



Faculté des Sciences

Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite

Dissertation présentée en vue de l'obtention du grade de
Docteur en Sciences Physiques

par

AMISI Safari

Promoteurs :

Prof. Philippe GHOSEZ

Dr. Katcho KARUME

Membres du jury :

Prof. John MARTIN (président)

Dr. Eric BOUSQUET

Dr. Brahim DKHIL

Prof. Matthieu VERSTRAETE

Prof. Jens KREISEL

Mardi, 12 Novembre 2013

Résumé-Abstract

Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite

Résumé de la thèse

Dans cette thèse nous présentons une étude ab-initio originale de l'évolution des instabilités antiferrodistotives (AFD), anti-polaire électriques (APE) et ferroélectriques (FE) dans différents oxydes ABO_3 de structure pérovskite à l'état massif ainsi que des propriétés structurales et dynamiques qui en découlent. L'objectif principal est de mieux comprendre l'origine microscopique de l'antiferroélectricité dans cette classe de composés. Trois composés prototypes sont étudiés en détail, à savoir : le $PbZrO_3$, le $NaNbO_3$ et le $SrZrO_3$. Après une introduction générale sur les composés ABO_3 , et les techniques ab-initio, nous revisitons le concept même de l'antiferroélectricité dans les pérovskites, mettant en évidence certaines ambiguïtés dans la définition usuelle et la nécessité de recourir à ce que nous appelons une définition moderne de l'antiferroélectricité. Nous mettons d'abord en évidence que c'est la rigidité de la cage d'oxygène qui tend à favoriser la distorsion FE par rapport à l'instabilité APE. Bien qu'illustré sur le $BaTiO_3$, cet argument est général, et se vérifie par l'inspection des courbes de dispersion de phonons des composés ABO_3 dans lesquels l'instabilité la plus forte de la branche FE/APE se trouve systématiquement en Γ . La condition de l'existence simultanée de phases non-polaire et FE de basses énergies et d'énergies proches, ainsi qu'une transition de premier ordre s'avèrent indispensables pour parler d'une structure antiferroélectrique (AFE). Nous montrons que l'émergence d'une distorsion APE stable ou meta-stable passe naturellement par un couplage avec d'autres instabilités. La présence de modes AFD s'avère un moyen concret pour créer des phases FE/AFD et APE/AFD, propices à l'émergence de l'antiferroélectricité (AFE). Ceci clarifie pourquoi les composés AFE connus incluent systématiquement des distorsions AFD. Dans ce cadre, les instabilités FE, APE et AFD étant habituellement en compétition, la coexistence d'instabilités FE, APE et AFD de fortes amplitudes apparaît indispensable pour créer des phases mixtes les combinant. Ceci établit un contexte propice au développement de phases FE et AFE métastables et proches en énergie. Un autre élément important concerne la nécessité d'une transition AFE–FE du premier ordre sous champ électrique permettant d'ouvrir un double cycle d'hystérèse, typique des composés AFE. Ici également les modes AFD pourraient jouer un rôle clef en permettant l'émergence des phases FE/AFD et APE/AFD proches en énergie et développant des systèmes de *tilts* distincts. Ces différents éléments apportent un éclairage nouveau sur l'AFE et nous permettent d'avoir une idée plus précise de l'origine du comportement AFE dans les pérovskites. Ils identifient certaines caractéristiques intrinsèques clefs permettant de prédire si un composé aura une certaine propension à développer un comportement AFE.

Mots-clés

Oxydes pérovskites, théorie de la fonctionnelle de densité, phonons, transition de phase structurale, mode ferroélectrique, mode antiferroélectrique, mode antiferrodistortif, relaxation.

First-principles study of antiferroelectric perovskite oxide structures

Thesis abstract

In this thesis we present an original ab-initio study of the evolution of antiferrodistortive (AFD), anti-polar electric (APE), and ferroelectric (FE) instabilities in various ABO_3 oxides of perovskite structure, as well as their structural and dynamic properties. The main goal is to understand better the microscopic origin of the antiferroelectricity exhibited in these compounds. Three prototypical compounds are studied in detail : $PbZrO_3$, $NaNbO_3$, and $SrZrO_3$. After a general introduction on ABO_3 compounds, and the ab-initio techniques, we review the concept of antiferroelectricity in perovskites, highlighting some ambiguities in the usual definition and the necessity of turning to what we call a modern definition of antiferroelectricity. First, we highlight that it is the rigidity of the oxygen cage that tends to favor the FE distortion compared to the APE instability. Although illustrated on $BaTiO_3$, this argument is general, and confirmed by the inspection of the phonons dispersion curves of the ABO_3 compounds in whom the strongest instability of the FE/APE branch is systematically at Γ . We show that the emergence of a stable or meta-stable APE distortion appear naturally through a coupling with other instabilities. The presence of AFD modes turns out to be a concrete way to create mixed FE/AFD and APE/AFD phases, crucial for the emergence of antiferroelectricity (AFE). This clarifies why the known AFE compounds systematically include AFD distortions. In this context, since the FE, APE and AFD instabilities are usually in competition, the coexistence of FE, APE and AFD instabilities of strong amplitudes seems required to create mixed phases combining them. This establishes the context convenient to the development of FE and AFE metastable phases close in energy. Another important element concerns the need of a first order AFE-FE transition under electric field producing a double hysteresis loop, typical of AFE compounds. Here also the AFD modes could play a key-role by allowing the emergence of FE/AFD and APE/AFD phases close in energy and developing distinct tilt patterns. These various elements give a new perspective on AFE and allow us to have a more precise idea of the origin of the AFE behavior in perovskites. We identify some key intrinsic characteristics allowing the prediction of materials with the propensity of developing an AFE behavior.

Keywords

Perovskite oxides, density functional theory, phonons, structural phase transitions, ferroelectric mode, antiferroelectric mode, antiferrodistortive mode.

A mes collaborateurs de vie.
A ma famille.

Remerciements

Cette thèse est une expérience scientifique fort enrichissante, que je viens d'acquérir au sein du laboratoire de *Physique théorique des matériaux* de l'Université de Liège (Ulg), sous la direction du Prof. Philippe Ghosez. C'est une fois de plus pour moi l'occasion de lui témoigner ma profonde gratitude pour avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire et de me faire bénéficier de sa longue expérience dans l'étude des matériaux fonctionnels de type ABO_3 . Le climat qu'il entretient au sein du laboratoire, alliant rigueur scientifique et convivialité, m'a fortement marqué.

Je remercie également le Dr. Katcho Karume pour avoir accepté de superviser mes travaux au niveau local à l'Institut Supérieur Pédagogique de Bukavu (République Démocratique du Congo).

Je reste fort reconnaissant envers les Drs. Eric Bousquet, Patrick Hermet et Srijan Kumar pour leurs orientations dans mes recherches. L'aboutissement de cette thèse est en grande partie le fruit de leurs compétences et de leurs intuitions toujours opportunes. Leurs nombreuses qualités humaines ont fait d'eux des amis pour qui je garde une sincère et profonde estime.

Je remercie vivement la Coopération Technique Belge (CTB) pour m'avoir accordé la bourse d'étude grâce à laquelle j'ai pu poursuivre mes études de troisième cycle en sciences.

Je rémercie encore Philippe pour son implication financière ainsi que les services sociaux de l'Ulg, le PACODEL et l'ARD, pour m'avoir accordé l'aide financière grâce à laquelle j'ai pu finaliser les cinq derniers mois de cette thèse.

J'aurais bien voulu que vous, Kashombe Amisi et Kandanda M'Muhami, mes parents, soyez encore physiquement parmi nous, pour partager ces moments de joie. Soyez, une fois de plus, rassurés de toute mon ineffable déférence.

Que vous tous, sans vous nommer, mes frères, sœurs, cousins et cousines, tantes, collègues et amis qui, dans mes joies et peines, n'avez jamais cessé de m'accompagner, trouviez ici l'expression de mon affection.

Le laboratoire est une grande famille dans laquelle j'ai vécu d'agréables moments d'échanges tant scientifiques qu'amicaux. Je remercie pour leur amitié Alina, Hanan, Hania, Henu, Zeila, Denis, Jean Yves, Julien, Matthieu, Momar, Naihua, Nick, Jin Zu, Bin Xu.

Pour faire de la simulation, il est nécessaire d'utiliser des ordinateurs, et des ordinateurs performants pour des calculs *ab-initio*. Je remercie pour ce faire les membres du groupe SEGI de l'Université de Liège pour toute leur aide technique et leur promptitude à m'accorder tout l'espace que mes calculs m'amenaient à solliciter.

Sigles

- AFD : Antiferrodistortif-ve(s)
- AFE : Antiferroélectrique(s)
- AFM : Antiferromagnétique(s)
- APE : Anti-polaire(s) électrique(s)
- DFPT : Density Functional Perturbation Theory
- DFT : Density Fonctional Theory
- FD : Ferrodistortif-ve(s)
- FE : Ferroélectrique(s)
- FLAPW : Full-potential linearised augmented-plane wave
- FM : Ferromagnétique(s)
- f.u. : Formula unit (maille cubique élémentaire)
- GGA : Generalized Gradient Approximation
- GGA-PBE : Generalized gradient approximation of Perdew, Burk, and Ernzerhof
- HF-DFT : Hartree-Fock Density Fonctional Theory
- IR : Infrarouge
- LAPW : Linearized Augmented Plane Wave
- LDA : Local Density Approximation
- LDA-PZ : Local Density Approximation of Perdew-Zunger
- LSDA : Local Spin Density Approximation
- PAW : Projector Augmented-Wave
- PE : Paraélectrique
- PW-PP : Plane-wave pseudopotentials
- USPP : Ultrsoft pseudopotentials

Table des matières

Dédicace	iii
Remerciements	v
Sigles	vii
Table des matières	xi
Introduction	1
1 Etat de l'art : La Physique des pérovskites	3
1.1 Introduction	3
1.1.1 Composés piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique	4
1.1.2 Structure pérovskite prototype	6
1.1.3 Écarts à la structure prototype	9
1.2 Propriétés dynamiques et polarisation	11
1.2.1 Phonons	11
1.2.2 Origine des instabilités structurales	13
1.2.3 Charges effectives de Born	14
1.2.4 Polarisation	15
1.3 Instabilités structurales des pérovskites	18
1.3.1 Distorsions ferroélectriques	18
1.3.2 Distorsions antiferrodistortives	21
1.3.3 Distorsions antiferroélectriques	25
1.4 Transitions de phases	26
1.4.1 Paramètre d'ordre	26
1.4.2 Classification microscopique : Transition displacive et ordre-désordre	26
1.4.3 Classification phénoménologique : Théorie de Landau	27
1.4.4 Paramètres d'ordre primaire et secondaire	31
1.5 Objectifs de la thèse	31
1.6 Références	32
2 Cadre théorique : Le Calcul ab-initio	35
2.1 Introduction	35
2.2 Problème à plusieurs corps	36
2.3 Approximation de Born-Oppenheimer	37
2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité	38
2.4.1 Théorème de Hohenberg et Kohn	39
2.4.2 Equations de Kohn et Sham	42
2.4.3 Fonctionnelles d'échange-corrélation	47

2.5	Implémentations pratiques de la DFT	52
2.5.1	Panorama des principaux choix d'implémentation	52
2.5.2	Théorème de Bloch et bases d'ondes planes	53
2.6	Détails techniques	57
2.7	Conclusions	58
2.8	Références	58
3	Antiferroélectricité dans les composés pérovskites	59
3.1	Introduction — oxydes pérovskites ferroïques	59
3.2	Généralités	60
3.3	Définition de l'antiferroélectricité dans les pérovskites	61
3.4	Antiferroélectricité dans les pérovskites simples ABO_3	66
3.5	Antiferroélectricité dans les structures en couches et films minces	71
3.6	Perspectives	73
4	Étude ab-initio du $PbZrO_3$	75
4.1	Introduction	75
4.2	Détails techniques	76
4.3	Propriétés structurales	77
4.4	Courbes de dispersion de phonons	78
4.5	Instabilité ferroélectrique	80
4.6	Instabilités anti-polaires électriques	84
4.7	Instabilités antiferrodistortives	85
4.8	Combinaison d'instabilités	89
4.9	Conclusions	94
5	Étude ab-initio du $NaNbO_3$	95
5.1	Introduction	95
5.2	Détails techniques	96
5.3	Propriétés structurales	97
5.4	Courbes de dispersion de phonons	98
5.5	Instabilité ferroélectrique	100
5.6	Instabilités antiferrodistortives	102
5.7	Instabilités APE Δ_5 et AFD T_4	103
5.8	Combinaison d'instabilités	105
5.9	Conclusions	108
6	First-principles study of $SrZrO_3$	109
6.1	Introduction	109
6.2	Technical details	110
6.3	Cubic perovskite structure	110
6.4	Antiferrodistortive instabilities	112
6.5	Distorted phases	113
6.6	Zone-center phonon of the orthorhombic structure	114
6.7	Ferroelectric instability	118
6.8	Conclusion	120
6.9	Reference	120
	Conclusions	121
	Table des figures	127

Liste des tableaux	132
Bibliographie	133
Annexes	144
A Ferroélectricité dans les composés à liaison H	145
B Paramètres de pseudopotentiels	147
B.1 Barium (Ba^{4+})	147
B.2 Niobium (Nb^{5+})	148
B.3 Oxygène (O^{2-})	150
B.4 Potassium (K^{1+})	151
B.5 Plomb (Pb^{2+})	152
B.6 Sodium (Na^{1+})	153
B.7 Strontium (Sr^{2+})	154
B.8 Titane (Ti^{4+})	155
B.9 Zirconium (Zr^{4+})	157

Introduction

Les matériaux fonctionnels sont des matériaux dont les propriétés physiques varient en fonction d'un stimulus externe, leur permettant ainsi de jouer un rôle actif dans des systèmes. Cette thèse de doctorat s'inscrit dans le domaine de la modélisation théorique à l'échelle atomique des propriétés des matériaux et concerne une famille d'oxydes complexes présentant un intérêt tant au niveau fondamental qu'appliqué.

Parmi les oxydes complexes, les composés ABO_3 de structure pérovskite forment une famille de composés fascinants, qui sont déjà utilisés dans de nombreuses applications technologiques dans le domaine des capteurs et de l'électronique. Bien qu'ils présentent tous à haute température la même structure cubique simple, l'intérêt pour ces composés réside en grande partie dans les distorsions structurales qu'ils peuvent développer à basse température. Ces distorsions peuvent être : ferroélectrique (FE), ferromagnétique (FM), antiferroélectrique (AFE), antiferromagnétique (AFM), ferrodistor tive (FD, déplacement non-polaire des atomes à un vecteur d'onde nul, Γ), antiferrodistor tive (AFD, déplacement non-polaire à un vecteur d'onde non nul). Par exemple, en diminuant la température, le $BaTiO_3$ et le $KNbO_3$ subissent une même série de transitions de phases ferroélectriques, tandis que le $SrTiO_3$ a une seule transition de phase antiferrodistor tive. Un autre exemple extrême est le $NaNbO_3$ qui subit au minimum six transitions de phases [1]. En fonction de la taille et de la nature des cations A et B , certains composés ABO_3 sont ferroélectriques, d'autres antiferrodistor dus et certains même antiferroélectriques, chacune de ces distorsions donnant lieu à des propriétés fonctionnelles distinctes et intéressantes pour certaines applications spécifiques. Les composés ferroélectriques sont utilisés pour le stockage de données ou pour leurs propriétés diélectriques et piézoélectriques exceptionnelles. La distorsion antiferrodistor tive est apparue récemment comme un moyen efficace de moduler les propriétés magnétiques dans cette classe de matériaux. Les composés antiferroélectriques présentent, quant à eux, un intérêt pour le stockage d'énergie.

En physique de la matière condensée, la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density functional theory*, DFT) est actuellement la théorie la plus utilisée dans les calculs ab-initio [2, 3]. Elle permet d'obtenir une large gamme d'informations sur l'origine microscopique des propriétés des matériaux, dont la ferroélectricité et l'antiferroélectricité. La DFT fournit, en effet, une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importante, solides) [4] avec une excellente précision comparée à la méthode Hartree-Fock, qui requiert – notamment dans le cas des oxydes de métaux de transition – un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La DFT présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme. Cet aspect revêt un caractère particulièrement important pour le traitement des oxydes pérovskites considérés au cours de cette étude. Le développement de pseudopotentiels et de bases appropriées au traitement des solides a constitué une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux. L'absence de paramètres empiriques permet de plus à cette approche d'explorer avec plus de précision les propriétés de la matière et même dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience.

Bien que les composés ABO_3 ont été étudiés intensivement depuis plus de 50 ans, de nombreuses questions fondamentales subsistent concernant leur comportement microscopique. Depuis les années 1990, de nombreuses études théoriques ab-initio ont permis d'acquérir une compréhension à l'échelle atomique de la ferroélectricité et ont récemment permis, en collaboration avec les expérimentateurs, des avancées très spectaculaires dans le domaine des nano-ferroélectriques et des multiferroïques. A ce jour, peu d'études ont été consacrées à l'étude des composés antiferroélectriques. La nature et l'origine de cette propriété au sein de cette classe de composés restent énigmatiques. L'objectif de cette thèse est de réaliser une étude théorique ab-initio systématique d'une série de composés ABO_3 antiferroélectriques, ou à tendance antiferroélectrique, en vue de mieux comprendre les facteurs favorisant un telle transition de phase.

Mises à part l'introduction et la conclusion générales, cette thèse s'articule autour de six chapitres. Le premier présente les propriétés générales des oxydes pérovskites ABO_3 . Il donne une vue globale des avancées réalisées à l'aide du calcul ab-initio ces deux dernières décennies sur les oxydes de structure pérovskite. Nous y introduisons les différents modes de phonons, qui nous permettront de décrire les différentes transitions de phases observées dans chaque composé, à savoir, dans notre cas, les transitions de phase FE, AFE et AFD. Le Chapitre 2 présente les fondements de la DFT, permettant de situer le cadre théorique utilisé au cours de cette thèse. L'implémentation numérique de la DFT dans le programme ABINIT, aussi bien que la théorie moderne de la polarisation électrique y sont brièvement décrits. Ces deux premiers chapitres permettent d'apporter les éléments nécessaires à la compréhension du sujet et situent le travail mené parmi l'ensemble des investigations possibles. Le Chapitre 3 soulève la question de la définition appropriée de l'antiferroélectricité dans les matériaux, notamment ceux de structure pérovskite. Alors qu'elle semble évidente dans les cristaux liquides par exemple, l'antiferroélectricité dans les composés de structure pérovskite reste mal définie. Ce chapitre réintroduit pas à pas le concept d'antiferroélectricité et les défis que pose une meilleure compréhension des systèmes développant cette propriété. Les Chapitres 4 et 5 rapportent les résultats de nos investigations dans l'étude du zirconate de plomb ($PbZrO_3$) et du niobate de sodium ($NaNbO_3$), respectivement. Ces études mettent en évidence la promiscuité de différents types d'instabilités pouvant se combiner et engendrer des phases de basse symétrie proches en énergie et propices à l'émergence de l'antiferroélectricité. Le dernier chapitre (6) concerne les propriétés structurales et vibrationnelles du zirconate de strontium ($SrZrO_3$). Cette étude met en lumière que bien que son état fondamental soit de type antiferrodistortif, ce composé développe dans sa phase cubique une instabilité ferroélectrique, qu'il est possible d'induire à l'état fondamental par contrainte de tension épitaxiale.

Chapitre 1

Etat de l'art : La Physique des pérovskites

1.1 Introduction

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis plus de quatre décennies, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques (isolants, semiconducteurs, conducteurs ioniques, métalliques et supraconducteurs) en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B (Figure 1.1). La compréhension, la recherche et l'exploitation des propriétés ferroïques des oxydes de type pérovskite [5] fascinent ainsi les chimistes et physiciens, et reste à nos jours un sujet important dans la science des matériaux pour des raisons non seulement d'études fondamentales, mais également de leurs applications technologiques tant actuelles que potentielles dans la conception des capteurs, des convertisseurs d'énergie, et des systèmes de stockage de données.

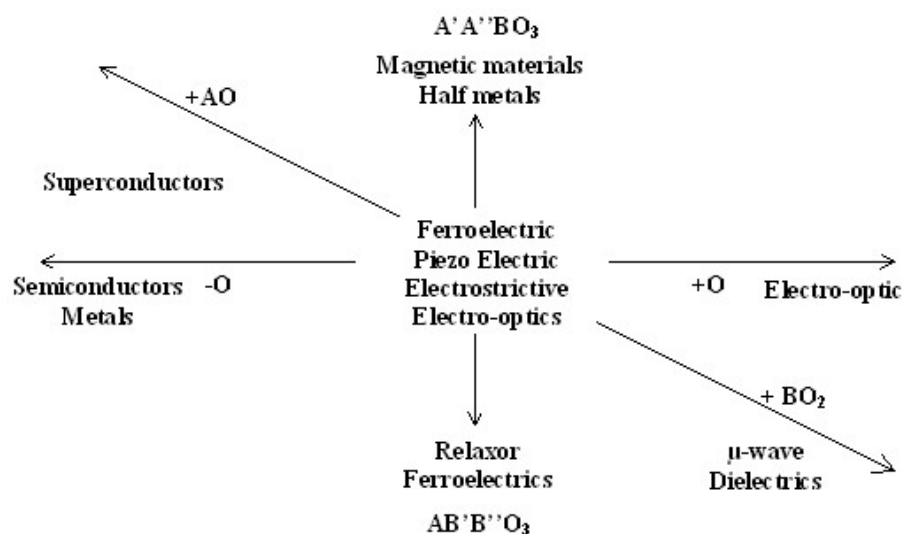


FIGURE 1.1 – Propriétés des pérovskites ABO_3 en fonction des substitutions des cations A et B (Ref. [6]).

La pérovskite est à la base le nom d'un oxyde minéral composé de calcium et de titane de formule $CaTiO_3$, mais est également devenu le nom générique des cristaux ABO_3 possédant la

même structure mère. Ce minéral fut découvert en 1839 par Gustav Rose dans l'Oural, et nommé pérovskite d'après le minéralogiste russe Lev Alekseïevitch Perovski (1792-1856). De nombreux oxydes fonctionnels cristallisent dans cette structure pérovskite.

L'histoire des composés à octaèdres oxygénés est initialement liée à la ferroélectricité. Ce phénomène a été découvert par Valasek [7] au début des années 1920 dans le tartrate de sodium et de potassium tétrahydraté, communément appelé le sel de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), un composé à liaison hydrogène. Des nouveaux composés ferroélectriques à liaison hydrogène tels que le sulfate de triglycine (TGS) répondant à la formule $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, et les phosphates dihydrogénés de potassium KH_2PO_4 (KDP), ont ensuite été découverts au milieu des années 1930. Ces composés sont des cristaux uniaxes et la ferroélectricité y est due à une propriété de la liaison hydrogène. Mais, lorsque en 1945 ce phénomène a été mis en évidence dans le titanate de baryum [8, 9], l'hypothèse jusque là admise de la liaison hydrogène (Voir Annexe A) comme origine de la ferroélectricité fut abandonnée [2], et depuis l'intérêt porté sur les composés de la famille des pérovskites ne fait que s'accroître.

Le zirconate de plomb (PbZrO_3) a été quant à lui la première pérovskite antiferroélectrique à être découverte, en 1951, par Sawaguchi [10]. Par la suite, plusieurs autres pérovskites furent découvertes dont la variété des propriétés physiques et chimiques, à l'état massif, en solutions solides, en couches, ou encore en films minces, continue de s'élargir. En 1960, grâce aux travaux de Anderson [11] et Cochran [12], il fut établi un lien direct entre les transitions de phases des cristaux et leur dynamique de réseau, décrivant la ferroélectricité comme la condensation d'un mode de phonon *mou* (soft mode) au centre de la zone de Brillouin, tandis que l'observation d'instabilités en des points autres que le centre de zone traduit d'autres types de propriétés telles l'antiferroélectricité et l'antiferrodistorsion. Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) à la fin des années 1960 par Hohenberg [13] et Kohn [14] et son implémentation pratique au cours des décennies qui suivirent ont permis des avancées significatives dans la compréhension du comportement des pérovskites depuis le début des années 1990.

1.1.1 Composés piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique

Dans les composés diélectriques les charges ne sont pas libres de se déplacer comme dans un métal mais, sous l'action d'un champ électrique, leurs charges positives vont avoir tendance à bouger légèrement selon la direction du champ et leurs charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques $+/-$ induits, orientés parallèlement au champ. Habituellement, une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaît ; ce sont des matériaux paraélectriques. Parfois des dipôles électriques spontanés persistent même en l'absence du champ électrique ; c'est le cas des cristaux pyroélectriques et ferroélectriques.

Les propriétés pyroélectriques et ferroélectriques des cristaux sont directement liées à leur symétrie et plus exactement à leur groupe ponctuel. Selon leur géométrie, les cristaux sont communément classifiés en 7 systèmes : triclinique (le moins symétrique), monoclinique, orthorhombique, tétragonal (ou quadratique), trigonal (ou rhomboédrique), hexagonal et cubique. Ces systèmes peuvent encore être subdivisés en 32 groupes ponctuels (classes cristallines) en fonction de leur symétrie par rapport à un point. La Figure 1.2 résume les relations entre les différentes propriétés et les symétries macroscopiques des 32 classes cristallines.

Parmi les 32 groupes ponctuels, 11 sont centrosymétriques c'est-à-dire qu'ils possèdent un centre d'inversion. Les 21 groupes restants ne possèdent pas de centre d'inversion (non centrosymétrie) et présentent un ou plusieurs axes de symétrie particuliers. Si on applique une force de compression (contrainte mécanique), la maille cristalline se déforme de telle sorte que les barycentres des charges positives et négatives s'écartent. On crée ainsi un dipôle électrique qui par

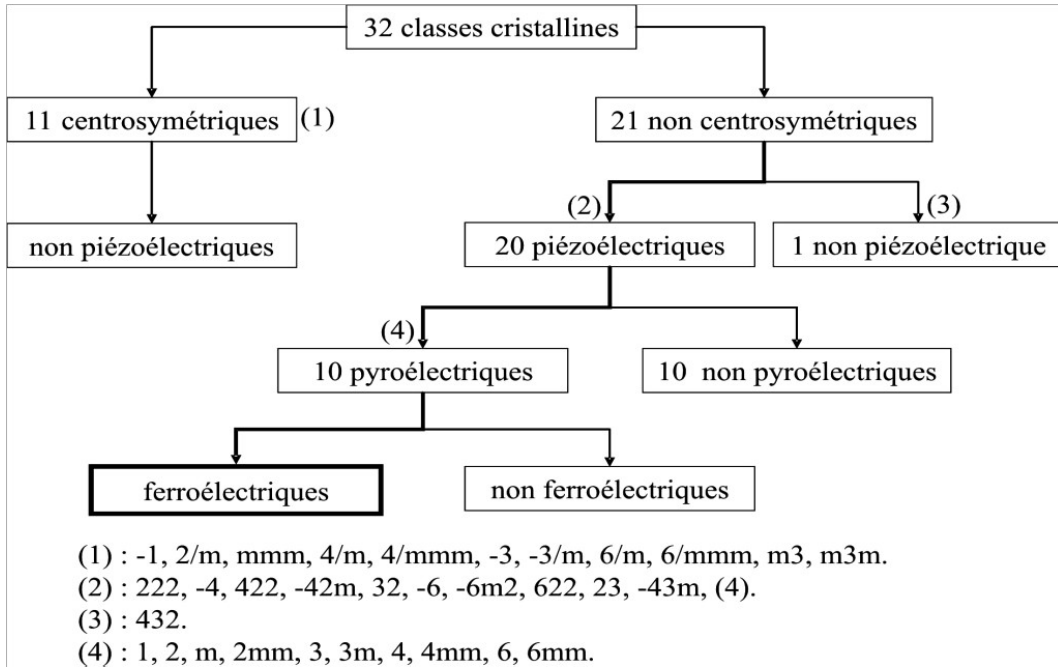


FIGURE 1.2 – Classes cristallines et propriétés électriques (Ref. [15]).

réaction, entraîne l'apparition de charges aux surfaces de ces cristaux (exception faite de la classe 432 pour des raisons de combinaison d'éléments de symétrie). Ce phénomène est nommé effet piézoélectrique¹ direct. A l'inverse, l'application d'un champ électrique (c'est-à-dire que l'on crée une différence de potentiel entre ses électrodes) sur le cristal engendre alors que, pour rétablir l'équilibre des forces électrostatiques, c'est la maille cristalline qui se déforme, c'est l'effet piézoélectrique inverse. Ces propriétés sont anisotropes et impaires (une inversion du sens du champ électrique entraîne l'inversion du sens de la déformation piézoélectrique). Notons que l'électrostriction est comme la piézoélectricité, à la différence que pour la première la déformation est proportionnelle non au champ appliqué, mais au carré de celui-ci. C'est une propriété générale des diélectriques, se rencontrant aussi bien dans les milieux cristallins que dans les milieux amorphes, solides ou liquides. Elle ne possède pas d'effet réciproque, c'est-à-dire qu'une contrainte mécanique ne provoque pas de polarisation par électrostriction inverse. L'électrostriction est un effet pratiquement toujours négligeable.

Par ailleurs, 10 de ces 20 groupes ponctuels possèdent un axe polaire unique suivant lequel il existe une polarisation spontanée P_s (les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus). Celle-ci peut être exprimée soit sous la forme d'un moment dipolaire par unité de volume, soit sous la forme d'une charge par unité de surface. C'est la deuxième unité ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) que nous utilisons dans cette thèse. La polarisation spontanée dépend de la température : lors d'une variation de température, une variation des charges aux surfaces est observée. Ces matériaux sont qualifiés de pyroélectriques. On les caractérise par le coefficient pyroélectrique, selon l'équation (1.1).

$$p = -\frac{dP_s}{dT} \quad (1.1)$$

Le coefficient pyroélectrique peut atteindre quelque $10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2.\text{K}$. Cet effet peut être utilisé pour détecter une élévation de température ou même un rayonnement infrarouge, par exemple dans des applications de vision nocturne. Parmi les cristaux pyroélectriques, certains peuvent voir

1. Le préfixe piézo vient du grec et signifie "presser" ou "serrer".

leur polarisation spontanée s'inverser sous l'action d'un champ électrique extérieur appliqué dans le sens opposé à la polarisation spontanée du cristal. Ce sont de tels cristaux qui sont nommés cristaux ferroélectriques (Figure 1.3(b)). En disposant les condensateurs ferroélectriques sous forme d'une matrice plane, on peut réaliser un "imageur" infrarouge, transformant une image infrarouge en image électronique affichable par un moniteur dans une caméra infrarouge.

