiques rapportées dans le chapitre 3 (tableaux 3.1 et 3.3), nous indiquons dans le tableau 5.1 les coordonnées cartésiennes (en Å) des 10 atomes dans la maille rhomboédrique.

Le tableau 5.2 donne les charges effectives de Nb1 et Li1 dans les deux phases. Les charges de Nb2 et Li2 s'obtiennent en prenant les transposées de Z_{Nb1}^* et Z_{Li1}^* .

On voit que la charge du niobium est anisotrope dans le plan xy. En plus, elle est supérieure à la charge qu'aurait cet atome si le LiNbO₃ était un cristal purement ionique (+5). Ceci indique déjà que le transfert d'électrons entre le niobium et l'oxygène n'est pas complet mais que ces deux atomes interagissent par des liaisons fortement covalentes. Cette observation sera confirmée dans la section 5.5, où nous analyserons la contribution des différents groupes de bandes d'énergie (figure 3.8) à la charge du niobium.

$_{\rm phase}$	paraélec	$_{\rm phase}$	${ m phase}~{ m ferro\'electrique}$		
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	6,751	0,000	0,000	$6,\!867$
0,000	0,000	$3,\!375$	0,000	0,000	3,918
0,000	0,000	10,126	0,000	0,000	10,785
-1,486	-0,640	$7,\!876$	-1,526	-0,650	7,752
$1,\!297$	-0,967	$7,\!876$	1,326	-0,997	7,752
0,189	$1,\!607$	$7,\!876$	0,200	$1,\!646$	7,752
-1,297	0,967	$5,\!626$	-1,267	0,895	5,463
-0,189	$-1,\!607$	$5,\!626$	-0,142	-1,545	5,463
1,486	$0,\!640$	5,626	1,409	$0,\!650$	5,463
	phase 0,000 0,000 0,000 -1,486 1,297 0,189 -1,297 -0,189 1,486	$\begin{array}{c ccccc} phase paraélec\\ \hline 0,000 & 0,000\\ 0,000 & 0,000\\ 0,000 & 0,000\\ 0,000 & 0,000\\ -1,486 & -0,640\\ 1,297 & -0,967\\ 0,189 & 1,607\\ -1,297 & 0,967\\ -0,189 & -1,607\\ 1,486 & 0,640\\ \end{array}$	$\begin{array}{c ccccc} phase \ paraélectrique \\ \hline 0,000 & 0,000 & 0,000 \\ 0,000 & 0,000 & 6,751 \\ 0,000 & 0,000 & 3,375 \\ 0,000 & 0,000 & 10,126 \\ -1,486 & -0,640 & 7,876 \\ 1,297 & -0,967 & 7,876 \\ 0,189 & 1,607 & 7,876 \\ -1,297 & 0,967 & 5,626 \\ -0,189 & -1,607 & 5,626 \\ 1,486 & 0,640 & 5,626 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c ccccc} phase paraélectrique & phase \\ \hline 0,000 & 0,000 & 0,000 & 0,000 \\ 0,000 & 0,000 & 6,751 & 0,000 \\ 0,000 & 0,000 & 3,375 & 0,000 \\ 0,000 & 0,000 & 10,126 & 0,000 \\ -1,486 & -0,640 & 7,876 & -1,526 \\ 1,297 & -0,967 & 7,876 & 1,326 \\ 0,189 & 1,607 & 7,876 & 0,200 \\ -1,297 & 0,967 & 5,626 & -1,267 \\ -0,189 & -1,607 & 5,626 & -0,142 \\ 1,486 & 0,640 & 5,626 & 1,409 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c cccccc} phase \ paraélectrique & phase \ ferroélec\\ \hline 0,000 & 0,000 & 0,000 & 0,000 & 0,000\\ \hline 0,000 & 0,000 & 6,751 & 0,000 & 0,000\\ \hline 0,000 & 0,000 & 3,375 & 0,000 & 0,000\\ \hline 0,000 & 0,000 & 10,126 & 0,000 & 0,000\\ \hline -1,486 & -0,640 & 7,876 & -1,526 & -0,650\\ \hline 1,297 & -0,967 & 7,876 & 1,326 & -0,997\\ \hline 0,189 & 1,607 & 7,876 & 0,200 & 1,646\\ \hline -1,297 & 0,967 & 5,626 & -1,267 & 0,895\\ \hline -0,189 & -1,607 & 5,626 & -0,142 & -1,545\\ \hline 1,486 & 0,640 & 5,626 & 1,409 & 0,650\\ \hline \end{array}$

TAB. 5.1 – Coordonnées cartésiennes (en Å) des 10 atomes de la maille rhomboéd rique.

	phase p	oaraélec	trique	phase	ferroélec	trique
Nb1	8,266	2,074	0,000	$7,\!305$	$1,\!623$	0,000
	-2,074	8,266	0,000	$-1,\!623$	$7,\!305$	0,000
	0,000	0,000	9,063	0,000	0,000	$6,\!880$
Li1	$1,\!156$	0,000	0,000	1,204	-0,256	0,000
	0,000	1,156	0,000	0,256	1,204	0,000
	0,000	0,000	1,120	0,000	0,000	1,039

TAB. 5.2 – Charges effectives (en unités atomiques) du niobium et du lithium dans les deux phases du LiNbO $_3$.

Lors de la transition de phase, les éléments diagonaux de Z_{Nb}^* diminuent presque d'une unité dans le plan xy et même de deux unités dans la direction de l'axe z. Dans le chapitre 6, on verra que ce sont les charges effectives élevées dans le LiNbO₃ qui sont responsables de l'instabilité ferroélectrique et que leur diminution dans la phase ferroélectrique supprime en partie cet effet déstabilisant.

La charge effective du lithium, par contre, est très proche de sa charge ionique (+1) dans les deux phases. Ceci confirme l'affirmation faite dans la section 3.4 que dans le LiNbO₃, le Li est dans une configuration une fois ionisée. Cette première analyse des charges effectives permet donc de révéler le caractère partiellement ionique, partiellement covalent des liaisons chimiques dans le niobate de lithium.

Le tableau 5.3 donne les charges effectives des 6 atomes d'oxygène de la maille rhomboédrique. La dernière ligne donne les valeurs propres des parties symétriques de ces tenseurs qui sont

	phase	paraélec	trique	phase	ferroéleo	trique
01	-4,480	0,000	2,451	-4,072	-0,232	1,780
	0,000	-1,801	0,000	-0,306	$-1,\!600$	0,172
	$2,\!292$	0,000	-3,394	1,841	0,132	$-2,\!640$
Ω^2	-2 471	1 160	-1 225	-2 451	1.949	-1.039
02	$\frac{2}{1160}$	-3.810	2,122	1 168	-3,212	1,000 1 456
	-1,146	1,985	-3,394	-1,035	1,528	-2,640
O3	-2,471	-1,160	$-1,\!225$	-1,986	-0,899	-0,741
	-1,160	-3,810	-2,122	-0,973	$-3,\!687$	$-1,\!627$
	-1,146	-1,985	-3,394	-0,806	$-1,\!660$	$-2,\!640$
04	-2 471	1 160	-1 225	-1 986	0.899	-0 741
01	1.160	-3.810	2.122	0.973	-3.687	1.627
	-1,146	1,985	-3,394	-0,806	1,660	-2,640
O5	-2,471	-1,160	$-1,\!225$	-2,451	-1,242	-1,039
	-1,160	-3,810	-2,122	-1,168	-3,222	-1,456
	-1,146	-1,985	-3,394	-1,035	-1,528	$-2,\!640$
O6	-4 480	0.000	$2\ 451$	-4 072	0.232	1 780
00	0,000	-1 801	0,000	0.306	-1 600	-0.172
	2,292	0,000	-3,394	1,841	-0,132	-2,640
v.p.	-6,369	-1,505	-1,800	-5,328	-1,405	-1,578

TAB. 5.3 – Charges effectives (en unités atomiques) des 6 atomes d'oxygène dans les deux phases du LiNbO₃. La dernière ligne donne les valeurs propres des parties symétriques de Z_O^* .

identiques pour les 6 atomes. Comme dans le cas de Z_{Nb}^* , les charges effectives des oxygènes diminuent lors de la transition de phase, même si l'effet est moins prononcé que dans le cas du niobium.

Examinons maintenant les vecteurs propres de Z_O^* . Le tableau 5.4 donne les modules des
produits scalaires des vecteurs propres avec les vecteurs unitaires pointant suivant les liaisons Nb-O. On voit que les vecteurs propres correspondants aux plus grandes valeurs propres pointent

Phase	Atome	Produit scalaire			
paraélectrique	$O1 \ge O6$	$0,\!945$	0,023	$0,\!324$	
		(-6, 369)	-1,505	-1,800)	
ferroélectrique	$O1 \ge O3$	0,961	0,026	$0,\!274$	
	$O4 \ge O6$	0,905	0,117	0,408	
		(-5, 328)	-1,405	-1,578)	

TAB. 5.4 – Produits scalaires entre les vecteurs propres des tenseurs des charges effectives et les vecteurs unitaires pointant le long des liaisons Nb-O, pour différents oxygènes. Entre paranthèses, nous avons rappelé les valeurs propres correspondantes.

principalement suivant ces liaisons. Ceci est une propriété qui a déjà été observée dans d'autres oxydes ABO₃ comme le BaTiO₃ [41] ou le KNbO₃ [42]. Elle est un indicateur de l'interaction covalente intense entre le métal de transition (Ti, Nb) et les atomes d'oxygène et du transfert de charges le long des liaisons, lors d'une variation de la distance interatomique, qui en résulte.

En examinant le tableau 5.4, on voit également que, dans la phase ferroélectrique, les vecteurs propres correspondant aux atomes d'oxygène du triangle inférieur (O4, O5 et O6, voir figure 3.5 et tableau 5.1) s'écartent légèrement de cette tendance générale. Ceci n'est pas surprenant si on se rappelle les déformations de l'octaèdre lors de la transition de phase : nous avons vu dans la section 3.3, que le triangle supérieur subit une simple dilatation tandis que le triangle en dessous de l'atome de niobium tourne légèrement autour de l'axe c. Ce sont ces distortions asymétriques qui forcent les vecteurs propres à s'écarter davantage des directions Nb-O.

En résumé, cette première analyse a montré que le niobium et l'oxygène possèdent des charges effectives anormalement élevées, largement supérieures à la charge ionique. En plus, elle a confirmé le caractère partiellement covalent, partiellement ionique des liaisons chimiques dans le niobate de lithium. En particulier, elle a montré qu'il y a un transfert de charge important le long des liaisons Nb-O. Cette étude sera poussée plus loin dans les sections qui suivent, où nous allons analyser les contributions des différentes bandes d'énergie à la charge du niobium.

5.4 Résultats par phases de Berry

Dans la section 5.2.2, nous avons décrit comment on peut appliquer la formule de King-Smith et Vanderbilt pour calculer les charges effectives de Born en prenant des différences finies de la polarisation. Cette approche a l'avantage qu'elle permet d'utiliser soit la LDA, soit la GGA comme approximation de l'énergie d'échange-corrélation ce qui n'est pas possible actuellement si on utilise les méthodes habituelles de réponse linéaire 5.

Dans nos calculs, nous avons déplacé l'atome de niobium de 0,02 bohr suivant les trois vecteurs \mathbf{g}_1 , \mathbf{g}_2 et \mathbf{g}_3 du réseau réciproque et nous avons calculé les variations de la polarisation qui en résultent. Pour cela, nous avons approché l'intégrale de surface de la relation (4.64) par une somme sur 16 points \mathbf{k} et nous avons intégré la phase de Zak numériquement sur un chemin

⁵Ceci ne veut pas dire qu'il est impossible d'utiliser la DFPT en GGA mais plutôt que le logiciel ABINIT ne permet pas actuellement de faire ce genre de calculs.

discrétisé en 20 points k. En utilisant le langage de la section 1.7, on peut dire que nous avons calculé la polarisation sur une grille $4 \times 4 \times 20$.

Le tableau 5.5 résume les résultats obtenus pour la charge effective du niobium ⁶. Pour comparer, nous avons rappelé le tenseur Z_{Nb}^* calculé par réponse linéaire. On voit que les résultats

	phase	paraélec	trique	phase	ferroéleo	trique
LDA	8,259	2,068	0,000	7,302	$1,\!615$	0,000
	-2,068	8,259	0,000	$-1,\!615$	7,302	0,000
	0,000	0,000	9,079	0,000	0,000	$6,\!830$
GGA	8,399	2,104	0,000	$7,\!234$	$1,\!590$	0,000
	-2,104	8,399	0,000	-1,590	$7,\!234$	0,000
	0,000	0,000	$9,\!287$	0,000	0,000	$6,\!457$
DFPT	8,266	2,074	0,000	7,305	$1,\!623$	0,000
	-2,074	8,266	0,000	-1,623	7,305	0,000
	0,000	0,000	9,063	0,000	0,000	$6,\!880$

TAB. 5.5 – Charge effective du niobium, calculé par phases de Berry en LDA et GGA. Pour comparer ces résultats avec ceux de la section 5.3, nous avons rappelé Z_{Nb}^* calculé en réponse linéaire dans la partie inférieure du tableau.

obtenus en LDA par phase de Berry sont en excellent accord avec ceux obtenus par réponse linéaire. Les écarts sont en général de l'ordre de quelque millièmes.

Les éléments de Z_{Nb}^* calculés en GGA sont très proches de ceux calculés en LDA. La seule exception concerne l'élément $Z_{Nb,33}^*$. L'écart est particulièrement important dans la phase ferroélectrique.

Il est clair qu'en faisant différentes approximations (LDA, GGA), on fait des erreurs différentes ce qui permet d'expliquer en partie la différence entre ces valeurs. Mais une autre cause provient du fait que les positions atomiques obtenues par optimisations structurales (tableaux 3.2 et 3.4) en LDA et en GGA ne sont pas parfaitement identiques. Et comme dans la phase ferroélectrique, les atomes ont plus de degrés de liberté que dans la phase paraélectrique, la différence est plus importante dans cette phase.

Pour voir l'importance relative de ces deux causes, nous avons recalculé la charge effective du Nb dans la phase paraélectrique en GGA en utilisant les paramètres géométriques optimisés en LDA

$$Z_{Nb}^{*} = \begin{pmatrix} 8,300 & 2,077 & 0,000 \\ -2,077 & 8,300 & 0,000 \\ 0,000 & 0,000 & 9,114 \end{pmatrix}.$$
 (5.16)

On voit que ce tenseur est maintenant plus proche de celui obtenu en LDA. Par conséquent, l'écart entre les résultats LDA/GGA dans le tableau 5.5 est principalement dû au fait que ces deux approximations donnent des paramètres de maille et des positions atomiques légèrement différents. La phase de Berry en elle même est donc assez insensible à l'approximation de l'énergie d'échange-corrélation.

⁶Pour éviter des confusions, nous rappelons que tous les calculs effectués en LDA ont été faits en utilisant les paramètres de maille et les positions atomiques optimisés en LDA (chapitre 3). De même, les calculs en GGA ont été effectués en utilisant les paramètres optimisés en GGA.

5.5 Décomposition bande par bande de la charge effective du niobium

Nous avons vu dans les sections précédentes que les charges effectives dans le niobate de lithium sont anormalement élevées. Nous avons évoqué comme cause l'interaction entre les niveaux 4d du niobium et 2p de l'oxygène. Dans cette section, nous allons examiner la contribution des différentes bandes d'énergie à Z_{Nb}^* pour montrer que ce sont effectivement ces électrons qui sont responsables des charges élevées.

Dans la section 3.4, nous avons vu que la structure de bandes du LiNbO₃ est composée de groupes de bandes bien séparés les uns des autres (figure 3.8). En même temps, nous avons identifié les bandes de valence les plus basses en énergie aux orbitales atomiques 4s et 4p du Nb, 1s du Li et 2s de l'oxygène.

Dans la section 4.2.4, nous avons montré que la phase de Zak d'un système de M bandes doublement occupées peut s'écrire comme la somme des phases de Zak associées à chaque bande. Ceci suggère d'utiliser la formule de King-Smith et Vanderbilt pour décomposer la charge effective du niobium sur les 5 groupes de bandes d'énergie de la figure 3.8.

Comme dans la section 5.4, nous avons calculé la polarisation en utilisant 16 segments discrétisés en 20 points. Pour chaque segment, nous avons calculé les matrices de recouvrement entre fonctions de Bloch en utilisant *toutes* les bandes de valence. Après avoir pris le produit matriciel des 20 matrices, nous avons calculé le sous-déterminant associé à chaque groupe de bandes. Nous avons répété ces opérations pour les 16 segments, et nous avons pris la somme des 16 sous-déterminants associés à chaque groupe de bandes.

Le tableau 5.6 donne la décomposition de la charge effective du niobium. Remarquons d'abord que pour des raisons numériques la somme des décompositions n'est pas tout à fait égale à la charge totale mais qu'elle présente un écart de l'ordre de 0,2.

La contribution des électrons 4s du Nb est très proche de -2 ce qui montre que ces électrons sont fortement localisés sur l'atome de niobium. Les électrons 1s du Li ne contribuent pas à Z_{Nb}^* . Eux aussi sont donc inertes du point de vu chimique et, par conséquent, localisés sur l'atome de lithium.

Les électrons 4p et 2s du niobium et de l'oxygène apportent déjà une contribution anomale à Z_{Nb}^* qui est trop importante pour être due à des erreurs numériques. Ceci montre que ces électrons ne sont pas complètement inertes mais qu'ils participent (faiblement) aux liaisons covalentes. Mais on voit que ces contributions sont de signe opposé et qu'elles ont donc tendance à s'annuler. En plus, elles ne varient que très peu lors de la transition de phase ce qui est en accord avec les observations faites lorsqu'on avait examiné les structures de bandes des deux phases (voir section 3.4).

L'origine des charges effectives anormalement élevées dans le LiNbO₃ provient donc principalement du dernier groupe de bandes d'énergie qui résulte, comme nous l'avons déjà dit plusieurs fois, d'une forte interaction entre les orbitales 2p de l'oxygène et 4d du niobium ⁷. Lors d'un déplacement atomique, cette interaction provoque alors un transfert de charges important entre ces atomes et nous avons vu dans la section 5.3 que les courants responsables circulent surtout le long des liaisons Nb-O.

La charge effective de ce groupe de bandes varie fortement lors de la transition de phase ce

⁷Si le niobate de lithium était un cristal purement ionique, les électrons 4d du Nb seraient complètement transférés aux atomes d'oxgyène et la charge apportée par ces électrons à Z_{Nb}^* vaudrait zéro.

Bandes	phase	paraélec	trique	phase	ferroélec	trique
Nb 4s	-2,035	-0,026	0,000	-2,062	0,019	0,000
	0,026	-2,035	0,000	-0,019	-2,062	0,000
	0,000	0,000	-2,018	0,000	0,000	-2,040
Li 1s	0.006	0.006	0.000	0.006	-0.003	0.000
	-0.006	0.006	0.000	0.003	0.006	0.000
	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,003
Nb 4p	-6.191	0.027	0.000	-6.264	-0.039	0.000
100 IP	-0.027	-6.191	0.000	0.039	-6.264	0.000
	0,000	0,000	-6,041	0,000	0,000	-6,092
O2s	0,374	-0,247	0,000	0,397	$0,\!264$	0,000
	$0,\!247$	$0,\!374$	0,000	-0,264	0,397	0,000
	0,000	0,000	0,199	0,000	0,000	0,232
Nb 4d $+$ O2p	3,021	-2,062	0,000	2,106	$1,\!594$	0,000
	2,062	3,021	0,000	-1,594	2,106	0,000
	0,000	0,000	$3,\!627$	0,000	0,000	1,481
coeur	13.000	0.000	0.000	13.000	0.000	0.000
000002	0.000	13.000	0.000	0.000	13.000	0.000
	0,000	0,000	13,000	0,000	0,000	13,000
somme	8,176	-2,301	0,000	7,184	1,834	0,000
	$2,\!301$	8,176	0,000	-1,834	7,184	0,000
	0,000	0,000	8,769	0,000	0,000	$6,\!583$

TAB. 5.6 – Décomposition bande par bande de la charge effective du niobium. Tous les résultats ont été calculé en LDA. La partie inférieure du tableau donne la somme des décompositions et du coeur (noyau+électrons de coeur) ionique.

qui indique que les liaisons covalentes entre le Nb et les atomes d'oxygènes subissent également des variations importantes. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus lors de l'analyse de la structure électronique du LiNbO_3 où on avait remarqué que le gap d'énergie était plus petit dans la phase paraélectrique que dans la phase ferroélectrique.

En résumé, cette analyse nous a permis de révéler l'origine des charges effectives élevées dans le LiNbO₃, même si elle est affectée d'erreurs numériques relativement importantes. Elle a montré que les électrons des orbitales internes 4p et 2s du Nb et de l'oxygène apportent déjà une contribution anomale mais que ces contributions ont tendance à s'annuler mutuellement. Ceci est en accord avec les observations faites par Ghosez et al. dans le BaTiO₃ [41] même si les effets sont moins marqués dans le LiNbO₃ : dans le BaTiO₃, les électrons internes apportent également des contributions anomales qui ont tendance à s'éliminer quand on prend leur somme. Ghosez et al. expliquent leur observation par le fait que les contributions anomales à la charge totale doivent nécessairement provenir de l'interaction entre orbitales atomiques partiellement occupées (Ti 3d \longleftrightarrow O 2p) tandis que les orbitales atomiques remplies apportent des contributions opposées qui s'éliminent mutuellement. Cette explication s'applique également dans le cas du niobate de lithium où l'interaction se fait entre les orbitales atomiques 4d du Nb et 2p de l'oxygène.

Avant de terminer cette section, nous allons insister sur un point important. Les charges effectives ne sont pas simplement liées à une interaction entre niveaux d'énergie mais à une variation de cette interaction lors d'un déplacement atomique comme le montre l'exemple de la molécule diatomique donné dans la section 5.1. Afin de donner une image plus intuitive de cette différence, nous allons faire une analogie avec la mathématique. Considérons une fonction à une variable f(x) (figure 5.1). La fonction peut être identifiée à l'interaction (intégrale de résonance) entre niveaux d'énergie et l'argument à la position des atomes. La charge effective est alors liée



FIG. 5.1 – Analogie entre les charges effectives et la dérivée d'une fonction.

à la dérivée de la fonction (la pente de la tangente) qui donne sa variation dans un intervalle dx. Lors de la transition de phase, la variable passe de x_1 à x_2 . Par conséquent, f(x) et sa dérivée vont varier comme le fait l'interaction entre orbitales atomiques et dès lors les charges effectives.

5.6 Polarisation spontanée

Comme nous l'avons exposé dans la section 4.3.1, les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par une polarisation spontanée \mathbf{P}_s qui peut être renversée dans un champ électrique.

Nous avons utilisé la formule de King-Smith et Vanderbilt pour calculer cette polarisation dans la phase ferroélectrique du niobate de lithium. Pour cela, nous avons appliqué cette formule aux deux phases du LiNbO₃ et nous avons pris la différence des valeurs obtenues. Nous avons ensuite effectué la transformation décrite dans la section 4.4 pour obtenir la décomposition de \mathbf{P}_s dans les axes du réseau réciproque. Sur ces composantes, nous avons alors appliqué le changement de base de la relation (5.11) pour obtenir l'expression de la polarisation selon les axes cartésiens.

Comme on s'y attendait dès le début, cette polarisation est dirigée suivant l'axe ferroélectrique du cristal. Le tableau 5.7 résume les résultats obtenus en LDA et en GGA et compare nos valeurs avec la valeur calculée par Hafid et al. [43] ainsi qu'avec des valeurs expérimentales obtenues par mesures électriques (renversement de la polarisation) [44] et pyroélectriques [45]. On voit que

	$P_s \ (C/m^2)$
exp. [44]	0,71
$\exp[45]$	0,70
calc. [43]	0,77
LDA	0,80
GGA	$0,\!80$

TAB. 5.7 – Polarisation spontanée dans le $LiNbO_3$.

l'accord entre nos valeurs et les valeurs expérimentales est raisonnable mais pas parfait.

Néanmoins Zhong et al. [46] ont obtenu des erreurs comparables lorsqu'ils avaient étudié la polarisation spontanée dans des matériaux perovskites.

Il est clair que d'une part, nos calculs sont affectés d'erreurs dues aux approximations comme celles utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation.

Une autre cause peut provenir du fait que notre valeur calculée est une valeur idéalisée qui suppose un cristal parfait. Il est clair qu'un échantillon réel présente toujours des défauts comme ceux provenant par exemple du "twinning effect" en cristallographie. Ces défauts introduisent un certain désordre dans l'échantillon qui tend à diminuer sa polarisation. Pour utiliser une image simplifiée, à cause des défauts cristallins, les dipôles des différentes mailles du cristal ne sont pas toujours parfaitement alignés, ce qui pourrait expliquer que les valeurs calculées sont plus grandes que les valeurs mesurées.

5.7 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons discuté les charges effectives de Born dans les deux phases du $LiNbO_3$. Nous avons vu que les atomes portent des charges effectives anormalement élevées, largement supérieures à leur charge ionique. Nous avons identifié l'interaction covalente entre les orbitales atomiques 4d du niobium et 2p de l'oxygène comme étant à l'origine des ces charges élevées. Dans le chapitre suivant, nous allons utiliser ces résultats pour étudier la dynamique du réseau cristallin du $LiNbO_3$.

Chapitre 6

Phonons

6.1 Introduction

Dans le chapitre 1, nous avons appliqué l'approximation de Born et Oppenheimer pour découpler le mouvement des électrons du mouvement des noyaux. Nous avons alors montré comment on peut décrire quantiquement le gaz d'électrons en présence d'un réseau rigide d'ions et, en particulier, nous avons démontré un formule qui permet de calculer l'énergie totale de ce système physique.

En réalité, les noyaux d'un cristal ne sont pas immobiles mais effectuent des oscillations autour de leur position d'équilibre. Même au zéro absolu, il existe un mouvement résiduel caractérisé par une énergie du point de zéro non nulle. Dans ce chapitre, nous allons montrer comment on peut décrire ce mouvement en introduisant la notion de phonon.

Nous allons commencer par montrer comment on peut étudier les modes propres de vibration d'un cristal dans l'approximation harmonique. Ensuite, nous allons discuter les phonons au centre de la zone de Brillouin dans les deux phases du LiNbO₃ et nous allons analyser les mécanismes responsables de la transition de phase que subit ce matériau.

Dans cette discussion, nous allons nous servir des résultats rapportés au chapitre précédent : les charges effectives de Born nous permettrons de calculer le splitting LO-TO, la constante diélectrique statique ainsi que la contribution de l'interaction dipôle-dipôle aux constantes de forces interatomiques.

6.2 L'équation dynamique

Si on déplace un atome de sa position d'équilibre, l'énergie du cristal est modifiée et l'atome subit une force qui tend à l'amener vers sa position d'énergie minimale. L'énergie E_{e+i} , introduite dans la section 1.2 peut donc être regardée comme un potentiel pour le mouvement des noyaux.

Soit $\Delta \tau^a_{\kappa\alpha}$ le déplacement d'un atome κ appartenant à la maille élémentaire *a* dans la direction α (voir figure 6.1). Pour des déplacements atomiques petits, on peut développer l'énergie totale en série de Taylor autour des positions d'équilibre des noyaux

$$E_{e+i}(\{\Delta\tau\}) = E_{e+i}(0) + \frac{1}{2} \sum_{a,\kappa,\alpha} \sum_{b,\kappa',\beta} \frac{\partial^2 E_{e+i}}{\partial \tau^a_{\kappa\alpha} \partial \tau^b_{\kappa'\beta}} \Delta \tau^a_{\kappa\alpha} \Delta \tau^b_{\kappa'\beta} + \dots$$
(6.1)



FIG. 6.1 – Illustration graphique des notations introduites dans le texte. \mathbf{R}_a désigne la position d'une maille élémentaire dans le cristal et τ_{κ} la position d'un atome dans la maille. L'origine peut être choisie arbitrairement en tout noeud du réseau cristallin.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons travailler dans l'approximation harmonique qui consiste à négliger tous les termes d'ordre supérieur à deux dans le développement en série (6.1).

Pour simplifier les notations, nous allons introduire la matrice des constantes de forces interatomiques dans l'espace direct

$$C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(\mathbf{R}_a,\mathbf{R}_b) = \frac{\partial^2 E_{e+i}}{\partial \tau^a_{\kappa\alpha} \partial \tau^b_{\kappa'\beta}}.$$
(6.2)

La symétrie de translation du cristal nous permet alors d'écrire que C ne dépend que de la position relative des mailles a et b et pas de leur position absolue

$$C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_a) = C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b).$$
(6.3)

La masse des noyaux est approximativement 10⁴ fois plus élevée que la masse des électrons. Par conséquent, les effets quantiques ont une influence moins importante sur leur mouvement et nous allons les traiter dans la suite comme des particules classiques. L'équation de mouvement pour un atome particulier s'écrit alors

$$M_{\kappa} \frac{\partial^2 (\Delta \tau^a_{\kappa \alpha})}{\partial t^2} = -\frac{\partial E_{e+i}}{\partial \tau^a_{\kappa \alpha}}$$
(6.4)

$$= -\sum_{b,\kappa',\beta} C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta} (\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_a) \Delta \tau^b_{\kappa'\beta}.$$
(6.5)

Pour des structures périodiques, l'équation (6.5) admet une solution de la forme

$$\Delta \tau^{a}_{\kappa\alpha} = \eta^{(m)}_{\mathbf{q}}(\kappa,\alpha) e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{a}-\omega_{m}(\mathbf{q})t)}$$
(6.6)

où **q** est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (voir figure 3.7 pour le cas du LiNbO₃) et m l'indice d'un mode particulier (voir ci-dessous). Le vecteur $\eta_{\mathbf{q}}^{(m)}$ s'appelle déplacement

propre. En injectant cette relation dans l'équation (6.5), on obtient

$$M_{\kappa}\omega_m^2\eta_{\mathbf{q}}^{(m)}(\kappa,\alpha) = \sum_{\kappa',\beta}\eta_{\mathbf{q}}^{(m)}(\kappa',\beta)\sum_b C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_a)e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_a)}.$$
(6.7)

Introduisons maintenant la matrice des consantes de forces interatomiques dans l'espace réciproque qui est la transformée de Fourier de (6.2)

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

$$= \sum_{b} C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(\mathbf{R}_{b}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{b}}.$$
(6.9)

Pour passer de la relation (6.8) à la relation (6.9), nous avons utilisé le fait que l'origine du système de coordonnées pout être choisie arbitrairement en tout noeud **R** du réseau. L'équation de mouvement devient alors

$$M_{\kappa}\omega_m^2\eta_{\mathbf{q}}^{(m)}(\kappa,\alpha) = \sum_{\kappa',\beta}\eta_{\mathbf{q}}^{(m)}(\kappa',\beta)\tilde{C}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(\mathbf{q}).$$
(6.11)

Divisons les deux membres de (6.11) par $\sqrt{M_{\kappa}}$ et introduisons les grandeurs

$$\begin{cases} \gamma_{\mathbf{q}}^{(m)}(\kappa,\alpha) &= \sqrt{M_{\kappa}}\eta_{\mathbf{q}}^{(m)}(\kappa,\alpha) \\ \tilde{D}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(\mathbf{q}) &= \frac{\tilde{C}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(\mathbf{q})}{\sqrt{M_{\kappa}M_{\kappa'}}} \end{cases} .$$
(6.12)

Avec ces notations, la relation (6.11) prend la forme d'une équation aux valeurs propres pour chaque valeur du vecteur d'onde q 1

$$\sum_{\kappa',\beta} \tilde{D}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(\mathbf{q})\gamma_{\mathbf{q}}^{(m)}(\kappa',\beta) = \omega_m^2 \gamma_{\mathbf{q}}^{(m)}(\kappa,\beta).$$
(6.13)

La dimension du système est égale à $3r \times 3r$ où r est le nombre d'atomes dans la maille primitive. Pour chaque vecteur d'onde \mathbf{q} , nous avons donc 3r fréquences propres $\omega_m(\mathbf{q})$ et 3r vecteurs propres $\gamma_{\mathbf{q}}^{(m)}(\kappa',\beta)$ (le symbole m désigne un mode particulier). Pour ces derniers, on choisit en général la convention de normalisation

$$\sum_{\kappa,\beta} (\gamma_{\mathbf{q}}^{(m)}(\kappa,\beta))^2 = \sum_{\kappa,\beta} M_{\kappa} (\eta_{\mathbf{q}}^{(m)}(\kappa,\beta))^2 = 1.$$
(6.14)

Dans la suite de ce chapitre, nous allons utiliser l'expression "phonon" pour désigner les modes de vibration du cristal. Utilisée dans ce contexte, cette expression constitue plutôt un abus de langage : un phonon est une onde élastique quantifiée. Pour quantifier les modes de vibration d'un cristal, il faut utiliser l'approximation harmonique de l'énergie $E_{e+i}(\{\Delta \tau\})$ (6.1) comme potentiel dans une équation de Schrödinger et appliquer le formalisme de la deuxième quantification [47]. On démontre alors que le solide cristallin est équivalent à un ensemble d'oscillateurs harmoniques dont les niveaux d'énergie sont quantifiés. Et en général, on utilise le

¹La matrice \tilde{D} s'appelle la matrice dynamique

terme phonon pour désigner le quantum de vibration d'un oscillateur particulier. Néanmoins, nous allons nous contenter ici de décrire les modes de vibration du cristal au niveau classique et utiliser ce terme pour faire appel à un mode particulier.

Nous avons utilisé les techniques décrites dans la section 1.9 pour calculer la matrice dynamique. Comme les calculs sont très longs et exigeants du point vue numérique, nous nous sommes contenté de la calculer en $\mathbf{q} = 0$.

6.3 Phonons dans la phase ferroélectrique du LiNbO₃

Dans cette section, nous allons analyser les phonons dans la phase ferroélectrique du niobate de lithium. Comme nous l'avons dit auparavant, nous nous sommes contenté de calculer la matrice dynamique au point Γ qui est au centre de la zone de Brillouin (figure 3.7).

Comme la maille élémentaire du LiNbO₃ contient 10 atomes, la relation de dispersion des phonons possède 30 branches dont 3 branches accoustiques et 27 branches optiques. Au point Γ , les modes optiques se groupent suivant les représentations irréductibles du groupe R3c en 4 modes A₁, 5 modes A₂ et 9 modes E doublement dégénérés (voir [48] et appendice D). Pour identifier les représentations suivant lesquelles se transforment les modes propres obtenus par diagonalisation numérique de la matrice dynamique, nous avons appliqué les opérations de symétrie du groupe R3c aux vecteurs propres. En comparant les caractères ainsi obtenus aux caractères de la tables D.2, nous avons pu grouper les modes optiques suivant ces représentations (voir appendice C).

6.3.1 Modes transverses

Les modes A_1 et E sont actifs dans l'infrarouge et en spectroscopie Raman tandis que les modes A_2 sont silencieux. Par conséquent, lors de l'édude des modes actifs, on doit tenir compte des interaction dipôle-dipôle à longue portée : un phonon optique longitudinal de grande longeur d'onde génère un champ électrique macroscopique. Contrairement aux modes longitudinaux, les modes transverses ne peuvent pas interagir avec ce champ. Ce comportement différent vis-à-vis du champ électrique donne lieu à une levée de dégénérescence des phonons optiques (actifs) au point Γ , connue sous le nom "LO-TO splitting" (voir par exemple [12, page 155]).

Comme dans le chapitre précédent, nous avons fait tous les calculs en utilisant une grille $6 \times 6 \times 6$ de points **k**, une énergie de coupure de 35 hartree et les pseudopotentiels Fritz-Haber décrits dans le chapitre 2. Nous avons utilisé la LDA comme approximation de l'énergie d'échange-corrélation.