Par opposition, il existe également des cristaux antiferroélectriques. Ce sont des cristaux antipolaires (Figure 1.3(c)), c'est-à-dire que les dipôles élémentaires sont antiparallèles entre eux contrairement aux cristaux polaires (Figure 1.3(a)) dont les dipôles s'orientent spontanément parallèlement aux dipôles des mailles voisines, pour lesquels l'application d'un champ électrique suffisamment intense peut induire une transition de phase vers une phase ferroélectrique (Figure 1.3(d)) qui correspond à une orientation parallèle des dipôles. E_c , ou champ coercitif, est la valeur du champ externe pour laquelle cette transition réversible se produit (ex. NaNbO_3 , 90 kV/cm à la température ambiante ; AgNbO_3 , ~ 110 kV/cm [16]).

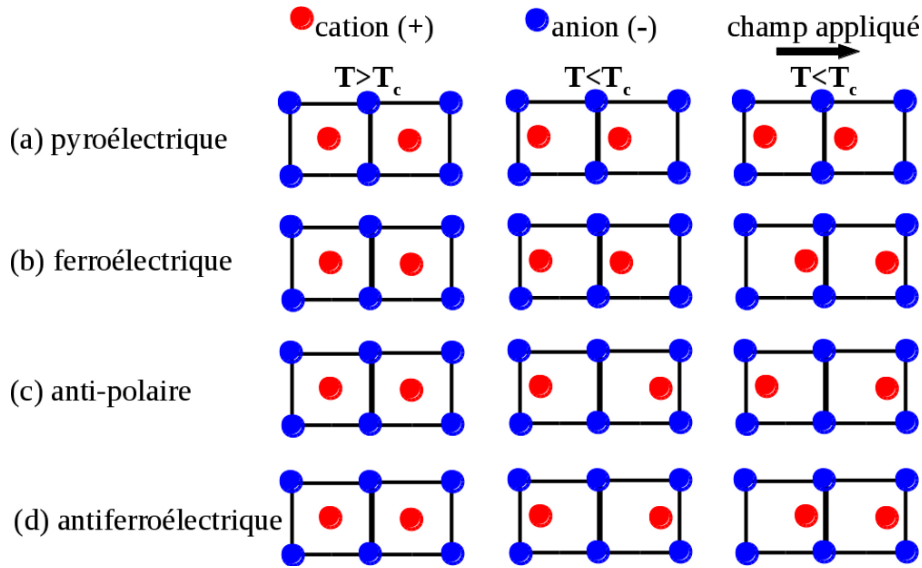


FIGURE 1.3 – Représentation schématique d'une transition de phase structurale à partir de la maille centrosymétrique vers la maille (a) pyroélectrique, (b) ferroélectrique, (c) anti-polaire et (d) antiferroélectrique.

Le Tableau 1.1 donne quelques applications technologiques de composés pérovskites.

1.1.2 Structure pérovskite prototype

La structure pérovskite idéale est, dans les positions de haute symétrie, cubique de formule chimique ABO_3 , $A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$ (ex. KNbO_3), $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ (ex. BaTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3), ou $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$ (ex. LaTiO_3)², comme le montrent les Figures 1.4, dont l'atome A , avec une valence nominale variant entre +1 et +3, est un élément à caractère ionique (gros ion alcalin, alcalino-terreux ou terre rare), l'atome B , avec une valence nominale variant entre +3 et +5, est un élément de transition à caractère plus covalent, et trois oxygènes. Les pérovskites peuvent donc être considérées comme la combinaison de deux oxydes : un oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et un oxyde d'élément de transition à caractère plus covalent (le cation B). La structure pérovskite permet d'accueillir sur ses sites A et/ou B la plupart des cations

2. On qualifie parfois également de pérovskite la structure cubique $B^{6+}O_3^{2-}$ dans laquelle le site A est vide comme dans le WO_3 .

Propriété		Applications
Pyroélectrique		Détecteurs thermiques Imageurs IR
Piézoélectricité	directe	Déformation → Champ électrique : Générateurs d'impulsion haute tension (allumage des gaz, briquets) Capteurs (accéléromètres, imageurs IR, télécommande, microphones, hydrophones)
	inverse	Champ électrique → Déformation : Transducteurs ultrasonores de puissance (nettoyage ultrasonore, projecteur sonar en acoustique sous-marine) Actuateurs Moteurs piézoélectriques (ultrasonore) Imprimante jet d'encre
Ferroélectricité	mixte	Capteur sonar Filtres électromécaniques
		Condensateurs Déphaseurs HF Filtres ultrasonores Transducteurs ultrasonores Mémoires non volatiles Diodes optiques Doubleurs Modulateurs
Antiferroélectricité		Transducteurs Condensateurs de stockage d'énergie

TABLE 1.1 – Quelques applications des matériaux pérovskites.

métalliques du tableau périodique et même très souvent plusieurs cations différents sur le même site. On trouve ainsi des pérovskites complexes comme celles dont la formule peut être schématisée par $A(B'_x B''_y)O_3$ (ex. $Pb(ZrTi)O_3$, PZT) ou $(A'_x A''_y)BO_3$ (ex. $(NaK)NbO_3$), où B' et B'' ou A' et A'' sont deux cations distincts de valences différentes et $x + y = 1$. On trouve également des superstructures dont les sites A et B sont simultanément doubles, comme le $(PbLa)(ZrTi)O_3$ (PLZT).

A haute température le groupe d'espace auquel appartient la pérovskite cubique est $Pm\bar{3}m$, nommé variété prototype, correspondant à la structure paraélectrique. Quand la température diminue, ce composé peut traverser différentes transitions de phases de type polaire ou non polaire. Les Figures 1.4 montrent deux façons différentes de représenter (*settings*) la structure pérovskite ABO_3 cubique selon l'origine de la maille et les positions de Wyckoff correspondantes. Il faut noter que tous les composés ABO_3 ne cristallisent pas dans la structure pérovskite, comme $LiNbO_3$, $YMnO_3$ ou $BaMnO_3$. Cette façon de représenter la structure pérovskite en plaçant l'origine sur un des deux cations A ou B correspond à la représentation de Miller et Love [17]. L'atome A se trouve au milieu de huit octaèdres d'oxygènes, que l'on appelle *cavité cuboctaédrique*,

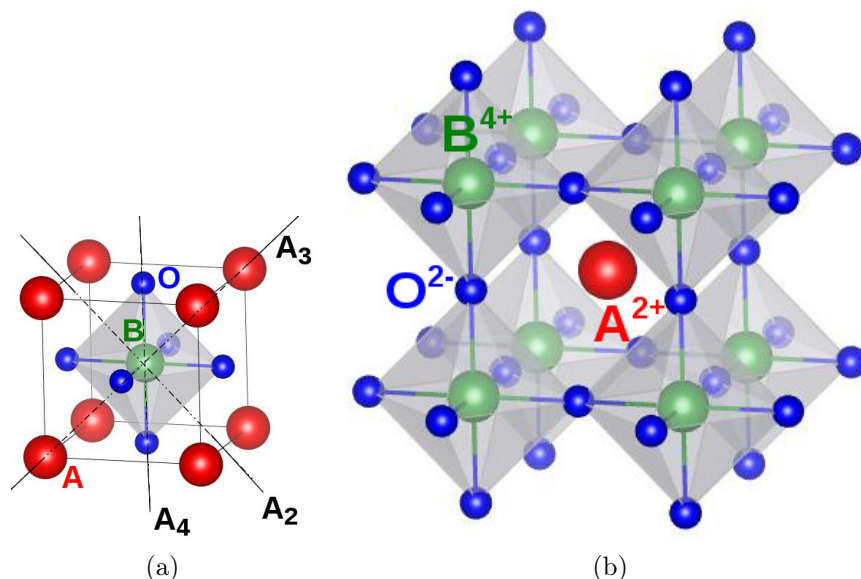


FIGURE 1.4 – Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABO_3 cubique. (a) Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes, (b) Octaèdres d'oxygènes BO_6 dans la maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .

avec douze oxygènes comme premiers voisins, et l'atome B a comme premiers voisins six oxygènes qui forment un octaèdre autour de lui, que l'on appelle *cavité octaédrique* BO_6 . Lorsque le centre des charges positives coïncide, statistiquement, avec le centre des charges négatives, c'est-à-dire avec le centre de l'octaèdre, le matériau est PE.

La première forme de la représentation de Miller et Love (Figure 1.4(a)) a comme origine de la maille et positions de Wyckoff suivantes :

- A en 0.0 0.0 0.0 (1a), sommets des cubes,
- B en 0.5 0.5 0.5 (1b), centres des cubes,
- O en 0.5 0.5 0.0 (3c), faces des cubes.

Quant à la deuxième forme de la représentation (Figure 1.4(b)), elle a comme origine de la maille et positions de Wyckoff suivantes :

- A en 0.5 0.5 0.5 (1b), centres des cubes,
- B en 0.0 0.0 0.0 (1a), sommets des cubes,

- O en 0.5 0.0 0.0 (3d), milieu des arrêtes des cubes.

Lorsque l'on abaisse leur température, les pérovskites s'écartent de cette structure cubique idéale de plusieurs manières :

- ▷ distorsion de l'ensemble de la maille, par exemple, un allongement dans une direction cristallographique particulière (ferroélasticité) ;
- ▷ décalage de l'ion A du centre du cuboctaèdre d'oxygènes, ou de l'ion B du centre de l'octaèdre d'oxygènes (ferroélectricité) ;
- ▷ rotation des octaèdres d'oxygènes autour d'un axe (antiferrodistorsion) ;
- ▷ déformation des octaèdres d'oxygènes (effet Jahn-Teller).

Dans la symétrie $Pm\bar{3}m$, les pérovskites sont non-polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique et des déplacements ferroélectriques. Dans certains cas, comme nous le verrons plus loin, la maille peut être distordue mais non-polaire (ex. : SrZrO_3). Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygènes (avec décentrage de l'ion B) qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont schématisées sur la Figure 1.4(a) :

- les 3 axes d'ordre 4 (A_4) dans la phase quadratique,
- les 6 axes d'ordre 2 (A_2) dans la phase orthorhombique,
- les 4 axes d'ordre 3 (A_3) dans la phase rhomboédrique.

1.1.3 Écarts à la structure prototype

La flexibilité de la structure pérovskite se prête à une grande variété d'applications, selon le choix des atomes sur les sites A et B . Particulièrement la relation entre les longueurs des sous-réseaux $A-O$ et $B-O$ joue un rôle important dans la détermination des propriétés de ces matériaux. Cette relation est souvent caractérisée par le *facteur de tolérance* (t) de Goldschmidt [18]. Dans la structure idéale, où les atomes se touchent les uns les autres, la distance $B-O$ est égale à $a/2$ (a est le paramètre de maille cubique) tandis que la distance $A-O$ est $a/\sqrt{2}$, donnant lieu à cette relation entre les rayons ioniques : $r_A + r_O = (r_B + r_O)\sqrt{2}$. Cependant, dans les composés ABO_3 , cette égalité n'est pas exactement obéie. Le facteur de tolérance de Goldschmidt (1.2) mesure la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact des atomes et permet d'avoir une idée de la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons des ions A , B et O ³, permettant ainsi d'estimer la propension d'une pérovskite à subir une distorsion FE, APE, ou AFD.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.2)$$

Une liste d'ions qui forment la plupart des pérovskites, avec leurs rayons ioniques, est donnée dans le Tableau 1.2 et le Tableau 1.3 présente quelques pérovskites et leurs facteurs de tolérance.

Expérimentalement, la structure pérovskite est stable pour $0.88 < t < 1.10$ ce qui permet une grande variété de substitutions sur les sites A et B et par conséquent l'existence d'un grand nombre de composés de cette structure. Selon la valeur de t , on observe des modifications structurales plus ou moins importantes par rapport à la structure prototype cubique. Pour un empilement parfait de sphères, on a que $t \approx 1$, soit un diélectrique sans polarisation, comme le BaZrO_3 . Il s'écarte de 1 quand les ions sont trop gros ou trop petits pour réaliser un empilement parfait. Plus la valeur du facteur de Goldschmidt s'éloigne de 1, plus la maille est déformée.

3. Il s'agit du rayon d'un ion dans un cristal ionique, où les ions sont tassés ensemble jusqu'à ce que leurs orbitales les plus externes soient en contact.

Site du cation A	Rayon ionique (Å) pour $O^{2-}/[12]^a$	Site du cation B	Rayon ionique (Å) pour $O^{2-}/[6]^b$
Bi^{3+}	1.11	Ti^{4+}	0.605
Na^+	1.32	Nb^{5+}	0.64
Ca^{2+}	1.35	Fe^{3+}	0.645
Sr^{2+}	1.44	Ta^{5+}	0.68
Pb^{2+}	1.49	Zr^{4+}	0.72
Ba^{2+}	1.6	Sc^{3+}	0.73
K^+	1.6	Pb^{4+}	0.775

TABLE 1.2 – Les cations les plus communs formant les oxydes de structure pérovskite et leurs rayons ioniques. Rayons ioniques pris dans Ref. [19]. a : Coordination 12 ; b : Coordination 6.

oxyde pérovskite	Facteur de tolérance t
$BiScO_3$	0.874
$BiFeO_3$	0.913
$SrZrO_3$	0.942
$PbZrO_3$	0.943
$CaTiO_3$	0.946
$NaNbO_3$	0.972
$PbTiO_3$	1.001
$SrTiO_3$	1.001
$BaTiO_3$	1.063
$KTaO_3$	1.085
$KNbO_3$	1.090

TABLE 1.3 – Quelques composés pérovskites et leurs facteurs de tolérance (calculés selon la référence [20]).

- Si $t > 1$, l'instabilité est dominée par les sites B ou AB : le cation A remplit intégralement la cavité cuboctaédrique et le cation B est plus petit que la cavité octaédrique BO_6 (Figure 1.4). Dans ce cas, le cation B se déplace hors du centre de sa cavité, suivant un des axes de symétrie principaux pour réduire certaines distances $B-O$ et diminuer la coordinence de B . Cette situation est généralement favorable à l'apparition d'une structure polaire (B et O bougent en sens opposés, engendrant une petite distorsion polaire) et ferroélectrique. L'instabilité FE ainsi favorisée peut être dominée par le site B (cas du $BaTiO_3$) ou les sites A et B en même temps (cas du $PbTiO_3$ et du $KNbO_3$), lorsque A peut aussi se mouvoir dans sa cavité cuboctaédrique.
- Si $t < 1$, l'instabilité est dominée par le site A : le cation B remplit intégralement la cavité octaédrique et le cation A est plus petit que la cavité cuboctaédrique. Il en résulte généralement une déformation de cette dernière par la rotation des octaèdres, permettant de minimiser les distances $A-O$ et d'abaisser la coordinence de A . Principalement ce sont les transitions de phases antiferrodistortives qui apparaissent, comme pour le $SrZrO_3$, ou combinées parfois aux distorsions antiferroélectriques, comme pour le $PbZrO_3$ et le $NaNbO_3$. En outre, et comme pour le cas précédent, le cation peut se déplacer hors du centre de sa cavité, soit de manière polaire soit de manière anti-polaire. C'est le cas du multiferroïque $BiFeO_3$ [21] pour lequel les octaèdres pivotent autour d'un axe d'ordre 3 de la maille prototype (AFD) et où les cations A (et B) sont déplacés suivant ce même axe (FE).

Dans les deux cas ($t > 1$ et $t < 1$), la symétrie de la maille est abaissée (brisée) et une déformation de celle-ci est observée.

Cette classification n'est cependant qu'approximative sur le type d'instabilité apparaissant dans un composé donné car le rayon ionique (dont dépend le facteur de tolérance) n'est pas le seul facteur affectant les instabilités structurales. Bien d'autres facteurs interviennent. Le $PbTiO_3$ et le $SrTiO_3$ ont un même facteur de tolérance ($t = 1.001$), mais le premier est ferroélectrique tandis que le second stabilise dans une phase AFD. Bien que le Pb soit lourd, c'est sa paire libre d'électrons (*lone pairs*) qui favorise son mouvement dans les transitions FE ($PbTiO_3$) ou AFE ($PbZrO_3$) [22].

Cette aptitude à adopter une multitude de distorsions différentes ainsi que de substitutions cationiques sur les sites A , B et O confèrent à la famille des pérovskites une diversité de propriétés physiques hors du commun.

1.2 Propriétés dynamiques et polarisation

1.2.1 Phonons

L'approximation de Born-Oppenheimer, que nous allons développer dans le Chapitre 2, permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. On peut alors décrire quantitativement le gaz d'électrons en présence d'un réseau rigide d'ions et, en particulier, calculer l'énergie totale (Eq. (2.12)) de ce système ainsi que ses dérivées. En réalité, les noyaux du cristal ne sont pas immobiles mais oscillent autour de leur position d'équilibre. Même au zéro absolu, il existe un mouvement résiduel caractérisé par une énergie du point zéro non nulle. La description de ces mouvements ioniques fait généralement appel au concept de *phonons* qui traduisent l'occupation des oscillateurs harmoniques quantiques associés aux modes propres de vibration du cristal. Les phonons sont essentiels dans la compréhension de la conductivité électrique ou la capacité calorifique d'un matériau, mais ils permettent également de caractériser une phase et éventuellement de voir si elle présente des instabilités.

Dans l'approximation harmonique, les fréquences de phonons et les vecteurs propres peuvent

être obtenus à partir de l'équation dynamique (1.3).

$$\sum_{\kappa',\beta} \tilde{D}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{\vec{q}} \gamma_{\kappa'\alpha}^{\vec{q}(m)} = \omega_m^2 \gamma_{\kappa\alpha}^{\vec{q}(m)} \quad (1.3)$$

La résolution de cette équation dynamique est promordiale dans le calcul des fréquences et modes de vibrations. Ici α et β représentent les trois directions spatiales, ω_m est la fréquence de phonon du mode m au vecteur d'onde \vec{q} , $\gamma_{\kappa\alpha}^{\vec{q}(m)}$ son vecteur propre et $\tilde{D}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}$ la matrice dynamique. Cette dernière est définie comme :

$$\tilde{D}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{\vec{q}} = \frac{\tilde{C}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{\vec{q}}}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}}, \quad (1.4)$$

où M_κ est la masse de l'atome κ et $\tilde{C}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}$ est la constante de forces interatomiques (*interatomic force constants*, IFC) dans l'espace réciproque [23]. Dans l'espace réel elle est définie comme suit :

$$C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{(a,b)} = \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_{\kappa\alpha}^a \partial \eta_{\kappa'\beta}^b}, \quad (1.5)$$

où les η sont les déplacements des atomes κ et κ' dans les mailles a et b , respectivement, dans les directions α et β . En diagonalisant la matrice dynamique, pour chaque vecteur d'onde \vec{q} , nous obtenons $\omega_m^{\vec{q}}$ fréquences propres et $\gamma_{\kappa\alpha}^{\vec{q}(m)}$ vecteurs propres associés au mode de phonon m . Les $\gamma_{\kappa\alpha}^{\vec{q}}$ sont généralement normalisés de sorte que $\langle \gamma^{\vec{q}} | \gamma^{\vec{q}} \rangle = 1$. Les déplacements propres des atomes dans l'espace réel correspondent à

$$\eta_{\kappa\alpha}^{\vec{q}} = \frac{\gamma_{\kappa\alpha}^{\vec{q}}}{\sqrt{M_\kappa}}. \quad (1.6)$$

Ils obéissent dès lors à la loi de normalisation suivante : $\langle \eta^{\vec{q}} | M | \eta^{\vec{q}} \rangle = 1$.

Ainsi la grandeur indispensable dans le calcul des phonons d'un cristal est la matrice dynamique, c'est-à-dire la dérivée seconde de l'énergie par rapport à des déplacements atomiques pondérés par leurs masses. Tout comme les charges effectives, cette quantité est accessible via la théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT), mais un calcul par différence finie est également possible. Dans la suite, nous allons utiliser l'expression "phonon" pour désigner les modes de vibration du cristal.

La détermination de la matrice dynamique nécessite d'évaluer le changement d'énergie du cristal lorsqu'on déplace deux sous-réseaux d'atomes. Cela peut se faire (*i*) soit en figeant dans la structure des déplacements finis (technique dite *frozen phonon* ou méthode directe) et en évaluant la variation de l'énergie, (*ii*) soit en évaluant directement la modification de l'énergie à l'aide de techniques de *réponse linéaire* de la DFPT. C'est la deuxième technique, telle qu'implémentée dans ABINIT, que nous allons utiliser dans notre thèse. La matrice dynamique peut être évaluée à n'importe quel point \vec{q} de la zone de Brillouin (entendez première zone de Brillouin) et ses valeurs propres ω^2 correspondent aux carrés des fréquences propres de vibration en ce point. Cependant, pour des raisons de calcul numérique, les calculs sont toujours restreints à un petit nombre de vecteurs d'ondes. Une technique d'interpolation mathématique doit alors être utilisée pour déduire les courbes de dispersion de phonon complètes à partir de la connaissance de la matrice dynamique sur une grille de points \vec{q} finie.

Quand la structure de référence correspond à une phase stable, les atomes sont dans leurs positions d'équilibre et l'énergie est minimale. La courbure de l'énergie (Figure 1.5) en ce point dans n'importe quelle direction de l'espace est donc positive, donnant lieu à des ω^2 positifs et donc à des pulsations ω réelles (courbe verte). A l'inverse, $\omega^2 < 0$ conduit à une fréquence ω imaginaire et correspond à une courbure négative (courbe rouge) et signifie qu'un déplacement des atomes

dans une direction donnée de l'espace est à même de diminuer l'énergie. C'est l'indication que la structure de référence choisie n'était pas la plus stable et annonciateur d'une transition de phase vers une structure d'énergie plus basse, stabilisée par les anharmonicités (la courbe en pointillé correspond à l'approximation harmonique). On parle alors d'*instabilités* ou de modes *instables* dans le composé donné.

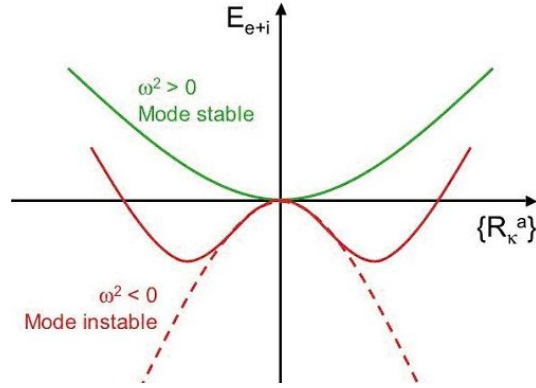


FIGURE 1.5 – Courbes des phonons caractéristiques des instabilités.

Le calcul des phonons dans la phase de haute symétrie, ou de n'importe quelle autre phase, et la recherche de modes de fréquences imaginaires s'avère donc être une façon très intéressante d'identifier les instabilités structurales. D'une manière générale, plus le carré de la fréquence de vibration (ω^2) pour une distorsion structurale particulière décroît (ou devient négative), plus la tendance de ce composé sera de se stabiliser dans cette distorsion structurale à basse température [24]. Mais, l'instabilité seule observée dans la maille de haute symétrie ne suffit pas à conclure que le composé se stabilisera dans telle ou telle phase, car le couplage des harmonicités et anharmonicités pourra défavoriser (rendre plus dur) tel mode ou favoriser (rendre plus mou) tel autre mode à l'état fondamental. Ainsi, alors que nous pouvons observer deux fréquences de phonons $\omega_1^2 \geq \omega_2^2$ dans la phase cubique de haute symétrie, nous pouvons obtenir $\Delta E_1 \leq \Delta E_2$ à l'état fondamental.

1.2.2 Origine des instabilités structurales

La majorité des composés ABO_3 subissent une série de transitions de phases structurales (légères déformations de maille), accompagnées de leurs propriétés électroniques, lorsque la température change, lesquelles transitions sont traduites en termes d'instabilités dans les courbes de phonons (valeurs imaginaires des fréquences). A partir de la phase de haute symétrie ($Pm\bar{3}m$) on condense alors les différents modes jusqu'à la phase la plus stable (accompagnés de la disparition des modes instables). La compétition entre ces différentes instabilités se termine de différentes façons, selon l'élément chimique impliqué, menant à des variétés inhabituelles et à la richesse des diagrammes de phase structuraux observés. La question qui se pose est celle de savoir pourquoi certains modes spécifiques parviennent à être instables et d'autres non ? C'est en 1960 que Anderson [11] et Cochran [12] ont suggéré que la transition de phase paraélectrique-ferroélectrique pourrait résulter de la compétition entre les forces de répulsion à courte portée (*short-range*, SR), entre un atome et ses premiers voisins, et les forces de Coulomb à longue portée (*long-range*, LR) dites interactions dipôles-dipôles, qui contribuent à la constante de force harmonique. Parmi les interactions à courte portée, les plus importantes sont dues aux liaisons covalentes entre atomes et aux repulsions entre cœurs ioniques. Les forces agissantes 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 $\Delta\eta_{\kappa}$, un dipôle est créé. Le moment dipolaire électrique \vec{p} dans la direction β associé à ce déplacement atomique est lié à la charge effective de Born de l'atome par la relation

$$\vec{p}_{\beta} = \sum_{\alpha=1}^3 Z_{\kappa,\alpha\beta}^* \Delta\eta_{\kappa\alpha} \quad (1.7)$$

Ce dipôle génère un champ électrique susceptible d'interagir avec d'autres dipôles dans le cristal. Ce champ électrique décroît comme la troisième puissance de la distance. L'interaction dipôle-dipôle est donc à longue portée. Les interactions SR entre les ions tendent à les ramener à leur position initiale de la phase cubique et donc à stabiliser le système, tandis que les interactions dipolaires LR tendent à destabiliser la structure cubique pérovskite en écartant les ions hors de cette position d'équilibre.

Des calculs par les premiers principes ont fait une réinvestigation de la balance entre les interactions SR et LR dans les matériaux ferroélectriques ABO_3 [25]. La fréquence totale ω du mode instable peut être décomposée en deux termes : une contribution venant des forces SR et une contribution par les forces dipolaires LR (Ref. [26]) :

$$\underbrace{\langle \gamma | \tilde{D}_{tot} | \gamma \rangle}_{\omega^2} = \underbrace{\langle \gamma | \tilde{D}_{LR} | \gamma \rangle}_{\omega_{LR}^2} + \underbrace{\langle \gamma | \tilde{D}_{SR} | \gamma \rangle}_{\omega_{SR}^2} \quad (1.8)$$

où $|\gamma\rangle$ est le vecteur propre du mode. Cette procédure se fait en divisant la matrice dynamique (\tilde{D}_{tot}) en deux parties : premièrement, une partie interaction coulombienne dipôle-dipôle longue portée (\tilde{D}_{LR}) est calculée à partir des charges effectives de Born et des tenseurs diélectriques du matériau, deuxièmement, la partie SR est obtenue en soustrayant la partie coulombienne de la matrice dynamique totale ($\tilde{D}_{SR} = \tilde{D}_{tot} - \tilde{D}_{LR}$). L'instabilité FE est ainsi due à la compensation de la partie SR, stabilisant le système et donnant la contribution positive à ω^2 ($\omega_{SR}^2 > 0$), par la partie coulombienne LR qui tend à destabiliser le système et donne la contribution négative à ω^2 ($\omega_{LR}^2 < 0$) [25].

Dans la phase paraélectrique, les phonons sont nombreux et les amplitudes des vibrations du réseau sont relativement importantes car la température est élevée. Par conséquent, des contributions dues aux effets anharmoniques (SR) interviennent pour assurer la stabilité du réseau. Ces effets diminuent lorsque la température décroît. A $T = T_c$, les interactions coulombiennes à longue portée (LR) compensent complètement les forces de rappel de courte portée, ce qui traduit le passage de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique.

L'instabilité antiferrodistortive montre, quant à elle, un comportement opposé : la composante SR destabilise le système tandis que la partie LR tend à le stabiliser. Ceci est relié au fait que les instabilités AFD sont macroscopiquement non polaires et que ce sont seulement les atomes d'oxygènes négativement chargés qui bougent dans ce type de distorsion (Réf. [26]).

1.2.3 Charges effectives de Born

La théorie de réponse linéaire, en plus des fréquences de phonons, permet également de calculer directement les charges effectives de Born, Z^* . Contrairement aux charges statiques, les charges effectives de Born sont des grandeurs tensorielles et pas des simples scalaires. Le tenseur de charge effective de Born d'un atome κ est lié à la variation de la polarisation spontanée induite par le déplacement η de cet atome sous la condition de champ électrique macroscopique E nul :

$$Z_{\kappa,\alpha\beta}^* = \Omega \left. \frac{\partial P_{\beta}}{\partial \eta_{\kappa\alpha}} \right|_{E=0} \quad (1.9)$$

où Ω est le volume de la maille. $Z_{\kappa,\alpha\beta}^*$ est donc le coefficient de proportionnalité (à l'ordre linéaire et sous champ électrique nul) qui lie la variation de la polarisation macroscopique P dans la

direction β au déplacement du sous-réseau d'atomes κ dans la direction α . Selon cette définition, des grandes valeurs de ces charges dynamiques pourraient donner lieu à une grande polarisation spontanée, même pour de petites distorsions comme nous le verrons dans les chapitres suivants.