Le tableau 6.1 donne les fréquences (en cm⁻¹) des modes transverses A_1 que nous avons calculées dans la phase ferroélectrique du LiNbO₃. Il compare nos valeurs aux valeurs expérimentales mesurées par effet Raman ainsi qu'aux valeurs calculées par Caciuc et al. [49] et Parlinski et al. [34]. Le tableau 6.2 résume les fréquences des modes A_2 . Les valeurs expérimentales auxquelles nous comparons les résultats calculés proviennent des mesures faites par diffusion inélastique de neutrons [52] puisque, comme nous l'avons dit plus haut, ces modes ne peuvent pas être détectés en spectroscopie Raman ou infrarouge. L'analyse de ces deux tableaux montre, que nous reproduisons relativement bien les valeurs déterminées expérimentalement. Les écarts par rapport aux valeurs expérimentales sont du même ordre de grandeur que les écarts chez Parlinski et Caciuc.

L'analyse des modes E est plus difficile. Dans la littérature, on identifie ces modes souvent différemment. Ceci provient du fait que les propriétés physiques du LiNbO₃ dépendent fortement

calc.				exp.			
présent	[49]	[34]	[50]	[51]	[48]		
252	208	239	252	251	252		
295	279	320	275	273	276		
357	344	381	332	331	333		
602	583	607	632	631	634		

TAB. 6.1 – Fréquences propres (en cm^{-1}) des modes A₁ dans la phase ferroélectrique du LiNbO₃.

c		exp.	
présent	[49]	[34]	[52]
217	153	220	224
300	287	321	314
412	417	432	
456	439	462	455
876	883	893	

TAB. 6.2 – Fréquences propres (en cm^{-1}) des modes A₂ dans la phase ferroélectrique du LiNbO₃.

des défauts intrinsèques et extrinsèques dans les cristaux. En particulier, la spectroscopie Raman est très sensible à la stoechiométrie des échantillons [53]. Des petites variations de celle-ci peuvent modifier les fréquences mesurées et même faire apparaître de nouvelles raies sur les spectres. Ainsi, on n'a pas encore pu identifier sans ambiguité tous les modes E du LiNbO₃.

La plupart des auteurs rapportent les sept modes à 152, 237, 265, 322, 368, 431 et 580 cm⁻¹ que nous pouvons identifier aux modes calculés à 156, 218, 260, 337, 381, 431 et 564 cm⁻¹. Ridah et al. [54] ainsi que Repelin et al. [53] proposent que les deux modes manquants ont une fréquence de 180 et 610 cm⁻¹. Kaminow et al. [55] rapportent des modes à 92 et 630 cm⁻¹ et Claus et al. [56] à 668 et 743 cm⁻¹. Barker et al. [48] par contre ont plutôt tendance à identifier les modes à 180 et 610 cm⁻¹ à des phonons mixtes ayant leur vecteur d'onde à 45^0 de l'axe Oz et le mode à 670 cm⁻¹ comme résultant d'un processus à deux phonons (combination band). Yang et al. [57] rapportent un mode à 530 cm⁻¹ et associent les modes à 741 et 667 cm⁻¹ à des processus à deux phonons.

Toutes ces valeurs, ainsi que les résultats de Caciuc et al. [49] et Parlinski et al. [34] sont résumés dans le tableau 6.3.

A première vue, nos valeurs sont assez proches des valeurs expérimentales, même si l'identification des modes n'est pas triviale. Nos résultats sont, en général, plus grands que les fréquences calculées par Caciuc et plus petits que ceux de Parlinski. On remarque que l'accord avec Parlinski est meilleur qu'avec Caciuc qui, lui, aurait attribué les valeurs différemment. Il aurait identifié le deuxième mode à la fréquence de 177 cm⁻¹. Mais comme Parlinski ne trouve pas ce mode non plus, nous avons plutôt tendance à identifier le deuxième mode à la fréquence de 238 cm⁻¹. En plus, en examinant les tableaux 6.1 et 6.2, on voit que Caciuc sous-estime souvent les valeurs expérimentales (premier et quatrième mode A_1 , premier et deuxième mode A_2). Il ne serait donc pas surprenant si c'était également le cas ici. Dans la section 6.3.3, nous allons donner une justification supplémentaire de ce choix.

c	alc.					exp.			
présent	[49]	[34]	[54]	[53]	[55]	[56]	[4	8]	[57]
					92				
156	151	157	153	155	152	155	152	152	152
			177	180					
218	167	214	238	238	238	238	236	238	236
260	236	269	264	265	262	265	265	264	263
337	307	349	322	325	322	325	322	321	322
381	334	419	369	371	368	371	363	367	370
392	352	423							
431	432	446	432	431	436	431	431	434	431
									530
564	526	605	580	582	582	582	586	579	578
			610	610					
					630				
652	617	690				668	670		
						743			

TAB. 6.3 – Fréquences propres (en cm^{-1}) des modes E dans la phase ferroélectrique du LiNbO₃.

En regardant le tableau 6.3, on voit que nous n'avons pas associé de valeur expérimentale au mode à 392 cm⁻¹. Nous supposons en fait qu'on n'est pas encore parvenu à observer ce mode expérimentalement. Dans la section 6.3.2, nous allons montrer qu'il ne possède qu'une charge de mode très faible, 10 à 100 fois plus petite que les autres modes. Il n'interagit donc que très faiblement avec le champ électrique ce qui le rend difficilement observable en spectroscopie infrarouge.

Il reste le mode à 652 cm^{-1} . Expérimentalement, il semble que le mode E le plus haut en énergie possède une fréquence de 610 cm^{-1} ce qui serait en accord avec le résultat de Caciuc. Notre résultat, ainsi que la valeur obtenue par Parlinski sont plutôt proches de la valeur à 668 cm^{-1} . Néanmoins, la plupart des expérimentateurs ont tendance à exclure l'existence d'un mode de phonons à cette fréquence ce qui serait en faveur des 610 cm^{-1} . Un tel désaccord entre notre valeur et la valeur expérimentale serait étonnant. En général, les erreurs sont plus petites que 30 cm^{-1} . Ridah et al. ont mesuré que la fréquence du mode longitudinal qui correspond au mode E transverse à 610 cm^{-1} vaut 625 cm^{-1} . Dans la section 6.3.3, nous allons montrer que la fréquence du mode longitudinal que nous avons calculée est légèrement inférieure à la fréquence du mode transverse. Ce comportement a été observé par Barker et al. ² pour le mode à 670 cm^{-1} . Pour ces raisons, nous identifions le mode calculé à 652 cm^{-1} à la fréquence de 670 cm^{-1} , malgré le fait que l'origine de cette dernière n'est pas certaine.

²Barker et al. pensent que la raie à 670 cm⁻¹ qu'ils ont observée sur leur spectre infrarouge est due à un processus à deux phonons. Ils justifient cette attitude par le fait qu'ils n'ont pas observé cette raie sur leur spectre Raman. Ils ont effectué d'autres tests pour vérifier cette hypothèse. Mais ces tests ne leur ont pas permis de révéler avec certitude l'origine de cette raie. En plus, d'autres auteurs l'ont observée sur des spectres Raman [56].

6.3.2 Charges effectives de mode

A partir des charges effectives de Born (tableaux 5.2 et 5.3), et des vecteurs propres des phonons transverses, on peut calculer les charges effectives de mode $Z_{m,\beta}^*$. Z_m^* est un vecteur qui donne la variation de la polarisation, induite par le déplacement atomique associé au mode de vibration. Les charges de mode permettent de caractériser l'intensité de l'interaction d'un mode de phonon avec un champ électrique et déterminent ainsi l'amplitude du splitting LO-TO et la contribution d'un mode particulier à la constante diélectrique statique du cristal. En particulier, ils déterminent la visibilité d'un mode de phonon en spectroscopie infrarouge.

Les composantes de Z_m^* sont définies par la relation (voir [19])

$$Z_{m,\beta}^* = \frac{\sum_{\kappa,\alpha} Z_{\kappa,\alpha\beta}^* \eta_{\mathbf{q}=0}^{(m)}(\kappa,\alpha)}{\sqrt{\sum_{\kappa,\alpha} [\eta_{\mathbf{q}=0}^{(m)}(\kappa,\alpha)]^2}}.$$
(6.15)

Les tableaux 6.4 et 6.5 donnent les charges des modes A_1 et E. Dans la première colonne, nous rappelons chaque fois les fréquences de phonon (en cm⁻¹) et la dernière colonne donne le module du vecteur Z_m^* . Pour les modes A_2 , Z_m^* vaut zéro par symétrie.

fréquence	х	у	Z	module
252	0	0	$6,\!809$	$6,\!809$
295	0	0	0,448	0,448
357	0	0	$1,\!248$	1,248
602	0	0	$6,\!561$	$6,\!561$

TAB. 6.4 – Charges effectives de mode (en unités atomiques) des modes A_1 .

fréquence	х	у	\mathbf{Z}	module
156	-0,498	4,727	0	4,753
218	0,864	-1,418	0	$1,\!661$
260	-3,390	0,865	0	3,499
337	-2,109	1,088	0	$2,\!373$
381	-2,126	$1,\!628$	0	$2,\!677$
392	0,043	0,052	0	0,067
431	-0,427	-0,622	0	0,755
564	2,408	5,855	0	6,331
652	0,806	0,753	0	1,103

TAB. 6.5 – Charges effectives de mode (en unités atomiques) des modes E.

On voit que la polarisation induite par les modes A_1 est dirigée suivant l'axe Oz uniquement tandis que celle des modes E est dans le plan xy. La plupart des modes possèdent une charge relativement élevée. Dans la section 6.3.3, nous verrons que l'interaction dipôle-dipôle qui en résulte provoque un splitting LO-TO important qui ne se limite pas à une levée de dégénérescence des phonons optiques au point Γ . Elle provoque en plus une forte interaction entre les modes qui fait en sorte qu'on ne peut pas toujours associer un mode transverse particulier à chaque mode longitudinal. Le mode à 392 cm^{-1} forme une exception. Il porte une charge qui est 100 fois plus petite que la valeur la plus élevée, qui est même de l'ordre de grandeur de la précision numérique de nos calculs. Ce mode n'interagit par conséquent que très faiblement avec un champ électrique ce qui le rend difficile à détecter en spectroscopie infrarouge. Ceci pourrait expliquer que nous avons obtenu une fréquence propre de phonon qu'on n'a pas encore mesurée expérimentalement par cette technique. Malheureusement, cet argument ne nous permet pas de justifier, pourquoi on n'a pas encore observé ce mode en spectroscopie Raman ou par diffusion inélastique de neutrons.

6.3.3 Modes longitudinaux

Comme nous l'avons dit plus haut, l'interaction dipôle-dipôle lève la dégénérescence des modes optiques (actifs) transverses et longitudinaux au point Γ . Ce splitting peut être calculé à partir des charges effectives de Born et du tenseur diélectrique optique (voir section 6.6) comme il est décrit dans la référence [12, page 155].

Le tableau 6.6 donne les fréquences des modes A_1 , longitudinaux et compare nos résultats aux valeurs estimées par Parlinski et al. [34] ainsi qu'aux fréquences déterminées par spectroscopie infrarouge [48] et par spectroscopie Raman [56, 57]. Comme nous l'avons dit dans la section précédente, les modes A_1 sont polarisés suivant l'axe Oz. Le vecteur d'onde de ces modes longitudinaux est par conséquent dirigé suivant cet axe. Les écarts par rapport aux valeurs

calc	•		exp.	
présent	[34]	[48]	[56]	[57]
295	309	273	275	273
350	381	306	333	332
411	548	423	436	436
845	831	869	876	873

TAB. 6.6 – Fréquences propres (en cm^{-1}) des modes A_1 longitudinaux dans la phase ferroélectrique du LiNbO₃.

expérimentales sont du même ordre de grandeur que pour les modes transverses, sauf pour le premier mode, où l'accord est maintenant moins bon. Nos valeurs reproduisent l'expérience mieux que celles de Parlinski, ce qui est compréhensible puisqu'il n'avait accès ni aux charges effectives de Born, ni au tenseur diélectrique optique. Il était donc obligé d'estimer ces grandeurs.

Pour voir la corrélation entre les modes transverses et longitudinaux, on peut calculer la matrice de récouvrement

$$\langle \eta_{LO}^{(m)} | M | \eta_{TO}^{(n)} \rangle = \sum_{\kappa,\beta} \eta_{LO}^{(m)}(\kappa,\beta) M_{\kappa} \eta_{TO}^{(n)}(\kappa,\beta)$$
(6.16)

où $\eta_{LO}^{(m)}$ et $\eta_{TO}^{(n)}$ sont les déplacements propres (voir relation (6.6)) des modes longitudinaux optiques (LO) et transverses optiques (TO). Ces déplacements propres ne sont pas nécessairement égaux. Le calcul des éléments de matrice $\langle \eta_{LO}^{(m)} | M | \eta_{TO}^{(n)} \rangle$ nous permet alors de trouver le mode TO dont le déplacement propre est le plus proche d'un mode LO particulier. Le tableau 6.7 donne ces éléments de matrice pour les modes A₁ de la phase ferroélectrique du LiNbO₃. Nous avons rappelé les fréquences propres des différents modes (en cm⁻¹) entre paranthèses et la charge de mode entre crochets. Pour identifier plus facilement le mode TO qui contribue le plus à un mode

		TO1	TO2	TO3	TO4
		[6, 809]	[0, 448]	[1, 248]	$[6,\!561]$
		(252)	(295)	(357)	(602)
LO1	(295)	0,136	-0,990	-0,016	-0,012
LO2	(350)	-0,400	-0,071	0,908	0,103
LO3	(411)	-0,786	-0,107	-0,406	$0,\!454$
LO4	(845)	0,452	$0,\!050$	0,102	0,885

TAB. 6.7 – Matrice de recouvrement entre les modes A_1 LO et TO de la phase ferroélectrique du LiNbO₃. Les valeurs entre paranthèses représentent les fréquences (en cm⁻¹) des différents modes et les valeurs entre crochets leur charge de mode.

LO particulier, nous avons noté les éléments de matrice les plus grands en gras.

En examinant le tableau 6.7, on voit que le mode TO1 à 252 cm⁻¹ contribue le plus au mode LO3 à 411 cm⁻¹. L'interaction dipôle-dipôle provoque donc un splitting LO-TO important pour ce mode ce qui est en accord avec le fait qu'il porte une charge élevée comme nous l'avons rapporté dans la section précédente. Il est interessant de noter que le mode TO1 ne contribue pas uniquement au mode LO3, mais également aux modes LO2 et LO4. On ne peut donc pas parler d'une correspondance un à un entre modes LO et TO. Le mode TO2 forme une exception. A cause de sa charge très faible, il est peu sensible à l'interaction dipôle-dipôle ce qui fait qu'il ne contribue qu'au mode LO1 de même fréquence. Ces deux phénomènes, splitting important et mélange entre modes, ont déjà été observés dans d'autres matériaux ABO₃ comme par exemple le KNbO₃ [42]. Dans la section 6.4.2, nous verrons que ces effets sont encore plus prononcés dans la phase paraélectrique du LiNbO₃.

Les modes E sont polarisés dans le plan orthogonal à l'axe Oz. Par conséquent, les modes longitudinaux ont leur vecteur d'onde dans ce plan. Comme pour les modes transverses, l'identification des modes E longitudinaux est assez difficile. Le tableau 6.8 compare nos valeurs, ainsi que les valeurs estimées par Parlinski et al. [34] aux valeurs expérimentales, déterminées par spectroscopie infrarouge [48] et par spectroscopie Raman [56, 57, 54]. A nouveau, l'accord avec les valeurs expérimentales semble très bon, mais l'identification des modes n'est pas immédiate.

Le tableau 6.9 donne la matrice de recouvrement entre modes E TO et LO. Comme pour les modes A_1 , l'interaction dipôle-dipôle provoque une levée de dégénérescence des modes transverses et longitudinaux. A nouveau, on observe un mélange important entre les modes qui fait qu'il n'y a pas de correspondance un à un entre modes LO et TO.

Vu sa charge élevée, le mode transverse à 564 cm⁻¹ fait apparaître un mode longtudinal à 850 cm⁻¹. Le mode à 652 cm⁻¹ diminue légèrement en fréquence ce qui a été observé expérimentalement par Barker et al. [48] pour la raie spectrale à 670 cm⁻¹ (LO : 670 cm⁻¹ \rightarrow TO : 660 cm⁻¹). Ridah et al. [54] par contre ont observé une augmentation en fréquence de la raie spectrale qu'ils identifient au mode TO le plus haut en énergie (LO : 610 cm⁻¹ \rightarrow TO : 625 cm⁻¹). Comme nous reproduisons plutôt le comportement observé par Barker et al., nous identifions le mode calculé à 649 cm⁻¹ à la raie spectrale mesurée à 660 cm⁻¹.

Parmi les 9 modes E, LO et TO, que nous avons calculé, Barker et al. en ont mesuré 8 par spectroscopie infrarouge. Le neuvième mode (392 cm^{-1}) est absent sur leur spectre ce qui peut s'expliquer par le fait qu'il ne porte qu'une charge très faible. Nos résultats sont donc parfaitement en accord avec l'expérience de Barker et al.

calc			exp.		
présent	[34]	[48]	[56]	[57]	[54]
					186
198	204	198	198	194	195
226	216	238	243	240	240
298	316	296	295	295	299
353	372	342			345
			371	370	
392	422				
428	445	418	428	425	424
452	570	450	454	460	456
				530	
					625
649	677	660	668		
			739		
850	856	878	880	878	878

TAB. 6.8 – Fréquences propres (en $cm^{-1})$ des modes E longitudinaux dans la phase ferroélectrique du LiNbO3.

		TO1	TO2	TO3	TO4	TO5	TO6	TO7	TO8	TO9
		[4,753]	$[1,\!661]$	[3, 499]	[2, 373]	$[2,\!677]$	[0,067]	[0,755]	[6, 331]	[1, 103]
		(156)	(218)	(260)	(337)	(381)	(392)	(431)	(564)	(652)
LO1	(198)	0,795	0,480	0,338	0,098	0,097	0,002	0,014	0,063	0,008
LO2	(226)	0,316	0,849	0,407	0,082	0,077	0,002	0,011	0,046	0,005
LO3	(298)	0,302	0,159	0,736	0,484	0,301	0,006	0,035	0,125	0,014
LO4	(353)	0,135	0,059	0,192	0,779	0,568	0,010	0,039	0,103	0,011
LO5	(392)	0,002	0,001	0,002	0,004	0,024	1,000	0,001	0,002	0,000
LO6	(428)	0,092	0,036	0,102	0,129	0,328	0,010	0,911	0,160	0,015
LO7	(452)	$0,\!229$	0,088	$0,\!243$	0,279	$0,\!597$	0,017	0,402	0,532	0,046
LO8	(649)	0,031	0,011	0,028	0,024	0,038	0,001	0,009	0,175	0,983
LO9	(850)	0,311	0,108	0,268	0,219	0,325	0,008	0,072	0,793	0,179

TAB. 6.9 – Matrice de recouvrement entre les modes E LO et TO de la phase ferroélectrique du LiNbO₃. Les valeurs entre paranthèses représentent les fréquences (en cm⁻¹) des différents modes et les valeurs entre crochets leur charge.

Jusqu'à présent, nous n'avons regardé que les modes ayant leur vecteur d'onde parallèle ou perpendiculaire à l'axe Oz, dans la limite des grandes longueurs d'ondes. Regardons maintenant ce qui se passe quand on prend la limite pour **q** tendant vers zéro selon une direction formant un angle de 45^0 avec l'axe Oz (c'est-à-dire suivant la direction (0,1,1)). Dans ce cas, l'interaction dipôle-dipôle tansforme le mode E, transverse optique, à 156 cm⁻¹ en un mode à 178 cm⁻¹ qui n'est ni purement transverse, ni purement longitudinal. Sa charge de mode vaut

$$\begin{pmatrix} 0 & 2,834 & -2,225 \end{pmatrix}$$
. (6.17)

Ridah et al. [54] ainsi que Repelin et al. [53] ont mesuré une raie spectrale à 180 cm⁻¹ qu'ils identifient à un mode E, transverse optique. Barker et al. [48] ont tendance à identifier ce mode à un phonon mixte, dont le vecteur d'onde forme un angle de 45^{0} avec l'axe Oz. Et d'après les spectres rapportés par Ridah et Repelin, ce mode doit effectivement avoir son vecteur d'onde suivant cette direction. Le mode que nous trouvons à 178 cm⁻¹, en prenant la limite pour **q** tendant vers zéro suivant cette direction, est très proche d'un mode transverse ³. Ceci pourrait éventuellement expliquer que Ridah et Repelin ont mesuré une raie spectrale à 180 cm⁻¹ que nous n'avons pas rapporté dans la section 6.3.1.

6.4 Phonons dans la phase paraélectrique du LiNbO₃

6.4.1 Modes transverses

La phase paraélectrique du LiNbO₃ appartient au groupe d'espace $R\overline{3}c$. Au point Γ , les phonons optiques se groupent suivant les représentations irréductibles de $R\overline{3}c$ en 1 mode A_{1g} , 3 modes A_{2g} , 4 modes E_g , 2 modes A_{1u} , 3 modes A_{2u} et 5 modes E_u . Les modes A_{2u} et E_u sont actifs dans l'infrarouge tandis que les modes A_{1q} et E_q le sont en Raman.

Dans cette section, nous allons analyser le phonons optiques transverses dans la phase paraélectrique du $LiNbO_3$. Cette étude est importante pour comprendre l'origine de la transition de phase dans ce matériau. Malheureusement, nous n'avons pas trouvé de mesures expérimentales auxquelles nous aurions pu comparer nos résultats.

Le tableau 6.10 résume les fréquences des modes transverses A_{2u} et E_u (en cm⁻¹) ainsi que les charges de mode que nous avons calculées et compare nos fréquences propres aux résultats de Parlinski et al. [34]. On voit que l'accord entre nos résultats et ceux de Parlinski est moins bon que dans la phase paraélectrique. Notre calcul prédit notamment l'existence d'un mode E_u instable, qui n'est pas présent chez Parlinski. Mais on voit que ce mode porte une charge énorme, largement supérieure à la charge des autres modes. Dans la section 6.7, nous allons analyser les différentes contributions (courte portée, dipôle-dipôle) aux forces interatomiques. Nous allons voir qu'à cause de cette charge énorme, ce mode est fortement déstabilisé par l'interaction dipôle-dipôle ce qui nous permettra de justifier ce résultat par rapport à Parlinski.

Le tableau 6.11 résume les fréquences propres des modes A_{1g} , A_{1u} , A_{2g} et E_g pour lesquels la charge de mode vaut zéro par symétrie. A nouveau, l'accord entre nos valeurs et celles de Parlinski est moins bon que dans la phase ferroélectrique. En plus, les valeurs de Parlinsiki sont en général plus grandes que les nôtres. Ceci pourrait s'expliquer par une forte anharmonicité du potentiel dans la phase paraélectrique : nous avons vu dans la section 1.9 que la théorie

³Il suffit de prendre le produit scalaire de la charge de mode avec le vecteur d'onde. Comme celui-ci est dirigé suivant la direction (0,1,1), ce produit scalaire est assez proche de zéro.

	fréque	nce	charge de mode				
	présent	[34]	х	у	\mathbf{Z}	module	
A_{2u}	199i	227i	0	0	-6,711	6,711	
	98	116	0	0	$4,\!253$	$4,\!253$	
	462	520	0	0	6,786	6,786	
\mathbf{E}_{u}	72i	77	9,409	-3,150	0	9,923	
	162	152	0,529	0,490	0	0,768	
	389	411	1,779	5,146	0	$5,\!444$	
	430	539	-2,500	-2,193	0	3,325	
	519	614	-4,744	-1,460	0	4,936	

TAB. 6.10 – Fréquences propres (en cm^{-1}) et charges de mode (en unités atomiques) des modes A_{2u} et E_u dans la phase paraélectrique du LiNbO₃.

	fréque	nce
	présent	[34]
A_{1g}	391	415
A_{1u}	268	294
	425	481
A_{2g}	110i	151i
	396	393
	871	912
\mathbf{E}_{g}	176	162
5	412	433
	472	617
	572	644

TAB. 6.11 – Fréquences propres (en cm^{-1}) des modes A_{1g} , A_{1u} , A_{2g} et E_g dans la phase paraélectrique du LiNbO₃.

de la réponse linéaire, que nous avons utilisée pour calculer la fréquence des phonons, permet de calculer des dérivées secondes de l'énergie par rapport à des déplacements atomiques. Dans l'approximation harmonique, ces dérivées secondes constituent alors les éléments de la matrice dynamique. Parlinski a utilisé une autre méthode, connue sous le nom "frozen phonons". Cette technique consiste à déplacer les atomes de leur position d'équilibre et à utiliser le théorème de Hellmann-Feynman pour calculer les forces interatomiques induites par ces déplacements. Ces forces sont alors utilisées pour construire la matrice dynamique.

Cette technique est assez sensible aux anharmonicités de l'énergie totale E_{e+i} : sur la figure 6.2, nous avons représenté schématiquement l'énergie E_{e+i} (trait continu) et la fonction qu'on obtient en ne gardant que les termes d'ordre 2 dans le développement en série (6.1) (trait discontinu) en fonction des déplacements atomiques $\Delta \tau$. En calculant les forces interatomiques pour un déplacement atomique $\Delta \tau$ donné, Parlinski détermine la tangente à la courbe continue en ce point. Mais à cause des anharmonicités la pente de cette droite est différente (plus grande dans le cas de la figure 6.2) que la pente de la droite tangente au potentiel harmonique en ce point. Dans le cas de la figure 6.2, cette méthode a donc tendance à surestimer la courbure de la fonction $E_{e+i}(\Delta \tau)$ en $\Delta \tau = 0$ et par conséquent la fréquence des phonons. La méthode que nous avons utilisée, par contre, ne considère que les contributions harmoniques au potentiel.



FIG. 6.2 – Représentation schématique de l'énergie E_{e+i} (courbe continue) et du potentiel qu'on obtient dans l'approximation harmonique (courbe en trait discontinu).

En regardant les tableaux 6.10 et 6.11, on voit que la phase paraélectrique du niobate de lithium possède trois modes instables (fréquences imaginaires). La figure 6.3 montre schématiquement la variation de l'énergie $E_{e+i}(\Delta \tau)$ en fonction du déplacement atomique pour un mode stable (trait continu) et pour un mode instable (trait discontinu). Pour le mode instable, la courbure de $E_{e+i}(\Delta \tau)$ en $\Delta \tau = 0$ est négative. Cette courbure est proportionelle à ω^2 . La fréquence de ce mode, ω , est par conséquent un nombre imaginaire et le point $\Delta \tau = 0$ est un point d'équilibre instable. Lors de la transition de la phase paraélectrique vers la phase ferroélectrique, les atomes vont occuper des positions qui correspondent à un minimum du double puit.

Le mode A_{2u} à 199i cm⁻¹ est responsable de la transition de phase. Soit $u_{\kappa\alpha}$ le vecteur qui représente les déplacements atomiques lors de la transition de phase, calculé lors des optimisations structurales (chapitre 3). κ désigne comme d'habitude un atome particulier et α la direction du déplacement. Pour ce vecteur, nous choissisons la même convention de normalisation



FIG. 6.3 – Représentation schématique de la variation de l'énergie $E_{e+i}(\Delta \tau)$ pour des déplacements atomiques associés à un mode stable (trait continu) et un mode instable (trait discontinu).

que pour les déplacements propres des phonons (6.14)

$$\sum_{\kappa,\alpha} (u_{\kappa\alpha})^2 M_{\kappa} = 1.$$
(6.18)

Le recouvrement de ce vecteur avec le déplacement propre du mode instable à 199 cm⁻¹, $\langle u|M|\eta_{TO}\rangle$, vaut alors 99%.

La transition de phase s'accompagne d'un gain d'énergie par maille élémentaire de 0,3 eV. Cette énergie donne l'ordre de grandeur de la profondeur du double puit de la figure 6.3.

6.4.2 Modes longitudinaux

Les tableaux 6.12 et 6.13 donnent les fréquences des modes longitudinaux A_{2u} et E_u (en cm⁻¹) ainsi que les matrices de recouvrement entre modes transverses et longitudinaux.

		TO1	TO2	TO3
		[6,711]	[4, 253]	[6, 786]
		(199i)	(97)	(461)
LO1	(83i)	-0,626	-0,776	-0,078
LO2	(334)	0,537	0,502	$0,\!678$
LO3	(827)	0,565	0,382	0,731

TAB. 6.12 – Matrice de recouvrement entre les modes A_{2u} LO et TO de la phase paraélectrique du LiNbO₃. Les valeurs entre paranthèses représentent les fréquences (en cm⁻¹) des différents modes et les valeurs entre crochets leur charge de mode.

Comme dans la phase ferroélectrique, le vecteur d'onde des modes A_{2u} longitudinaux est parallèle à l'axe z tandis que le vecteur d'onde des modes E_u est dans le plan orthogonal. L'interaction dipôle-dipôle provoque à nouveau une forte levée de dégénéréscence des phonons optiques au point Γ . L'interaction entre les modes est plus importante que dans la phase ferroélectrique.

		TO1	TO2	TO3	TO4	TO5
		$[9,\!9232]$	[0,768]	[5, 444]	[3, 325]	[4, 963]
		(72i)	(162)	(389)	(430)	(519)
LO1	(161)	0,154	0,988	0,020	0,019	0,013
LO2	(268)	0,803	0,143	0,410	0,352	0,208
LO3	(405)	0,113	0,015	0,792	$0,\!587$	0,121
LO4	(483)	0,173	0,021	0,265	$0,\!551$	0,772
LO5	(834)	0,538	0,059	0,366	0,477	0,588

TAB. 6.13 – Matrice de recouvrement entre les modes E_u LO et TO de la phase paraélectrique du LiNbO₃. Les valeurs entre paranthèses représentent les fréquences (en cm⁻¹) des différents modes et les valeurs entre crochets leur charge de mode.

Ainsi, les trois modes A_{2u} transverses contribuent de manière équivalente aux trois modes A_{2u} longitudinaux.

6.5 Relation entre les modes de vibration dans les deux phases

Jusqu'à présent, nous n'avons regardé que la corrélation entre modes transverses et longitudinaux d'une seule phase. Dans cette section, nous allons analyser le lien qui existe entre les modes transverses optiques des deux phases. Comme dans l'analyse des modes d'une seule phase, ce lien est donné par les matrices de recouvrement $\langle \eta_{TO}^{ferro} | M | \eta_{TO}^{para} \rangle$ entre les déplacements propres des modes transverses optiques de la phase ferroélectrique et paraélectrique.

Le tableau 6.14 donne la correspondance entre les représentations irréductibles des groupes $R\overline{3}c$ et R3c. Lors de la transition de phase, les modes A_{2u} et A_{1g} de la phase paraélectrique

$R\overline{3}c$	A_{1g}	A_{2g}	E_g	A_{1u}	A_{2u}	\mathbf{E}_{u}
R3c	A_1	A_2	Ē	A_2	A_1	Ε

TAB. 6.14 – Lien entre les représentations irréductibles des groupes d'espace de la phase paraélectrique et ferroélectrique.

se transforment en les modes A_1 de la phase ferroélectrique. De même, les modes A_{2g} et A_{1u} deviennent les modes A_2 et modes E_g et E_u se transforment en modes E.

Les tableaux 6.15, 6.16 et 6.17 donnent les matrices de recouvrement entre les modes transverses optiques des deux phases.

On voit que les déplacements propres sont très semblables dans les deux phases. Dans la plupart des cas, il est possible d'associer un mode particulier de la phase paraélectrique avec un mode de la phase ferroélectrique. On voit notamment que les deux modes A_1 de la phase ferroélectrique à 252 et 295 cm⁻¹ contribuent le plus aux modes A_{2u} à 199i et 98 cm⁻¹. Ceci est en accord avec les résultats de Ridah et al. [50] qui ont observé une diminution importante de la fréquence de ces deux modes A_1 quand la température augmente.

Le mode E à 156 cm⁻¹ contribue fortement au mode instable E_u à 72i cm⁻¹. Barker et al. [48] ont étudié la variation de la fréquence de ce mode E en fonction de la température. Ils ont observé qu'elle diminue quand la température augmente, même si l'effet est moins prononcé que

			A1	A1	A1	A1
			(252)	(295)	(357)	(602)
			$[6,\!809]$	[0, 448]	[1, 248]	$[6,\!561]$
A2u	(199i)	[6,711]	$0,\!842$	0,515	0,054	0,150
A2u	(98)	[4, 253]	$0,\!488$	0,851	0,036	0,192
A1g	(391)		0,037	0,081	0,957	0,276
A2u	(462)	[6, 786]	0,226	0,068	0,283	0,930

TAB. 6.15 – Matrice de recouvrement entre les modes A_{2u} et A_{1g} de la phase paraélectrique (colonnes) et A_1 de la phase ferroélectrique (lignes). Les valeurs entre paranthèses désignent les fréquences (en cm⁻¹) des différents modes et les valeurs entre crochets leur charge de mode (en unités atomiques).

		A_2	A_2	A_2	A_2	A_2
		(217)	(300)	(412)	(456)	(876)
A_{2g}	(110i)	$0,\!580$	0,741	0,199	0,273	0,003
A_{1u}	(268)	0,787	0,558	0,112	$0,\!236$	0,035
A_{2g}	(396)	0,128	0,260	0,509	0,809	0,051
A_{1u}	(425)	0,169	$0,\!256$	$0,\!824$	$0,\!454$	0,144
A_{2g}	(871)	0,008	0,073	0,097	0,099	$0,\!988$

TAB. 6.16 – Matrice de recouvrement entre les modes A_{2g} et A_{1u} de la phase paraélectrique (colonnes) et A_2 de la phase ferroélectrique (lignes). Les valeurs entre paranthèses désignent les fréquences (en cm⁻¹) des différents modes.

		E	Е	Е	Е	Е	Е	Е	Е	Е
		(156)	(218)	(260)	(337)	(381)	(392)	(432)	$(5\overline{6}4)$	(652)
		[4,753]	[1,661]	[3, 499]	[2,373]	[2, 677]	[0,067]	[0,755]	[6, 331]	[1, 103]
\mathbf{E}_{u}	(72i)	0,699	0,510	0,429	0,129	0,036	0,069	0,097	0,191	0,002
\mathbf{E}_{u}	(162)	0,211	0,731	$0,\!570$	0,286	0,079	$0,\!057$	0,010	0,052	0,029
E_{g}	(176)	$0,\!659$	$0,\!357$	$0,\!649$	0,082	0,043	0,014	0,055	0,071	0,040
\mathbf{E}_{u}	(389)	0,132	0,216	0,078	0,750	0,079	0,408	0,034	0,224	0,378
E_{g}	(412)	0,080	0,088	0,177	0,461	0,081	0,593	0,536	$0,\!295$	0,093
\mathbf{E}_{u}	(430)	0,016	0,022	0,080	0,057	$0,\!962$	$0,\!220$	0,008	0,116	$0,\!057$
E_{g}	(472)	0,095	0,095	0,006	0,187	0,166	$0,\!596$	$0,\!691$	0,293	0,019
\mathbf{E}_{u}	(519)	0,023	0,049	0,154	0,073	0,094	0,074	0,439	$0,\!844$	0,221
E_{g}	(572)	0,017	0,109	0,048	$0,\!275$	0,129	$0,\!254$	0,168	0,083	0,891

TAB. 6.17 – Matrice de recouvrement entre les modes E_g et E_u de la phase paraélectrique (colonnes) et E de la phase ferroélectrique (lignes). Les valeurs entre paranthèses désignent les fréquences (en cm⁻¹) des différents modes.

pour les deux modes A_{2u} discutés ci-dessus. Et ils n'excluent pas que ce mode puisse devenir instable à la température de transition. Dans la section 6.4.1, nous avons comparé les fréquences des phonons transverses que nous avons calculés dans la phase paraélectrique aux résultats de Parlinski et al. [34] et nous avons vu qu'ils n'ont pas obtenu ce mode instable. Ceci pourrait être un indice en faveur de notre résultat.