Les charges effectives donnent une autre indication claire sur l'importance de l'hybridisation ou polarisation atomique et contribuent fortement à la compréhension du comportement piézoélectrique dans un matériau, intervenant dans le calcul quantitatif des constantes piézoélectriques. Tandis que les forces SR n'incluent que jusqu'à quelques voisins les plus proches selon la densité de la grille de points k , les constantes de force LR sont modélisées comme des interactions dipolaires paramétrées avec les charges effectives de Born et la constante diélectrique électronique obtenues par la réponse linéaire. Dans la plupart des matériaux ferroélectriques les charges effectives ont des valeurs dites *anomales*, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas seulement supérieures à la charge statique, mais dépassent également la charge nominale de l'ion. Ces valeurs anomales ont été montrées comme étant une caractéristique essentielle pour produire des grandes interactions coulombiennes de destabilisation responsable de la ferroélectricité [27].

Ces charges effectives, ou charges transverses, ont donc 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"⁴ entre les modes longitudinaux (LO) et transverses (TO) des phonons optiques ainsi que l'instabilité ferroélectrique dans les matériaux ABO_3 [28]. A partir des charges effectives de Born et des déplacements propres des phonons transverses, on peut calculer les charges de mode effectives \bar{Z}^* , associées aux modes TO. \bar{Z}^* 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 elles déterminent la visibilité d'un mode de phonon en spectroscopie IR des ABO_3 . Les composantes de \bar{Z}^* sont définies dans la relation (1.10)

$$\bar{Z}_\alpha^* = \frac{\sum_{\kappa,\beta} Z_{\kappa,\alpha\beta}^* \eta_{\kappa,\beta}}{\sqrt{\langle \eta | \eta \rangle}} \quad (1.10)$$

où les Z_κ^* sont des charges effectives de Born atomiques individuelles et η les déplacements propres des phonons. Les charges de mode (Tableau 4.4) sont plus petites dans les composés AFD (ex. SrZrO_3 , $\bar{Z}^* = 4.38$) et plus importantes dans les composés FE (ex. KNbO_3 , $\bar{Z}^* = 9.71$). Pour plus de détails sur les charges dynamiques, nous renvoyons le lecteur à l'article de Ghosez *et al.* [27].

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

$$\sum_{\kappa} Z_{\kappa\alpha\beta}^* = 0 \quad (1.11)$$

La manière dont cette relation est satisfaite dans le calcul constitue un bon indicateur de la convergence des charges effectives et un écart de l'ordre de $0.01e^-$ est généralement considéré comme très bon.

1.2.4 Polarisation

La polarisation macroscopique est une quantité essentielle dans toutes les descriptions phénoménologiques des matériaux diélectriques et leurs propriétés dérivées (pyroélectricité, piézo-

4. Une levée de la dégénérescence des modes LO et TO en Γ .

électricité, ferroélectricité, charges effectives, etc.) : cette quantité est idéalement définie comme le dipôle d'un échantillon macroscopique, divisé par son volume. La description standard de la polarisation, dont la variation devant être déterminée par ce qui "se passe" dans le cristal même, a été basée sur le modèle de Clausius-Mossotti. Ce modèle, en effet, est associé au calcul d'un moment dipolaire par unité de volume à partir de la différentiation des centres de masse des charges positives et négatives. Cependant, la distribution électronique des orbitales de valence est délocalisée (particulièrement dans les diélectriques covalents). Les véritables diélectriques sont ainsi très différents de ce modèle extrême parce qu'il n'est pas possible de localiser sans ambiguïté les "positions" des charges électroniques, principalement dans les oxydes pérovskites ABO_3 qui ont des liaisons à caractère mixte iono-covalent. Il en a résulté que les tentatives de définir la polarisation au travers de la distribution de charge est totalement inadéquate [29, 30]. En effet, la polarisation macroscopique du cristal est une observable complètement indépendante de la distribution périodique des charges du diélectrique cristallin polarisé. Une définition basée sur les fonctions d'ondes, et non sur les charges, fut proposée (Ref. [31], et ses références). Toutes les

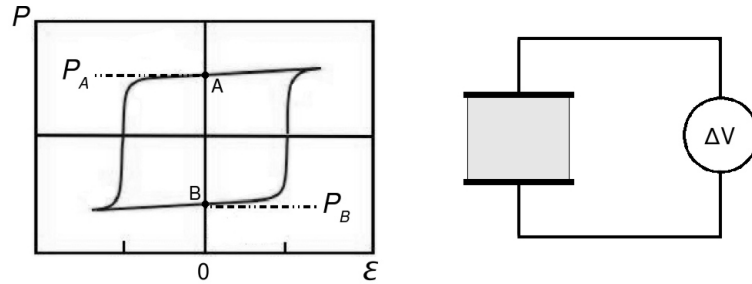


FIGURE 1.6 – (Gauche) Mesure d'un cycle d'hystérésis typique de la polarisation avec le champ électrique. La polarisation spontanée du matériau FE est le double de la différence entre les polarisations à zéro champ P_A et P_B . (Droite) Vue schématique du montage expérimental pour la mesure de la polarisation spontanée sous l'application d'un champ électrique : le cristal est inséré dans un condensateur et le courant flottant dans le circuit est mesuré (Ref. [30]).

différentes versions de la théorie, y compris celle présentée ici, concernent les phénomènes où la polarisation macroscopique est induite par une source autre qu'un champ électrique. La théorie dite "moderne de la polarisation macroscopique" dans les diélectriques cristallins est basée sur la phase de Berry [29, 30] et ne concerne que le cas de la *polarisation induite à champ nul*, comme par exemple la polarisation spontanée et les charges effectives pour les réseaux dynamiques. L'intérêt essentiel de cette approche réside dans le fait que, lorsque l'hamiltonien électronique varie de manière adiabatique, la différence de phase totale est corrélée au courant électrique traversant l'échantillon.

L'idée de définir correctement le calcul de la polarisation dans les matériaux diélectriques est semblable à la méthode expérimentale de mesure de la polarisation. Expérimentalement, la variation de la polarisation électrique dans les solides peut être induite par de nombreux moyens, comme par exemple l'application d'une contrainte mécanique (piézoélectricité) ou l'effet de la variation de la température (pyroélectricité). Dans un composé ferroélectrique, la polarisation spontanée (\vec{P}) peut être inversée dans sa direction symétriquement opposée ($-\vec{P}$) par application d'un champ électrique. Cette inversion de la polarisation est exploitée dans les mesures expérimentales en donnant lieu à un cycle d'hystérésis \vec{P} versus champ électrique ε (Figure 1.6). A partir de deux positions à champ électrique nul A et B de la Figure 1.6, la polarisation spontanée peut être évaluée comme $(P_A - P_B)/2$. Ce cycle d'hystérésis est expérimentalement obtenu par la mesure durant un temps Δt d'un flux $\vec{j}(t)$ de courant macroscopique à travers l'échantillon

(comme schématiquement représenté dans la Figure 1.6, partie droite) :

$$\Delta\vec{P} = \int_0^{\Delta t} \vec{j}(t)dt = \vec{P}(\Delta t) - \vec{P}(0) \quad (1.12)$$

Dans les solides périodiques, le champ électrique est fixé à zéro et l'application de l'approximation de Born-Oppenheimer permet de décomposer l'équation (1.12) en deux contributions, ionique et électronique :

$$\Delta\vec{P} = \Delta\vec{P}_{ion} + \Delta\vec{P}_{el} \quad (1.13)$$

Si le point de départ est considéré comme la phase de haute symétrie non polaire $\vec{P}(0) = 0$, la différence de la polarisation devient :

$$\Delta\vec{P} = \vec{P} = \Delta\vec{P}_{ion} + \Delta\vec{P}_{el} \quad (1.14)$$

où \vec{P} est la polarisation totale du système dans son état final, \vec{P}_{ion} est sa contribution ionique et \vec{P}_{el} sa contribution électronique. La partie ionique peut être écrite de la même façon que dans la définition de Clausius-Mossotti :

$$\Delta\vec{P}_{ion} = \frac{e}{\Omega} \sum_{\kappa} Z_{\kappa} \vec{R}_{\kappa} \quad (1.15)$$

où Ω est le volume de la maille et Z_{κ} est la charge de l'ion κ à la position \vec{R}_{κ} . La polarisation électronique⁵ peut être formulée comme une phase de Berry de bandes occupées [32] :

$$\vec{P}_{el} = -\frac{2ie}{(2\pi)^3} \sum_{n=1}^m \int_{BZ} \langle u_{n\vec{k}} | \nabla_{\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle d\vec{k} \quad (1.16)$$

où m est le nombre de bandes électroniques occupées, $u_{n\vec{k}}$ est la partie du réseau périodique de la fonction d'onde de Bloch $\phi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ (2.61). Cette expression de la contribution électronique est le principal résultat de la théorie moderne de la polarisation développée par King-Smith et Vanderbilt [32]. Implicitement, cette expression est permise seulement si le système reste isolant le long de tout le chemin, elle est indépendante du chemin et ne dépend seulement que des état initial et final.

Dans les calculs pratiques, l'intégration sur la zone de Brillouin est faite sur une grille discrète de points k . De plus, cette expression de la polarisation est seulement définie modulo un quantum de polarisation $e\vec{R}/\Omega$, où \vec{R} est un vecteur de réseau. Cependant, les magnitudes typiques de la polarisation spontanée dans les systèmes pérovskites ferroélectriques sont habituellement inférieures à 0.8 C/m^2 tandis que l'ordre de grandeur du quantum de polarisation est supérieur à 1 C/m^2 et donc, un choix de référence pour la phase est souvent facile à fixer⁶. Quand apparaît une ambiguïté concernant l'identification du facteur de quantum, la polarisation devrait être calculée entre deux points sur le chemin qui favorise un petit changement de la polarisation pour identifier le facteur quantum [30]. La thèse de Labeguerie (Ref. [31]) donne une présentation plus exhaustive de la phase de Berry et de la théorie moderne de la polarisation.

5. Tous les matériaux diélectriques présentent le phénomène de polarisation électronique. Sous l'effet d'un champ électrique, les nuages électroniques se déplacent par rapport aux noyaux, et une polarisation électrique P apparaît.

6. Signalons toutefois que cela dépend de la taille de la maille, car si $\Omega \gg R$ alors $e\vec{R}/\Omega$ va être petit.

1.3 Instabilités structurales des pérovskites

Les composés de structure pérovskite développent trois types majeurs d'instabilités structurales, ferroélectrique (FE), antiferrodistortive (AFD) et anti-polaire électrique (APE). Dans certains cas on peut observer des distorsions de type Jahn-Teller [33], mais qui ne sont pas pertinentes ici. Dans la majorité des composés ABO_3 , le calcul des fréquences de phonons dans la phase cubique paraélectrique révèle souvent la coexistence des instabilités les plus communes : FE, APE et AFD. Ces instabilités sont associées pour la ferroélectricité à des modes de phonon polaire en centre de zone Γ (déplacement de cations et des oxygènes en sens contraires, Figure A.2(b)) qui se prolongent parfois en une branche de phonons APE instables (comme pour le mode FE, mais avec la polarisation qui s'inverse lorsqu'on passe d'une maille à la suivante, Figure 1.8(b)-(c)) et pour l'antiferrodistorsion, à des modes non-polaires aux bords de zone (aux points R et M , rotation rigide d'octaèdres d'oxygènes, Figure 1.12), respectivement. La compétition entre ces instabilités fait que, dans l'état fondamental, l'une annule souvent les autres.

1.3.1 Distorsions ferroélectriques

Définition

La ferroélectricité est l'aptitude de certains cristaux à posséder une polarisation spontanée (Figure 1.7), réversible sous l'action d'un champ électrique extérieur suffisamment fort.

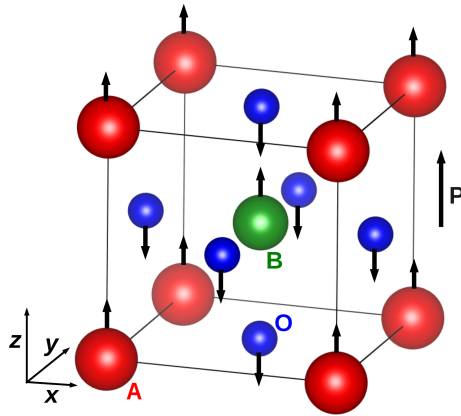


FIGURE 1.7 – Polarisation dans les ABO_3 : déplacements atomiques correspondant à une transition de phase FE dans la direction z .

A l'origine, le choix du terme ferroélectricité par Muller en 1935 a pour but de rappeler l'analogie entre le comportement de la courbe d'hystérésis de la polarisation électrique macroscopique en fonction du champ électrique appliqué (Figure 1.7) et celle de l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les substances ferromagnétiques. Cohen [34] a démontré que l'hybridation dynamique entre les états $3d$ du métal de transition et $3p$ de l'oxygène est essentielle pour la ferroélectricité.

Lorsque, en calculant les fréquences de phonons, dans une phase on observe un mode transverse optique polaire instable au centre de zone, c'est-à-dire possédant une fréquence imaginaire en Γ , cela signifie que la phase étudiée présente une instabilité ferroélectrique. Comme dit précédemment, au niveau structural, l'instabilité en Γ se caractérise par des déplacements en sens contraires des anions et des cations, engendrant une polarisation spontanée (P_s , Figure A.2(b)). Souvent l'instabilité en Γ se prolonge en une branche instable pouvant s'étendre jusqu'en bords de zone (et donc non polaire globalement), conduisant éventuellement à une phase antiferroélec-

trique. Dans ce cas, on observe que la polarisation change d'orientation lorsqu'on va d'une maille prototype à une autre (Figure 1.8(b)).

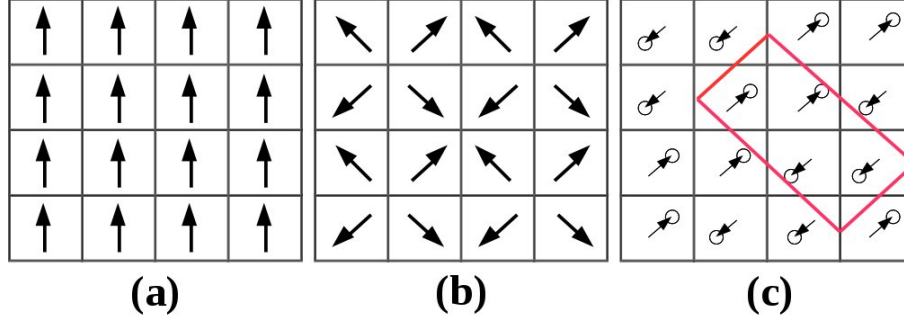


FIGURE 1.8 – Orientation de dipôles dans la maille élémentaire (a) ferroélectrique et (b) antiferroélectrique. (c) Structure antiferroélectrique du PbZrO_3 selon le modèle de Sawaguchi [10]. La maille élémentaire (en rouge) est de dimensions $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 2a$.

Dans un crystal ferroélectrique, la direction de la polarisation spontanée P_s est la même au sein du domaine (Figure 1.8(a)), tandis que dans un antiferroélectrique, les mailles successives ont différentes orientations (Figure 1.8(b)), de sorte que la moyenne $P_s = 0$.

Polarisation d'un matériau ferroélectrique

Un matériau ferroélectrique est divisé en régions dans lesquelles les dipôles sont orientés de façon unidirectionnelle. Chaque région appelée *domaine* présente donc une polarisation spontanée homogène et uniforme. Comme la répartition des domaines est aléatoire, le matériau est globalement non polaire et possède une symétrie sphérique ($\infty\infty m$). La frontière entre deux domaines est appelée *mur* ou *parois de domaines*. Les axes de polarisation des domaines forment entre eux des angles bien définis.

Lorsqu'on applique un champ externe, les domaines dont la direction de polarisation est voisine de celle du champ vont croître en volume au détriment des autres domaines moins favorablement orientés. Ce processus s'appelle la *polarisation du matériau*. Celui-ci présente alors une polarisation macroscopique, il devient anisotrope et possède une symétrie conique (∞m). La réorientation des domaines dépend donc de leur configuration initiale. Dans les matériaux de structure pérovskite, le basculement des domaines à 180° est total car il ne nécessite pas de déformations structurales importantes, contrairement aux réorientations des domaines à 71° , 90° et 109° dits ferroélastiques qui entraînent des distorsions importantes de la maille [35]. La Figure 1.9 donne une description qualitative du processus de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.

Cycle d'hystérésis ferroélectrique

Du fait de la structuration en domaines ferroélectriques, un monocristal ne présente pas de polarisation globale macroscopique (Figure 1.10(a)). La particularité des composés ferroélectriques est de présenter une polarisation réorientable. Ainsi, sous l'effet d'un champ électrique extérieur, les parois de domaines se déplacent de façon à favoriser les domaines orientés dans le sens du champ, au détriment des autres. Cette action n'est pas réversible, c'est-à-dire que les parois de domaines ne reviennent pas à leur position initiale lors de la suppression du champ. Une polarisation rémanente (P_r) persiste donc en tant que valeur de la polarisation à champ nul. L'apparition

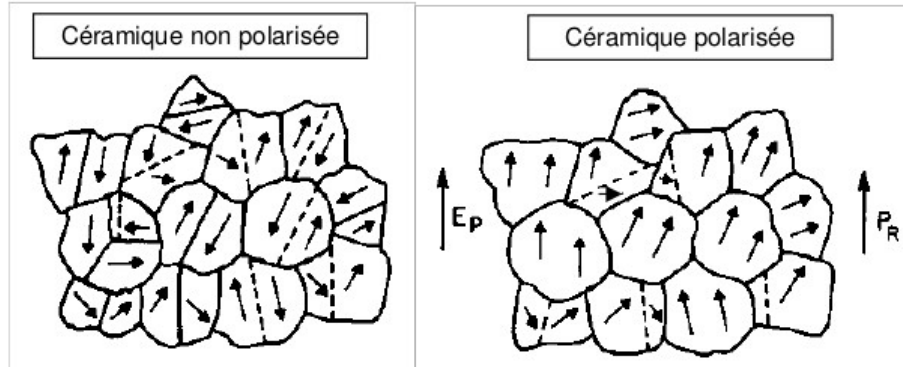


FIGURE 1.9 – Représentation planaire du processus de polarisation dans une céramique polycristalline (E_p , champ polarisant et P_R , polarisation rémanente).

d'une phase ferroélectrique résulte toujours⁷, lorsque la température du système est abaissée, du développement dans la phase paraélectrique d'une *instabilité* de polarisation (encore appelée *catastrophe* de polarisation [36]). Cette polarisation peut être ensuite inversée par l'application d'un champ électrique de sens opposé. Le champ minimum, nommé *champ coercitif* (E_c), est le champ électrique externe nécessaire pour la réorientation des dipôles du matériau ferroélectrique et sa direction d'application définit le nouvel axe de polarisation. Ces différentes étapes peuvent être répétées, on obtient alors un cycle d'hystérésis P versus E (Figure 1.7), caractéristique des matériaux ferroélectriques.

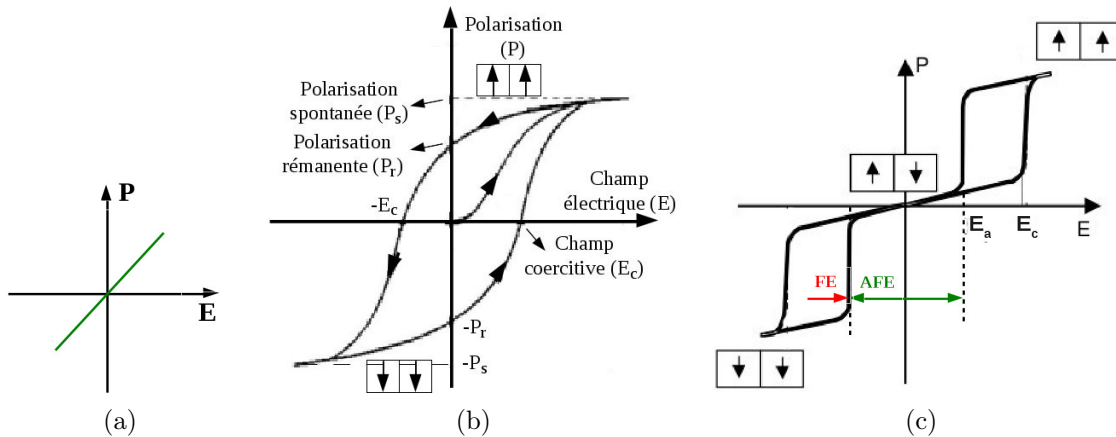


FIGURE 1.10 – Variation de la polarisation P en fonction du champ électrique appliqué E dans un système diélectrique (a) paraélectrique, (b) ferroélectrique (une courbe d'hystérésis) et (c) antiferroélectrique (double courbe d'hystérésis), avec un champ électrique E_c permettant d'induire la transition AFE–FE. Représentation schématique des dipôles élémentaires.

Pour être ferroélectrique, un matériau doit donc être un isolant et montrer une polarisation électrique spontanée, dont le sens peut être inversé entre deux états équivalents par l'application d'un champ électrique (supérieur au champ coercitif). Ces propriétés caractéristiques de la ferroélectricité sont notamment utilisés dans deux types d'applications : les mémoires non volatiles et les diodes optiques. D'autres applications utilisent les fortes valeurs de la constante diélectrique (condensateurs), du coefficient pyroélectrique (détecteurs infrarouges), des constantes piézoélectriques (transducteurs, actuateurs), des coefficients non linéaires optiques (doubleurs) et des

7. Sauf dans le cas de la ferroélectricité dite impropre dont nous ne parlons pas ici.

coefficients électro-optiques (modulateurs en télécommunications et holographie).

Température de Curie

Cette caractéristique des matériaux ferroélectriques permet de mieux comprendre l'étroite relation liant ces matériaux à la température. La ferroélectricité est définie sur un certain intervalle de température dont la borne supérieure est appelée *température de Curie* T_c . Au-dessus de cette température le cristal est dit paraélectrique, en dessous, il est ferroélectrique. Le caractère ferroélectrique d'un cristal se traduit au niveau microstructural par une légère distorsion de la maille paraélectrique (aux hautes températures) non polaire de manière à obtenir une phase polaire de plus basse symétrie aux basses températures. La transition de phase s'accompagne donc, comme nous l'avons dit précédemment, de changement de distances interatomiques et/ou des angles entre plans cristallins. Une des conséquences de cette transition de phases est que, aux alentours de la température de Curie, les caractéristiques des cristaux ferroélectriques montrent des anomalies comme par exemple une valeur de permittivité diélectrique relative anormalement très élevée (Sec. 1.4).

Chaque phase ferroélectrique présente donc, en l'absence de perturbation externe, deux géométries différentes, dont l'analyse structurale révèle qu'elles sont énantiomorphes et caractérisées ainsi par une même valeur de la polarisation spontanée (Ref. [31]).

Viellissement et champ interne dans les matériaux ferroélectriques

Le vieillissement d'un échantillon est défini comme étant le changement de ses propriétés avec le temps et il peut être provoqué par des sollicitations externes mécaniques, électriques ou thermiques. Dans les matériaux ferroélectriques, la variation d'une propriété p avec le temps t peut généralement être décrite sur plusieurs décades de temps par la dépendance logarithmique suivante :

$$p(t) = p(t_0) + A \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (1.17)$$

où t_0 est le point de départ de la mesure de p . La constante A , qui donne la vitesse de vieillissement peut être positive ou négative. La relation (1.17) n'est pas valable indéfiniment, sinon p prendrait une valeur infinie ou nulle.

Le vieillissement est généralement relié à la variation progressive de la configuration de domaines avec le temps. Ainsi, les matériaux vieillis présentent une configuration de domaines stabilisée qui peut se traduire par la présence d'un champ interne. Ce champ interne E_i vient s'ajouter au champ coercitif et se manifeste par un déplacement du cycle d'hystérésis le long de l'axe du champ externe dans le cas d'un matériau polarisé ou sinon par un cycle d'hystérésis non saturé (Figure 1.11).

1.3.2 Distorsions antiferrodistortives

Définition

L'état fondamental du composé SrZrO_3 (Chap. 6) est orthorhombique ($Pnma$), invoquant principalement des rotations d'octaèdres d'oxygènes (AFD). Au sein des pérovskites connues, les distorsions AFD sont les plus communes.

Les rotations octaédrales sont une propriété intrinsèque de pérovskites et sont une conséquence directe de dimensions relatives des cations sur les sites A et B . C'est à Glazer que nous devons en premier la classification de différents groupes de rotation octaédrique dans les pérovskites [37]. Glazer a proposé 23 différents *systèmes de rotations*, qui conduisent à 15 groupes

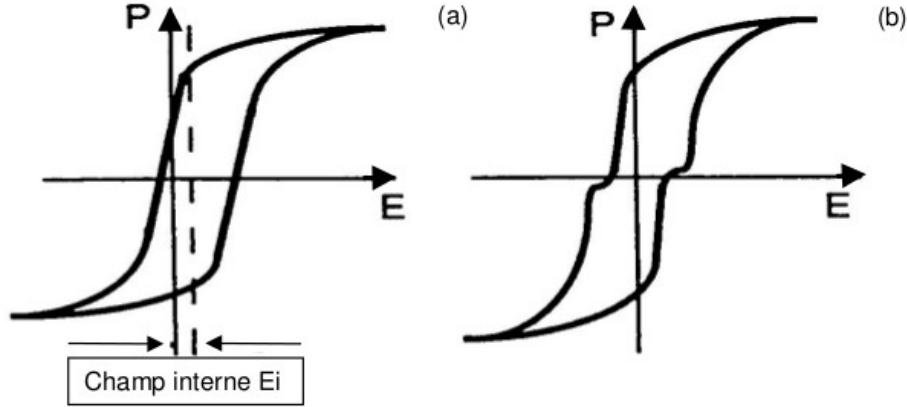


FIGURE 1.11 – Cycle d’hystérésis de matériaux ferroélectriques vieillis : (a) polarisé, (b) non polarisé.

d’espaces différents. D’autres études ont suivi, qui ont permis de classifier ces rotations autour de chacun des trois axes selon leurs possibles combinaisons [38, 39].

La notation décrit l’angle de rotations d’octaèdres BO_6 autour des axes cartésiens orthogonaux, lesquels coïncident avec les trois axes de la maille élémentaire cubique prototype. Les lettres “a”, “b”, ou “c” sont associées à l’amplitude (ou angle) de rotation selon les directions x , y , ou z , respectivement. Pour des rotations d’amplitudes identiques, la lettre est répétée (par exemple “a a a” pour des rotations identiques suivant les trois axes). De plus, chacune de ces lettres est affectée d’un exposant, décrivant l’alternance des rotations d’une couche d’octaèdres à la suivante selon la direction considérée. Un “0” est affecté à la lettre lorsqu’il n’y a pas de rotation (Figure 1.12(a)), un “+” est utilisé lorsque les octaèdres pivotent en phase⁸ (c’est-à-dire lorsque les octaèdres d’une couche n pivotent dans le même sens que ceux de la couche $n + 1$), et le signe “-” est associé lorsque les octaèdres pivotent en antiphase⁹ (c’est-à-dire lorsque les octaèdres d’une couche n pivotent dans le sens contraire de ceux de la couche $n + 1$). Si nous considérons une rotation des octaèdres d’oxygènes en phase autour de l’axe z , il s’agit de la notation de Glazer $a^0a^0c^+$ (Figure 1.12(b)). Si les octaèdres tournent en antiphase comme le montre les Figures 1.13 et 1.12(c), nous écrivons $a^0a^0c^-$. Dans le calcul des phonons, le mode correspondant au système de rotation de Glazer $a^0a^0c^+$ est caractérisé par la représentation irréductible M_3^+ , lequel condense au point M ($k = (1/2, 1/2, 0)$) dans la zone de Brillouin de la pérovskite cubique prototype, tandis que le mode correspondant au système de rotation de Glazer $a^0a^0c^-$ est caractérisé par la représentation irréductible R_4^+ , lequel condense au point R ($k = (1/2, 1/2, 1/2)$) dans la zone de Brillouin de la pérovskite cubique prototype.

Types de rotations usuelles

Les composés pérovskites adoptent généralement une structure distordue dans une proportion selon le diagramme de la Figure 1.14. La phase $Pnma$, correspondant à la notation $a^-b^+a^-$, est la structure AFD la plus adoptée par les composées pérovskites. Nous en donnerons les causes plus loin. Plus récemment, Howard et Stokes [40] ont par la suite montré, en se servant des analyses par la théorie de groupe, qu’il n’y a uniquement que 15 modèles de rotations qui peuvent apparaître dans les cristaux pérovskites. Ils ont établi les relations de groupe à sous-groupes existants entre ces 15 systèmes, que nous représentons dans le Tableau 1.15. L’apparition des instabilités AFD n’est par reliée seulement au caractère covalent de la liaison entre les atomes A et O, comme

8. en Anglais, in-phase rotation.

9. en Anglais, out-of-phase rotation.

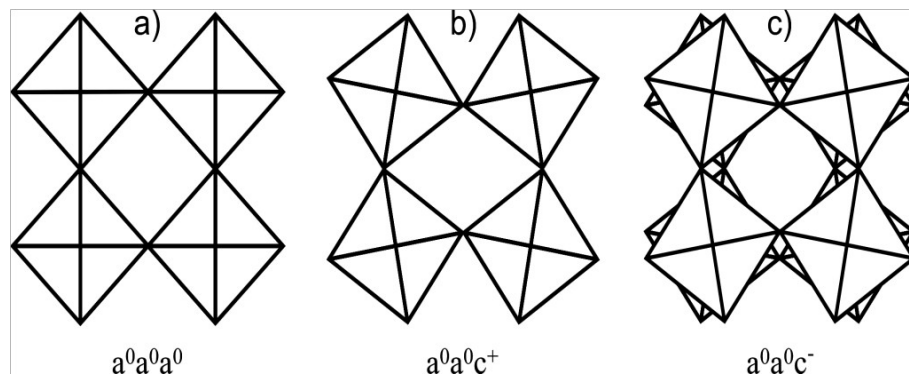


FIGURE 1.12 – a) Octaèdres non pivotés; b) Octaèdres pivotés en phase suivant $[001]$; c) Octaèdres pivotés en antiphase suivant $[001]$.