En examinant le tableau 6.15, on voit que la charge du mode A_{2u} à 199i cm⁻¹ reste approximativement constante lors de la transition de la phase paraélectrique vers la phase ferroélectrique. Ceci paraît a priori bizarre puisque nous avons vu dans la section 5.3 que les charges effectives diminuent lors de la transition de phase. En particulier, la composante suivant l'axe z (qui est la direction de vibration des modes A) de la charge du niobium diminue de deux unités. Pour comprendre l'origine de la charge de mode importante du mode A₁ à 252 cm⁻¹, nous devons examiner le vecteur propre de ce mode de phonon (voir appendice E). Dans le tableau E.1, nous avons rapporté les vecteurs propres des modes A₁ et A_{2u} de plus basses énergies. On voit que pour ces modes particuliers le déplacement du niobium est plus important dans la phase ferroélectrique que dans la phase paraélectrique. Et c'est ce déplacement plus important du Nb qui est responsable de la charge de mode élevée de ce mode A₁ : la formule (6.15) montre que la charge de mode est la somme des contributions des différents atomes. Le tableau 6.18 donne ces contributions pour les modes A₁ à 252 cm⁻¹ et A_{2u} à 199i cm⁻¹. On voit que c'est effectivement le déplacement plus important des atomes de niobium dans la phase ferroélectrique qui est responsable de la charge élevée de ce mode.

		Nb1 + Nb2	Li1 + Li2	O1 - O6	somme
A ₁	(252)	$1,\!151$	0,207	$0,\!682$	$6,\!809$
A_{2u}	(199i)	$0,\!686$	$0,\!644$	$0,\!675$	6,711

TAB. 6.18 – Contribution des différents atomes à la charge de mode du mode A_1 à 252 cm⁻¹ (phase ferroélectrique) et du mode A_{2u} à 199i cm⁻¹ (phase paraélectrique).

6.6 Le tenseur diélectrique

Le tenseur diélectrique optique, $\varepsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$, détermine la réponse du gaz d'électrons à un champ électrique si on suppose les ions comme immobiles. On peut le déterminer expérimentalement en mesurant la réponse d'un solide à un champ électrique $\mathbf{E}(t)$ dont la fréquence est grande comparée aux fréquences de vibration des ions, mais petite vis-à-vis des énergies d'excitation du gaz d'électrons. En DFT, ce tenseur est estimé en calculant la dérivée seconde de l'énergie par rapport à un champ électrique statique en figeant la position des ions (voir section 1.9). Le tableau 6.19 résume les valeurs propres du tenseur diélectrique optique dans les deux phases du LiNbO₃ et compare les valeurs dans la phase ferroélectrique aux valeurs expérimentales. On voit que nos valeurs surestiment assez fortement les valeurs expérimentales. Ce problème est bien connu en DFT. Il provient du fait que les approximations locales utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation sont insuffisantes pour décrire correctement la réponse d'un gaz d'électrons à un champ électrique [12, page 212].

Pour inclure la réponse des ions dans la constante diélectrique, on peut utiliser un modèle qui assimile le solide à un ensemble d'oscillateurs harmoniques sans amortissement, dont les

phase		référence	$\varepsilon_{xx}^{\infty}$	$\varepsilon_{yy}^{\infty}$	$\varepsilon_{zz}^{\infty}$
ferroélectrique	calc.	$\operatorname{pr\acute{e}sent}$	5,6	5,6	5,5
	exp.	[48]	5,0	5,0	4,6
	\exp .	[57]	4,5	4,5	4,5
paraélectrique	calc.	présent	6,2	6,2	6,8

TAB. 6.19 – Tenseur diélectrique optique dans les deux phases du LiNbO₃

fréquences sont égales aux fréquences des phonons optiques transverses au point Γ . Dans cette approche, le tenseur diélectrique (dans l'infrarouge) s'écrit [19]

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \varepsilon_{\alpha\beta}(\infty) + \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{m} \frac{S_{m,\alpha\beta}}{\omega_m^2 - \omega^2}$$
(6.19)

où les grandeurs $S_{m,\alpha\beta}$ sont les forces d'oscillateur liées aux charges effectives de Born et aux vecteurs propres des phonons optiques transverses par la relation

$$S_{m,\alpha\beta} = \left(\sum_{\kappa,\gamma} Z_{\kappa,\gamma\alpha}^* \eta^{(m)}(\kappa,\gamma)\right) \left(\sum_{\kappa,\gamma} Z_{\kappa,\gamma\beta}^* \eta^{(m)}(\kappa,\gamma)\right).$$
(6.20)

En posant $\omega = 0$ dans la relation (6.19), on obtient alors la constante diélectrique statique du cristal. Le tableau 6.20 compare les valeurs ainsi calculées dans la phase ferroélectrique ⁴ du LiNbO₃ aux valeurs déterminées expérimentalement. On voit que nos valeurs sont en très

	référence	$\varepsilon_{xx}(0)$	$\varepsilon_{yy}(0)$	$\varepsilon_{zz}(0)$
calc.	$\operatorname{présent}$	43,2	43,2	27,4
exp.	[48]	41,5	41,5	26,0
exp.	[57]	$43,\! 6$	$43,\! 6$	$24,\!3$

TAB. 6.20 – Tenseur diélectrique statique dans la phase ferroélectrique du LiNbO₃

bon accord avec les valeurs expérimentales ce qui signifie que les charges effectives ainsi que les vecteurs propres des phonons que nous avons calculés sont probablement très proches des valeurs réelles.

Nous n'allons pas examiner la dépendance en fréquence du tenseur diélectrique (6.19) dans la phase ferroélectrique du LiNbO₃, mais plutôt regarder une autre grandeur qui est la réflectivité dans l'infrarouge. L'approche qui permet de calculer cette grandeur à partir de $\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)$ est décrite dans la référence [19]. La figure 6.4 (a) montre la réflectivité en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente pour des champs électriques orthogonaux à l'axe c. Pour être cohérent avec les résultats expérimentaux de Barker et al. [48] (figure 6.4 (b)), nous utilisons des micromètres au lieu des cm⁻¹ pour représenter l'énergie du rayonnement infrarouge. Comme nous négligeons l'amortissement des oscillateurs harmoniques, notre courbe sature et les minima n'ont pas nécessairement la bonne profondeur. La seule chose qu'elle est capable de reproduire correctement est la position des minima.

⁴A cause de la présence de modes instables dans la phase paraélectrique, ça n'a pas beaucoup de sens d'utiliser la formule (6.19) dans cette phase.



FIG. 6.4 – Réflectivité dans l'infrarouge du LiNbO₃ (phase ferroélectrique) pour des champs électriques orthogonaux à l'axe c. La figure (a) montre la courbe théorique, calculée à partir du tenseur diélectrique (relation (6.19)) et la figure (b) la courbe expérimentale mesurée par Barker et al. [48].

En comparant notre courbe théorique à la courbe expérimentale de Barker et al., on voit que les minima sont bien aux bonnes positions. En particulier, nous reproduisons le minimum à 15,32 μm , qui correspond au phonon transverse optique de symétrie E à 650 cm⁻¹. Comme nous l'avons discuté dans la section 6.3.1, la plupart des auteurs associent ce mode à un processus à deux phonons (combination band). Même Barker et al. ont tendance à adopter ce point de vue. Mais le fait que notre courbe théorique reproduit la position des minima de la courbe expérimentale nous permet d'affirmer que ce minimum correspond très probablement à un mode de phonon réel et pas à un processus à deux phonons. En plus, le pic de réflexion que nous trouvons en négligeant l'amortissement des oscillateurs est beaucoup plus profond que le pic sur la courbe expérimentale. Cela signifie que ce mode de phonon est fortement amorti ce qui pourrait expliquer qu'on ne l'observe pas toujours sur des spectres Raman et que la raie a une forme "bizarre" (large et peu intense [57]) quand on l'observe.

6.7 Origine de l'instabilité ferroélectrique

L'étude des phonons optiques dans la phase paraélectrique du niobate de lithium a montré qu'un mode transverse optique de symétrie A_{2u} est responsable de la transition de phase que subit ce matériau. Dans cette section, nous allons analyser l'origine physique de cette instabilité.

Dans un cristal, on peut classer les forces interatomiques en deux catégories : les interactions à courte portée entre un atome et ses premiers voisins et les interactions à longue portée. Parmi les interactions à courte portée, les plus importantes sont dues aux liaisons covalentes entre atomes et aux répulsions entre coeurs ioniques. Les forces agissant entre atomes éloignés sont principalement dues à l'interaction dipôle-dipôle : lorsqu'un atome κ est déplacé de sa position d'équilibre d'une quantité $\Delta \tau_{\kappa}$, un dipôle est créé. Le momement dipolaire électrique **p** associé à ce déplacement atomique est lié à la charge effective de Born de l'atome par la relation

$$p_{\beta} = \sum_{\alpha=1}^{3} Z_{\kappa,\alpha\beta}^* \Delta \tau_{\kappa\alpha}.$$
(6.21)

Ce dipôle génère un champ électrique susceptible d'interagir avec d'autres dipôles dans le cristal. Ce champ électrique décroit comme la troisième puissance de la distance. L'interaction dipôledipôle est donc à longue portée.

Considérons deux dipôles \mathbf{p}_1 et \mathbf{p}_2 , situés dans le vide. L'énergie d'interaction entre ces deux dipôles ⁵, s'écrit (voir par exemple [26])

$$E^{DD} = \frac{d^2 \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 - 3(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p}_1)(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p}_2)}{d^5}.$$
(6.22)

d représente le vecteur liant les deux dipôles. Dans un cristal, il faut tenir compte de l'écrantage dû à la densité de charge électronique. Dans le modèle que nous allons utiliser dans cette section, nous allons tenir compte de cet écrantage en utilisant le tenseur diélectrique optique $\varepsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$ qui permet de décrire correctement l'interaction entre dipôles distants les uns des autres.

Dans cette section, nous allons analyser la contribution de l'interaction dipôle-dipôle à la matrice dynamique. La méthode que nous allons appliquer est décrite dans un article de Gonze et al. [58]. Elle consiste à sommer les forces interatomiques à longue portée à l'aide d'une méthode d'Ewald. On obtient ainsi la contribution des interactions dipôle-dipôle, C_{DD} , aux constantes de forces interatomiques. Pour isoler la partie due aux inetractions à courte portée, il suffit alors de soustraire C_{DD} à la matrice (totale) des constantes de forces interatomiques

$$C_{SR} = C - C_{DD}.$$
 (6.23)

Le carré des fréquences des phonons, ω^2 , est donné par les éléments de matrice $\langle \eta | \tilde{C} | \eta \rangle$ de \tilde{C} , qui est la transformée de Fourier de C (voir équation (6.8)). Les vecteurs η sont les déplacements propres associés à la matrice dynamique complète. En écrivant \tilde{C} comme la somme de \tilde{C}_{SR} et \tilde{C}_{DD} , on peut décomposer ω^2 en une contribution due aux interactions à courte portée, ω_{SR}^2 , et une contribution due à l'interaction dipôle-dipôle, ω_{DD}^2

$$\underbrace{\overline{\langle \eta | \tilde{C} | \eta \rangle}}_{\langle \eta | \tilde{C}_{SR} | \eta \rangle} = \underbrace{\overline{\langle \eta | \tilde{C}_{SR} | \eta \rangle}}_{\langle \eta | \tilde{C}_{DD} | \eta \rangle} + \underbrace{\overline{\langle \eta | \tilde{C}_{DD} | \eta \rangle}}_{\langle \eta | \tilde{C}_{DD} | \eta \rangle}.$$
(6.24)

En résumé, pour comprendre l'origine de l'instabilité ferroélectrique dans le niobate de lithium, nous allons utiliser un modèle théorique qui nous permettra de séparer les interactions à courte portée des interactions dipôle-dipôle. Ce modèle est basé sur les approximations suivantes :

- L'interaction entre dipôles est décrite à l'aide de le formule (6.22) qui n'est valable que pour des dipôles éloignés les uns des autres.
- L'écrantage dû à la densité de charge électronique est approché par la constante diélectrique optique.

Le tableau 6.21 résume les résultats des décompositions pour les deux mode A_1 , A_2 et E de plus basse énergie de la phase ferroélectrique et les modes qui leur sont les plus proches dans la phase paraélectrique. Le mode A_{2u} à 199i cm⁻¹, responsable de la transition de phase, est

⁵Strictement parlant, cette formule n'est valable que pour des dipôles très éloignés.

Phase paraélectrique						Phase ferroélectrique			
m	ode	ω_{SR}^2	ω_{DD}^2	ω^2	n	node	ω_{SR}^2	ω_{DD}^2	ω^2
A_{2u}	(199i)	47659	-87427	-39768	A_1	(252)	121752	-58252	63500
A_{2u}	(98)	200836	-191257	9579	A_1	(295)	44727	42429	87156
A_{2g}	(110i)	-119658	107661	-11997	A_2	(300)	22237	68031	90268
A_{1u}	(268)	29162	42578	71740	A_2	(217)	28654	18406	47060
\mathbf{E}_{u}	(72i)	286731	-291886	-5155	Ε	(156)	48150	-23682	24468
\mathbf{E}_{u}	(162)	-78645	105042	26397	Е	(218)	10794	36903	47697

TAB. 6.21 - Décomposition du carré des fréquences propres des phonons (en cm⁻²) en une contribution due aux interactions à courte portée et une contribution due aux interactions dipôle-dipôle.

fortement déstabilisé par les interactions dipôle-dipôle donnant une contribution négative très élevée (voir figure 6.3). Ce résultat est peu surprenant puisqu'on a vu dans le chapitre 5 que les atomes portent une charge effective élevée dans la phase paraélectrique du LiNbO₃. Ce qui est plus surprenant, c'est le fait que les interactions dipôle-dipôle ne décroissent que très peu lors de la transition de phase et que c'est une augmentation des interactions à courte portée qui stabilise ce mode dans la phase ferroélectrique. Nous avons vu dans la section 6.5, que le mode A_1 à 252 cm⁻¹ est caractérisé par un déplacement important des atomes de niobium qui compense l'effet de la diminution des charges effectives lors de la transition de phase.

Le mode A_{2u} à 98 cm⁻¹ est également déstabilisé par les interactions dipôle-dipôle. Mais ici, ce sont les interactions à courte portée qui l'emportent ce qui fait qu'au total, le mode est stable. Il est interessant de noter que l'effet déstabilisant des interactions dipôle-dipôle est plus important que pour le mode responsable de la transition de phase. Ceci paraît en contradiction avec le fait que la charge effective de ce mode est plus faible que celle du mode A_{2u} à 199i cm⁻¹. Mais la charge de mode est la somme des dipôles créés par tous les déplacements atomiques associés à un mode de phonon. Elle ne donne par conséquent qu'un effet global et une charge de mode petite n'interdit pas l'existence de dipôles locaux importants. En examinant le tableau E.1, on voit que dans le mode A_{2u} à 199i cm⁻¹, les atomes de lithium vibrent en phase avec les atomes de niobium. Les dipôles générés par ces atomes sont par conséquent parallèles ce qui renforce la charge de mode totale. Dans le mode à 98 cm⁻¹ par contre, ces deux atomes vibrent en opposition de phase. Les dipôles créés ont par conséquent des directions opposées ce qui diminue la charge globale de ce mode. Le tableau 6.22 résume les contributions de chaque atome aux charges effectives de ces deux modes de phonon. On voit que les dipôles locaux, associés

		Nb1 + Nb2	Li1 + Li2	O1 - O6	somme
A_{2u}	(199i)	$0,\!686$	$0,\!644$	$0,\!675$	6,711
A_{2u}	(98)	1,155	-0,719	0,563	4,253

TAB. 6.22 – Contribution des différents atomes à la charge de mode des modes A_{2u} à 199i et 98 cm⁻¹ de la phase paraélectrique du LiNbO₃. Dans le mode à 98 cm⁻¹, la vibration des atomes de niobium et lithium crée des dipôles opposés, ce qui diminue la charge de mode totale.

aux déplacements des atomes de niobium et de lithium, sont plus importants que dans le mode

à 199i cm⁻¹, mais que leurs contributions ont tendance à s'annuler quand on prend leur somme pour calculer la charge de mode totale.

Pour étudier l'influence du mouvement des atomes de lithium sur la stabilité de ces deux modes, on peut virtuellement changer la direction de leurs déplacements dans les vecteurs propres de ces deux modes de phonon. Ces nouveaux vecteurs ne sont évidemment pas vecteurs propres de la matrice dynamique, mais ils permettent d'estimer l'importance de ce changement. Le tableau 6.23 résume les fréquences des phonons virtuels qu'on obtient en inversant les directions de vibration des atomes de lithium dans les vecteurs propres des modes A_{2u} et compare ces valeurs aux fréquences des phonons réels. On voit que ce changement n'influence que très peu

			ω_{SR}^2	ω_{DD}^2	ω^2
A_{2u}	(199i)	réel	47659	-87427	-39768
		virtuel	107220	-94787	12433
A_{2u}	(98)	réel	200836	-191257	9579
		virtuel	156313	-184743	-28430

TAB. 6.23 – Contributions des forces interatomiques à courte et à longue portée sur la stabilité des phonons virtuels, obtenus en inversant la direction relative de vibration des atomes de lithium dans les modes A_{2u} à 199i et 98 cm⁻¹.

l'interaction dipôle-dipôle, ce qui n'est pas surprenant puisqu'en inversant le déplacement du Li, on ne change que la direction des dipôles locaux et pas leur module. Les interactions à courte portée, par contre, sont fortement modifiées. L'effet est suffisamment important pour stabiliser le mode responsable de la transition de phase et pour déstabiliser le mode à 98 cm⁻¹. Ceci montre que le déplacement du lithium joue un rôle très important dans le mécanisme responsable de la transition de phase du LiNbO₃.

Regardons maintenant les autres modes instables. Le mode A_{2g} à 110 cm⁻¹ est forement déstabilisé par les interactions à courte portée tandis que les interctions dipôle-dipôle ont plutôt un effet stabilisant. L'effet stabilisant des interactions dipôle-dipôle est facile à comprendre. La charge de ce mode vaut zéro, ce qui signifie que la somme de tous les dipôles locaux s'annule. En regardant le vecteur propre de ce mode de phonon (tableau E.2), on voit que les atomes de Nb sont immobiles ce qui signifie qu'ils ne génèrent aucun moment dipolaire électrique lors des déplacements atomiques. Les atomes de lithium et oxygène en dessous et au dessus de l'atome central de la maille rhomboédrique (figure 3.1) par contre génèrent des dipôles opposés et l'axe z du LiNbO₃ peut être vu comme étant formé d'une chaîne alternée de dipôles opposés. En regardant la formule (6.22), on voit qu'une telle situation est énergétiquement défavorable.

L'interprétation de l'effet déstabilisant des interactions à courte portée est plus difficile. En regardant les vecteurs propres des modes A_{2u} à 199i et 98 cm⁻¹ et A_{1u} à 268 cm⁻¹ (tableau E.1 et E.2), on voit que lors des vibrations atomiques, il y a toujours trois atomes d'oxygène qui s'approchent d'un atome de niobium et trois atomes d'oxygène qui s'éloignent. Dans le mode A_{2g} à 110i cm⁻¹ par contre, les six liaisons Nb-O s'étirent ou se raccourcissent simultanément. On peut donc supposer qu'une distance Nb-O plus courte que la distance d'équilibre est énergétiquement favorable. Mais comme dans les trois premiers modes, trois liaisons s'étirent pendant que les trois autres se raccourcissent, il n'y a pas de gain en énergie.

Le mode E_u à 72i cm⁻¹ est fortement déstabilisé par les interactions à longue portée. Ce résultat est en accord avec le fait qu'il porte une charge de mode énorme (9,923), largement supérieure aux charges des autres modes dans le LiNbO₃. Néanmoins, l'effet stabilisant des interactions à courte portée est presque aussi important ce qui fait que la fréquence de ce mode est très basse (en module). Le fait que ce mode résulte d'une compétition entre deux forces très élevées, qui se contrebalancent presque exactement, rend sa fréquence très sensible aux erreurs de calculs. Une légère modification du volume de la maille, des positions atomiques ou du vecteur propre du mode de phonon (suite à une erreur numérique par exemple) suffisent probablement pour entrainer une variation de ω_{SR}^2 et ω_{DD}^2 suffisamment importante pour rendre ce mode stable. Ceci pourrait expliquer que nos calculs prédisent l'existence d'un mode E_u instable, qui n'a pas été obtenu par Parlinski et al. [34] (voir section 6.4.1).

En résumé, le modèle théorique utilisé dans cette section a montré que l'instabilité ferroélectrique dans le LiNbO₃ résulte d'une compétition entre les interactions à courte et à longue portée. Le mode de phonon responsable de la transition de phase est déstabilisé par les interactions dipôle-dipôle et c'est une augmentation des interactions à courte portée lors de la transition de phase qui le rend stable dans la phase ferroélectrique.

Les interactions à courte portée dépendent fortement de la vibration des atomes de lithium et d'oxygène et une modification de celle-ci suffit pour stabiliser ou déstabiliser un mode de phonon de manière significative. Ceci confirme en quelque sortes l'affirmation de Inbar et al. [35] selon laquelle l'instabilité ferroélectrique dans le LiNbO₃ est due à un mouvement couplé de ces deux types d'atomes.

6.8 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dynamique du réseau cristallin (dans l'approximation harmonique) dans les deux phases du niobate de lithium. Lors de cette étude, nous nous sommes servis des formalismes et résultats exposés dans les chapitres précédents :

- Le formalisme de la DFT et de la DFPT nous a permis de calculer la matrice dynamique au point Γ et d'en déduire les fréquences de phonon associées.
- A l'aide des charges effectives de Born et du tenseur diélectrique optique, nous avons déterminé le splitting LO-TO, le tenseur diélectrique statique, la réflectivité dans l'infrarouge et la contribution de l'interaction dipôle-dipôle aux constantes de forces interatomiques.

L'analyse des phonons dans le phase ferroélectrique a montré que les fréquences calculées sont assez proches des valeurs expérimentales. L'identification des modes que nous avons adoptée reste sujette à discussion mais repose sur une analyse critique de la littérature. Ainsi, nos résultats expliquent parfaitement les mesures de réflectivité et de spectroscopie infrarouge effectuées par Barker et al. [48].

L'étude des phonons dans la phase paraélectrique a montré qu'un mode A_{2u} , instable, est responsable de la transition de phase du LiNbO₃ et en appliquant un modèle théorique (qui n'utilise que des paramètres calculés *ab initio*), nous avons montré que cette instabilité est due aux interactions dipôle-dipôle à longue portée.

Conclusions

Dans ce travail de fin d'études, nous avons appliqué les techniques du calcul *ab initio* à l'étude des propriétés structurales, diélectriques et dynamiques du niobate de lithium. Nous avons pu nous familiariser avec les bases du calcul *ab initio* (DFT, DFPT, pseudopotentiels, \ldots) ainsi qu'avec la physique des oxydes ferroélectriques (charges effectives de Born, phonons, splitting LO-TO, instabilité ferroélectrique, \ldots). Cela nous a offert l'opportunité de contribuer au développement du programme ABINIT en participant à l'implémentation d'une routine permettant de calculer la polarisation par phases de Berry. Nous avons également déterminé des grandeurs physiques jamais calculées (ou mesurées) auparavant dans ce matériau comme les charges effectives de Born. Ce travail apporte donc une contribution originale à l'étude des oxydes ABO₃ qui est un sujet de recherche actuel. Il constitue également une étape préliminaire à l'étude des propriétés optiques non linéaires du LiNbO₃.

En calcul *ab initio*, on essaie de prédire les propriétés physiques d'un corps solide à partir des lois de la mécanique quantique et de l'électromagnétisme. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé une formulation de Kohn et Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Hohenberg et Kohn. Celle-ci consiste à remplacer le gaz d'électrons en interaction par un système équivalent de particules fictives indépendantes dont on détermine numériquement l'énergie et la densité dans l'état fondamental. Les seuls paramètres pris en compte sont le nombre atomique, Z, intervenant dans les pseudopotentiels, la symétrie du cristal qu'on veut étudier et l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Nous avons utilisé ces techniques pour déterminer les paramètres géométriques, les charges effectives de Born, le tenseur diélectrique optique et les fréquences propres des phonons du niobate de lithium. L'analyse de ces résultats nous a permis de comprendre la dynamique du réseau cristallin de ce materiau ainsi que les mécanismes responsables de la transition de phase ferroélectrique qu'il subit à 1480 K. La comparaison des valeurs calculées aux résultats expérimentaux a montré que la plupart de nos calculs reproduisent bien l'expérience ce qui permet de valider a posteriori les approximations inhérentes aux calculs. Les erreurs sont de l'ordre de quelques pourcents en ce qui concerne les paramètres de maille, les fréquences propres des phonons, le splitting LO-TO, la constante diélectrique statique et la réflectivité. Les seules exceptions concernent la polarisation, le tenseur diélectrique optique et l'énergie du gap d'énergie. Les deux derniers problèmes sont bien connus en DFT.

Notre étude du niobate de lithium a montré plusieurs intérêts du calcul *ab initio*. D'une part, il aide à interpréter les expériences en donnant accès à des grandeurs microscopiques inaccessibles par ailleurs. Dans le chapitre 6, nous avons comparé les fréquences des phonons calculées dans la phase ferroélectrique du niobate de lithium aux valeurs expérimentales. Lors de la discussion, nous avons vu qu'il est souvent difficile d'interpréter les spectres (Raman ou infrarouge) correctement : un spectre ne contient qu'une série de raies mais ne donne aucune information sur leur origine. La DFPT, par contre, nous a permis de calculer la matrice dynamique et d'obtenir non seulement les fréquences mais également les vecteurs propres des phonons. Ces grandeurs ont ensuite pu être utilisées pour interpréter les spectres. Dans le même esprit, la connaissance des charges effectives nous a permis de quantifier le rôle des contributions dipôle-dipôle à l'instabilité ferroélectrique et de proposer un modèle microscopique à l'existence de cette dernière.

D'autre part, le calcul *ab initio* peut avoir un caractère prédictif. Il permet d'estimer la valeur de grandeurs physiques pour lesquelles on ne dispose pas de données expérimentales, comme ce fut le cas pour les fréquences de phonons et les charges effectives de Born dans la phase paraélectrique.

Dans le futur, il sera intéressant de calculer les courbes de dispersion de phonons du LiNbO₃ et de comparer ses propriétés au LiTaO₃ de même structure cristalline. En plus, la connaissance de la dynamique du réseau sera un ingrédient essentiel pour déterminer, par exemple, la contribution du réseau aux coefficients électro-optiques ou les sections efficaces Raman.

Annexe A

Dérivées fonctionnelles

Dans cet appendice, nous allons introduire brièvement la notion de fonctionnelle et montrer comment on peut calculer sa dérivée. Nous allons ensuite appliquer ce formalisme à quelques fonctionnelles rencontrées dans le chapitre 1. Notre but n'est pas de donner une introduction à l'analyse fonctionnelle, rigoureuse d'un point de vue mathématique, mais d'en dégager les aspects essentiels et de faciliter ainsi la compréhension de la théorie exopsée au chapitre 1.

Une fontionnelle est une construction mathématique qui associe un nombre à une fonction. On la note en général G[n], où l'argument entre crochets désigne la fonction sur laquelle agit la fonctionnelle. Dans le cadre qui nous interesse ici, on peut regarder l'argument $n(\mathbf{r})$ comme étant défini sur un réseau dense de K points \mathbf{r}_k , dans la limite $K \to \infty$. Chaque point représente un volume \mathcal{V}_k (k = 1, ..., K) infiniment petit. La fonctionnelle G[n] peut alors être regardée comme une fonction des K variables $n_k = n(\mathbf{r}_k)$

$$G[n] \cong G(n_1, \dots, n_k). \tag{A.1}$$

Les intégrations sur l'espace direct sont approchées par des sommes finies sur les noeuds du réseau \mathbf{r}_k . Ainsi, l'énergie potentielle d'un gaz d'électrons de densité $n(\mathbf{r})$ s'écrit par exemple

$$\int d\mathbf{r} \, v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) = \lim_{K \to \infty} \sum_{k=1}^{K} \mathcal{V}_k n_k v_k.$$
(A.2)

Les distributions de Dirac $\delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)$ doivent être remplacées par des symboles de Kronecker δ_{jk} divisés par le volume \mathcal{V}_k . La dérivée fonctionnelle de G[n] définie par la relation

$$\frac{\delta G}{\delta n(\mathbf{r})} = \lim_{\alpha \to 0} \frac{1}{\alpha} \left\{ G[n(\mathbf{r}') + \alpha \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})] - G[n] \right\}$$
(A.3)

peut allors être calculée de manière équivalente par la formule

$$\frac{\delta G}{\delta n(\mathbf{r})} = \lim_{K \to \infty} \frac{1}{\mathcal{V}_k} \frac{\partial G(n_1, \dots, n_K)}{\partial n_k}.$$
 (A.4)

A titre d'illustration, nous allons calculer la dérivée fonctionnelle que quelque fonctionnelles rencontrées dans le chapitre 1. Commençons par l'énergie potentielle (A.2). En appliquant la définition (A.3), on obtient

$$\frac{\delta V}{\delta n(\mathbf{r})} = \lim_{\alpha \to 0} \frac{1}{\alpha} \left\{ \int d\mathbf{r}' \, v(\mathbf{r}') [n(\mathbf{r}') + \alpha \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})] - \int d\mathbf{r}' \, v(\mathbf{r}') n(\mathbf{r}') \right\}$$
(A.5)

$$= v(\mathbf{r}). \tag{A.6}$$

Et l'experssion (A.4) donne

$$\frac{\delta V}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{1}{\mathcal{V}_k} \frac{\partial}{\partial n_k} \sum_{j=1}^K \mathcal{V}_j n_j v_j = v_k = v(\mathbf{r}).$$
(A.7)

Le potentiel de Hartree (1.28) est la dérivée fonctionnelle de l'énergie ${\cal E}_{\cal H}$:

$$v_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{A.8}$$

$$= \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$
(A.9)

$$= \frac{e^2}{2} \frac{1}{\mathcal{V}_k} \frac{\partial}{\partial n_k} \sum_{i,j=1}^K \mathcal{V}_i \mathcal{V}_j \frac{n_i n_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$
(A.10)

$$= e^2 \sum_{i=1}^{K} \mathcal{V}_i \frac{n_i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|}$$
(A.11)

$$= e^{2} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}.$$
 (A.12)

Pour finir, nous allons déterminer le potentiel d'échange-corrélation en LDA (voir section 1.5). Pour rappel, en LDA, l'énergie d'échange-corrélation s'écrit

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d\mathbf{r} \, n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom} \left(n(\mathbf{r}) \right) \tag{A.13}$$

où $\varepsilon_{xc}^{hom}(n)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz homogène de densité n. Le potentiel d'échange-corrélation est la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité. En utilisant l'expression (A.4), on obtient

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{A.14}$$

$$= \frac{1}{\mathcal{V}_k} \frac{\partial}{\partial n_k} \sum_{j=i}^{K} \mathcal{V}_j n_j \varepsilon_{xc}^{hom}(n_j)$$
(A.15)

$$= \frac{\partial}{\partial n_k} \left(n_k \varepsilon_{xc}^{hom} \left(n_k \right) \right) \tag{A.16}$$

$$= \frac{d\left(n\,\varepsilon_{xc}^{hom}(n)\right)}{dn}\bigg|_{n(\mathbf{r})}.$$
(A.17)

La dérivée (droite) de la forme finale du potentiel d'échange-corrélation (A.17) représente une dérivée ordinaire au sens habituel de l'analyse.

Toutes ces dérivées peuvent être calculées de manière équivalente en utilisant la définition (A.3). Néanmoins, les étapes intermédiaires sont plus lourdes à écrire. Pour calculer par exemple le potentiel-d'échange corrélation en LDA, il faut faire un développement en série de Taylor limité au premier ordre en α de l'énergie d'échange-corrélation par particule

$$\varepsilon_{xc}^{hom}\left(n(\mathbf{r}') + \alpha\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})\right) = \varepsilon_{xc}^{hom}\left(n(\mathbf{r}')\right) + \alpha\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})\left.\frac{d\varepsilon_{xc}^{hom}}{dn}\right|_{n(\mathbf{r}')}.$$
(A.18)

Annexe B

Applications optiques du LiNbO₃

Afin de justifier l'intérêt de l'étude théorique du $LiNbO_3$, effectuée dans le cadre de ce travail de fin d'études, nous allons exposer dans cet appendice quelques applications du niobate de lithium dans le domaine de l'optique.

B.1 Modulateurs électro-optiques

L'effet électro-optique linéaire désigne la variation de l'indice de réfraction d'un milieu diélectrique sous l'influence d'un champ électrique statique. Cet effet est en général très faible. Un champ électrique de 10^6 V/m appliqué à un crystal de LiNbO₃ par exemple ne produit qu'un changement de l'indice de réfraction d'un pourcent.

Si on applique un champ électrique suivant l'axe optique d'une lame de LiNbO₃, les indices principaux et, par conséquent, le retard de la lame (le déphasage relatif entre les ondes ordinaires et extraordinaires, causé par la biréfringence de la lame) vont changer. On peut ainsi contrôler la polarisation d'une onde lumineuse qui se propage dans une direction perpendiculaire à l'axe optique Oz. Et en plaçant cette lame entre deux polariseurs croisés, dont les directions passantes forment un angle de 45^{0} avec la direction Oz, on peut moduler l'intensité de l'onde (voir figure B.1).



FIG. B.1 – Modulateur électro-optique construit en plaçant une lame de $LiNbO_3$ entre deux polariseurs croisés.

Cet effet peut être utilisé pour moduler un signal lumineux dans une fibre optique. Le niobate de lithium est couramment utilisé dans ce type d'applications à cause de ses coefficients électrooptiques élevés. En plus, ce matériau est transparent dans l'infrarouge proche qui est le domaine de longueurs d'ondes utilisé pour les télécomunications par fibres optiques. Sa température de Curie élevée facilite la construction de guides d'ondes par diffusion d'atomes métalliques comme par exemple du titane. Finalement, le $LiNbO_3$ est très stable du point de vue chimique, mécanique et thermique.

Un modulateur intégré (figure B.2) est construit en faisant diffuser des atomes de titane à une température de 1000^0 C dans une région d'un substrat de LiNbO₃, ce qui permet d'augmenter localement les indices de réfraction suivant des 3 axes principaux du cristal. On dépose ensuite des électrodes métalliques des deux côtés de la région dopée qui va agir comme guide d'ondes. En appliquant une différence de potentiel entre les électrodes, on peut alors faire varier l'indice de réfraction de cette région.



FIG. B.2 – Modulateur intégré vu du dessus (a) et du côté (b)

Un tel dispositif peut être utilisé pour faire varier la phase d'une onde lumineuse. Pour moduler son amplitude, il faut utiliser le principe de l'interféromètre de Mach-Zehnder (figure B.3). L'onde lumineuse incidente est divisée en deux parties. Après avoir traversé des régions dont on peut faire varier les indices de réfraction à l'aide de trois électrodes, les deux ondes sont recombinées. La tension de modulation V(t) est appliquée à l'électrode centrale tandis que les deux électrodes externes sont gardées à la masse. Les champs électriques dans les deux branches de l'interféromètre ont alors des directions opposées ce qui fait que l'indice de réfraction, et par conséquent le chemin optique, dans une branche augmente en fonction de V(t) tandis qu'il diminue dans l'autre. Les deux ondes seront alors déphasées d'une quantité $\Delta \phi$ qui dépend de la tension appliquée et l'intensité de l'onde après recombinaison variera en fonction de $\Delta \phi$.



FIG. B.3 – Modulateur d'amplitude basé sur le principe de l'interféromètre de Mach-Zehnder vu du dessus(a) et du côté (b).