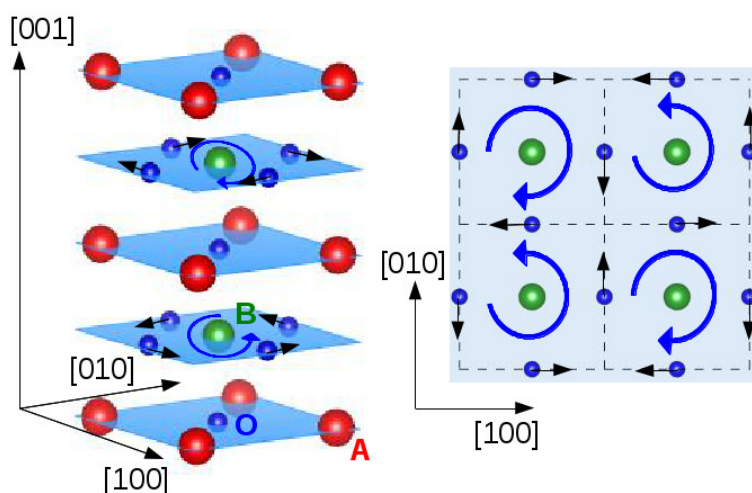


FIGURE 1.13 – Représentation schématique des plans de tendance de déplacement des oxygènes dans la maille tétragonale basse température, correspondant à la distorsion AFD $a^0a^0c^-$. A gauche, c'est la vue permettant de voir la rotation en antiphase des plans successifs d'oxygènes le long de la direction $[001]$. A droite, nous avons la projection sur le plan atomique BO_3 .

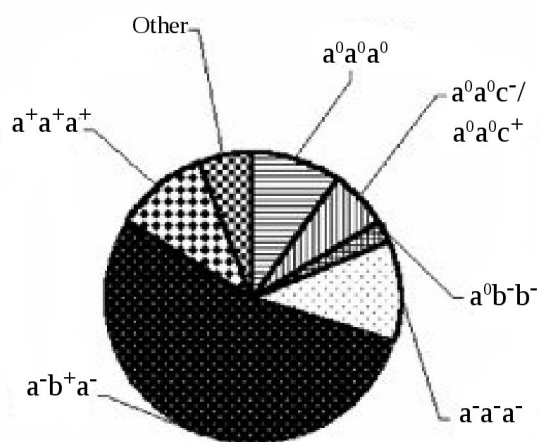


FIGURE 1.14 – Distribution de systèmes de rotation au sein des pérovskites connues (Ref. [42]).

dans le PbTiO_3 et le PbZrO_3 , mais aussi au couplage des interactions SR A–O, qui dépendent de rayon ionique de l'atome A, comme dans le SrTiO_3 [41].

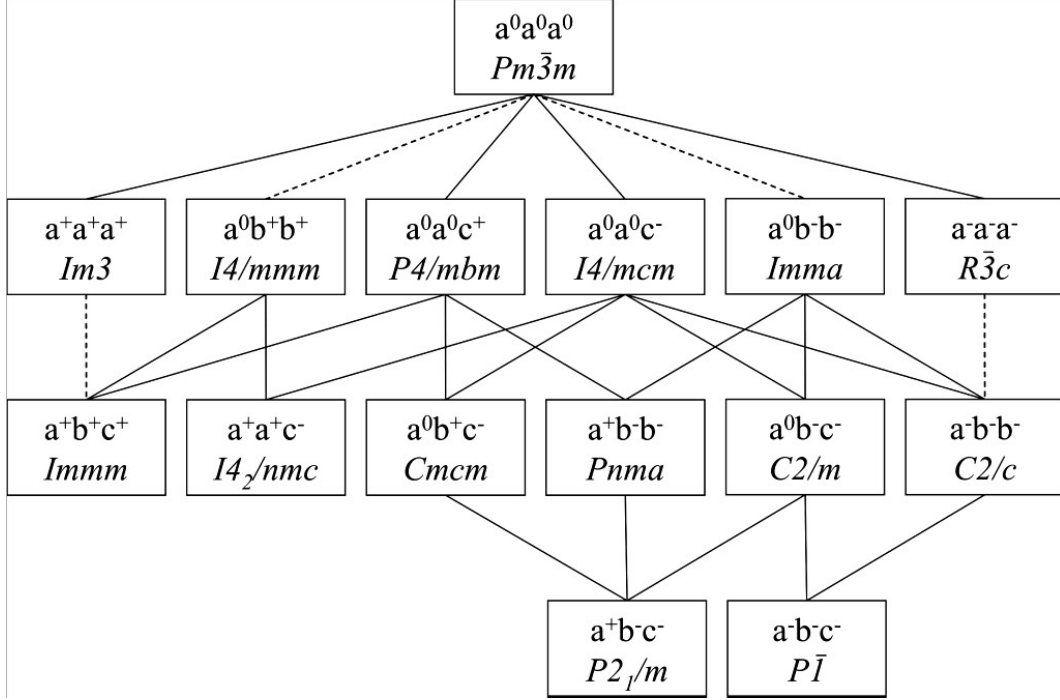


FIGURE 1.15 – Diagramme des relations groupe à sous-groupe décrivant les rotations d’octaèdres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions de phases de groupe à sous-groupe qui sont nécessairement de 1^{er} ordre (Ref. [40]). Les trois systèmes $a^0b^+b^+$, $a^-a^-c^-$ et $a^+b^+c^+$ ne sont pas observés dans les pérovskites à l’état massif (Ref. [24]).

Dans les composés pérovskites dont l’état fondamental est une des structures AFD, même si l’on peut observer des instabilités FE en Γ dans la phase cubique PE, les compétitions entre les instabilités agissent de sorte que les modes AFD éliminent les instabilités FE ; les modes de phonons de basses fréquences ($B_{1u}, B_{2u}, \dots \Leftrightarrow \text{IR}$) deviennent stables (courbures positives). Mais, sous une contrainte épitaxiale [43], il est possible d’induire une instabilité FE¹⁰, comme nous le verrons dans notre étude du SrZrO_3 (Chap. 6).

En effet, l’énergie d’un système peut être écrite en fonction des instabilités FE et AFD comme suit :

$$E = A\phi_{\text{AFD}}^2 + B\phi_{\text{AFD}}^4 + A'\phi_{\text{FE}}^2 + B'\phi_{\text{FE}}^4 + C\phi_{\text{FE}}^2\phi_{\text{AFD}}^2 \quad (1.18)$$

Le dernier terme de l’équation (1.18) étant le terme de couplage FE/AFD d’ordre le plus bas. Dans les courbes de dispersion de phonons, les valeurs des fréquences imaginaires peuvent être proches en Γ , en X , en M et en R , mais cela ne veut pas dire que leur couplage fera décroître l’énergie, car cela dépend de la *constante C de couplage*. Cette constante dépend d’un matériau à l’autre.

1° Si $C > 0$ (cas du SrZrO_3 et de la plupart de pérovskites naturelles), le couplage FE/AFD fait croître l’énergie, amenant le système à un niveau plus haut, c’est-à-dire moins stable, traduisant ainsi cette compétition FE–AFD. En effet, les rotations renormalisent A' de manière à le rendre plus positif.

2° Si $C < 0$, rare, le couplage FE/AFD fait décroître l’énergie, amenant le système à un niveau plus bas, c’est-à-dire plus stable. Cela peut induire la ferroélectricité dans un ma-

10. Appliquer le “strain” c’est donc modifier la distorsion AFD.

tériau qui ne l'était pas. On parle alors de "triggered ferroelectricity" (voir aussi Section 1.4.4).

Notons alors que la contrainte épitaxiale¹¹ peut rendre A' plus négatifs (et A plus positif) et ainsi venir contrecarrer la suppression de la ferroélectricité par les distorsions AFD. On parle de "strain engineering".

1.3.3 Distorsions antiferroélectriques

Les matériaux antiferroélectriques ont en commun avec les ferroélectriques l'existence de déplacements coordonnés des cations par rapport à leurs positions de haute symétrie. Toutefois, contrairement aux cas des composés ferroélectriques, les déplacements cationiques ne sont pas tous dirigés dans le même sens. Par conséquent, la maille antiferroélectrique est une maille multiple de la maille prototype correspondante. Pour chaque déplacement cationique dans la maille antiferroélectrique, il existe son opposé dans cette même maille (Figure 1.8(b)). En conséquence, la maille antiferroélectrique est non-polaire. Un exemple bien connu d'antiferroélectricité concerne le composé PbZrO_3 , dont nous parlerons au Chapitre 4, au sein duquel les cations Pb^{2+} sont déplacés selon $[110]$ par rapport à la maille prototype de façon antiparallèle (Figure 1.8(c)).

Les cristaux AFE constituent un sous-groupe des cristaux anti-polaires¹², c'est-à-dire que, microscopiquement, les dipôles élémentaires sont antiparallèles entre eux contrairement aux cristaux polaires dont les dipôles s'orientent spontanément parallèlement aux dipôles des mailles voisines (Figure 1.3(a) et (c)). Dans un AFE, lorsque le champ électrique n'est pas assez suffisant pour changer l'arrangement antiparallèle des dipôles adjacents, le matériau montre une réponse linéaire à l'instar d'un matériau diélectrique linéaire normal (Figure 1.8(c)). Cependant, lorsque le champ électrique est assez élevé et atteint la valeur du champ coercitif E_c tous les dipôles peuvent être forcés à s'aligner dans la direction du champ (Figure 1.3(d)). Une phase FE normale est ainsi induite dans cette situation. Cette phase FE induite peut être maintenue avec un champ supérieur à E_a . Lorsque le champ E décroît en-dessous de cette valeur, l'arrangement antiparallèle est retrouvé et le matériau manifeste encore une réponse linéaire, comme le montre la Figure 1.10(c) qui représente la courbe P versus E . Macroscopiquement cet état se caractérise par une double courbe d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique (Figure 1.10(c)), correspondant à la perte de stabilité locale de l'état d'énergie plus haut. La transition de phase AFE est accompagnée de changements structuraux comme dans le cas FE.

Les matériaux AFE sont surtout utilisés dans la fabrication de condensateurs. L'antiferroélectricité est à la ferroélectricité ce que l'antiferromagnétisme est au ferromagnétisme, mais l'analogie s'arrête là puisque, comme nous allons le voir au Chapitre 3, la définition de l'antiferroélectricité est un peu plus subtile que pour l'antiferromagnétisme.

L'état AFE a des modes polaires en Γ relativement bas, de telle sorte qu'à l'application du champ \vec{E} , le mode en Γ devient instable. Ceci suggère que les énergies libres des états FE et AFE ne sont pas très différentes l'une par rapport à l'autre. Ceci est très particulier dans le cas des cristaux avec une structure pérovskite. Le champ coercitif d'inversion E_c augmente linéairement avec la température.

En résumé, nous pouvons avancer deux caractéristiques décrivant un composé pérovskite AFE (Ref. [2]) : être anti-polaire et devenir FE par application d'un champ électrique. Dans le Chapitre 3, où nous faisons une analyse plus détaillée de l'antiferroélectricité, nous verrons que cette définition possède quelques ambiguïtés.

11. On peut induire l'instabilité FE par contrainte ou par dopage.

12. En effet, comme nous le verrons plus tard, la distorsion anti-polaire n'est pas suffisante pour établir qu'un crystal est AFE.

1.4 Transitions de phases

1.4.1 Paramètre d'ordre

Dans une transition de phase, la symétrie du cristal change. Ce changement de symétrie, qui est à l'origine de la classification des transitions de phases, peut être décrit par un paramètre d'ordre. Ce paramètre d'ordre est nul dans la phase de haute symétrie, et devient non nul à la transition de phase. Il existe une grande variété de transitions entre phases cristallines. Nous pouvons citer les transitions magnétiques (FM, AFM), ferroélastique, FE, AFE, AFD, etc. Seules les transitions structurales FE, AFD et AFE nous intéressent dans cette thèse.

Dans une transition de phase FE, le paramètre d'ordre peut être associé à la polarisation électrique spontanée. Le paramètre d'ordre d'une transition de phase AFD décrit l'amplitude de rotation des octaèdres formés par les atomes des oxygènes. La transition de phase AFE est, quant à elle, un peu compliquée puisqu'elle exige deux paramètres d'ordre distincts décrivant l'amplitude de distorsion dans deux sous-réseaux bougeant en opposition de phase.

Les transitions de phases pour lesquelles le nombre d'atomes par maille élémentaire reste inchangé sont dites *distortives* ou *ferrodistortives* (ex. FE, FM), tandis que lorsque le nombre d'atomes par maille dans la phase la moins symétrique est un multiple entier du nombre d'unités élémentaires dans la phase de haute symétrie, les transitions sont dites *antidistortives* ou *antiferrodistortives* (ex. AFE, AFD, AFM). Il existe différents types de transitions de phases qui peuvent être classées de différentes manières : displacive et ordre-désordre, premier et second ordre.

1.4.2 Classification microscopique : Transition displacive et ordre-désordre

Selon l'aspect microscopique de la transition de phase, on distingue deux types de transition de phase, displacif et ordre-désordre [44, 45] :

- * Dans la transition de type **displacif** (*displace*, déplacer), prenant l'exemple d'un ferroélectrique, il n'y a pas précisément de dipôles définis quand la température est supérieure à la valeur critique T_c , mais en-dessous, un ion est légèrement déplacé de sa position d'équilibre, la force des champs électriques locaux en raison des ions environnants dans le cristal augmente plus rapidement que les forces de rappel élastique, aboutissant à un changement asymétrique dans les positions de haute symétrie des ions et de là à un moment dipolaire permanent. Des effets thermiques importants sont observés.

Ainsi ce modèle, établi par Cochran [12], décrit dans la limite de faibles déplacements atomiques, la phase la plus symétrique comme présentant un potentiel local $V(Q)$ faiblement anharmonique, dont la position centrale $Q = 0$, à l'approche de la transition de phase, est la plus stable. Ce potentiel s'élargit à cause des interactions entre atomes provoquant ainsi une déstabilisation de la position à $Q = 0$, les positions les plus stables correspondent alors à des valeurs $Q \neq 0$. La transition est décrite par la condensation d'un mode de vibration optique dit *mode*, dont les vecteurs propres sont ceux du déplacement statique à la transition. Sa fréquence ω_0 , comme nous avons eu à l'exprimer autrement dans l'équation (1.8), résulte de la différence entre les interactions SR et LR : $\mu\omega_0^2 = [\text{interactions LR}] - [\text{interactions SR}]$ où μ est une masse réduite [46]. Cochran a montré que la dépendance en température de ω_0 s'écrit $\omega_0^2 = A(T - T_c)$; A est une constante positive. Au fur et à mesure que les constantes de force diminuent, les déplacements atomiques induits par ce mode ralentissent et finissent par se figer quand ces deux forces sont compensées, et par conséquent la fréquence du mode optique devient théoriquement nulle ($T = T_c \rightarrow \omega_0 = 0$), la symétrie du cristal est alors abaissée indiquant une transition de phase.

- * La transition de type **ordre-désordre** intervient lors d'un changement du degré d'ordre

du système. L'ordre peut être de différentes natures : ordre entre différents cations sur un même site (ex. $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$), un ordre entre des moments magnétiques (ferromagnétisme, ferrimagnétisme, antiferromagnétisme) ou un ordre entre des moments dipolaires (ferroélectricité, antiferroélectricité). Dans ce dernier cas, des moments dipolaires existent au-dessus de T_c mais ils sont désordonnés (Figure 1.16, partie gauche). A T_c , ces moments s'ordonnent (Figure 1.16, partie droite), ce qui conduit à un changement des propriétés. Le cristal est alors ferroélectrique (ou antiferroélectrique si l'ordre s'établit selon deux sens opposés). Un exemple de ce type de transition dans les ferroélectriques est celui du KH_2PO_4 (aussi connu sous le nom de KDP, *Potassium Dihydrogène Phosphate*). Les octaèdres PO_4 relaxent aléatoirement entre différentes positions d'équilibre (polarisation moyenne nulle) au-dessus de la température de transition et s'orientent spontanément dans une direction (polarisation spontanée) au-dessous de la température critique.

Des recherches récentes semblent réduire la stricte séparation entre les deux types de ferroélectricités displacive et ordre-désordre et suggèrent malgré tout leur coexistence [45].

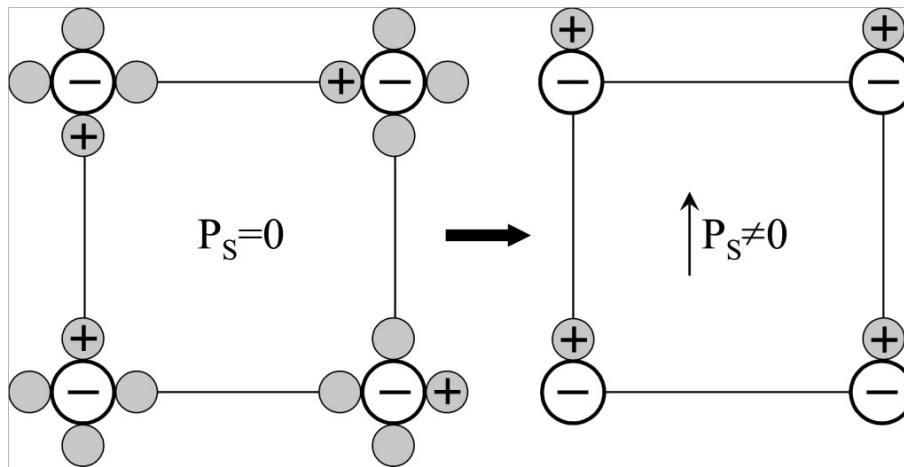


FIGURE 1.16 – Schéma d'une transition de type ordre-désordre dans un ferroélectrique. A $T > T_c$ (gauche), les cations (+) sont répartis aléatoirement sur les quatre sites équivalents, alors qu'à $T < T_c$ (droite) les cations se placent tous sur le même site (Ref. [15]).

En termes de potentiel, contrairement au cas d'une transition displacive, le potentiel local dans le modèle ordre-désordre est fortement anharmonique, en forme de double puits. Lorsque l'énergie thermique ($\simeq kT$) devient supérieur à la hauteur de la barrière de potentiel, les positions les plus stables sont les fonds des puits, le système transite alors à une phase de plus haute température. Le mécanisme de la transition ordre-désordre suppose l'existence de dipôles permanents tant en phase ferroélectrique qu'en phase paraélectrique. L'agitation thermique entre en compétition avec l'interaction type dipôle-dipôle et, à la température de Curie, l'alignement des dipôles disparaît et leur orientation devient désordonnée. Dans le cas d'un mécanisme displacif, les dipôles induits en phase ferroélectrique disparaissent en phase paraélectrique du fait d'un déplacement d'atomes vers une position grande symétrie. Plusieurs travaux ont montré qu'en général une transition FE présente le double aspect displacif et ordre-désordre en compétition permanente [47, 48].

1.4.3 Classification phénoménologique : Théorie de Landau

D'un point de vue thermodynamique ou macroscopique, selon que le paramètre d'ordre présente une discontinuité ou non, une transition de phase peut être de 1^{er} ordre ou de 2nd ordre.

La première théorie quantitative de cette approche est la théorie de Landau (1936) qui est encore largement utilisée aujourd'hui. L'hypothèse cruciale de la théorie de Landau est que l'éner-

gie libre F puisse être développé en série en fonction d'un paramètre d'ordre m . Comme nous l'avons dit précédemment, la polarisation spontanée P_s est le paramètre d'ordre de la transition ferroélectrique. A haute température, les ions oscillent de manière aléatoire, la phase est désordonnée et $P_s = 0$. Lorsqu'on abaisse la température en dessous d'une certaine valeur, certains ions s'alignent dans une même direction. On a une phase ferroélectrique ordonnée avec $P_s \neq 0$. La polarisation spontanée provient de la non-coïncidence des centres de gravité des charges positives et des charges négatives dans la maille élémentaire (Figure A.2(b)). La théorie thermodynamique de Devonshire [49] est une adaptation à la ferroélectricité de la théorie générale des transitions de phases due à Landau. Elle a l'avantage d'être applicable quel que soit le mécanisme mis en œuvre (displacif, ordre-désordre, mécanisme mixte) [36]. Elle consiste à exprimer la densité d'énergie libre F d'un matériau ferroélectrique en fonction de la polarisation P sous la forme d'un développement limité de degré six :

$$F(P) = \frac{1}{2}AP^2 + \frac{1}{4}BP^4 + \frac{1}{6}CP^6 \quad (1.19)$$

où les coefficients A , B et C dépendent de la température, avec

$$A = A'(T - T_c) \quad (1.20)$$

A dépend de la température T et s'annule au *point de Curie* T_c . L'état stable du système correspond au minimum de l'énergie.

La polarisation spontanée P_s est donnée par la condition $E = 0$ (1.24), c'est-à-dire :

$$\frac{dF}{dP} = 0 \quad (1.21)$$

Dans cette description de Landau, les coefficients A et C sont positifs pour tous les composés ferroélectriques. En revanche B peut être positif ou négatif. Les deux derniers termes $\frac{1}{4}BP^4 + \frac{1}{6}CP^6$ constituent la *contribution anharmonique* [36] de la fonction (1.19), variant plus significativement avec B , et moins avec C . Si B est positif cette contribution est une fonction *constamment croissante* de la polarisation P alors que si B est négatif elle *passse par un minimum* avant de croître constamment. Analysons ces deux cas, correspondant respectivement à la transition de phase du second et du premier ordre, en commençant par le plus simple où $B > 0$.

Transition ferroélectrique du second ordre et polarisation spontanée

Si $B > 0$ on peut négliger en première approximation le terme d'ordre 6 car sa présence ne change pas qualitativement la forme de la contribution anharmonique. La dépendance thermique de B peut également être négligée pour la même raison dans la mesure où il est positif. L'équation (1.19) peut donc s'écrire :

$$F(P) = \frac{1}{2}AP^2 + \frac{1}{4}BP^4 \quad (1.22)$$

où *seul* A dépend de la température selon la loi (1.20).

La Figure 1.17(b) montre comment se déforme la courbe de potentiel $F(P)$ lorsque la température varie au voisinage de T_c . On voit que l'état stable du système correspond à :

- $P = 0$ pour $T > T_c$ et
- *une valeur finie* P_s de la polarisation pour $T < T_c$.

En d'autres termes, le matériau présente une polarisation spontanée P_s pour $T < T_c$. Soit, selon (1.21),

$$AP_s + BP_s^3 = 0 \Leftrightarrow P_s = \sqrt{\left(-\frac{A'}{B}\right)(T - T_c)} \quad (1.23)$$

On voit que la polarisation spontanée est *continue* (Figure 1.17(d)) à la transition de phase, on parle de *transition du second ordre*.

Anomalie diélectrique associée à une transition du second ordre

Comme $\frac{dF}{dP} = E$ où E est le champ dans le matériau (qu'on suppose appliqué parallèlement à l'axe polaire), il vient :

$$\frac{dF}{dP} = E = AP + BP^3 \quad (1.24)$$

et $\varepsilon_0 \frac{dE}{dP}$ est l'inverse de la susceptibilité diélectrique χ mesurée au point de repos défini par la valeur de P . On a :

$$\frac{1}{\varepsilon_0 \chi} = \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = A + 3BP^2 \quad (1.25)$$

C'est la loi de Curie-Weiss.

Pour $T > T_c$, le point de repos à champ nul est $P = 0$, et l'expression (1.25) devient

$$\chi = \frac{1}{\varepsilon_0 A} = \frac{1}{\varepsilon_0 A'(T - T_c)} \quad (1.26)$$

Pour $T < T_c$, le point de repos à champ nul est $P = P_s$ et d'après (1.23) et (1.25), il vient :

$$\chi = \frac{1}{2\varepsilon_0 A'(T_c - T)} \quad (1.27)$$

On voit que χ diverge lorsque $T = T_c$ (Figure 1.17(f), la raideur du système disparaît à cette température). La divergence de χ à la température de Curie est appelée *anomalie diélectrique*.

Transition ferroélectrique du premier ordre et polarisation spontanée

Si $B < 0$, le dernier terme de l'expression de l'énergie libre (1.19) ne peut plus être négligé. La figure 1.17(c) montre l'évolution de la courbe $F(P)$ en fonction de la température au voisinage de T_c et définit quelques températures caractéristiques additionnelles. Alors que T reste supérieure à T_c , la présence du terme BP^4 avec $B < 0$ conduit à l'apparition d'un minimum d'énergie à polarisation non nulle.

A $T = T_0 > T_c$, on a simultanément pour $A = A_0$, $P = P_0$, $F = 0$ et $\partial F/\partial P = 0$, d'où :

$$\frac{1}{2}A_0 + \frac{1}{4}BP_0^2 + \frac{1}{6}CP_0^4 = A_0 + BP_0^2 + CP_0^4 = 0 \quad (1.28)$$

où

$$A_0 = A'(T_0 - T_c) \quad (1.29)$$

Ce qui conduit finalement à :

$$P_0^2 = -\frac{3B}{4C} \quad \text{et} \quad T_0 = T_c + \frac{3B^2}{16A'C} \quad (1.30)$$

A une température $T_0 > T_c$, il existe ainsi deux états stables d'énergies égales, l'état non polarisé et un état à polarisation P_0 non nulle. Il faut noter toutefois que ces deux états sont séparés par une barrière d'énergie, qu'un système macroscopique idéal ne peut pas en principe franchir spontanément. C'est cette existence de deux états distincts d'énergies égales donnée qui caractérise les systèmes présentant une transition du premier ordre.

Pour $T = T_M$ (indice M pour montée), en abaissant la température, la courbe $F(P)$ présente un point d'inflexion à tangente horizontale (Figure 1.17(c)) ; un minimum apparaît puis se creuse,

mais tant qu'il subsiste une barrière d'énergie, en particulier même lorsque $T \leq T_0$, le système reste dans l'état $P = 0$. La barrière disparaît à une température $T_D < T_0$ où le terme en P^2 du développement de F s'annule, c'est-à-dire en définitive lorsque $T = T_D = T_c$ (indice D pour descente). Le système passe alors spontanément de l'état $P = 0$ à l'état $P = P_D$. La polarisation subit donc une discontinuité P_D à T_c .

En écrivant qu'à $T = T_M$ la courbe $F(P)$ présente un point d'inflexion à tangente horizontale en $P = P_M$, on trouve :

$$P_M^2 = -\frac{B}{2C} \quad \text{et} \quad T_M = T_c + \frac{B^2}{4A'C} \quad (1.31)$$

En écrivant la condition (1.21) à T_c (c'est-à-dire $A = 0$), on calcule le saut de polarisation P_D à T_c :

$$P_D^2 = -\frac{B}{C} \quad (1.32)$$

En examinant les relations (1.30) et (1.32), on se rappellera que $B < 0$, et on notera que $T_M > T_0 > T_c$ et que $P_M < P_0 < P_D$ conformément à ce qui est attendu.

Anomalie diélectrique associée à une transition du premier ordre

L'inverse de la susceptibilité diélectrique différentielle χ vérifie encore la relation (1.25) et par conséquent elle diverge lorsque

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = 0 \quad (1.33)$$

c'est-à-dire à la température T_c ($A = 0$). A cette même température le matériau transite vers l'état polarisé P_D (Figure 1.17(g)) ; la dérivée seconde (1.33) reprend alors une valeur finie et il y a par conséquent une discontinuité de χ qui suit la divergence à T_c . Le loi de divergence est toujours la loi de Curie.

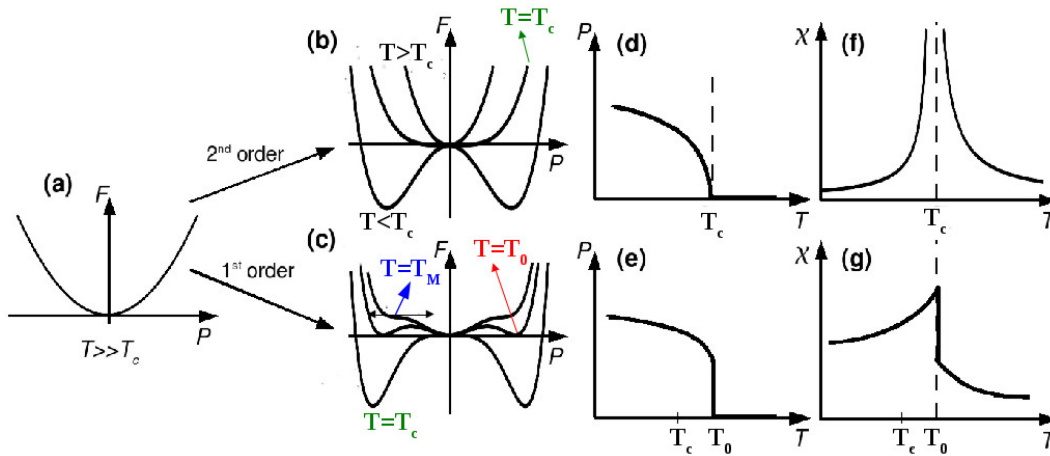


FIGURE 1.17 – Résumé de la théorie de Landau. La courbe $P_s(T)$ de la polarisation premier ordre (e) est en fait une moyenne, pour un système idéal, d'une hystérésis thermique(Ref. [36]).

En résumé, selon que le paramètre d'ordre présente une discontinuité ou non, une transition de phase peut être de 1^{er} ordre ou de 2nd ordre :

- * Dans une transition de 1^{er} ordre, les dérivées premières de l'énergie libre de Gibbs présentent des discontinuités à la température de transition. Des grandeurs telles que la polarisation spontanée P_s , le volume V et l'entropie S varient alors de façon discontinue lors de la transition. Le PbTiO_3 et BaTiO_3 subissent une transition FE de premier ordre.

- * Dans une transition de 2nd ordre, ce sont les dérivés secondes de l'énergie libre de Gibbs qui sont discontinues. P_s , V et S varient de façon continue à la transition. Le LiNbO_3 subit une transition FE de second ordre.

Expérimentalement, la mesure de la constante diélectrique (Figure 1.6) du système permet de faire cette classification. Retenons que la constante diélectrique réelle doit diverger quand on traverse la température de transition.