B.2 Effet photoréfractif

L'effet photoréfractif désigne des variations de l'indice de réfraction d'un matériau, induites par un éclairage non uniforme. L'onde électromagnétique excite des électrons dans les régions illuminées qui vont migrer vers des régions moins éclairées. Cette variation de la densité de charge électronique génère un champ électrique \mathbf{E} qui provoque la variation de l'indice de réfraction via l'effet électro-optique. Quand on éteind l'onde lumineuse, ces variations décroissent lentement (dans du LiNbO₃ non dopé, les variations de l'indice de réfraction peuvent persister plusieurs mois) à cause de la relaxation du champ électrique \mathbf{E} .

L'effet photoréfractif dans le LiNbO₃ peut être amplifié en le dopant avec des impuretés qui sont facilement ionisées par le rayonnement incident comme par exemple du fer. Celui-ci est alors présent dans le niobate de lithium sous forme d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Les ions Fe^{2+} sont ionisés par le rayonnement incident. Les électrons excités vont migrer vers des régions non éclairées où ils peuvent être captés par des ions Fe^{3+} .

Cette propriété du LiNbO₃ peut être utilisée pour enregistrer des hologrammes et, en particulier, pour construire des mémoires holographiques de très haute capacité $(10^8 bits/cm^2)$. Un hologramme est une image tridimensionelle qui est enregistrée en faisant interférer de la lumière cohérente, diffusée par l'objet qu'on veut holographier, avec la lumière d'un faisceau de référence. La figure B.4 donne le schéma d'un montage qui peut être utilisé pour enregistrer un



FIG. B.4 – Schéma d'un montage qui peut être utilisé pour enregistrer un hologramme.

hologramme. La lumière d'un faisceau laser est divisée en deux à l'aide d'une lame séparatrice. Un faisceau éclaire l'objet qui diffuse la lumière vers la plaque holographique, tandis que l'autre éclaire la plaque directement. La figure d'interférence qui résulte de la superposition des 2 ondes est alors enregistrée dans la plaque holographique. Les filtres spatiaux (trou micrométrique placé au foyer d'un objectif de microscope) permettent d'élargir les faisceaux lasers. Pour lire l'hologramme, il suffit de l'éclairer avec de la lumière cohérente de même longueur d'onde et sous même incidence que la lumière qui a servi à l'enregistrer (voir figure B.5). On observe alors une image tridimensionelle de l'objet holographié.

Le type d'hologrammes que nous venons d'exposer s'appelle un hologramme en transmission puisque les deux faisceaux éclairent le même côté de la plaque. Il existe une autre classe d'hologrammes, les hologrammes en réflexion, où les deux faisceaux éclairent la plaque de deux côtés opposés.

Lorsqu'on enregistre un hologramme dans un matériau photoréfractif, les maxima et minima d'interférence vont provoquer les variations spatiales de l'indice de réfraction via l'effet photoréfractif. Mais ce type de technique a un inconvénient : pour lire les informations enre-


FIG. B.5 – Reconstruction d'un hologramme.

gistrées, il faut illuminer la plaque uniformément. Et comme le matériau reste sensible à l'effet photoréfractif, cet éclairage efface le réseau d'indice enregistré.

Une technique qui permet d'enregistrer des hologrammes qui ne s'effacent pas lors de la lecture consiste à utiliser des plaques de $LiNbO_3$, dopées au Mn et au Fe [5]. L'enregistrement se fait à l'aide d'un dispositif analogue à celui de la figure B.4. En plus des deux faisceaux laser (pour utiliser cette technique, il faut utiliser un laser qui travaille dans le domaine de l'infrarouge), la plaque est éclairée par une lampe ultraviolette incohérente.

Les deux impuretés sont présentes dans le cristal sous forme d'ions deux ou trois fois ionisés. La figure B.6 montre les positions relatives des niveaux d'énergie associés aux impuretés dans le gap d'énergie. Les impuretés Mn^{2+} sont plus profondes que les impuretés Fe^{2+} . Elles ne

bande de valence

FIG. B.6 – Positions relatives des niveaux d'énergie associés aux impuretés de Mn et Fe dans le gap d'énergie. Les ions Mn^{2+} ne sont ionisés que par le rayonnement ultraviolet tandis que les ions Fe^{2+} sont ionisés à la fois par le rayonnement ultraviolet et infrarouge.

sont ionisés que par le rayonnement ultraviolet tandis que le Fe^{2+} est également ionisé par le rayonnement infrarouge.

La figure B.7 montre schématiquement le processus d'enregistrement d'un tel hologramme. Les intensités lumineuses et les concentrations en impuretés Mn^{2+} et Fe^{2+} sont représentées en fonction de la coordonnée spatiale x. La figure B.7 (a) montre la situation avant enregistrement : le rayonnement ultraviolet provoque une distribution uniforme des électrons dans les sites $Mn^{2+/3+}$ et $Fe^{2+/3+}$. Pendant l'enregistrement (figure B.7 (b)), le rayonnement infrarouge ionise les ions Fe^{2+} dans les régions des maxima d'interférence. Les électrons excités occupent alors de préférence les sites Mn^{3+} dans ces régions. Après enregistrement, le rayonnement ultraviolet est éteint et l'hologramme peut être lu dans l'infrarouge sans effacer le réseau enregistré : initialement, le rayonnement infrarouge ionise tous les ions Fe^{2+} présents dans la plaque. Les électrons excités se distribuent uniformément dans la plaque et finissent par être captés par des ions Mn^{3+} (figure B.7 (c)). La distribution spatiale des ions Mn^{2+} contient alors l'information de l'hologramme enregistré. Et comme ces ions sont insensible au rayonnement infrarouge, l'hologramme peut être lu sans effacer le réseau d'indice.



FIG. B.7 – Enregistrement et lecture non destructive d'un hologramme dans du LiNbO₃ dopé au Fe et au Mn. Les intensités de la lumière infrarouge et ultraviolette ainsi que le nombre d'électrons piégés par les impuretés de fer et de manganèse sont rapportés en fonction de la coordonnée spatiale x avant enregistrement (a), pendant l'enregistrement (b) et pendant la lecture (c).

Cette technique permet aussi d'enregistrer des hologrammes dans du LiNbO₃ non dopé. Dans ce cas, ce sont des défauts intrinsèques, comme par exemple des atomes de Nb occupant le site d'un atome de Li qui introduisent des niveaux d'énergie de profondeurs différentes dans le gap d'énergie [6].

Annexe C

Classification des modes propres de vibration suivant leur symétrie

Dans la section 6.2, nous avons vu qu'il existe 3r modes de phonons en tout point \mathbf{q} de la première zone de Brillouin. Le symbole r représente le nombre d'atomes dans la maille élémentaire du cristal étudié. Dans cette section, nous allons décrire comment la théorie des Groupes permet de classer ces modes suivant leurs propriétés de symétrie en nous limitant au cas simple des phonons au centre de la zone de Brillouin. Cette démarche est analogue à celle utilsée pour étudier les modes de vibration d'une molécule. Nous allons nous contenter d'exposer les aspects essentiels de la méthode en nous référant au livre de Maradudin et al. [47] pour les détails des démonstrations mathématiques.

Soit \mathcal{G} le groupe d'espace du cristal étudié et $(S|\mathbf{v}(S)+\mathbf{R})$ une de ces opérations de symétrie. S désigne une opération de symétrie ponctuelle (une réflexion où une rotation), $\mathbf{v}(S)$ une translation non symmorphique et \mathbf{R} une translation suivant un vecteur du réseau direct. Les opérations S sont représentées par des matrices 3×3 dont les éléments sont notés $S_{\alpha\beta}$.

Sous l'effet d'une opération de symétrie $(S|\mathbf{v}(S) + \mathbf{R})$, un atome κ se transforme en un atome κ' , ce que nous allons noter par la relation

$$\kappa' = F(\kappa; S). \tag{C.1}$$

Introduisons maintenant des matrices unitaires $3r \times 3r T(S)$

$$T_{\alpha\beta}(\kappa,\kappa'|S) = S_{\alpha\beta}\delta(\kappa,F(\kappa';S)).$$
(C.2)

Ces matrices définissent une représentation du groupe \mathcal{G} .

En théorie des Groupes, on démontre que les vecteurs propres $\gamma^{(\sigma,j)}$ de la matrice dynamique \tilde{D} , associés à une valeur propre ω_{σ} qui est f_{σ} fois dégénérée, se transforment suivant une représentation irréductible du groupe de symétrie \mathcal{G} . σ désigne ici une valeur propre particulière et j identifie ses f_{σ} vecteurs propres. Le symbole mutilisé dans la section 6.2 pour énumérer les différents modes de phonons représente donc l'ensemble des nombres σ et j. Pour appliquer une opération de symétrie $(S|\mathbf{v}(S) + \mathbf{R})$ à un vecteur propre de la matrice dynamique \tilde{D} , il suffit de le multiplier par T(S). $T(S)\gamma^{(\sigma,j)}$ est alors une combinaison linéaire des vecteurs propres associés à ω_{σ}

$$\sum_{\beta=1}^{3} \sum_{\kappa'=1}^{r} T_{\alpha\beta}(\kappa,\kappa'|S)\gamma^{(\sigma,j)}(\kappa',\beta) = \sum_{j'=1}^{f_{\sigma}} \vartheta_{j'j}(S)\gamma^{(\sigma,j')}(\kappa,\alpha).$$
(C.3)

Les matrices $f_{\sigma} \times f_{\sigma} \vartheta(S)$ forment une representation irréductible du groupe \mathcal{G} .

En résumé, les vecteurs propres de la matrice dynamique au point Γ , D, se transforment suivant les représentations irréductibles du groupe de symétrie, \mathcal{G} , du cristal étudié. Pour identifier la représentation, il faut appliquer les matrices T(S) aux vecteurs propres $\gamma^{(\sigma,j)}$ de la matrice dynamique et construire les matrices $\vartheta(S)$. Il suffit alors de comparer la trace de ces matrices, c'est-à-dire les caractères de la représentation $\vartheta(S)$, à la table des caractères du groupe en question.

Annexe D

Tables de caractères

Dans cet appendice, nous rapportons les tables de caratères des groupes de symétrie $R\overline{3}c$ et R3c des deux phases du LiNbO₃ [48]. Les notations utilisées pour les opérations de symétrie sont expliqués dans les sections 3.2 et 3.3.

rep. irréd.	(E 0)	$2(C_3 0)$	$3(C_2 \mathbf{v})$	(I 0)	$2(S_6 0)$	$3(\sigma_v \mathbf{v})$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1
E_{g}	2	-1	0	2	-1	0
E_u	2	-1	0	-2	1	0

TAB. D.1 – Table de caractères du groupe d'espace $R\overline{3}c$ de la phase paraélectrique du LiNbO₃.

rep. irréd.	(E 0)	$2(C_3 0)$	$3(\sigma_v \mathbf{v})$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
Ε	2	-1	0

TAB. D.2 – Table de caractères du groupe d'espace R3c de la phase ferroélectrique du LiNbO₃.

Annexe E

Vecteurs propres de quelque modes de phonon

Nous reportons ci-dessous les vecteurs propres (en coordonnées cartésiennes) $\gamma^{(m)}$ (voir relation (6.12)) de quelque modes de phonons du LiNbO₃, intéressants dans la discussion de la transition de phase. Les indices des atomes correspondent à ceux utilisés dans les tableaux 3.1, 3.3 et 5.1.

	$A_1 \ (252 \ { m cm}^{-1})$			A_1	$A_1 ~(295~{ m cm}^{-1})$		
	х	у	\mathbf{Z}	х	у	\mathbf{Z}	
Nb1	0,000	0,000	0,365	0,000	0,000	-0,200	
Nb2	0,000	0,000	0,365	0,000	0,000	-0,200	
Li1	0,000	0,000	0,119	0,000	0,000	$0,\!675$	
Li2	0,000	0,000	0,119	0,000	0,000	$0,\!675$	
O1	-0,125	-0,015	-0,319	-0,016	0,033	0,013	
O2	0,076	-0,101	-0,319	-0,021	-0,031	0,013	
O3	0,049	0,116	-0,319	0,037	-0,003	0,013	
O4	0,049	-0,116	-0,319	0,037	0,003	0,013	
O5	0,076	0,101	-0,319	-0,021	0,031	0,013	
O6	-0,125	0,015	-0,319	-0,016	-0,033	0,013	
-			1.			1.	
	A_{2u}	(199i cn	$n^{-1})$	A ₂	ι (98 cm	-1)	
	A_{2u} x	(199i cn y	$n^{-1})$ z	A ₂ x	ι (98 cm y	⁻¹) z	
Nb1	A_{2u} x 0,000	(199i cm y 0,000	$n^{-1})$ z -0,221	A ₂ x 0,000	$\begin{array}{c} & (98 \text{ cm} \\ & y \\ & 0,000 \end{array}$	$\frac{z}{0,370}$	
Nb1 Nb2		(199i cm y 0,000 0,000	$n^{-1})$ z -0,221 -0,221	A ₂ x 0,000 0,000	$ \begin{array}{r} & (98 \text{ cm} \\ & y \\ \hline 0,000 \\ 0,000 \\ \end{array} $	(-1) (-1)	
Nb1 Nb2 Li1	$\begin{array}{c} A_{2u} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \end{array}$	(199i cm y 0,000 0,000 0,000	$n^{-1})$ z -0,221 -0,221 -0,459	$\begin{array}{c c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ \hline & & & \\ & &$	$\begin{array}{c} & \begin{array}{c} & y \\ \hline & y \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \end{array}$	(-1) 2 0,370 0,370 -0,509	
Nb1 Nb2 Li1 Li2	$\begin{array}{c} & A_{2u} \\ x \\ \hline 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \end{array}$	$(199i cm) \\ y \\ 0,000 \\ 0,00$	$ \frac{z}{-0,221} \\ -0,221 \\ -0,459 \\ -0,459 $	$\begin{array}{c c} & & & \\ & & & \\ \hline & & & \\ & &$	y 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000	(-1) (2)	
Nb1 Nb2 Li1 Li2 O1	$\begin{array}{c} A_{2u} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,052 \end{array}$	(199i cm y 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000	$\begin{array}{r} & z \\ \hline & -0,221 \\ & -0,221 \\ & -0,459 \\ & -0,459 \\ & 0,278 \end{array}$	$\begin{array}{c c} & A_{2i} \\ \hline & x \\ \hline & 0,000 \\ & 0,000 \\ & 0,000 \\ & 0,000 \\ & 0,020 \end{array}$	$\begin{array}{c} & (98 \text{ cm} \\ \hline y \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \end{array}$	$ \frac{z}{0,370} \\ 0,370 \\ -0,509 \\ -0,509 \\ -0,185 $	
Nb1 Nb2 Li1 Li2 O1 O2	$\begin{array}{c} A_{2u} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,052 \\ -0,026 \end{array}$	$(199i cm) \\ y \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,045 \\ (199i cm) \\ (199$	$\begin{array}{r} & z \\ \hline & -0,221 \\ -0,221 \\ -0,459 \\ -0,459 \\ 0,278 \\ 0,278 \\ 0,278 \end{array}$	$\begin{array}{c c} & A_{2i} \\ \hline x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,020 \\ -0,010 \end{array}$	$\begin{array}{c} & (98 \text{ cm} \\ & y \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,017 \end{array}$	(-1) z 0,370 0,370 -0,509 -0,509 -0,185 -0,185	
Nb1 Nb2 Li1 Li2 O1 O2 O3	$\begin{array}{c} A_{2u} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,052 \\ -0,026 \\ -0,026 \end{array}$	$\begin{array}{c} (199i \text{ cm} \\ y \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,045 \\ -0,045 \end{array}$	$\begin{array}{r} z \\ \hline -0,221 \\ -0,221 \\ -0,459 \\ -0,459 \\ 0,278 \\ 0,278 \\ 0,278 \\ 0,278 \end{array}$	$\begin{array}{c c} & A_{2i} \\ \hline & x \\ \hline & 0,000 \\ & 0,000 \\ & 0,000 \\ & 0,000 \\ & 0,020 \\ -0,010 \\ -0,010 \end{array}$	$\begin{array}{c} & (98 \text{ cm} \\ & y \\ \hline 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,017 \\ -0,017 \end{array}$	(-1) z 0,370 0,370 -0,509 -0,509 -0,185 -0,185 -0,185	
Nb1 Nb2 Li1 Li2 O1 O2 O3 O4	$\begin{array}{c} A_{2u} \\ x \\ \hline 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,052 \\ -0,026 \\ -0,026 \\ -0,026 \end{array}$	(199i cm) y = 0,000 = 0,000 = 0,000 = 0,000 = 0,000 = 0,000 = 0,045 = -0,045 = 0,045	$\begin{array}{r} z \\ \hline -0,221 \\ -0,221 \\ -0,459 \\ -0,459 \\ 0,278 \\ 0,278 \\ 0,278 \\ 0,278 \\ 0,278 \\ 0,278 \end{array}$	$\begin{array}{c c} & A_{2i} \\ \hline & x \\ \hline & 0,000 \\ & 0,000 \\ & 0,000 \\ & 0,000 \\ & 0,000 \\ & 0,020 \\ & -0,010 \\ & -0,010 \\ & -0,010 \end{array}$	$\begin{array}{c} & \begin{array}{c} & \begin{array}{c} & \begin{array}{c} & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & $	(-1) z 0,370 0,509 -0,509 -0,185 -0,185 -0,185 -0,185 -0,185	
Nb1 Nb2 Li1 Li2 O1 O2 O3 O4 O5	$\begin{array}{c} A_{2u} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,052 \\ -0,026 \\ -0,026 \\ -0,026 \\ -0,026 \\ -0,026 \end{array}$	$\begin{array}{c} (199i \ cm \\ y \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,045 \\ -0,045 \\ -0,045 \\ -0,045 \end{array}$	$\begin{array}{r} & z \\ \hline & -0,221 \\ -0,221 \\ -0,459 \\ -0,459 \\ 0,278 \\ 0,278 \\ 0,278 \\ 0,278 \\ 0,278 \\ 0,278 \\ 0,278 \\ 0,278 \\ 0,278 \end{array}$	$\begin{array}{c} A_{2i} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,020 \\ -0,010 \\ -0,010 \\ -0,010 \\ -0,010 \\ -0,010 \end{array}$	$\begin{array}{c} & (98 \text{ cm} \\ & y \\ \hline 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,017 \\ -0,017 \\ -0,017 \\ -0,017 \end{array}$	(-1) z 0,370 0,370 -0,509 -0,185 -0,185 -0,185 -0,185 -0,185 -0,185 -0,185	

TAB. E.1 – Vecteurs propres des modes A_1 de la phase ferroélectrique et A_{2u} de la phase paraélectrique de plus basse énergie du LiNbO₃.