1.4.4 Paramètres d'ordre primaire et secondaire

En général il y a plusieurs quantités ou paramètres qui apparaissent simultanément à T_c et, parmi elles, on identifie deux types de paramètres d'ordre, primaire et secondaire. Le paramètre primaire est le paramètre vis-à-vis duquel le système est instable et qui va induire à lui tout seul la transition de phase (courbure d'énergie négative). Donnons les exemples de la polarisation spontanée à la transition cubique-tétraogonale de PbTiO_3 et la rotation des octaèdres dans celle de SrTiO_3 . Le paramètre d'ordre secondaire est quant à lui un paramètre vis-à-vis duquel le système n'est pas intrinsèquement instable, mais qui va le devenir sous l'effet du couplage avec le paramètre d'ordre primaire. Par exemple, le "strain" apparaît comme un paramètre d'ordre secondaire dans la transition FE. Dans le cas des ferroélectriques (resp. antiferroélectriques) on parle de transition FE (resp. AFE) *propre* si la polarisation spontanée du réseau (resp. sous-réseau) est le paramètre d'ordre primaire. Dans le cas contraire, la polarisation spontanée n'apparaît que de manière indirecte. L'état fondamental du système est alors une combinaison subtile de distorsion ferroélectrique et d'une autre distorsion comme les rotations des octaèdres d'oxygènes de la maille pérovskite. La polarisation spontanée apparaît alors dans la transition de phase comme un effet secondaire. Soient ϕ et P les deux paramètres d'ordre primaire et secondaire, respectivement. P peut coupler avec ϕ de deux façons, linéaire ou quadratique. Si la polarisation P couple de façon linéaire avec le paramètre primaire ϕ (ex. $-\lambda\phi^3P$), nous parlerons d'une transition FE de type *impropre* (Figure 1.18, de la courbe rouge à la courbe verte continue). Le couplage ne modifie pas la courbure du puits de potentiel FE mais va *shifter* le minimum à une polarisation finie. Dans le cas d'un couplage quadratique ($-\lambda\phi^2P^2$), on parle d'une transition FE stimulée ou "triggered ferroelectric" dont la courbe est similaire à la transition *propre* (Figure 1.18, de la courbe rouge à la courbe bleue). Un composé peut aussi être un *incipient* FE, c'est-à-dire qu'il tend vers un état FE mais la température atteint 0 K sans qu'il n'y arrive.

Les anomalies diélectriques dans les ferroélectriques impropres diffèrent significativement des anomalies diélectriques dans les ferroélectriques ordinaires. Particulièrement la dépendance en température de la permittivité n'obéit pas à la loi de Curie-Weiss, un champ électrique ne supprime pas la transition de phase, etc. Les anomalies diélectriques sont dérivées en analysant une forme définie du potentiel thermodynamique avec un paramètre d'ordre à deux composantes. Puisque la perte de stabilité dans une transition de phase ferroélectrique impropre ne survient pas avec une polarisation respective, le mode mou dans la phase non-polaire est inactif dans le spectre infrarouge (Ref. [51]).

1.5 Objectifs de la thèse

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 réside grandement dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments permettent un changement des propriétés intrinsèques du matériau ouvrant ainsi la porte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B .

Bien que les composés ABO_3 ont été étudiés intensivement depuis plus de 50 ans, de nom-

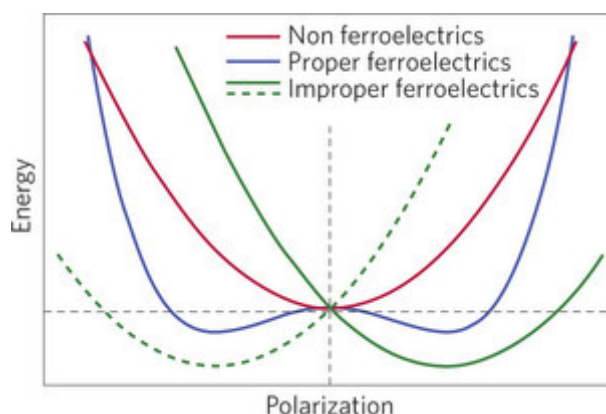


FIGURE 1.18 – Courbes typiques de la transition de phase énergie *versus* polarisation. Les composés non-ferroélectriques peuvent être rendus ferroélectriques soit en renormalisant la courbe d'énergie à l'origine pour produire un double puits comme cela peut être fait avec le *strain* (de la courbe rouge à la courbe bleue) soit en déplaçant (shifting) le puits d'énergie à travers un couplage linéaire avec un(des) mode(s) primaire(s) non-polaire(s) comme dans le cas d'un ferroélectrique (hybride) impropre (de la courbe rouge à la courbe verte continue). Dans les ferroélectriques impropres, suite au terme de couplage trilineaire, l'inversion de la polarisation implique le renversement d'un des modes de rotation (de la courbe verte continue à la courbe verte pointillée). Ref. [50].

breuses questions fondamentales subsistent concernant leur comportement microscopique. Beaucoup d'études se sont intéressées aux composés ferroélectriques, mais peu concernent les pérovskites antiferroélectriques. L'étude théorique de ces derniers permettra une meilleure compréhension des compétitions entre instabilités dans ces composés et également ouvrira la voie à des applications potentielles. Les composés antiferroélectriques sont des composants essentiels pour des nombreuses applications des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques : le $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ et le $(\text{NaK})\text{NbO}_3$ sont des alliages de titanate de plomb FE et de zirconate de plomb AFE, pour le premier, et de niobate de potassium FE et de niobate de sodium AFE, pour le second. La capacité, par application d'un champ électrique, de stabiliser une phase ferroélectrique à partir de la phase antiferroélectrique offre aussi des propriétés uniques non observées dans d'autres systèmes de matériaux et donne aux composés antiferroélectriques un avantage dans certaines applications technologiques. Ces matériaux offrent un potentiel élevé de stockage d'énergie, au-delà des diélectriques linéaires et des ferroélectriques pures, résultant de la transformation réversible de phases antiferroélectrique-ferroélectrique. Mais, malgré leur importance technologique, la nature et l'origine de l'antiferroélectricité, ainsi que la complexité de leurs transitions de phases soulèvent bien de questions.

C'est dans cette optique que s'inscrit notre thèse. Il s'agit ici de réaliser une étude théorique *ab-initio* systématique de quelques composés ABO_3 antiferroélectriques, ou à tendance antiferroélectrique, en vue d'essayer de comprendre l'origine microscopique de leur comportement antiferroélectrique. Pour ce faire, trois composés ont principalement été sélectionnés : le PbZrO_3 et le NaNbO_3 , deux AFE bien connus, ainsi que le SrZrO_3 , un AFD.

1.6 Références

Une revue plus vaste de propriétés de composés pérovskites ferroélectriques et antiferroélectriques peut être trouvée dans les références suivantes :

- M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Clarendon Press edition, Oxford (1977).

- *Physics of Ferroelectrics, A Modern Perspective*, edited by K. Rabe, C. H. Ahn and J.-M. Triscone, Springer (2007).
- K. M. Rabe, *Antiferroelectricity in Oxides : a reexamination*, Functional Metal Oxides : New Science and Novel Applications, edited by S. Ogale and V. Venkateshan, Wiley, New York (2012).

Chapitre 2

Cadre théorique : Le Calcul ab-initio

2.1 Introduction

Même s'ils peuvent prendre des formes diverses et présenter des propriétés extrêmement variées, les matériaux sont tous constitués d'atomes. Et l'étude de leurs propriétés revient dès lors en principe à décrire le comportement d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction et à essayer de comprendre comment l'agencement des atomes et la manière dont ils peuvent interagir confèrent à l'ensemble ses propriétés particulières. Cette démarche est envisageable sur base des lois fondamentales de la mécanique quantique, de l'électromagnétisme et de la physique statistique et permet d'établir un lien formel entre la structure à l'échelle atomique d'une part et les propriétés macroscopiques d'autre part. C'est la raison pour laquelle on parle de *méthodes de premiers principes* (*first-principles study*) ou techniques ab-initio.

Les simulations quantiques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques et permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale *a priori* des systèmes étudiés. Il est devenu courant de parler à leur sujet d'"expériences numériques". Cette appellation définit de fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques [52]. La modélisation permet, moyennant certaines approximations pratiques que nous allons décrire ici, de prédire uniquement par calcul des propriétés de plus en plus complexes et de proposer *a priori* de nouveaux matériaux possédant des propriétés optimisées. Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée : en cela, les simulations numériques peuvent seconder les expériences. D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec les expériences disponibles permet de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques.

L'objectif des études ab-initio est donc triple : aider à comprendre les données expérimentales, servir de guide pour l'expérimentation et faire des prédictions pour des nouveaux matériaux.

Dans ce chapitre, nous montrerons comment il est possible d'étudier les propriétés physiques d'un solide à partir de premiers principes. Nous exposerons les formalismes qui forment la base du calcul ab-initio : le théorème de Hohenberg-Kohn et les équations de Kohn-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 solide périodique¹.

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. Ne s'agissant ici que d'une présentation conceptuelle, nous n'en-

1. Parler de l'état fondamental revient à considérer le gaz à 0 K.

trons pas dans les détails techniques comme les algorithmes de minimisation numérique ou de transformée de Fourier rapide utilisés dans les calculs.

2.2 Problème à plusieurs corps

Une molécule ou un solide n'est rien d'autre qu'un système de N_e électrons en présence de N_i noyaux. Dans le cas des processus stationnaires, l'état fondamental du matériau est déterminé par l'équation de Schrödinger indépendante du temps (2.1) :

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{r}_e\}, \{\vec{R}_i\}) = E\Psi(\{\vec{r}_e\}, \{\vec{R}_i\}) \quad (2.1)$$

dans laquelle

- \hat{H} représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps ;
- la fonction $\Psi(\{\vec{r}_e\}, \{\vec{R}_i\})$ est une fonction de toutes les coordonnées électroniques et nucléaires, indépendante du temps ;
- E représente l'énergie du système décrit par $\Psi(\{\vec{r}_e\}, \{\vec{R}_i\})$;
- $\{\vec{r}_e\} = r_1, \dots, r_{N_e}$ représente l'ensemble des coordonnées des électrons et $\{\vec{R}_i\} = R_1, \dots, R_{N_i}$ l'ensemble des coordonnées des noyaux.

L'Hamiltonien non-relativiste total (c'est-à-dire traitement non-relativiste de l'énergie cinétique) peut être écrit sous la forme (2.2)

$$\hat{H} = \hat{T}_i + \hat{T}_e + \hat{v}_{ee} + \hat{v}_{ei} + \hat{v}_{ii} \quad (2.2)$$

où \hat{T}_i et \hat{v}_{ii} sont les opérateurs respectivement d'énergie cinétique et d'énergie potentielle des noyaux (interaction coulombienne répulsive noyau-noyau) ; \hat{T}_e et \hat{v}_{ee} sont les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie potentielle des électrons (interaction coulombienne répulsive électron-électron) et \hat{v}_{ei} est l'opérateur énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux (interaction coulombienne attractive électron-noyau).

Les termes apparaissant dans l'hamiltonien prennent la forme explicite suivante :

$$\hat{T}_i = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\kappa=1}^{N_i} \frac{\Delta \vec{R}_\kappa}{M_i} \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{\Delta \vec{r}_j}{m_e} \quad (2.4)$$

$$\hat{v}_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{\kappa=j+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_\kappa|} \quad (2.5)$$

$$\hat{v}_{ii} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\kappa=1}^{N_i} \sum_{\kappa'=\kappa+1}^{N_i} \frac{Z_\kappa Z_{\kappa'} e^2}{|\vec{R}_\kappa - \vec{R}_{\kappa'}|} \quad (2.6)$$

$$\hat{v}_{ei} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\kappa=1}^{N_i} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{Z_\kappa e^2}{|\vec{R}_\kappa - \vec{r}_j|} \quad (2.7)$$

où Z_κ représente le nombre atomique de l'atome κ et e le module de la charge de l'électron.

On devrait donc être capable de prédire les propriétés physiques de tels systèmes (possédant N_i noyaux et N_e électrons) en résolvant l'équation de Schrödinger qui leur est associée. Mais en pratique le potentiel ressenti par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des

plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de $\sim 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\sim 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Ceci nécessiterait la résolution d'une équation de Schrödinger avec une fonction d'onde à plus de $\sim 10^{23}$ variables simultanées. On comprend qu'il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose. Dans la suite du chapitre nous allons suivre l'acheminement des trois principales approches conduisant *in fine* à la formulation et la mise en œuvre de la DFT, à savoir :

- 1° l'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation) ;
- 2° l'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la DFT (deuxième niveau d'approximation) ;
- 3° les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

La première étape dans la simplification de l'équation (2.1) est l'approximation de Born et Oppenheimer [53] qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en s'appuyant sur l'importante différence de masse entre les deux types de particules². En effet, à cause de leur masse plus élevée ($m_p = 1836 m_e$), le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons, et les électrons s'adaptent de manière adiabatique à la position des noyaux. En d'autres termes, cela signifie que l'échelle de temps associée aux excitations électroniques, qui est proportionnelle à l'inverse de la largeur de bande de transition électronique, est usuellement plus petite que celle caractérisant les ions c'est-à-dire l'inverse des fréquences de phonons. Par conséquent, la configuration électronique peut être considérée comme étant totalement relaxée dans son état fondamental à chaque position que les ions prennent durant leur mouvement. Cette observation offre ainsi la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. La fonction d'onde totale (2.8) du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\phi_i(\vec{R})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques (c'est-à-dire ne dépend que de la position instantanée des noyaux et pas de leur dynamique), $\psi_R(\vec{r}) = \psi_{el}(\vec{r})$:

$$\Psi_R(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_R(\vec{r})\phi_i(\vec{R}) \quad (2.8)$$

où $\vec{R} = \{\vec{R}_i\}$ est le jeu de toutes les coordonnées nucléaires et $\vec{r} = \{\vec{r}_e\}$ est celui des électrons contenus dans le système.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer on considère donc les noyaux comme immobiles (d'où $\hat{T}_i = 0$) et on étudie le mouvement des électrons dans un réseau cristallin rigide : les noyaux sont "privés de leur statut dynamique" et sont réduits à une charge positive qui est devenue "externe" au nuage électronique. Le problème à $(N_e + N_i)$ corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les N_e électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux. Dans le cadre de cette approximation, on peut alors considérer que les électrons peuvent être traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($j \neq \kappa$) *non-adiabatiques* (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\psi_R(\vec{r})$. Les conséquences de cette double simplification peuvent être mesurées en

2. Les noyaux étant fixes, il convient de parler de *limite athermique*. Cet état correspond à une température nulle et à une énergie cinétique de point zéro nulle. Le minimum de E représente alors l'état fondamental du système.

évaluant l'évolution des termes contenus dans l'hamiltonien total du système (équation (2.2)) et le nouvel hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{v}_{ee} + \hat{v}_{ei} \quad (+\hat{v}_{ii} = \hat{v}_{ext} = C^{te}) \quad (2.9)$$

Le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, s'annule ($\hat{T}_i = 0$), la corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée, et le terme d'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau devient une constante évaluée simplement pour une géométrie déterminée. Les parties non constantes de l'hamiltonien issues de cette double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique sont ainsi l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux. ψ_{el} vérifie l'équation (2.10)

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}(\vec{r}) = E_{el}\psi_{el}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

avec

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{v}_{ee} + \hat{v}_{ei} \quad (2.11)$$

L'énergie totale du système (2.12), appelée *énergie de Born-Oppenheimer*, est alors la somme de l'énergie du gaz d'électrons, E_{el} et de l'énergie électrostatique des ions

$$E_{e+i} = E_{el} + v_{ii} \quad (2.12)$$

A ce niveau, on voit qu'il est possible de déterminer les positions des noyaux correspondant à l'état fondamental du cristal : ce seront celles qui minimisent $E_{e+i}(R)$. L'hamiltonien n'est de ce fait constitué que par des contributions de type électronique (*mono* - : \hat{T}_e , \hat{v}_{ei} et *biélectronique* : \hat{v}_{ee}). En dehors du nombre d'électrons propre au système, ces parties peuvent être considérées comme étant universelles. L'information spécifique au système – nature des noyaux et des positions atomiques – est contenue entièrement dans $\hat{v}_{ext} \propto \hat{v}_{ii}$ (second terme de l'équation (2.12)). Dans la majeure partie des systèmes, cette approximation correspond à une simplification raisonnable étant donné que les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique, m_e/M_i , et sont par conséquent inférieurs à 10^{-4} . Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Nous allons donc nous intéresser seulement à la détermination de E_{el} (noté E par la suite).

Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, "l'équation électronique" (2.10) restant à résoudre demeure un problème à N corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème reste beaucoup trop complexe pour être résolu dans des calculs utilisant les ressources informatiques actuelles. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Llewellyn Thomas [54] et Enrico Fermi [55] en 1927. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé

en *leitmotif* depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [13, 14]. Il est, en effet, *attractif* d'utiliser la densité électronique car, comme nous allons le voir, elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou à la limite de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques. En revanche si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spin et de $4N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable au niveau actuel de connaissances.

Développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Pierre Hohenberg, Walter Kohn³ et Lu Sham, la DFT consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande électronique. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé à N corps (électrons autour des noyaux), c'est-à-dire il ne sera pas question par exemple de réactions chimiques, sont des *fonctionnelles de la seule densité électronique*. Malgré qu'elle donne la preuve d'existence d'un lien biunivoque entre la **densité** et l'**état fondamental** (énergie) du système, la DFT ne donne aucune information sur la forme explicite de ce lien. La théorie est donc exacte dans sa formulation mais c'est sa mise en œuvre qui nécessite des approximations. Nous allons voir dans la suite de cette section qu'établir les relations entre la densité et l'énergie n'est pas une tâche aisée étant donné que la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connue pour sa partie "multicorps". En fait tout ce que la communauté scientifique tente de faire depuis quelques décennies c'est de proposer et de tester des fonctionnelles afin de les éprouver en confrontant les résultats qu'elles donnent avec des propriétés physiques observées expérimentalement.

2.4.1 Théorème de Hohenberg et Kohn

La solution de l'équation (2.10) consiste à trouver une fonction à $3N$ (où N représente le nombre d'électrons du système - ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille élémentaire pour un système cristallin) variables⁴. Dans le formalisme de la DFT, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree) qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3N$ aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions, c'est-à-dire 3. La densité de charge de l'état fondamental est une fonction à une variable liée à la fonction d'onde par la relation (2.13)

$$n(\vec{r}) = N \int dr_2 \cdots dr_N |\psi(r_1, r_2, \cdots, r_N)|^2 \quad (2.13)$$

Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique $n(\vec{r})$ est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [13] présentés ci-après.

Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état (comme par exemple l'énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et

3. En 1998, Walter Kohn fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour son développement de la DFT.

4. Nous n'écrivons pas l'indice e pour ne pas surcharger les notations.

Kohn [13], en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe \hat{v}_{ext} et la densité électronique de l'état fondamental $n(\vec{r})$ (c'est-à-dire : $n(\vec{r}) \leftrightarrow \hat{v}_{ext}$, permettant d'exprimer le premier comme une fonctionnelle de la deuxième),

l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique⁵, soit : $E = E[n(\vec{r})]$.

En d'autres termes, le but de la DFT n'est pas d'obtenir une bonne approximation sur la fonction d'onde de l'état fondamental du système, mais plutôt d'exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité, sans se préoccuper de la fonction d'onde. Le fait de démontrer que toutes les observables d'un système à plusieurs électrons sont fonctionnelles uniques de la densité électronique est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Un exemple du potentiel externe v_{ext} est le potentiel v_{ei} (relation (2.7)). Celui-ci s'écrit comme la somme de potentiels à un corps, représentant l'interaction d'un électron avec le réseau cristallin. La conséquence de ce théorème est que l'énergie de l'état fondamental peut maintenant s'écrire comme une fonctionnelle de la densité (2.14)

$$E[n(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{v}_{ee} + \hat{v}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.14)$$

La densité exacte de l'état fondamental peut être obtenue par minimisation de $E[n(\vec{r})]$:

$$E_0 = \underbrace{\min}_n E[n(\vec{r})] \quad (2.15)$$

Ce résultat constitue le premier théorème de Hohenberg et Kohn [13]. Ce théorème est à la base de la DFT et explique l'appellation donnée à cette théorie. A la différence de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Cela signifie que l'hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons, N , qui peut être calculé à partir de la densité électronique simplement en intégrant sur tout l'espace. Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées : la valeur attendue de l'état fondamental de toute observable \hat{O} est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental : $O = O[n(\vec{r})]$. De ce fait, contrairement à la méthode Hartree-Fock, la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques. Dans le formalisme de la DFT, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de $n(\vec{r})$ dans la mesure où la relation entre la propriété considérée et la densité de charge a été établie :

$$n(\vec{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow |\psi[n(\vec{r})]\rangle \Rightarrow O[n(\vec{r})] = \langle \psi[n(\vec{r})] | \hat{O} | \psi[n(\vec{r})] \rangle$$

Ce premier théorème de Hohenberg et Kohn peut être étendu aux systèmes à polarisation de spin : l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles à la fois de la densité de spin up (\uparrow) et de la densité de spin down (\downarrow) : $E = E[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})]$.

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[n(\vec{r})]$ dans un potentiel externe donné $v_{ext}(\vec{r})$ selon l'expression :

$$E[n(\vec{r})] = F_{HK}[n(\vec{r})] + \int \hat{v}_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.16)$$

5. En d'autres termes, deux potentiels v_{ext} et v'_{ext} ne peuvent pas donner lieu à la même densité de charge.

La partie de la fonctionnelle énergie qui n'est pas liée au potentiel externe, $F_{HK}[n(\vec{r})]$ est la **fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn**

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{v}_{ee} | \psi \rangle \quad (2.17)$$

Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [13] est un principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ($\frac{\partial E[\psi]}{\partial \psi} = 0$) mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left. \frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \right|_{n_0(\vec{r})} = 0 \quad (2.18)$$

où $n_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème peut être énoncé comme suit :

Il existe une fonctionnelle universelle $E[n(\vec{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe \hat{v}_{ext} . Pour un potentiel \hat{v}_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, et la densité $n(\vec{r})$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $n_0(\vec{r})$ de l'état fondamental.

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de $E[n(\vec{r})]$ (relation (2.18)), sachant que les densités par rapport auxquelles on minimise doivent vérifier la contrainte de conservation du nombre total de particules (2.19)

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad \text{et} \quad n(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.19)$$

Ce problème peut être résolu en faisant appel aux multiplicateurs de Lagrange :

$$G[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) d\vec{r} - N \quad (2.20)$$

La contrainte devient dans ce cas : $G[n(\vec{r})] = 0$ et si l'on introduit une fonction auxiliaire $A[n(\vec{r})]$ telle que :

$$A[n(\vec{r})] = E[n(\vec{r})] - \mu G[n(\vec{r})] \quad (2.21)$$

où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème à résoudre devient :

$$\partial A[n(\vec{r})] = \int \frac{\partial A[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \partial n(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (2.22)$$

soit :

$$\partial \left\{ E[n(\vec{r})] - \mu \left[\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (2.23)$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de $A[n(\vec{r})]$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} &= \frac{\partial}{\partial n(\vec{r})} \left\{ E[n(\vec{r})] - \mu \left[\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} \\ &= \frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} - \mu \frac{\partial}{\partial n(\vec{r})} \left[\int n(\vec{r}) d\vec{r} \right] \\ &= \frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} - \mu \end{aligned} \quad (2.24)$$

Si l'on remplace l'expression (2.24) dans l'expression (2.22), il vient :

$$\begin{aligned}
 \partial A [n(\vec{r})] &= \int \left[\frac{\partial E [n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} - \mu \right] \partial n(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \\
 \Leftrightarrow &\int \frac{\partial E [n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \partial n(\vec{r}) d\vec{r} = \int \mu \partial n(\vec{r}) d\vec{r} \\
 \Leftrightarrow &\frac{\partial E [n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} = \mu
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

Il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de $E [n(\vec{r})]$. D'après l'équation (2.16), cette dérivée fonctionnelle s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\partial E [n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial F_{HK} [n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \tag{2.26}$$

En remplaçant l'équation (2.26) dans l'expression (2.25), on obtient l'équation (2.27).

$$\mu = \frac{\partial E [n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial F_{HK} [n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \tag{2.27}$$

dans laquelle la quantité μ représente le *potentiel chimique* électronique du système, qui sera ajusté jusqu'à ce que la condition (2.19) soit satisfaite. Cette équation, de type Euler-Lagrange, constitue **l'équation fondamentale du formalisme DFT**. Elle montre que le potentiel externe $v_{ext}(\vec{r})$ est uniquement déterminé par la densité de l'état fondamental (ou par n'importe laquelle d'entre elles, si l'état fondamental est dégénéré).

En résumé, dans le cadre de la DFT, la recherche de l'état fondamental revient a priori à minimiser la fonctionnelle de la densité sous la contrainte (2.19). L'analyse menée dans cette section a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle $F_{HK} [n(\vec{r})]$ suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, la forme de cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [14] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn [13].

2.4.2 Equations de Kohn et Sham

La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction.

Comme nous l'avons dit précédemment, l'idée d'utiliser la densité électronique en tant que fonction fondamentale dans la théorie quantique des atomes, molécules et solides a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas et Fermi (Ref. [54, 55]), basés sur l'hypothèse du gaz d'électrons homogène selon laquelle la densité en un point \vec{r} n'est pas influencée par la densité au point $(\vec{r} + d\vec{r})$. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient en effet déjà tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans le fait que la précision obtenue était inférieure à celle de la méthode Hartree-Fock dans la mesure où le terme d'échange-corrélation n'était pas représenté. Dirac (Ref. [56], et ses références) a apporté une amélioration de cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique

demeurait toujours absent dans cette approche de Thomas-Fermi-Dirac. Par ailleurs, l'expression de l'énergie cinétique en fonction de la seule densité électronique était insuffisante et ne lui permettait pas de rendre compte de manière satisfaisante de la distribution électronique qui aurait nécessité de considérer également le gradient de la densité pour traduire les variations rapides de densité dans cette distribution de charge. C'est finalement l'approche proposée par Kohn et Sham [14] qui s'est imposée, étant donné que le seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible contribution à l'énergie totale du système, c'est-à-dire le terme d'échange-corrélation, et dont elle fournit une approximation. Cette approche est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

- 1° le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité $[n(\vec{r})]$ que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction interélectronique comme des "corrections" aux autres termes ;
- 2° des orbitales mono-particule sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi.

Première approximation : transformation du système réel interactif en un système fictif non interactif

La fonctionnelle $F_{HK}[n(\vec{r})]$ (2.17) est universelle (valable quel que soit le système étudié) en ce sens qu'elle ne dépend pas du potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$. Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons, $T_e[n(\vec{r})]$, et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des électrons $v_{ee}[n(\vec{r})]$. La minimisation de cette fonctionnelle avec la condition que le nombre total de particules N soit préservé (2.19) fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle universelle, $F_{HK}[n(\vec{r})]$, n'est pas connue en pratique et, de manière à transformer cette relation en un outil utile, Kohn et Sham [14] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif originel en un auxiliaire, non interactif.

L'approche de Kohn-Sham réalise en effet une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions **non interactifs** (système d'électrons indépendants) placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Ainsi, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif (Figure 2.1).

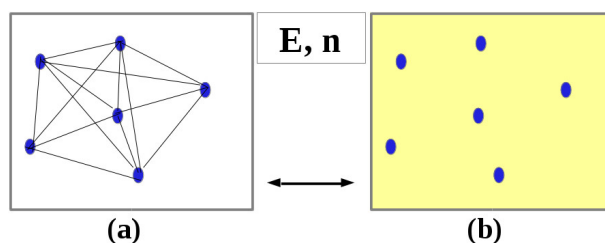


FIGURE 2.1 – (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle; (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel (Ref. [56]).

Pour ce système fictif de particules de type fermions non interactifs, le théorème de Hohenberg et Kohn s'applique également. La fonctionnelle de la densité $F_{HK}[n(\vec{r})]$ pour le système interactif peut de ce fait être exprimée comme la somme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons

non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel, l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge (c'est-à-dire le terme d'Hartree) et une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction interélectronique non fournie à partir du système non interactif, $E_{xc}[n(\vec{r})]$:

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] + v_{ext}[n(\vec{r})] \quad (2.28)$$

avec

$$v_{ext}[n(\vec{r})] = \int \hat{v}_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.29)$$

et

$$E_H[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}; \quad (2.30)$$

fonctionnelle correspondant à la composante d'Hartree de l'énergie de répulsion électron-électron. Plus précisément, il s'agit d'une moyenne temporelle puisque le densité est considérée comme statique.

La fonctionnelle $E_{xc}[n(\vec{r})]$ est appelée **énergie d'échange-corrélation** et rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif, incluant des corrections à la fois de l'interaction de Coulomb et de l'énergie cinétique : c'est-à-dire

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = (T[n(\vec{r})] - T_s[n(\vec{r})]) + (v_{ee}[n(\vec{r})] - v_H[n(\vec{r})]) \quad (2.31)$$

de sorte que l'approche de Kohn-Sham consiste à confiner l'ignorance initiale de $F_{HK}[n(\vec{r})]$ entière dans un terme unique de faible amplitude : $E_{xc}[n(\vec{r})]$. La différence entre l'énergie cinétique réelle, $T[n(\vec{r})]$, et l'énergie des fermions non interactifs de Kohn-Sham, $T_s[n(\vec{r})]$, étant relativement faible, elle est fréquemment négligée, expliquant l'appellation d'*énergie d'échange-corrélation* donnée à la fonctionnelle $E_{xc}[n(\vec{r})]$ qui traduit uniquement la différence entre l'énergie coulombienne du système réel, $v_{ee}[n(\vec{r})]$, et l'énergie coulombienne des fermions non interactifs de Kohn-Sham, $v_H[n(\vec{r})]$, c'est-à-dire

$$E_{xc}[n(\vec{r})] \simeq (v_{ee}[n(\vec{r})] - v_H[n(\vec{r})]) \quad (2.32)$$

Ce formalisme apporte de ce fait une importante simplification conceptuelle concernant la minimisation de la fonctionnelle $F_{HK}[n(\vec{r})]$ (en tenant compte de la contrainte donnée par la conservation du nombre total de particules (2.19)) pour obtenir les propriétés physiques et chimiques du système réel à l'état fondamental.

Deuxième approximation : formulation de l'énergie cinétique en utilisant une approche orbitale

La formulation exacte de l'énergie cinétique, T , pour le système à l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_{i=1}^N n_i \langle \psi_i^* \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \vec{r}_i \right| \psi_i \rangle \quad (2.33)$$

où les ψ_i sont les spin-orbitales naturelles et n_i leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition : $0 \leq n_i \leq 1$.

Kohn et Sham ont ainsi mis à profit le système fictif de fermions non-interactifs pour décrire l'énergie cinétique qui est également selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn [13], une fonctionnelle de la densité :

$$T_s[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i^* \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \vec{r}_i \right| \psi_i \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.34)$$

L'équation (2.34) n'est valable que dans le cadre des fonctions d'onde déterminantes décrivant un système à N orbitales dépourvues de toute interaction mutuelle ($n_i = 1$ pour les N orbitales et $n_i = 0$ pour le reste).

Equations de Kohn-Sham :

Dans le formalisme de Kohn-Sham, l'équation fondamentale de la DFT (2.27) s'exprime, en appliquant le principe variationnel de Hohenberg et Kohn [14], selon l'équation (2.35),

$$\mu = v_s(\vec{r}) + \frac{\partial T_s[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \quad (2.35)$$

dans laquelle les électrons indépendants, d'énergie $T_s[n(\vec{r})]$, ne sont soumis qu'au potentiel extérieur $v_s(\vec{r})$ ou effectif, formulé en tant que fonctionnelle de la densité électronique :

$$\begin{aligned} v_s(\vec{r}) &= v_s[n(\vec{r})] \\ &= v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial E_H[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} + \frac{\partial E_{xc}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \\ &= v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \\ &= v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.36)$$

où

- $v_H(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree⁶ :

$$v_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.37)$$

- la densité du système auxiliaire est déterminée par les N énergies orbitales les plus basses :

$$n(\vec{r}) \stackrel{def}{=} n_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.38)$$

Au sein du modèle de particules de type fermions non interactives, la densité électronique peut être décrite comme une somme de densités mono-particule. L'approche de Kohn-Sham réduit ainsi le problème "à plusieurs électrons" en des équations mono-électroniques.

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

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \quad (2.39)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu par différentiation de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[n(\vec{r})]$ par rapport à la densité $n(\vec{r})$. Ainsi a-t-on $v_{xc}(\vec{r}) = v_{xc}[n(\vec{r})]$, signifiant que le potentiel d'échange-corrélation, qui contient, outre l'échange et la corrélation électronique, tous les effets "multicorps" (ou à plusieurs corps), est uniquement fonction de la densité de charge $n(\vec{r})$. Celle-ci n'est pas connue exactement (cfr Section 2.4.3), le choix d'une fonction d'échange-corrélation approximée constitue la principale limitation en DFT dans l'approche Kohn-Sham.

6. il exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons.

L'équation (2.35) est identique à celle issue des théorèmes de Hohenberg et Kohn (2.27) à la différence près que le système considéré dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est un système de fermions non-interactifs se déplaçant dans un potentiel effectif $v_s(\vec{r})$.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche de Kohn-Sham est ainsi de la forme :

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \vec{r}_i + v_s(\vec{r}) \right]}_{\hat{H}_{KS}} |\psi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\psi_i(\vec{r})\rangle \quad (2.40)$$

Les équations ((2.36)-(2.40)) correspondant aux équations de Kohn-Sham peuvent se résumer comme suit :

$$\begin{cases} \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta \vec{r}_i + v_s(\vec{r}) \right] |\psi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\psi_i(\vec{r})\rangle \\ v_s(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \\ n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \end{cases} \quad (2.41)$$

Les fonctions ψ_i étant, évidemment, soumises à la condition d'orthogonalité (2.42) (δ est le symbole de Kronecker standard).

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.42)$$

Tout revient donc à résoudre un système d'équations de Schrödinger à un corps de manière auto-cohérente (*self-consistent field* SCF, Figure 2.2), c'est-à-dire en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $v_s(\vec{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (2.40) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif "amélioré" peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente⁷.

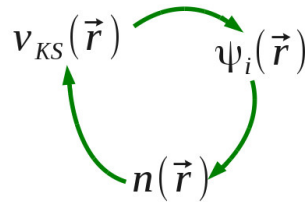


FIGURE 2.2 – Résolution auto-cohérente du système d'équations de Schrödinger à un corps.

Le coût de la résolution des équations de Kohn-Sham est formellement en $(N)^3$ et cette caractéristique implique que la DFT est beaucoup plus appropriée pour le traitement des systèmes étendus (molécules de taille importante, solides) comparativement au formalisme Hartree-Fock dont le coût est exponentiel vis-à-vis du nombre d'électrons.

Le code ABINIT

ABINIT [57]-[60] est un "package" dont le programme principal permet de trouver l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique de systèmes composés d'électrons et de noyaux (molécules et solides périodiques) dans le cadre de la DFT en utilisant des pseudo-potentiels et une base d'onde plane, que nous allons décrire dans les sections suivantes. ABINIT inclut également des options pour optimiser la géométrie suivant les forces et tenseur de contrainte (*stress*) de la DFT, pour faire des simulations de dynamique moléculaire en utilisant ces forces

7. En d'autres termes on arrête le processus lorsque les changements sont inférieurs à une certaine tolérance correspondant au critère de convergence fixé

ou pour calculer des matrices dynamiques, des charges effectives de Born et des tenseurs diélectriques, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT), et plusieurs autres propriétés. Les états excités peuvent être calculés suivant la DFT dépendante du temps (TDDFT) (pour les molécules) ou suivant la théorie des perturbations multicorps (l'approximation GW, *Green's function G and the dynamically screened interaction W* [61]).

D'après (2.41), on remarque que les grandeurs pertinentes dans le formalisme Kohn-Sham sont plutôt les fonctions d'ondes à un corps $\psi_i(\vec{r})$ que la densité. Et c'est cette approche qui est implémentée dans le code ABINIT. Ainsi, bien que nous écrivons ici les différentes grandeurs comme des fonctionnelles de la densité ; en fait ce n'est pas la densité qui est obtenue au départ dans le code ABINIT mais plutôt les fonctions d'ondes, obtenues en exploitant le théorème de Bloch (2.43).

$$\Psi_{n,k}(\vec{r}) = \sum_G C_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.43)$$

où les \vec{G} sont des vecteurs du réseau réciproque. La densité est ensuite obtenue à partir de la somme des carrés des modules des fonctions d'ondes à un corps (2.38).

Résoudre les équations de Kohn et Sham dans le cas d'un solide cristallin revient, lorsque l'on exploite le théorème de Bloch (sous-Section 2.5.2), à trouver les valeurs et vecteurs propres de l'équation séculaire, en ajustant les coefficients $C_{n,\vec{k}+\vec{G}}$ sous la contrainte (2.42) de manière à ce qu'ils minimisent l'expression (2.41). L'énergie est alors une fonctionnelle de la fonction d'onde ψ normalisée selon :

$$E_0 = \min_{\psi} \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2.44)$$

$$E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle \quad (2.45)$$

où ψ_0 est la fonction d'onde ayant donné le minimum d'énergie E_0 du système. Cette approche est équivalente à la résolution directe des équations de Kohn-Sham mais plus facile à réaliser d'un point de vue numérique. Le calcul *ab initio* (2.41) peut donc être schématisé comme suit, à partir de (2.43) :

$$\left. \begin{array}{ccc} [n(\vec{r})] & \leftarrow & \left\{ \varepsilon_n(\vec{G}); C_{n,\vec{k}+\vec{G}} \right\} \\ \downarrow & & \uparrow \\ v(\vec{r}) & & \left| \hat{H} - \varepsilon_n \right| \phi = 0 \\ \downarrow & & \uparrow \\ \left\langle e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \left| \hat{H} \right| \phi_n \right\rangle & = & \varepsilon_n \left\langle e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \left| H \right| \phi_n \right\rangle \end{array} \right\} \text{itérations SCF} \rightarrow E_0 \quad (2.46)$$

2.4.3 Fonctionnelles d'échange-corrélation

La méthode de Kohn et Sham permettrait de déterminer la densité électronique si le potentiel d'échange-corrélation (2.39) était connu. Malheureusement, on est obligé d'utiliser des approximations pour ce terme parce qu'il n'existe pas de forme analytique exacte pour décrire cette contribution à l'énergie. Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA) [13, 14] qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons *localement uniforme*. D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposé au niveau LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

La hiérarchie actuelle des principales catégories de fonctionnelles utilisées couramment est décrite de façon schématique dans le Tableau 2.1 (ordre de précision décroissant du haut vers le

bas du tableau). Toute fois, chacune des approximations peut être recommandée selon la propriété que l'on veut étudier dans le matériau.

Famille de fonctionnelle	Dépendance
Hybride (orbitales occupées)	Echange exact, $ \nabla n(\vec{r}) $, $n(\vec{r})$
meta-GGA (densité d'énergie cinétique)	$ \nabla n(\vec{r}) $, $\Delta n_{i\sigma}(\vec{r})$, $\tau(\vec{r})$
GGA (gradient de la densité)	$ \nabla n(\vec{r}) $, $n(\vec{r})$
LDA (densité locale)	$n(\vec{r})$

TABLE 2.1 – Hiérarchie des principales catégories de fonctionnelles d'échange-corrélation : $|\nabla n(\vec{r})|$, gradient de la densité électronique; $\Delta n_{i\sigma}(\vec{r})$, laplacien de la densité de spin orbitaire; $\tau(\vec{r})$, densité d'énergie cinétique orbitaire des orbitales de Kohn-Sham occupées ($\sigma = \uparrow, \downarrow$; $n_{i\sigma} = |\varphi_{i\sigma}(\vec{r})|^2$).

Dans le formalisme de l'écriture des fonctionnelles d'échange-corrélation, la dépendance de E_{xc} vis-à-vis de la densité électronique est exprimée comme une interaction entre la densité électronique et une "densité d'énergie" dépendante de la densité électronique, $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] \simeq \int \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.47)$$

Dans cette expression, la densité électronique est une densité par unité de volume tandis que la densité d'énergie est formulée par particule. Cette densité d'énergie, $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$, est traitée comme une somme des contributions d'échange et de corrélation, c'est-à-dire

$$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] = \varepsilon_x[n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r})]$$

, soit :

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = E_x[n(\vec{r})] + E_c[n(\vec{r})] \quad (2.48)$$

Avant d'aborder les deux fonctionnelles, LDA et GGA, que nous avons utilisés dans nos recherches, donnons une description plus explicite des effets d'échange et de corrélation.

Effets d'échange et de corrélation électronique

Les effets résultant des interactions entre les électrons sont répertoriés selon deux catégories : l'échange et la corrélation.

- L'**effet d'échange** résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Ce terme est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte de façon exacte dans la théorie Hartree-Fock en conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater.
- Les **effets de corrélation** peuvent être subdivisés en deux catégories : la *corrélation dynamique* et la *corrélation non-dynamique*.
 - La *corrélation dynamique* désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne en $1/|r - r'|$. Elle correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cette contribution est due à la charge de l'électron mais est en revanche indépendante de la nature du spin. Cet effet est négligé au-delà du champ moyen dans l'approche Hartree-Fock originelle. On peut ainsi considérer que cette contribution correspond à la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie déterminée au niveau Hartree-Fock.

- La *corrélacion non-dynamique* fait référence aux autres déficiences de la prise en considération des effets de corrélation électronique. Il s’agit en particulier de la contribution de corrélation gauche-droite due à la localisation instantanée des électrons sur des fragments différents. Cet effet revêt une importance dans le cas des processus de dissociation moléculaire qui ne peuvent pas être décrits correctement sans faire appel à cette corrélation. A titre d’exemple, si l’on considère la dissociation d’une molécule homo-atomique, l’échange réduit la probabilité de paire (c’est-à-dire la probabilité de trouver un électron en \vec{r}_2 lorsqu’un électron est situé en \vec{r}_1) de façon égalitaire pour chacun des deux fragments. La corrélation non dynamique permet de pallier cette déficience en diminuant la probabilité de paire au niveau du site de l’électron de référence (\vec{r}_1) et d’augmenter cette probabilité sur l’autre site (\vec{r}_2).

A la différence de la théorie Hartree-Fock, la DFT traite les effets d’échange et de corrélation de façon approximative au moyen de la définition d’une fonctionnelle d’échange-corrélation. Elle permet ainsi d’intégrer à son formalisme le traitement de l’énergie de corrélation électronique.

Notion de trou d’échange-corrélation

Sur le plan de la détermination de l’énergie d’échange-corrélation, $E_{xc}[n(\vec{r})]$, il s’est avéré utile d’introduire le concept de trou d’échange-corrélation qui a été défini de manière à corriger les erreurs commises du point de vue de l’énergie de répulsion coulombienne interélectronique en supposant un comportement classique de cette énergie, c’est-à-dire en exprimant l’équation (2.49)

$$v_{ee}[n(\vec{r})] = \left\langle \psi \left| \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi \right\rangle \quad (2.49)$$

selon l’expression (2.50)

$$\left\langle \psi \left| \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi \right\rangle = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}_1)\bar{n}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.50)$$

dans laquelle le premier et le deuxième terme du deuxième membre représentent respectivement la répulsion interélectronique classique, $v_H[n(\vec{r})]$, et la correction aux erreurs dues à la simple considération de l’énergie coulombienne classique (c’est-à-dire “ $v_{ee}[n(\vec{r})] - v_H[n(\vec{r})]$ ”). Ce deuxième terme de l’expression (2.50) fait apparaître la notion de trou d’échange-corrélation moyen,

$$\bar{n}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n(\vec{r}_2)\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

, $\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ représentant quant à elle la fonction de corrélation de paire moyenne. Cette fonction traduit la probabilité de trouver un électron en \vec{r}_2 si un électron est déjà situé en \vec{r}_1 . La notation $\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ souligne le fait que le trou est centré sur la position de l’électron 1 et est évalué à partir de celle-ci comme une fonction des coordonnées spatiales restantes, définissant \vec{r}_2 .

La notion de trou d’échange-corrélation permet de rendre compte de la diminution de densité engendrée dans tout l’espace par la présence d’un électron en un point donné, \vec{r}_1 : chaque électron tend à créer un fossé de la densité électronique autour de lui de manière à être suffisamment éloigné des autres électrons. Dans la mesure où ce trou d’échange-corrélation traduit une diminution de la densité électronique, il est habituellement négatif. Il obéit à la règle de sommation suivante :

$$\int \bar{n}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = \int n(\vec{r}_2)\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (2.51)$$

L’équation (2.51) signifie que la distribution de charge du trou contient exactement un électron et rend compte de la faible probabilité de trouver un électron à proximité de l’électron situé en

\vec{r}_1 . Elle indique également que ce trou sera d'autant plus profond qu'il présente un degré de localisation élevé.

Pour chacune des fonctionnelles qui seront présentées ci-après, la règle de sommation fournie par l'équation (2.51) peut être utilisée pour contrôler la qualité de l'approximation effectuée pour le traitement de l'échange-corrélation. En tenant compte de la symétrie sphérique de l'interaction coulombienne, une estimation du trou d'échange-corrélation peut être réalisée en considérant qu'il est suffisant, en première approximation, de reproduire les propriétés de moyenne sphérique de ce trou, qui sont déjà beaucoup moins complexes à approcher.

Le trou d'échange-corrélation, $\bar{n}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, est traditionnellement décomposé en ses contributions d'échange et de corrélation, selon l'expression :

$$\bar{n}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \bar{n}_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \bar{n}_c^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.52)$$

dans laquelle $\bar{n}_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ et $\bar{n}_c^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ représentent, respectivement, le trou d'échange, également appelé **trou de Fermi**, et le trou de corrélation, également appelé **trou de Coulomb**.

Le trou d'échange vérifie la règle de sommation :

$$\int \bar{n}_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (2.53)$$

tandis que le trou de corrélation vérifie cette autre règle de sommation (en conséquence des équation (2.52) et (2.53)) :

$$\int \bar{n}_c^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 0 \quad (2.54)$$

Parmi ces deux contributions, le trou d'échange est celui qui permet d'apporter la correction à un effet connu sous le nom de **self-interaction**. Cet effet résulte de l'utilisation de fonctions d'onde indépendantes et a pour conséquence d'introduire dans l'expression de la répulsion inter-électronique de Hartree, $v_H[n(\vec{r})]$, des termes d'auto-interaction coulombiennes des électrons. A la différence du trou d'échange – qui est toujours négatif – le trou de corrélation change de signe en fonction de l'éloignement des électrons. Il est négatif à proximité des électrons en raison de la répulsion, mais changera de signe une ou plusieurs fois pour des distances plus importantes de manière à assurer la nullité de l'intégrale. Le trou de corrélation permet de réduire la probabilité de trouver un électron à proximité de l'électron de référence et augmente la probabilité de trouver un électron à une distance plus éloignée de cet électron situé en \vec{r}_1 .

Comme cela a été présenté précédemment dans l'expression (2.31), la fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte non seulement de la différence ($v_{ee}[n(\vec{r})] - v_H[n(\vec{r})]$), qui vient d'être énoncé sur la base de la notion de trou d'échange-corrélation, mais également de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

En pratique cependant, la plupart des fonctionnelles modernes ne tentent pas de reproduire cette fraction d'énergie d'échange-corrélation de manière explicite. Ce terme est soit ignoré en raison de sa faible contribution, soit introduit à partir de la construction d'une fonction de trou analogue à celle présentée précédemment à la différence près qu'elle permet également d'introduire la différence d'énergie cinétique entre les systèmes interactif et non interactif. De plus, pour des nombreuses fonctionnelles, des paramètres empiriques sont introduits par ajustement à des données expérimentales qui permettent d'inclure une certaine correction d'énergie cinétique.

Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale [62], il est supposé que la densité électronique peut être traitée *localement* sous la forme d'un gaz d'électrons *uniforme*. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- 1° les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} ;
- 2° la densité $n(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}[n(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamentale du système électronique peut être écrite selon l'expression :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.55)$$

dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $n(\vec{r})$. Dans ce cas, la forme de l'énergie d'échange est exactement connue :

$$\varepsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n(\vec{r})^{\frac{4}{3}} \quad (2.56)$$

On ne connaît pas de solution exacte pour l'énergie de corrélation du gaz uniforme mais on connaît des approximations pour les faibles et les hautes densités électroniques. A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $v_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$v_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial (n(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})])}{\partial n(\vec{r})} \quad (2.57)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA) et l'implémentation de cette méthode à la DFT est souvent appelée Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à Spin Local (LSDFT).

Dans la LDA, les interactions multicorps entre les électrons à chaque point dans l'espace au sein du matériau sont modélisés comme étant les mêmes que les interactions dans un gaz d'électrons de même densité que celle du matériau à chaque point. Il en résulte que les volumes sont typiquement sousestimés par rapport aux volumes expérimentaux, la stabilité de phase et les transitions de phases peuvent être raisonnablement estimées, et plusieurs propriétés physiques peuvent être calculées avec une précision raisonnable, souvent en accord avec les études expérimentales. L'erreur sur le volume n'est pas très significative (quelques pourcentages), mais peut être cruciale dans certains composés, comme les ferroélectriques. Ceci parce que les composés ferroélectriques sont très sensibles à la pression (volume). Dans les composés BaTiO₃ et PbTiO₃, par exemple, une légère pression perturbe la ferroélectricité correspondant à une compression de volume de 2%, d'où une petite erreur dans le volume va avoir un grand impact. L'étude des phonons peut parfois ne pas montrer certaines instabilités dont l'amplitude est faible. Comme résultat, plusieurs études ab-initio LDA sur les composés FE ont utilisé le volume expérimental, ou introduit une "correction" (*shift*) sur la pression entre -1 et -5 GPa.

Cette approximation donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace. Par contre, elle possède un mauvais comportement asymptotique qui entraîne une mauvaise description des systèmes ioniques et une description erronée des dissociations. Elle ne marche plus aussi pour les électrons fortement localisés (*d* et *f*). Les améliorations de l'approche LDA se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est-à-dire *non uniforme* et *non locale*. Les fonctionnelles de type GGA, meta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

Approximation du gradient de la densité (GGA)

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[n(\vec{r})]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient, $|\nabla n(\vec{r})|$ (Tableau 2.1) ; d'où le nom d'approximation du gradient de la densité (GGA) [63]-[66]. Grâce à cette modification, la fonctionnelle $E_{xc}[n(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. En revanche, les fonctionnelles GGA ne peuvent pas être considérées comme des méthodes non-locales étant donné qu'elles dépendent uniquement de la densité (et de ses dérivées premières) *en un point donné*, (\vec{r}) et non d'un volume d'espace comme c'est le cas par exemple de l'énergie d'échange d'Hartree-Fock. Cette propriété non-locale ne sera atteinte que par d'autres catégories de fonctionnelles, comme meta-GGA [67, 68] et autres hybrides [69]-[71], que nous n'aborderons pas dans ce travail.

Dans le formalisme de la GGA, la contribution de $E_{xc}[n(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.58)$$

dans laquelle $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Cette approximation améliore la description de certains systèmes (comme les systèmes ioniques) par rapport à la LDA [72]. En effet, bien que les deux approximations ne regardent que la forme locale de la densité électronique, la GGA regarde également les variations locales de cette dernière en introduisant une énergie d'échange-corrélation par particule qui dépend du gradient et éventuellement des dérivées supérieures de $n(\vec{r})$. Les fonctionnelles de type GGA fournissent une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans l'approximation de la densité locale. En revanche, en raison de son caractère local, la GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée (Ref. [56]).

2.5 Implémentations pratiques de la DFT

En nous plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous avons vu qu'il était nécessaire d'utiliser une forme approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation afin de pouvoir appliquer la DFT en pratique. L'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation du terme d'échange-corrélation sont de nature fondamentale, tandis que pour pouvoir résoudre en pratique les équations de Kohn et Sham le traitement numérique introduit des approximations supplémentaires, qui sont néanmoins maîtrisées par l'utilisateur d'un code de calcul *ab-initio*. Dans cette section, nous allons donner une vue globale de principaux choix d'implémentation de la DFT et introduire deux approximations numériques : l'*échantillonnage de la zone de Brillouin* ou *grille de points k* et l'*énergie de coupure*, qui définit la taille de la base d'ondes planes utilisées dans le développement en série des fonctions de Bloch.

2.5.1 Panorama des principaux choix d'implémentation

Une description des principaux choix d'implémentation disponibles dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour des calculs de molécules, de surfaces ou de solides est fournie dans le Tableau 2.2. Les choix d'implémentation consistent à définir le traitement de

Potentiel	Echange-corrélation	Base
<i>Conditions aux limites</i>	<i>Local</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Ondes planes • Ondes planes augmentées
<ul style="list-style-type: none"> • Périodiques • Non-périodiques 	<ul style="list-style-type: none"> • LDA • GGA 	<ul style="list-style-type: none"> • Orbitales atomiques numériques
<i>Forme</i>	<i>Semi-local</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Orbitales de type Slater • Orbitales de type Slater augmentées
<ul style="list-style-type: none"> • “Muffin-tin” 	<ul style="list-style-type: none"> • meta-GGA 	<ul style="list-style-type: none"> • Orbitales Gaussiennes + Ondes planes
<i>Traitement des électrons de cœur</i>	<i>Non local</i>	
<ul style="list-style-type: none"> • Tous électrons • Pseudopotentiels 	<ul style="list-style-type: none"> • hybrides 	<ul style="list-style-type: none"> • Sans base

TABLE 2.2 – Principaux choix d’implémentation concernant le potentiel, le traitement de l’échange-corrélation et la base dans le cadre de la DFT.

l’énergie cinétique et de l’énergie d’échange-corrélation ainsi que la nature de la base et du potentiel. Quatre principes généraux doivent être retenus concernant la sélection des caractéristiques d’implémentation (Ref. [3, 56]) :

- (i) L’**énergie cinétique** peut être traitée de façon *non-relativiste* dans le cas des éléments légers. Une formulation *relativiste* de l’énergie cinétique améliore les calculs entrepris pour des systèmes comportant des éléments lourds.
- (ii) Le choix du **traitement de l’échange-corrélation** est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel et de la base choisie.
- (iii) Les **bases de type** “orbitale localisée” ou “orbitales atomiques” (c’est-à-dire : numérique, de type Slater et de type Gaussienne) peuvent être utilisées à la fois pour des systèmes *non périodiques* (molécules) et des systèmes *périodiques*. Les bases d’**ondes planes** sont également utilisées pour traiter les *réseaux cristallins* (systèmes périodiques uniquement).
- (iv) Le **traitement du potentiel** est très étroitement lié au choix de la base. A titre d’exemple, une base d’ondes planes pure n’a de signification que dans le cadre de l’utilisation d’un “*pseudopotentiel*”. De la même façon, une base “Augmented Plane Wave” est typiquement utilisée dans un traitement “*tous électrons*” en appliquant les “conditions aux limites périodiques”.

2.5.2 Théorème de Bloch et bases d’ondes planes

Théorème de Bloch

La description des réseaux cristallins est basée sur l’hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d’équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l’espace et d’une façon infinie. En termes mathématiques, si l’on appelle $v(\vec{r})$ le potentiel externe agissant sur les électrons d’un tel système, cette définition d’un réseau cristallin impose :

$$v(\vec{r} + \vec{R}) = v(\vec{r}) \quad (2.59)$$

où \vec{R} est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l’espace : $\vec{R} = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$. En conséquence, l’hamiltonien électronique total et toutes les

quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau. Toute fonction propre peut de ce fait être écrite comme le produit d'une fonction $u_G(\vec{r})$ qui possède la périodicité du réseau et par une onde plane $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$, avec \vec{G} tout vecteur dans l'espace réciproque :

$$\phi(\vec{r}) = u_G(\vec{r})e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.60)$$

Etant donné qu'il existe un nombre infini de vecteurs dans l'espace réciproque, l'hamiltonien d'un tel système est par conséquent caractérisé par un nombre infini de vecteurs propres. Cette propriété d'invariance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch qui stipule que

toute fonction d'onde mono-électronique d'un réseau cristallin ϕ_k^n peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ et une fonction de même périodicité que le potentiel périodique $u_k^n(\vec{r})$:

$$\phi_k^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k^n(\vec{r}) \quad (2.61)$$

avec

$$u_k^n(\vec{r} + \vec{R}) = u_k^n(\vec{r}) \quad (2.62)$$

où \vec{k} représente un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et n correspond à l'indice de bande.

La base d'ondes planes est complète et orthonormale et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'ondes planes. La fonction périodique $u_k^n(\vec{r})$ peut par conséquent être décomposée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque :

$$u_k^n(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.63)$$

où \vec{G} et Ω représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la cellule de simulation.

Le développement de $\phi_k^n(\vec{r})$ dans la même base est ainsi :

$$\phi_k^n(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.64)$$

A partir de cette équation, les seules inconnues restant à déterminer sont les coefficients $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$. Le théorème de Bloch permet ainsi de transformer le problème consistant à résoudre un nombre *infini* d'équations mono-électroniques en celui de la résolution d'un nombre *fini* d'équations mono-électroniques pour un nombre *infini* de points k dans un volume fini (zone de Brillouin). Afin de réaliser une interpolation optimale, des méthodes permettant de réaliser l'échantillonnage discret de l'espace des points k ont été développées. En utilisant les propriétés de symétrie du cristal étudié, on peut donc se contenter de choisir ces points à l'intérieur de la partie irréductible de la zone de Brillouin, ce qui simplifie davantage le problème.

La technique utilisée en pratique a été introduite par Monkhorst et Pack [73]. Elle consiste à définir une grille de points k judicieusement choisis dans chaque direction de l'espace réciproque que nous allons noter dans la suite $k \times k \times k$.

Méthode ondes planes : l'énergie de coupure

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont relativement adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par construction le théorème de Bloch. Comme indiqué dans le paragraphe précédent, la décomposition en ondes planes des fonctions d'ondes $\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad \text{avec } n=1, \dots, N_e \quad (2.65)$$

où \vec{G} et \vec{k} représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin.

En théorie, la base d'ondes planes employée devrait être infinie. Toutefois, en pratique la base utilisée est finie. Le nombre d'ondes planes, N_{pw} , peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs \vec{G} et \vec{k} . En pratique, il est défini à partir d'une énergie de coupure (ou *cut-off energy*), E_{cut} , qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique) :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (2.66)$$

qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes, N_{pw} :

$$N_{pw} \approx N_k \cdot \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (2.67)$$

où N_k est le nombre de vecteurs \vec{k} à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée et Ω est le volume de la cellule de simulation. Une augmentation de E_{cut} permet d'étendre la base (augmentation du nombre d'ondes planes) et d'améliorer ainsi la précision des calculs, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul. L'énergie minimale permettant un traitement correct du problème dépend du pseudopotentiel utilisé et du système étudié, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer des études de convergence avant d'interpréter les résultats.

La méthode des pseudopotentiels

Les bases d'ondes planes utilisent la même résolution dans chaque région de l'espace de sorte que pour décrire à la fois les cœurs ioniques (c'est-à-dire le noyau entouré du nuage électronique le plus interne) et les états électroniques partiellement localisés autour d'eux, le nombre de vecteurs \vec{G} nécessaires serait relativement prohibitif pour mener à bien la résolution des équations de Kohn-Sham.