	$A_2 \ (300 \ {\rm cm}^{-1})$			A_2	$A_2 \ (217 \ { m cm^{-1}})$		
	x	у	\mathbf{Z}	х	у	\mathbf{Z}	
Nb1	0,000	0,000	-0,160	0,000	0,000	-0,485	
Nb2	0,000	0,000	0,160	0,000	0,000	0,485	
Li1	0,000	0,000	-0,454	0,000	0,000	0,419	
Li2	0,000	0,000	0,454	0,000	0,000	-0,419	
O1	-0,090	-0,233	-0,165	0,010	-0,172	0,010	
O2	$0,\!247$	0,038	-0,165	0,144	0,095	0,010	
O3	-0,157	0,195	-0,165	-0,154	0,077	0,010	
O4	0,157	0,195	0,165	0,154	0,077	-0,010	
O5	-0,247	0,038	0,165	-0,144	0,095	-0,010	
O6	0,090	-0,233	0,165	-0,010	-0,172	-0,010	
			1.			1.	
	A _{2g}	(110i cn	$n^{-1})$	A_{1u}	(268 cm	$n^{-1})$	
	${ m A}_{2g} { m x}$	(110i cn y	$n^{-1})$ z	A_{1u}	(268 cm y	$n^{-1})$ z	
Nb1	$\begin{array}{c} \mathbf{A}_{2g} \\ \mathbf{x} \\ 0,\!000 \end{array}$	(110i cn y 0,000	(n^{-1}) $\frac{z}{0,000}$	$\begin{array}{c} A_{1u} \\ x \\ 0,000 \end{array}$	(268 cm y 0,000	$n^{-1})$ z -0,511	
Nb1 Nb2	$\begin{array}{c} A_{2g} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \end{array}$	(110i cm y 0,000 0,000	n^{-1}) z 0,000 0,000	$ \begin{array}{r} A_{1u} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \end{array} $	(268 cm y 0,000 0,000	$n^{-1})$ z -0,511 0,511	
Nb1 Nb2 Li1	$\begin{array}{c} A_{2g} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \end{array}$	(110i cm y 0,000 0,000 0,000	$n^{-1})$ z 0,000 0,000 -0,680	$\begin{array}{c} A_{1u} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \end{array}$	(268 cm y 0,000 0,000 0,000	$n^{-1})$ z -0,511 0,511 0,000	
Nb1 Nb2 Li1 Li2	$\begin{array}{c} A_{2g} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \end{array}$	$(110i \text{ cm} \\ y \\ 0,000 \\ 0$	$ \begin{array}{r}z \\ 0,000 \\ 0,000 \\ -0,680 \\ 0,680 \end{array} $	$\begin{array}{c c} & A_{1u} \\ & x \\ \hline 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \end{array}$	(268 cm y 0,000 0,000 0,000 0,000	$ \frac{z}{-0.511} \\ 0.511 \\ 0.000 \\ 0.000 $	
Nb1 Nb2 Li1 Li2 O1	$\begin{array}{c} A_{2g} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ -0,067 \end{array}$	(110i cm y 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000	$\begin{array}{c} \mathbf{n}^{-1} \\ \mathbf{z} \\ 0,000 \\ 0,000 \\ -0,680 \\ 0,680 \\ -0,089 \end{array}$	$\begin{array}{c} A_{1u} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \end{array}$	(268 cm y 0,000 0,000 0,000 0,000 -0,282	$ \frac{z}{-0,511} \\ 0,511 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 $	
Nb1 Nb2 Li1 Li2 O1 O2	$\begin{array}{c} A_{2g} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ -0,067 \\ 0,034 \end{array}$	(110i cn y 0,000 0,000 0,000 0,000 -0,058	$ \begin{array}{r}z\\0,000\\0,000\\-0,680\\0,680\\-0,089\\-0,089\\-0,089\end{array} $	$\begin{array}{c c} & A_{1u} \\ x \\ \hline 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,244 \end{array}$	$\begin{array}{c} (268 \text{ cm} \\ y \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ -0,282 \\ 0,141 \end{array}$	$ \frac{z}{-0.511} \\ 0.511 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 $	
Nb1 Nb2 Li1 Li2 O1 O2 O3	$\begin{array}{c} A_{2g} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ -0,067 \\ 0,034 \\ 0,034 \end{array}$	(110i cm y 0,000 0,000 0,000 0,000 -0,058 0,058	$\begin{array}{r} 1 \\ z \\ 0,000 \\ 0,000 \\ -0,680 \\ 0,680 \\ -0,089 \\ -0,089 \\ -0,089 \\ -0,089 \end{array}$	$\begin{array}{c c} & A_{1u} \\ & x \\ \hline 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,244 \\ -0,244 \end{array}$	$\begin{array}{c} (268 \text{ cm} \\ y \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ -0,282 \\ 0,141 \\ 0,141 \end{array}$	$\begin{array}{r} n^{-1} \\ \hline z \\ \hline -0.511 \\ 0.511 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{array}$	
Nb1 Nb2 Li1 Li2 O1 O2 O3 O4	$\begin{array}{c} A_{2g} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ -0,067 \\ 0,034 \\ 0,034 \\ -0,034 \end{array}$	(110i cm y 0,000 0,000 0,000 0,000 -0,058 0,058 0,058	$\begin{array}{c} \mathbf{n}^{-1} \\ \mathbf{z} \\ 0,000 \\ 0,000 \\ -0,680 \\ 0,680 \\ -0,089 \\ -0,089 \\ -0,089 \\ 0,089 \\ 0,089 \end{array}$	$\begin{array}{c} A_{1u} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,244 \\ -0,244 \\ 0,244 \end{array}$	$\begin{array}{c} \hline (268 \text{ cm} \\ y \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ -0,282 \\ 0,141 \\ 0,141 \\ 0,141 \end{array}$	$\begin{array}{c} n^{-1} \\ \hline z \\ \hline -0,511 \\ 0,511 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \end{array}$	
Nb1 Nb2 Li1 Li2 O1 O2 O3 O4 O5	$\begin{array}{c} A_{2g} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ -0,067 \\ 0,034 \\ 0,034 \\ -0,034 \\ -0,034 \end{array}$	(110i cm y 0,000 0,000 0,000 0,000 -0,058 0,058 0,058 -0,058	$\begin{array}{c} \mathbf{a}^{-1} \\ \mathbf{z} \\ 0,000 \\ 0,000 \\ -0,680 \\ 0,680 \\ -0,089 \\ -0,089 \\ -0,089 \\ 0,089 \\ 0,089 \\ 0,089 \end{array}$	$\begin{array}{c} A_{1u} \\ x \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,244 \\ -0,244 \\ 0,244 \\ -0,244 \\ -0,244 \end{array}$	$\begin{array}{c} \hline (268 \text{ cm} \\ y \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ -0,282 \\ 0,141 \\ 0,141 \\ 0,141 \\ 0,141 \end{array}$	$\begin{array}{c} n^{-1} \\ z \\ \hline -0,511 \\ 0,511 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \end{array}$	

TAB. E.2 – Vecteurs propres des modes A_2 de la phase ferroélectrique et A_{2g} , A_{1u} de la phase paraélectrique de plus basse énergie du LiNbO₃.

	$E (156 \text{ cm}^{-1})$			Е	$E (218 \text{ cm}^{-1})$		
	x	у	\mathbf{Z}	х	У	\mathbf{Z}	
Nb1	0,283	0,245	0,000	-0,318	-0,324	0,000	
Nb2	-0,328	0,181	0,000	0,433	0,134	0,000	
Li1	-0,129	0,010	0,000	-0,188	0,026	0,000	
Li2	0,124	0,036	0,000	0,064	0,179	0,000	
O1	-0,173	-0,152	-0,225	0,029	0,204	-0,047	
O2	-0,145	-0,227	-0,039	0,022	-0,155	-0,206	
O3	-0,224	-0,213	0,264	-0,286	0,030	$0,\!253$	
O4	$0,\!257$	-0,180	-0,236	0,111	-0,101	-0,197	
O5	0,177	-0,177	-0,021	-0,195	0,088	-0,060	
O6	$0,\!220$	-0,109	$0,\!257$	0,122	$0,\!258$	$0,\!257$	
Nb1	$0,\!245$	-0,283	0,000	0,324	-0,318	0,000	
Nb2	0,181	0,328	0,000	-0,134	$0,\!433$	0,000	
Li1	0,010	0,129	0,000	-0,026	-0,188	0,000	
Li2	0,036	-0,124	0,000	-0,179	0,064	0,000	
O1	-0,243	0,189	-0,175	0,152	-0,185	0,265	
O2	-0,168	0,216	0,282	-0,207	-0,179	-0,174	
O3	-0,181	0,137	-0,108	-0,022	0,129	-0,092	
O4	-0,131	-0,179	-0,160	-0,264	-0,086	0,183	
O5	-0,134	-0,259	0,284	-0,075	$0,\!220$	-0,262	
O6	-0,202	-0,216	-0,124	0,095	-0,096	0,079	

TAB. E.3 – Vecteurs propres des modes E de plus basse énergie de la phase ferroélectrique du LiNbO₃.

	$E_u (72i \text{ cm}^{-1})$			E_u	$E_u (162 \text{ cm}^{-1})$		
	х	у	\mathbf{Z}	х	у	\mathbf{Z}	
Nb1	0,206	-0,485	0,000	-0,095	0,144	0,000	
Nb2	$0,\!456$	$0,\!264$	0,000	0,123	-0,121	0,000	
Li1	-0,064	0,021	0,000	0,122	0,101	0,000	
Li2	-0,064	0,021	0,000	0,122	0,101	0,000	
O1	-0,247	0,086	-0,060	-0,243	0,138	-0,300	
O2	-0,253	0,079	0,047	0,211	0,061	-0,065	
O3	-0,256	0,088	0,013	-0,082	-0,293	0,364	
O4	-0,253	0,079	0,047	0,211	0,061	-0,065	
O5	-0,256	0,088	0,013	-0,082	-0,293	0,364	
O6	-0,247	0,086	-0,060	-0,243	0,138	-0,300	
Nb1	-0,485	-0,206	0,000	0,144	0,095	0,000	
Nb2	0,264	-0,456	0,000	-0,121	-0,123	0,000	
Li1	0,021	0,064	0,000	0,101	-0,122	0,000	
Li2	0,021	0,064	0,000	0,101	-0,122	0,000	
O1	0,083	$0,\!257$	0,020	-0,201	-0,166	-0,248	
O2	0,089	$0,\!251$	0,042	-0,124	0,287	0,383	
O3	0,081	0,248	-0,062	$0,\!230$	-0,006	-0,136	
O4	0,089	$0,\!251$	0,042	-0,124	0,287	0,383	
O5	0,081	0,248	-0,062	$0,\!230$	-0,006	-0,136	
O6	0,083	$0,\!257$	0,020	-0,201	-0,166	-0,248	

TAB. E.4 – Vecteurs propres des modes E_u de plus basse énergie de la phase paraélectrique du LiNbO₃.

Bibliographie

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [2] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [3] Le programme ABINIT est un projet de coopération entre l'UCL, Corning Inc., l'ULg et différents autres groupes (URL http://www.pcpm.ucl.ac.be/abinit).
- [4] M. E. Lines et A. M. Glass, "Principles and applications of ferroelectrics and related materials", Clarendon Press, Oxford (1977).
- [5] K. Buse, A. Adibi, D. Psalti, Nature **393**, 665 (1998).
- [6] L. Hesselink, S. S. Orlov, A. Liu, A. Akella, D. Lande et R. R. Neurgaonkar, Science 282, 1089 (1998).
- [7] A. Shapere et F. Wilczek, "Geometric phases in physics", World Scientific (1989).
- [8] R. Resta, Rev. Mod. Phys. 66, 899 (1994).
- [9] R. D. King-Smith et D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 47, 1651 (1993).
- [10] D. Vanderbilt et R. D. King-Smith, Phys. Rev. B 48, 4442 (1993).
- [11] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias et J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys 64, 1045 (1992).
- [12] Philippe Ghosez, "First-principles study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate", PhD thesis, Université catholique de Louvain, 1997.
- [13] J. P. Perdew et S. Kurth, "Density functionals for non-relativistic coulomb systems", Proceedings of the tenth Chris Engelbach summer school in theoretical physics, edited by D. P. Joubert, Springer lecture notes in physics volume 500 (1998).
- [14] C. Filippi, X. Gonze et C. J. Umrigar, Recent Developments and Applications of Density Functional Theory 4, 295 (1996), edited by J. M. Seminario (Elsevier Publ.).
- [15] J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [16] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [17] A. Dal Corso, "Density-functional theory beyond the pseudopotential local dendity approach : a few cases studies", PhD thesis, SISSA (1993).
- [18] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [19] X. Gonze et C. Lee, Phys. Rev. B 55, 10355 (1997).
- [20] J. L. Basdevant, "Mecanique quantique", Ellipse (1986).
- [21] X.Gonze, Phys. Rev. A 52, 1096 (1995).
- [22] X.Gonze, Phys. Rev. A **52**, 1086 (1995).

- [23] C. Hartwigsen, S. Goedecker et J. Hutter, Phys. Rev. B 58, 3641 (1998).
- [24] M. Fuchs et M. Scheffler, Comuter Physics Communications 119, 67 (1999).
- [25] L. I. Schiff, "Quantum Mechanics", McGRAW-HILL BOOK COMPANY, troisième edition (1968).
- [26] J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics", John Wiley & Sons, Inc., première edition (1962).
- [27] N. Troullier et J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [28] D. R. Hamann, Phys. Rev. B 40, 2980 (1989).
- [29] D. R. Hamann, M. Schlüter et C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [30] L. Kleinman et D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. 48, 1425 (1982).
- [31] X. Gonze, R. Stumpf et M. Scheffler, Phys. Rev. B 44, 8503 (1991).
- [32] H. Boysen et F. Altorfer, Acta Cryst. **B** 50, 405 (1994).
- [33] A. V. Postnikov, V. Caciuc et G. Borstel, J. Phys. Chem. Solids 61, 295 (2000).
- [34] K. Parlinski, Z. Q. Li et Y. Kawazoe, Phys. Rev. B 61, 272 (2000).
- [35] I. Inbar et R. E. Cohen, Phys. Rev. B 53, 1193 (1996).
- [36] A. Dhar et A. Mansingh, J.Appl.Phys. 68, 5804 (1990).
- [37] R. O. Jones et O. Gunnarson, Rev. Mod. Phys. 61, 689 (1989).
- [38] J. Yu et K. T. Park, Physica B **237**, 341 (1997).
- [39] R. Resta, "Berry Phase in Electronic Wavefunctions : Notes de cours du Troisième Cycle de la Physique en Suisse Romande" (Lausanne, 1996), URL : http://wwwdft.ts.infn.it/~resta/publ/.
- [40] J. Schmets, "Analyse Mathematique : Notes du cours de la première candidature en sciences physiques" (ULG, 1996).
- [41] Ph. Ghosez, J.-P. Michenaud et X. Gonze, Phys. Rev. B 58, 6224 (1998).
- [42] C. Z. Wang, R. Yu et H. Krakauer, Phys. Rev. B 54, 11161 (1996).
- [43] L. Hafid et F. M. Michel-Calendini, J. Phys. C: Sol. State Phys. 19, 2907 (1986).
- [44] S. H. Wemple, M. DiDomenico Jr. et I. Camlibel, Appl. Phys. Lett. 12, 209 (1968).
- [45] A. M. Glass et M. E. Lines, Phys. Rev. B 13, 180 (1976).
- [46] W. Zhong, R. D. King-Smith et D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. 72, 3618 (1994).
- [47] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss et I. P. Ipatova, "Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation", in "Solid State Physics", edited by H. E. Ehrenreich, F. Seitz et D. Turnbull, Academic Press, second edition, 1971.
- [48] A. S. Barker Jr. et R. Loudon, Phys. Rev. **158**, 433 (1967).
- [49] V. Caciuc, A. V. Postnikov et G. Borstel, Phys. Rev. B 61, 8806 (2000).
- [50] A. Ridah, M. D. Fontana et P. Bourson, Phys. Rev. B 56, 5967 (1997).
- [51] U. T. Schwarz et M. Maier, Phys. Rev. B 55, 11041 (1997).
- [52] M. R. Chowdhury, G. E. Peckham et D. H. Saunderson, J.Phys.C : Solid State Phys 11, 1671 (1978).

- [53] Y. Pepelin, E. Husson, F. Bennani, C. Proust, J. Phys. Chem. Solids 60, 819 (1999).
- [54] A. Ridah, P. Bourson, M. D. Fontana et G. Malovichko, J. Phys. : Condens. Matter 9, 9687 (1997).
- [55] I. P. Kaminow et W. D. Johnston Jr, Phys. Rev. 160, 519 (1967).
- [56] R. Claus, G. Borstel, E. Wiesendanger et L. Steffan, Z. Naturforsch. A 27A, 1187 (1972).
- [57] X. Yang, G. Lan, B. Li et H. Wang, Phys. stat. sol. (b) 142, 287 (1987).
- [58] X. Gonze, J. C. Charlier, D. C. Allan et M. P. Teter, Phys. Rev. B 50, 13035 (1994).
- [59] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin et J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 40, 3652 (1989).
- [60] C. Kittel, "Physique de l'état solide", Dunod, septième edition (1996).
- [61] Ph. Ghosez et X. Gonze, J.Phys. :Condens. Matter 12, 9179 (2000).
- [62] R. Resta, Ferroelectrics **136**, 51 (1992).
- [63] J. C. Phillips, Rev. Mod. Phys. 42, 317 (1970).