Une façon de contourner cette difficulté consiste à utiliser la méthode des pseudopotentiels, appelée encore *approximation de cœurs gelés* (frozen-core approximation). Cette méthode repose sur l'hypothèse que seuls les électrons de valence (c'est-à-dire les électrons les plus externes) contribuent de façon significative aux propriétés physiques et chimiques d'un système donné alors que les électrons de cœur ne sont pas fortement sensibles à l'environnement chimique. Les cœurs ioniques sont ainsi considérés comme étant "gelés" dans leurs configurations atomiques. La méthode des pseudopotentiels consiste ainsi à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif, produit par ces cœurs ioniques inertes, appelé **pseudopotentiel**. Ce pseudopotentiel tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul des électrons de cœur. Le nombre d'électrons apparaissant de manière explicite dans les calculs (et donc le nombre d'équations à résoudre) s'en trouve fortement réduit ; seuls les électrons de valence sont pris en

compte, ce qui produit un gain de temps de calcul considérable. Mais, comme en mécanique quantique toutes les fonctions d'onde décrivant les états électroniques (c'est-à-dire les électrons) doivent être orthogonales entre elles (condition d'orthogonalité généralisée (2.42)), les électrons de cœur apparaissent toujours de manière implicite. En effet, pour rester orthogonales aux orbitales de cœur, les fonctions d'onde des électrons de valence oscillent rapidement dans la région proche du noyau (Figure 2.3). Les fonctions d'onde résultant de cette contrainte d'orthogonalité restent relativement difficiles à décrire à partir d'une base d'ondes planes (nombre de vecteurs \vec{G} très élevé). On remplace alors la partie de la fonction d'onde proche du cœur ionique par des fonctions d'onde fictives, ou pseudofonctions d'onde, qui donnent lieu aux mêmes fonctions d'onde de valence au delà d'un certain rayon de coupure r_c (Figure 2.3). Ces pseudofonctions d'onde sont alors plus lisses ou "douces" que les vraies fonctions d'onde et elles peuvent de ce fait être représentées par un nombre de vecteurs \vec{G} très inférieur à celui nécessité dans le traitement des vraies fonctions d'onde. On dit également que le potentiel très "dur" du cœur ionique est remplacé par un pseudopotentiel plus "doux" (Figure 2.3).

Le pseudopotentiel se définit donc comme un potentiel ionique effectif relativement doux qui n'agit que sur les électrons de valence.

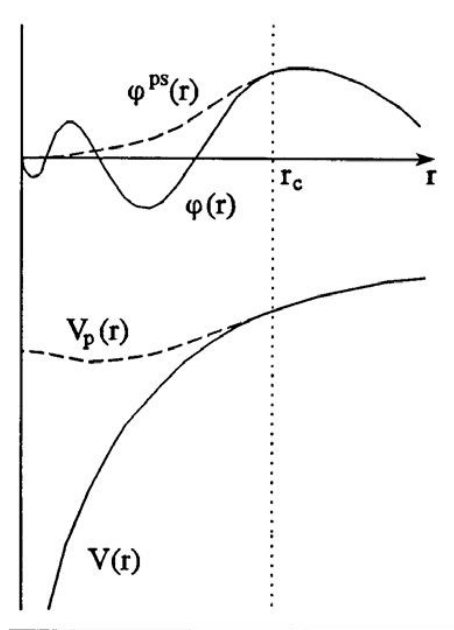


FIGURE 2.3 – Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous-électrons [$\varphi(r)$] et du potentiel de cœur [$v(r)$] par une pseudofonction d'onde [$\varphi^{ps}(r)$] et un pseudopotentiel [$v_p(r)$], respectivement. Cette opération conduit à l'élimination des nœuds et des oscillations de la fonction d'onde qui résultent des conditions d'orthonormalisation permettant ainsi de traiter les pseudofonctions en utilisant un nombre réduit d'ondes planes comparativement au cas des fonctions d'onde réelles (Ref. [56]).

Si le pseudopotentiel est ajusté de telle manière que la charge intégrée dans la région de cœur ionique correspondant à la pseudofonction d'onde soit égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde, le pseudopotentiel est dit à *norme conservée*. Ainsi, bien que la méthode pseudopotentielle simplifie fortement la description des électrons de valence, l'utilisation de pseudopotentiels à norme conservée permet de garantir une considération correcte de cette couche électronique externe. De tels pseudopotentiels sont construits de manière à satisfaire un certain nombre de conditions qui les rendent aussi transférables que possible, c'est-à-dire qu'ils puissent être utilisés pour prédire les propriétés chimiques d'un atome dans une large gamme

de situations (ex. de l'état massif ou *bulk*, à la surface). Dans la mesure où les pseudopotentiels à norme conservée ne reposent pas sur la connaissance expérimentale préliminaire d'un élément chimique, on peut les construire pour n'importe quel élément du tableau périodique.

La génération d'un pseudopotentiel se fait à partir d'un atome isolé et on impose que les énergies propres obtenues avec le pseudopotentiel soient égales aux énergies atomiques réelles ou "all electron". L'hypothèse principale est alors d'admettre que le pseudopotentiel construit pour un atome donné est transférable, c'est-à-dire que les résultats obtenus restent corrects si l'atome est placé dans un certain environnement chimique. La construction d'un tel potentiel est généralement assez délicate, car il faut estimer un rayon de coupure convenable et choisir les électrons pouvant être considérés comme chimiquement inertes (cœur et semi-cœur). On essaie donc de trouver un compromis entre la transférabilité du pseudopotentiel et la diminution de temps de calcul qu'il engendre en autorisant un E_{cut} moins important. En général, il est obligatoire de tester un nouveau pseudopotentiel dans des environnements bien connus pour vérifier s'il reproduit bien les résultats auxquels on s'attend.

Plusieurs types de pseudopotentiels ont déjà été développés [74]. Certaines méthodes font appel à des pseudopotentiels ne conservant pas la norme. Cela confère plus de latitude dans leur construction, mais la non conservation de la norme néanmoins des contraintes techniques supplémentaires lors de l'implémentation. Ces pseudopotentiels sont caractérisés par des pseudofonctions d'onde arbitrairement lisses dans les régions du cœur (ex. pseudopotentiels de Vanderbilt [75] également appelés pseudopotentiels "ultrasoft", USPP) permettant de bas E_{cut} .

2.6 Détails techniques

Tous les résultats rapportés dans cette thèse ont été obtenus grâce au code ABINIT [57]-[60], et sont basés sur les considérations théoriques et pratiques présentées au cours de ce chapitre. ABINIT est un programme de la DFT qui permet d'accéder à l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique des systèmes construits avec des électrons et noyaux comme des molécules et solides périodiques. Grâce à un calcul perturbatif introduit dans le formalisme de la DFT (DFPT), il est possible de calculer les dérivées de l'énergie. On a ainsi accès aux propriétés physiques, associées aux dérivées successives de l'énergie du matériau telles que la matrice dynamique donnant accès aux fréquences de phonons, le tenseur diélectrique ou les charges effectives de Born⁸. La méthode des phases de Berry [76]-[78] pour calculer la polarisation spontanée y est aussi implémentée.

Pour modéliser les effets d'échange et corrélation électroniques, nous travaillerons principalement dans le cadre de la GGA telle que proposée par Wu et Cohen (GGA-WC) [79]. Certains résultats seront vérifiés sous l'approximation LDA développée par Teter [80], dont les pseudopotentiels sont accessibles sur le site web d'ABINIT. Nous utilisons une approche d'ondes-planes, avec des pseudopotentiels optimisés, à norme conservée de type RRKJ, générés par OPIUM [81]. Dans l'annexe, nous rapportons les paramètres des pseudopotentiels GGA-WC utilisés dans notre thèse. Tous nos calculs ont globalement été effectués sous une énergie de coupure de 45 Ha⁹ pour l'expansion en ondes planes. Les grilles contenant 8×8×8 points k , dans la maille pérovskite à 5 atomes, 6×6×4, dans la maille de 20 atomes, 4×4×4, 6×3×4 et 6×6×2, dans les mailles de 40 atomes, ont été utilisées pour échantillonner la zone de Brillouin. Les propriétés vibrationnelles, les tenseurs charges effectives de Born et constante diélectrique ont été calculés grâce à la DFPT [82]. Les paramètres structuraux ont été obtenus en optimisant les constantes de maille

8. La perturbation du *strain* (contrainte) ajoutée au phonon et au champ électrique conduit à la constante élastique, le *strain* interne et la piezoélectricité. Quant à la troisième dérivée de l'énergie, elle donne accès au couplage phonon-phonon, à la réponse électrique non-linéaire, aux constantes élastiques anharmoniques, etc.

9. 1Ha = 27.211 eV.

et les coordonnées atomiques jusqu'à ce que toutes les composantes de force soient inférieures à 10^{-5} eV/Å.

Nous avons vu que, dans la représentation de Miller et Love [17], l'origine des coordonnées peut être placée sur l'atome A (Figure 1.4(a)) ou sur l'atome B (Figure 1.4(b)). Cette différence des origines fait que la dénomination des modes de phonons est aussi différente selon que l'ont travaille dans l'une ou l'autre représentation¹⁰. Toutes nos analyses des modes de phonons seront présentées dans notre thèse selon la deuxième forme de la représentation de Miller et Love. Ces analyses de la théorie de groupe et des contributions de modes ont été faites à l'aide des programmes ISOTROPY [83], du serveur Bilbao Crystallographic pour le code ISODISTORD [84], ainsi que d'un code-maison que nous avons appelé OVERLAP.

2.7 Conclusions

Nous avons développé dans ce chapitre les notions de base de la DFT. Nous avons décrit comment il est possible de déterminer l'énergie de l'état fondamental d'un solide en lui substituant un système fictif de particules indépendantes donnant lieu à la même densité que le système électronique réel. Nous avons mis en évidence deux types de simplifications requises pour pouvoir appliquer cette théorie : 1° les simplifications de nature fondamentale, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation du terme d'échange-corrélation, et 2° les simplifications d'ordre numérique que se doit de maîtriser l'utilisateur d'un code de calcul ab-initio.

Ainsi donc la DFT, ici implémentée dans le code ABINIT, nous permet aujourd'hui d'étudier, comprendre et prédire un nombre de plus en plus croissant de propriétés physiques des solides. Les solides dont il s'agira dans la présente thèse sont les antiferroélectriques, ou à tendance antiferroélectrique, de structure pérovskite. Et dans le Chapitre qui suit, nous commençons déjà par soulever la problématique de la définition de l'antiferroélectricité elle-même.

2.8 Références

Ce chapitre a principalement été inspiré par les ouvrages suivants :

- R. M. Martin, *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, UK (2004).
- Ch. Frayret, *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (2004).

¹⁰. Alors que le mode ferroélectrique au point Γ garde la même notation, Γ_4^- , le mode antiferrodistordu R_5^- dans la première notation devient R_4^+ dans la seconde notation, par exemple.

Chapitre 3

Antiferroélectricité dans les composés pérovskites

3.1 Introduction – oxydes pérovskites ferroïques

Dans le premier chapitre, nous avons montré que les matériaux fonctionnels sont des matériaux qui possèdent une propriété physique qui leur permet de répondre à un stimulus externe et de jouer un rôle actif dans des dispositifs qui les contiennent. Un nombre considérable de recherches se concentre actuellement sur les matériaux *multifonctionnels* dans lesquels des propriétés physiques distinctes peuvent être potentiellement utilisées simultanément ou souvent couplées ensemble. Au sein de la classe des matériaux multifonctionnels, beaucoup d'attention a récemment été focalisée sur les multiferroïques [85]-[90], qui exhibent simultanément plusieurs *ordres ferroïques* comme le *ferromagnétisme*, la *ferroélectricité*, la *ferroélasticité*, ou la *ferrotoroidicité*. Le *ferromagnétisme* réfère historiquement au fer (*ferrum* en Latin), lequel présente une magnétisation spontanée M qui peut être inversée par application d'un champ magnétique. Par analogie, les matériaux ferroélectriques sont des matériaux qui présentent une polarisation électrique spontanée P qui peut être inversée par application d'un champ électrique, et les ferroélastiques ont une déformation spontanée e qui peut être inversée par une contrainte mécanique (voir Ref. [91] pour une introduction et une description unifiée de matériaux ferroïques). La classe des matériaux ferroïques est communément étendue aux *anti-ferroïques*, comme les *antiferromagnétiques* dans lesquels les spins magnétiques individuels voisins (sur différents sous-réseaux) sont arrangés de façon antiparallèle, résultant en une disparition nette de la magnétisation spontanée.

Beaucoup de composés (multi-)ferroïques actuellement étudiés appartiennent à la famille des oxydes ABO_3 qui cristallisent dans la structure dite pérovskite (Figure 1.4). Beaucoup de pérovskites présentent une ou plusieurs propriétés, engendrant un nombre considérable de pérovskites ferroélastiques (représentés par $SrTiO_3$, $REAlO_3$, $REScO_3$, etc., où RE est une terre rare), ferroélectriques ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $KNbO_3$, etc.), mais aussi magnétiques ($REMnO_3$, $RENiO_3$, $REFeO_3$, etc.). Cette variété de comportements dans les pérovskites ABO_3 se retrouve considérablement étendue lorsque l'on considère les solutions solides et, comme cela a été récemment mis en évidence, les super-réseaux ordonnés qui peuvent être formés grâce à la structure très similaire à tous ces composés.

L'origine et la compréhension des phénomènes de couplages entre différentes propriétés ferroïques au sein des matériaux est un sujet central en sciences de l'état solide. Les matériaux ferroélectriques-ferroélastiques sont parmi les plus étudiés et sont à l'origine d'applications multiples. Un exemple typique est le $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT), dans lequel le couplage entre les polarisations électrique et mécanique conduit à une réponse piézoélectrique remarquable. Actuellement, un intérêt significatif est orienté vers le couplage dans les matériaux ferroélectrique-

ferromagnétiques (multiferroïques magnéto-électriques) [85]-[90].

Dans ce chapitre, nous nous proposons de reconsidérer de façon plus détaillée les pérovskites antiferroélectriques, dont l'existence fut initialement prédite par Kittel [92] et qui restent encore de nos jours une curiosité mal comprise.

Ce chapitre est organisé de la manière suivante. La section 3.2 rappelle un certain nombre de généralités. La section 3.3 s'interroge sur le concept même d'antiferroélectricité dans les oxydes de structure pérovskite. Dans la section 3.4, nous essayons de comprendre les conditions d'émergence de l'antiferroélectricité dans les pérovskites simples. Dans la section 3.5, nous étendons la discussion aux structures en couche et films minces. Et la section 3.6 donne quelques perspectives sur l'antiferroélectricité.

3.2 Généralités

Dans les ouvrages de référence tels que celui de Jona et Shirane [93] ou celui de Lines et Glass [2], les cristaux AFE sont définis comme des “*cristaux anti-polaires (c'est-à-dire qui peuvent être décrits en termes des deux sous-réseaux ayant une polarisation égale mais opposée) dont l'énergie libre est très proche de celle d'une modification ferroélectrique du même cristal et qui peut donc être basculée de l'état anti-polaire à un état ferroélectrique par application d'un champ électrique externe*”, comme cela peut s'observer au niveau macroscopique par un double cycle d'hystérésis dans le graphe P versus E (Figure 3.1 et Ref. [94, 2]). Ainsi, comme les ferroélectriques forment seulement un sous-ensemble des cristaux polaires dont la polarisation peut être inversée par un champ électrique, les antiferroélectriques forment un sous-ensemble des cristaux anti-polaires qui peuvent être rendus ferroélectriques sous un champ électrique.

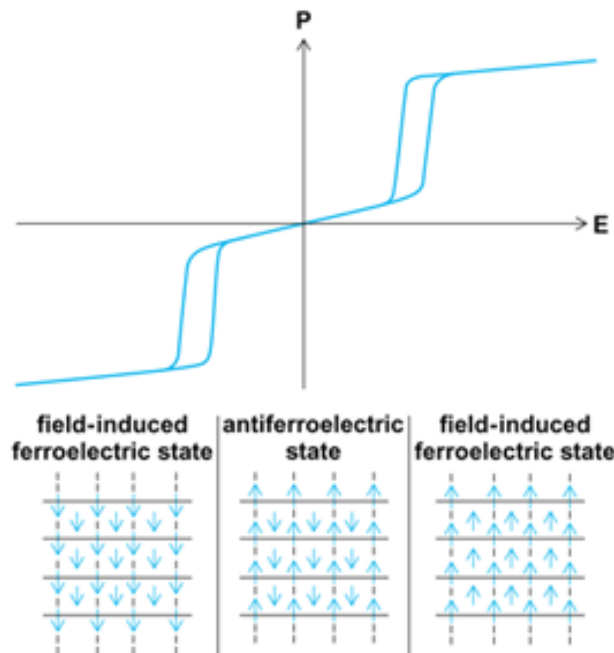


FIGURE 3.1 – Double cycle d'hystérésis AFE.

Bien que non reprise dans la définition fondamentale de Kittel [92], qui a considéré l'état AFE comme “*un état dans lequel des lignes d'ions sont spontanément polarisées le long d'une direction donnée tandis que les lignes adjacentes sont polarisées dans la direction opposée*”, la présence d'une phase FE proche en énergie est rapidement apparue comme une caractéristique intrinsèque

de l'antiferroélectricité¹. Ainsi, alors que la preuve expérimentale de la ferroélectricité résulte typiquement du comportement hystérétique de P en fonction de E (Figure 3.1), la manifestation de l'antiferroélectricité est en pratique reliée à l'observation d'un double cycle d'hystérèse, résultant de la transition sous champ électrique de l'état anti-polaire vers un état ferroélectrique.

Bien que relativement peu nombreuses, quelques structures pérovskites simples sont répertoriées comme possédant des propriétés AFE, notamment le PbZrO_3 [95], le PbHfO_3 [96], le NaNbO_3 [97], le AgNbO_3 [98] et le WO_3 [99]. Les solutions solides comme le $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ [100] ou le PLZT [46] agrandissent la diversité des oxydes AFE et certaines couches pérovskites présentes dans la nature comme le composé Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ [101] et la phase Aurivillius $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_3$ [102] ont aussi été classés comme étant AFE.

Les matériaux AFE ne constituent pas seulement un objet de curiosité académique mais ils forment aussi une classe de matériaux présentant un intérêt potentiel pour diverses applications technologiques. Ces matériaux commencent à être étudiés pour leurs propriétés électrocaloriques géantes [103] ou une forte électrostriction [104]. Les composés AFE sont aussi particulièrement adaptés à une large gamme d'applications incluant des condensateurs à haute énergie, des réfrigérateurs électrocaloriques, des actionneurs à haute tension et des transducteurs.

Outre les pérovskites, la famille AFE représente une vaste classe de matériaux incluant, entre autres, les cristaux liquides [105], spécialement les smectiques qui sont probablement les plus investigués pour leur utilisation dans les écrans plats², les systèmes à liaison hydrogène comme le KH_2PO_4 (KDP) et leurs isomorphes [106]. A ce jour, le comportement des matériaux AFE a été étudié de façon relativement marginale et des investigations plus minutieuses pourraient révéler des caractéristiques supplémentaires intéressantes pour les applications technologiques.

Dans la suite nous re-examinons d'abord le concept de l'antiferroélectricité dans les oxydes. Nous explorons ensuite son apparition dans les pérovskites simples, les solutions solides et finalement dans les structures en couche présentes dans la nature et artificielles. Nous ne prétendons pas couvrir entièrement le sujet. L'objet de notre démarche est de nous focaliser sur quelques questions fondamentales, de donner quelques règles de conduite pour la conception de nouveaux matériaux et soulever des questions ouvertes qui pourraient motiver des nouvelles études.

3.3 Définition de l'antiferroélectricité dans les pérovskites

La définition d'une classe particulière de matériaux comme les antiferroélectriques (*i*) doit porter sur un concept physique de base, (*ii*) exige l'identification des caractéristiques intrinsèques qui permettent de distinguer sans ambiguïté les composés qui appartiennent à cette classe et ceux qui en sont exclus et (*iii*) devrait être motivée par l'existence de propriétés d'intérêt uniques pour des applications spécifiques.

Sur base de la définition préalablement évoquée, établir le caractère AFE d'un composé exige en principe de vérifier deux conditions indépendantes : la nature anti-polaire du cristal et le voisinage d'une phase FE. Dans la littérature, beaucoup de discussions concernant l'antiferroélectricité portent sur la validation de seulement un de ces deux critères, engendrant ainsi de la confusion.

1. Et l'analogie avec l'antiferromagnétisme s'arrête ici parce que les phases ferromagnétique et antiferromagnétique ne sont pas toujours proches en énergie.

2. Les cristaux liquides FE et AFE possèdent une polarisation spontanée qui leur permet d'avoir des temps de réponse dans la gamme des microsecondes. Ils ont une vitesse de 100 à 1000 fois meilleure que les cristaux liquides nématiques. Les cristaux AFE ont de plus une structure en couche. Suivant les conditions de tension électrique, il est possible d'obtenir des conditions stables dans trois états FE et AFE, ce qui donne une grande vitesse de fonctionnement. Le cristal AFE est meilleur que le FE parce qu'il possède une meilleure résistance aux chocs du fait de la présence d'une phase AFE. En effet, alors que la pression supprime la ferroélectricité, elle peut par contre augmenter ou supprimer quelques modes anti-polaires en bords de zone.

Comme préalablement évoqué la deuxième condition peut être sondée à partir de mesures diélectriques et la possibilité de rendre le matériau FE sous un champ peut être établie sur base d'une double hystérèse caractéristique de P versus E . Cependant, ce critère n'est pas à proprement parler suffisant pour établir l'antiferroélectricité car un double cycle d'hystérèse peut être observé dans certains matériaux FE au voisinage de leur point de Curie [10]³, ou dans des échantillons vieilliss où il est relié soit aux défauts dipolaires, soit à la délimitation exacte des parois de domaines FE et non à l'antiferroélectricité. Le second et plus délicat critère est d'établir la nature anti-polaire de la phase à champ nul : alors qu'elle est directe dans les cristaux liquides AFE [107], ou plus généralement dans les systèmes où des unités polarisables peuvent être clairement définies, elle est moins triviale dans les oxydes pérovskites.

Curieusement, tandis que la distinction entre les pérovskites polaires et non-polaires est sans équivoque et liée à un simple argument de symétrie (en l'occurrence ici la présence ou non d'un centre d'inversion)⁴, le critère spécifiant la sous-classe des cristaux non-polaires à être appelés anti-polaires est en effet mal défini dans les isolants de structure pérovskite. Nous remarquons d'abord que la notion même de cristal anti-polaire n'est pas générale, mais qu'elle est définie sur base d'une distorsion particulière par rapport à une phase de référence qui, dans les isolants pérovskites, est implicitement la structure cubique pérovskite de haute symétrie. Maintenant, si nous considérons n'importe quelle transformation structurale donnée de cette phase cubique gardant le cristal non-polaire, nous réalisons rapidement qu'un déplacement atomique dans une direction sera nécessairement associé à un autre déplacement atomique dans la direction opposée pour que le centre de symétrie soit préservé. Par conséquent, puisque chaque atome porte une charge (charges effectives de Born non nulles), n'importe quelle distorsion non-polaire du cristal peut être décomposée en deux sous-réseaux engendrant de polarisations dans des directions opposées et est par conséquent anti-polaire. C'est le cas des modes de rotations d'oxygènes en bords de zone (Figure 3.2(f)) ou même du mode silencieux Γ_5^- en centre de zone (Figure 3.2(e)). Dans ce contexte la distinction entre non-polaire et anti-polaire n'a pas lieu d'être.

Sur base de ces considérations, n'importe quel composé non-polaire près d'une transition de phase FE et qui peut devenir FE sous l'application d'un champ électrique, y compris un FE incipient comme le SrTiO₃ antiferrodistordu, serait classé comme un AFE. Cette vision n'est pas nécessairement problématique si le but est d'identifier une classe de composés présentant un intérêt pour des applications technologiques spécifiques mais elle ne correspond pas certainement aux idées microscopiques fondamentales qui ont jusqu'ici motivé les définitions de l'antiferroélectricité.

Dans les oxydes pérovskites, une distinction est faite implicitement entre les distorsions anti-polaires et les mouvements antiferrodistortifs des oxygènes. Aller plus loin dans la définition de l'antiferroélectricité exige donc une distinction plus systématique entre ces deux types de mouvements non-polaires. En pratique, les déplacements impliquant seulement les oxygènes sont souvent qualifiés d'(anti)ferrodistortifs tandis que ce sont seulement les déplacements hors Γ impliquant les cations A et B qui sont définis comme anti-polaires [108].

Il est tentant d'essayer de rationaliser cette distinction en travaillant dans la base des modes de phonons. Dans ce contexte, des déplacements indépendants peuvent en effet être correctement distingués tant qu'ils appartiennent à des sous-espaces distincts. Au centre Γ de la zone de Brillouin, les modes de phonon de la structure cubique pérovskite sont classés en 4 modes Γ_4^- (dont 1 mode acoustique et 3 modes polaires optiques) et 1 mode non-polaire Γ_5^- (Figure 3.3). La condensation de n'importe quel combinaison de modes polaires optiques (Γ_4^-) correspond conventionnellement à une distorsion FE homogène tandis que la condensation du mode non-

3. Zhang [104] a soutenu que le BaTiO₃ présente un caractère AFE au point de Curie. Il ne serait donc pas surprenant de trouver des phases AFE aux alentours des transitions FE.

4. C'est vrai pour les pérovskites simples, mais pas en général. Le quartz n'a pas de centre d'inversion et n'est pas polaire (au sens de pyroélectrique) pour autant.

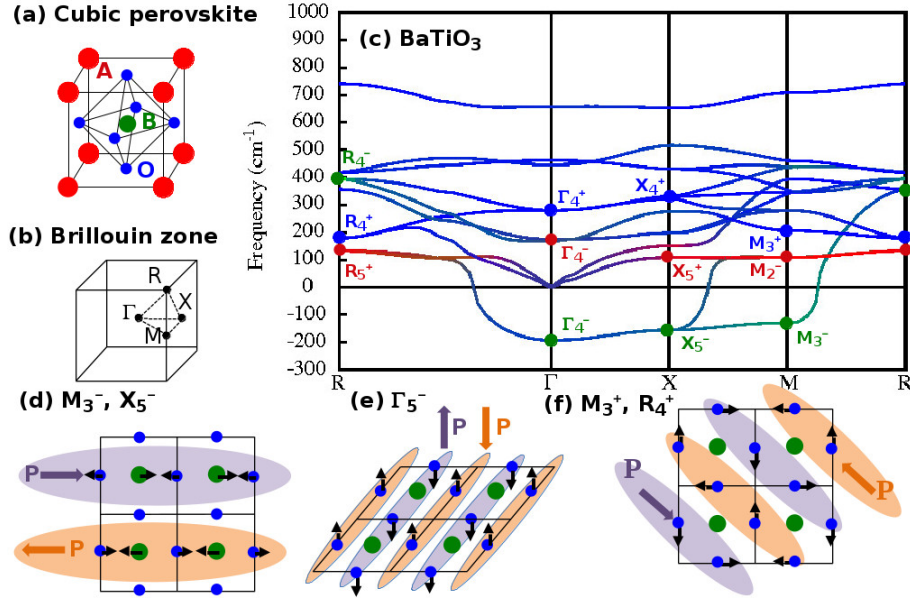


FIGURE 3.2 – Courbes de dispersion et identification de modes de phonons dans la phase cubique du BaTiO_3 au volume GGA-WC ($a = 3.988 \text{ \AA}$) le long du chemin $R-\Gamma-X-M-R$ de la zone de Brillouin. Seuls les modes FE, Γ_4^- , et anti-polaires, X_5^- et M_3^- , sont instables.

polaire Γ_5^- , associé à un mouvement pur d'oxygène, est qualifiée de ferrodistorptive (FD). La Figure 3.2(c) illustre les courbes de dispersion de phonons du BaTiO_3 et la Figure 3.3 présente les déplacements atomiques relatifs aux différents modes de phonons aux points Γ , X , M et R de la zone de Brillouin.

Il est maintenant tentant d'essayer de généraliser cela en dehors de Γ , en appelant les distorsions produites par les modes appartenant aux branches partant du mode Γ_5^- , s'étendant au mode X_4^+ et incluant les modes de rotations d'oxygènes M_3^+ et R_4^+ comme des déplacements *antiferrodistorptifs* et ceux appartenant aux branches émanant des modes Γ_4^- (incluant la branche acoustique) comme *anti-polaires*. Une telle distinction serait parfaitement rigoureuse si la branche incluant les modes $\Gamma_5^- - X_4^+ - M_3^+ - R_4^+$ définissait un sous-espace indépendant ; malheureusement, ces modes appartiennent à un espace de dimension six qui leur permet de se mélanger avec des modes appartenant aux branches issues de Γ_4^- comme nous le verrons dans les chapitres suivants. Selon cette analyse il est clair qu'une distinction rigoureuse ne peut pas être faite entre les mouvements purement d'oxygènes et ceux impliquant les cations partout dans la zone de Brillouin.

Bien que cela soit donc quelque peu arbitraire, mais pour rester en accord avec les conventions implicites dans la littérature des oxydes pérovskites, nous proposons ici d'étiqueter conventionnellement comme antiferrodistorptif (AFD) tout mouvement purement d'oxygènes comme les modes des branches $[M_3^+ - R_4^+]$ (rotations pures d'oxygènes autour des atomes B) ou des branches $[\Gamma_5^- - X_4^+]$ (reliées au mode ferrodistorptif au centre de zone) et de nommer seulement comme anti-polaires électriques (APE) les modes en dehors de Γ incluant les mouvements cationiques.

La discussion précédente met en lumière certaines ambiguïtés dans la définition de l'antiferroélectricité dans les pérovskites. Dans ce contexte, K. M. Rabe [109] a proposé récemment une nouvelle définition de l'antiferroélectricité dans cette classe de composés :

Une phase AFE est comme une phase FE dans le sens où sa structure est obtenue par une distorsion d'une phase de haute symétrie non-polaire ; pour la phase FE, la distorsion est polaire, tandis que pour la phase AFE elle est non-polaire (Figure

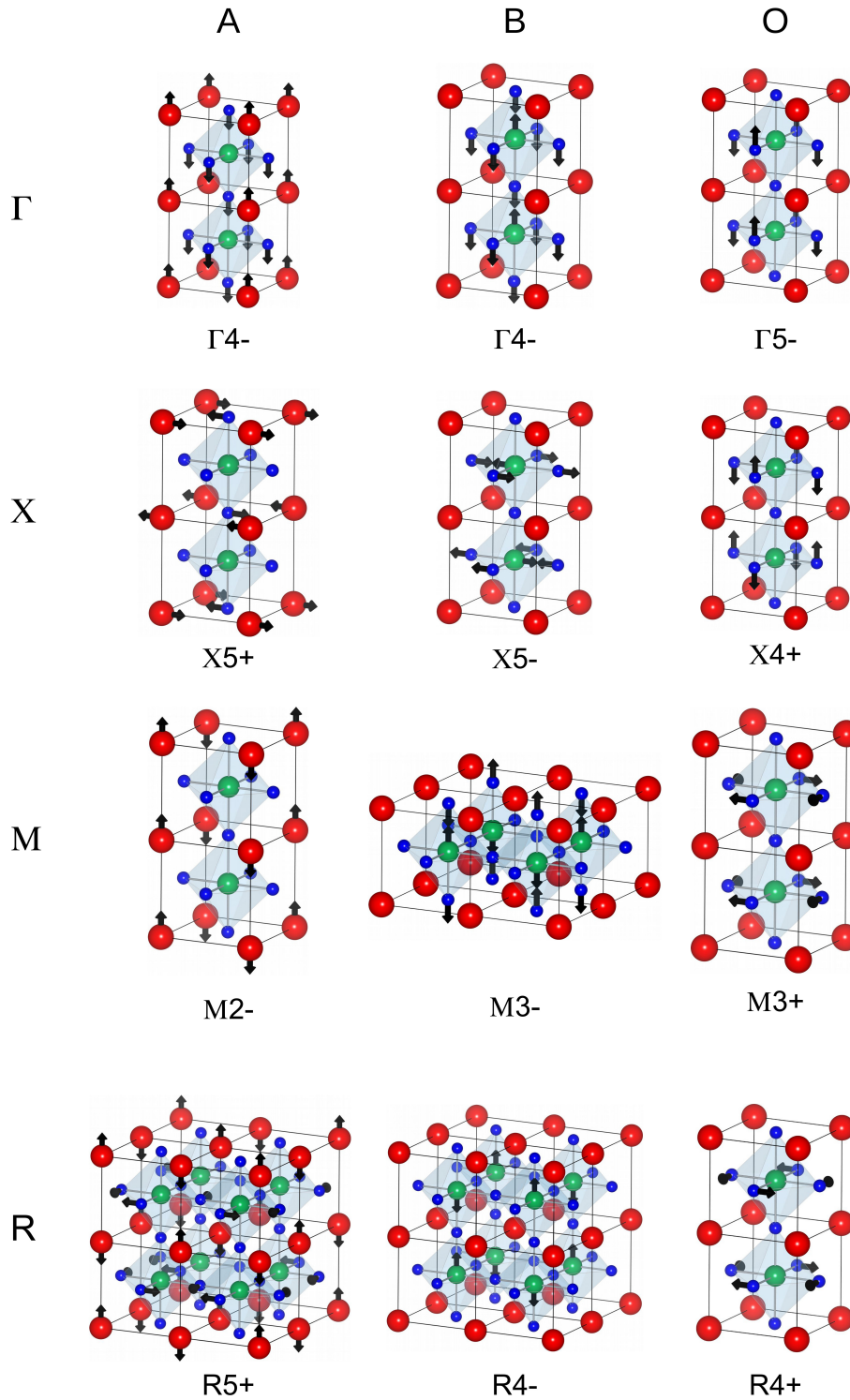


FIGURE 3.3 – Identification de différents modes aux points Γ , X , M et R de la zone de Brillouin. L'atome A , aux sommets des cubes, est en rouge, l'atome B , au centre, est en vert, et les oxygènes O , aux centres des faces, sont en bleu. Le mode Γ_5^- est FD, tandis que les modes X_4^+ , M_3^+ et R_4^+ sont AFD et ne sont pas APE.

3.4(a)). Cependant, toutes les phases non-polaires ainsi obtenues ne sont pas AFE : il doit exister, en plus, une phase FE alternative de basse énergie obtenue par une distorsion polaire de la même phase de référence de haute symétrie, et l'application d'un champ électrique doit induire une transition de premier ordre de la phase AFE vers la phase FE, produisant un double cycle d'hystérésis $P-E$ caractéristique (Figure 3.4(a)-(b)).

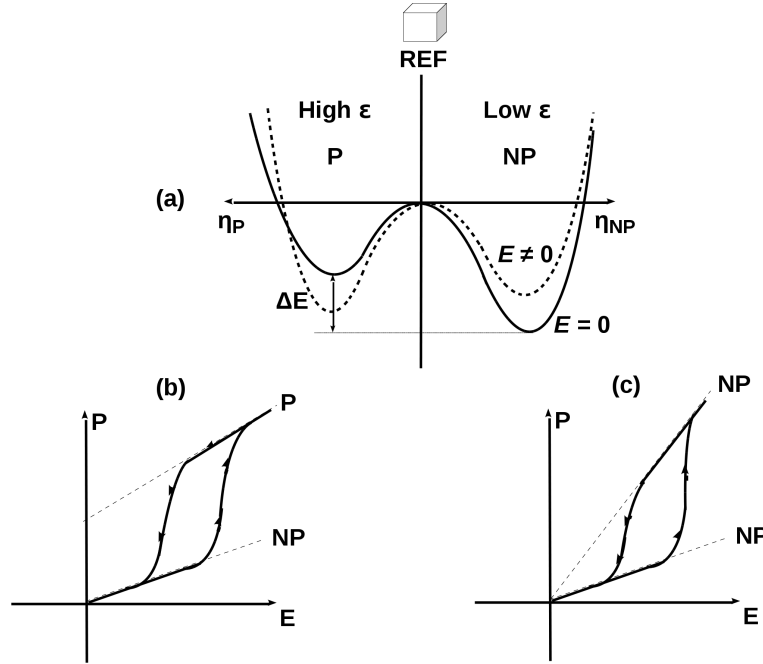


FIGURE 3.4 – (a) AFE caractérisé par une phase de référence développant des instabilités distinctes menant le système vers une phase non-polaire (NP) de faible permittivité et une phase polaire (P) de haute permittivité proches en énergie et dont la stabilité relative peut être inversée par un champ électrique. (b) Double cycle d’hystérèse d’un AFE classique tel que décrit en (a). (c) Double cycle d’hystérèse produit par une transition entre deux phases NP de permittivités différentes.

En accord avec notre discussion, K. M. Rabe ne fait donc plus référence à une phase anti-polaire mais seulement à une phase non-polaire. Elle décrit ensuite les conditions devant amener à l’apparition d’un double cycle d’hystérèse. Elle introduit le fait que le champ électrique doit induire une transition “abrupte” (c’est-à-dire de premier ordre) de la phase non-polaire (de basse permittivité) vers une phase polaire (de haute permittivité). Cette transition est liée à la coexistence d’instabilités polaires et non-polaires dans la phase parent, conduisant à des phases proches en énergie et dont la stabilité relative peut être inversée par un champ (Figure 3.4(a)-(b)).

Cette nouvelle définition a le mérite d’être précise. Elle est cependant assez complexe et se restreint à un phénomène microscopique particulier.

Notons ici que le caractère FE de la phase vers laquelle le champ électrique induit une transition n’est pas indispensable pour produire l’ouverture d’un double cycle d’hystérèse. Comme illustré à la Figure 3.4(c), le basculement vers une phase non-polaire de forte permittivité peut également produire le même effet. Un tel composé pourrait donc être considéré comme appartenant à la même classe des AFE. Dans ce cas la question se pose cependant de savoir si cela garde du sens d’appeler un tel composé AFE!

3.4 Antiferroélectricité dans les pérovskites simples ABO_3

Les oxydes pérovskites ABO_3 développent généralement dans leur structure cubique de haute symétrie différents types d'instabilités, conduisant à une large variété d'états fondamentaux. Depuis qu'elle a été accessible à partir des calculs ab-initio, l'étude des courbes de dispersion de phonons de la structure de haute symétrie a permis une compréhension très approfondie de la physique de ces composés et a principalement révélé l'existence de deux types de modes instables (c'est-à-dire des modes avec des fréquences imaginaires associées à la courbure d'énergie négative) qui réfèrent communément aux instabilités FE-APE et AFD. La Figure 3.5 présente les courbes de dispersion de phonons de huit composés pérovskites dans leur phase cubique de haute symétrie.

Comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre, l'instabilité FE correspond à un mode polaire Γ_4^- au centre de la zone de Brillouin, associé au déplacement relatif des sous-réseaux de cations et d'oxygènes. Cette instabilité n'est pas confinée au point Γ mais se propage souvent dans la zone de Brillouin à travers des branches APE instables qui peuvent éventuellement s'étendre jusqu'aux modes X_5^+ et M_2^- , mais elle se stabilise en allant vers le point R . Cette dispersion spécifique, confinant les modes instables à l'intérieur de la région planaire de la zone de Brillouin, est relative au caractère en chaîne de l'instabilité FE dans l'espace réel, qui exige principalement la corrélation des mouvements atomiques le long de la direction de polarisation. Certains composés tels que le $BaTiO_3$ ou le $KNbO_3$ ne développent que ce type d'instabilité et nous pouvons nous demander pourquoi préfèrent-ils condenser le mode polaire en centre de zone pour devenir FE plutôt qu'un mode APE en bord de zone.

En considérant seulement l'interaction dipolaire (LR), ces composés devraient développer un agencement de dipôles associé un état fondamental AFE de type M . Il est généralement admis que ce sont les interactions de courte portée (SR) entre les liaisons qui stabilisent plutôt la phase FE. Ceci est conforme au fait que la création des parois de domaines FE coûte de l'énergie et, au niveau microscopique, il peut être soutenu, comme nous allons le voir ici, qu'un tel mode M produit une déformation non favorisée de la cage d'oxygènes. Néanmoins, la forme plate de la branche instable le long de $\Gamma - X - M$ (Figure 3.2(c)) démontre que, même en *incluant* les forces de courte portée, la distorsion APE n'est pas significativement défavorisée au niveau harmonique et on serait tenté de penser que ce sont les anharmonicités qui sont responsables de l'état fondamental obtenu. Il est donc intrigant de constater que la ferroélectricité est une règle plutôt qu'une exception et on peut se demander pourquoi les états fondamentaux anti-polaires (et probablement antiferroélectriques) résultant de la seule condensation du mode APE en bords de zone ne sont jamais observés dans les pérovskites cubiques simples.

Afin de répondre à ces questions, nous présentons ici une étude du $BaTiO_3$ dans laquelle nous essayons de comprendre pourquoi ce composé ne développe aucun état APE. Le Tableau 3.1 présente les paramètres de maille relaxés des phases FE observées dans le $BaTiO_3$, ainsi que des phases associées aux modes mous en bords de zone.

Les modes non-polaires sont légèrement moins instables que le mode polaire. Nous constatons que le gain d'énergie associé aux phases FE est double de celui des phases APE. A la Figure 3.6 nous avons tracé les puits de potentiel associés à la condensation des modes FE (Γ_4^- , courbe rouge) et APE (X_5^- et M_3^- , courbes continues verte et bleue, respectivement) dans la direction z . Ceci confirme que le mode FE produit un gain d'énergie plus substantiel que les modes APE. Afin de comprendre le rôle des interactions dipôle-dipôle, nous avons également condensé le vecteur propre des modes X_5^- et M_3^- , $\uparrow\downarrow$, mais dans une configuration FE, $\uparrow\uparrow$ (c'est-à-dire en négligeant le facteur de phase -1 en passant d'une maille à la suivante, Figure 3.6, courbes en pointillés verte et bleue, respectivement). Nous constatons que cela a un effet marginal sur les puits de potentiel.

Afin de fournir une analyse plus qualitative nous effectuons un ajustement (*fitting*) de ces

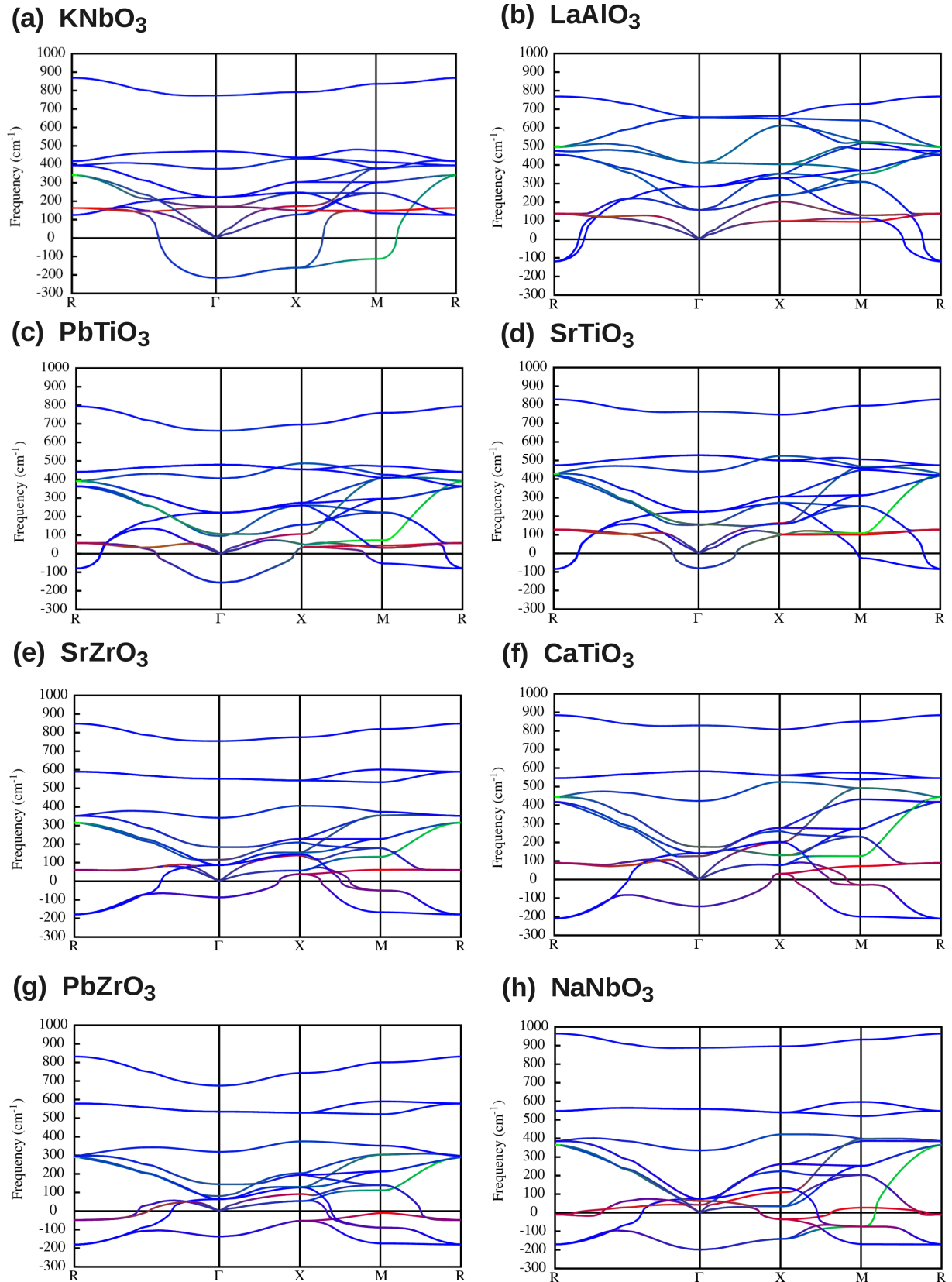


FIGURE 3.5 – Courbes de dispersions de quelques pérovskites dans la phase cubique de haute symétrie au volume GGA-WC le long du chemin $R - \Gamma - X - M - R$ de la zone de Brillouin cubique.

Groupe d'espace	FE _z		FE _{xy}		FE _{xyz}		APE _X		APE _M	
	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>P4mm</i>	<i>Amm2</i>	<i>R3m</i>	<i>Pmma</i>	<i>P4/nmm</i>				
V	63.41	64.13	64.30	64.34	63.91	63.84				
<i>a</i>	3.988	3.973	4.026	4.007	7.964	5.629				
<i>b</i>	3.988	3.973	4.026	4.007	3.976	5.629				
<i>c</i>	3.988	4.063	3.967	4.007	4.037	4.029				
P		37.9	41.5	42.2						
ΔE		-16.7	-21.2	-22.9	-8.4	-6.0				
Modes			Γ_4^-		X_5^-	M_3^-				
ω (cm ⁻¹)			193 <i>i</i> (FE)		155 <i>i</i> (APE)	128 <i>i</i> (APE)				

TABLE 3.1 – Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), paramètres de maille (\AA), polarisation ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) et gain d'énergie ΔE (meV/f.u.) par rapport à la phase paraélectrique des phases FE, avec la polarisation le long des axes [001] (FE_z), [110] (FE_{xy}) et [111] (FE_{xyz}), ainsi que des phases APE le long des directions [100] (APE_X) et [110] (APE_M), respectivement. L'angle des phases orthorhombique *Amm2* et rhomboédrique *R3m* est égal à 89.8° et 89.9°, respectivement. Nous rapportons également les modes et fréquences de phonons mous ω (cm⁻¹) aux points Γ , *X* et *M* de la zone de Brillouin.

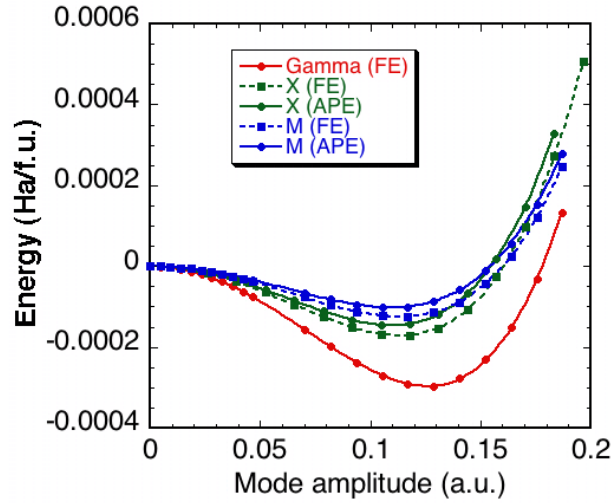


FIGURE 3.6 – Puits de potentiel des énergies totales (Ha/f.u.) en fonction des amplitudes des modes mous, Γ_4^- (FE, rouge), X_5^- (APE, vert), et M_3^- (APE, bleu) observés dans le BaTiO₃ cubique. Les courbes en pointillés consistent en la condensation des modes X_5^- (FE, vert) et M_3^- (FE, bleu) en Γ .

courbes, de la forme $\Delta E = A\eta^2 + B\eta^4$, afin d'évaluer leurs coefficients A , harmoniques, et B , anharmoniques. Vu que $A = C\omega^2$, nous rapportons également la valeur de ω associée à la courbure A (avec $C \simeq -1.10^{-6}$). Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.2

Mode	Configuration	A (ω)	B
Γ_4^-	FE	-0.037 (193i)	1.173
X_5^-	APE	-0.024 (156i)	1.010
X_5^-	FE	-0.026 (163i)	1.027
M_3^-	APE	-0.017 (130i)	0.713
M_3^-	FE	-0.019 (139i)	0.751

TABLE 3.2 – Paramètres d'ajustement des puits d'énergies, A est le facteur harmonique, exprimé en fonction de la fréquence ω (cm^{-1}), et B est le facteur anharmonique des courbes d'énergies.

Nous constatons d'abord en observant les modes Γ_4^- (FE), X_5^- (APE) et M_3^- (APE) que les anharmonicités (B) des modes APE sont plus faibles que celle du mode FE. C'est donc bien la plus grande instabilité de ce mode au niveau harmonique qui justifie le plus grand gain d'énergie qui lui est associé. Notons que $\Delta E_{\min} = -\frac{A^2}{4B}$ de sorte qu'une petite modification de A aura un effet substantiel sur ΔE .

Si on compare maintenant les modes X_5^- et M_3^- dans les configurations FE et APE, on ne note que de très légers changements. Alors que la configuration de dipôles APE est *a priori* énergétiquement plus faible que la FE, on observe que l'instabilité harmonique tend à augmenter dans la configuration FE. Ce résultat est assez surprenant. Il démontre clairement que l'agencement des dipôles entre X , M et Γ joue finalement un rôle négligeable. Ce qui explique la plus grande instabilité en Γ par rapport à X et M c'est le changement de vecteur propre.

Dans la Figure 3.7 nous visualisons les mouvements atomiques associés aux modes instables observés aux points Γ , X et M de la zone de Brillouin. Le mode polaire en Γ correspond à

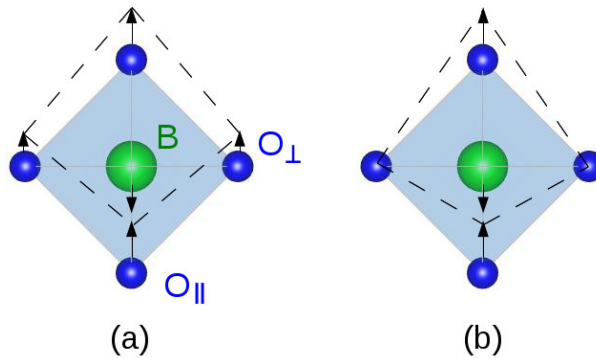


FIGURE 3.7 – Vue schématique de la cage d'oxygène : (a) mode FE (Γ), tous les oxygènes bougent de telle sorte que la cage tend à rester rigide, (b) mode APE (X et M), seuls les oxygènes O_{\parallel} bougent, déformant ainsi sensiblement la cage d'oxygènes.

un déplacement relativement rigide de la cage d'oxygènes (Figure 3.7(a)), tandis que les modes non-polaires en X et M , davantage en M , engendrent une *déformation* significative de la cage d'oxygènes, par le fait que certains oxygènes (O_{\perp}) restent immobiles. Les moins grandes instabilités observées en bords de zone peuvent s'expliquer par le fait que la déformation de la cage d'oxygènes coûte de l'énergie.

Ainsi, dans le BaTiO_3 , ce n'est pas l'interaction dipôle-dipôle qui fait que le mode FE en Γ soit plus instable, mais ceci est lié au fait que le mode polaire est associé à un mouvement rigide de la cage d'oxygènes tandis que les modes en bords de zone provoquent une distorsion moins favorable de

cette cage (Figures 3.7(b)). Cette conclusion se généralise aisément aux autres composés ABO_3 et explique pourquoi, lorsqu'ils développent une branche d'instabilités FE-APE, ils préfèrent systématiquement condenser l'instabilité en Γ .

Bien que la plupart des composés pérovskites exhibent une instabilité FE dans leur structure cubique de haute symétrie (Figure 3.5) peu d'entre eux sont finalement FE. Cela provient du fait que beaucoup d'entre eux développent en plus des instabilités AFD en compétition correspondant aux modes instables R_4^+ et M_3^+ , associés aux rotations d'oxygènes. Au sein de la structure pérovskite, le sous-réseau formé par les atomes d'oxygènes définit un site octaédrique avec un atome d'oxygène à chaque sommet : pour assurer la rigidité de l'octaèdre, la rotation de celui-ci dans le sens négatif (sens des aiguilles d'une montre) autour de l'axe z devra naturellement se propager aux octaèdres proches voisins dans le plan $x - y$ à travers des mouvements alternatifs positif/négatif, mais elle sera plutôt indépendante de ce qui se passera dans le prochain octaèdre le long de la direction z (relié par un oxygène immobile). Les rotations d'oxygènes exigent une corrélation bi-dimensionnelle dans l'espace réel, et se localiseront au sein d'une branche de modes instables s'étendant du point R au point M (instabilité en forme de tube mono-dimensionnel dans l'espace réciproque). Pratiquement, la plupart des phases AFD sont issues de la condensation d'un ou d'une combinaison de modes R_4^+ et M_3^+ en bords de zone.

Selon notre définition, les modes R_4^+ et M_3^+ sont des mouvements d'oxygènes purement antiferrodistortifs, mais il est important de noter que quelques unes de leurs combinaisons permettent l'apparition de déplacements cationiques supplémentaires par un couplage trilineaire avec les modes anti-polaires comme $\lambda Q_{M_3^+} Q_{R_4^+} Q_{X_5^+}$ et $\lambda Q_{M_3^+} Q_{R_4^+} Q_{R_5^+}$: les phases $Cmcm$ ($a^0 b^+ c^-$), $Imma$ ($a^- a^- c^0$) et $Pnma$ ($a^- b^+ a^-$) ont ainsi un caractère mixte, incluant les antiferrodistorsions *propres* et une composante APE *impropre*. De tels systèmes APE constituent donc de bons candidats AFE vu que le mode FE, typiquement stabilisé par les rotations d'oxygènes, est souvent à basse fréquence. Signalons que la phase AFD/FE $R3c$ est souvent en compétition avec l'état fondamental $Pnma$ et pratiquement proche en énergie. Dans des tels systèmes, où la phase AFE est principalement produite par un mouvement AFD, la relation entre les phases AFE et polaire sera faible, exigeant un changement considérable de la structure, en accord donc avec ce que préconise K. M. Rabe [109]. Il reste cependant une question de la définition de savoir si la proximité de la phase FE dans les composés $Pnma$ tels que le $CaTiO_3$ par exemple, fait de lui potentiellement un composé AFE ou plutôt un composé incipient FE comme plus souvent considéré dans la littérature. La réponse est sans doute dans la réponse à champ électrique et à la forme du cycle d'hystérèse.

Il est finalement intéressant de comparer les pérovskites AFE existantes. Malgré leur petit nombre, nous observons qu'il existe des AFE avec des cations dits polaires sur le site A ($PbZrO_3$, $PbHfO_3$) ou sur le site B ($AgNbO_3$, $NaNbO_3$) de la structure pérovskite. Ceci empêche une règle simple basée sur cette considération, à l'instar de l'existence des sites A ($PbTiO_3$) et B ($KNbO_3$) qui mènent tous les deux à l'état FE.

En regardant les composés $PbZrO_3$ et $NaNbO_3$ (Figure 3.5(g)-(h)), nous voyons qu'ils ont des courbes de dispersion de phonons similaires incluant les branches instables FE et AFD. Les deux ont une grande maille élémentaire dans leur état fondamental favorisant les modes AFD et pourraient probablement être des AFE impropres comme cela a été suggéré pour $NaNbO_3$ [110] (et ses références). Curieusement, nous notons que les nombreux modes différents qui produisent l'état fondamental du $PbZrO_3$ appartiennent tous au même sous-espace.

Il est intrigant de noter que dans toute la littérature la plupart de pérovskites AFE à l'état massif présentent aussi une rotation de leurs octaèdres d'oxygènes BO_6 . A notre connaissance, il n'existe jusque là aucun contre-exemple expérimental (à l'exception de WO_3 mais qui n'est pas une véritable pérovskite), menant à la question fondamentale de savoir si le mode APE peut exister dans les pérovskites sans rotations d'octaèdres ou si il est nécessairement induit par les

rotations d'octaèdres. Pour la comparaison, gardons jusqu'ici à l'esprit que la grande majorité des composés FE ne présentent pas de rotation d'octaèdre (ex. BaTiO₃, KNbO₃, PbTiO₃) et au contraire seulement très peu de composés FE présentent aussi des rotations aux conditions ambiantes (ex. BiFeO₃).

Rappelons aussi que la ferroélectricité peut être aussi bien *propre* qu'*impropre* [51]. Des études supplémentaires devront aider aussi à distinguer l'antiferroélectricité *propre*, avec le déplacement APE comme paramètre d'ordre principal, de l'antiferroélectricité *impropre*, dans laquelle une autre grandeur physique (ex. rotations d'octaèdres) amène à la transition de phase. Existe-t-il une pérovskite principalement antiferroélectrique propre ? Si oui, nous devons donc nous attendre à un mode (mesurable) associé qui conduit à l'antiferroélectricité, similairement au mode dit mou observé dans les composés ferroélastiques ou ferroélectriques lors de changements de température [111, 112] ou de pression [107, 113]. Malgré le précédent travail de Samara [114] il n'est pas encore clair d'un point de vue expérimental s'il existe un mode mou APE (couplé ou pas) qui cause la transition AFE. Connaissant la compréhension fournie par les modes mous FE et ferroélastique pour leurs propriétés associées, cette question est particulièrement importante.

Notons qu'au-delà des pérovskites simples, certaines solutions solides combinant différents matériaux ABO₃ ont aussi été rapportés comme étant AFE, c'est le cas par exemple des solutions Sr_{0.9-x}Ba_{0.1}Ca_xTiO₃ [115] et (Na_y,Bi_z)Ti_{1-x}O_{3(1-x)-x}BaTiO₃ [116]. Bien que des solutions solides avec leur structure locale complexe et leurs compétitions ne soient pas probablement l'approche de choix pour comprendre le mécanisme fondamental conduisant à l'antiferroélectricité, la méthodologie utilisée dans la recherche des propriétés FE dans les alliages pérovskites [117, 118] pourrait aussi guider la recherche de nouveaux composés AFE. Finalement, les méthodes d'alliages pourraient aussi mener à la découverte de phénomènes inattendus comme l'induction d'une phase AFE par champ électrique sans être proche de la phase FE [119].

3.5 Antiferroélectricité dans les structures en couches et films minces

L'antiferroélectricité a été rapportée dans des films minces des pérovskites naturelles à l'état massif tels que les composés Aurivillius et Ruddlesden-Popper. Les composés Ruddlesden-Popper sont de formule générale A_{n+1}B_nO_{3n+1} et peuvent être vus comme n couches de structure pérovskite séparées par une couche de sel gemme binaire de structure AO. Ce type de matériau a fait l'objet de plusieurs études fondamentales grâce à son état fondamental complexe obtenu par un couplage mixte de distorsions FE, AFD et APE. Récemment, Birol *et al.* [101] ont mis en lumière que l'ordre FE et AFE dans le Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}, avec une polarisation parallèle aux couches, est dégénéré. Ils ont démontré que la couche simple SrO de sel gemme est suffisante pour supprimer la cohérence entre les blocs de pérovskites résultant dans une orientation indépendante du bloc de polarisation dans le plan aussi bien en parallèle qu'en anti-parallèle.

Les cristaux Aurivillius sont constitués d'une couche simple de Bi₂O₂ avec une structure fluorite alpha-PbO et de n couches de pérovskites A_{n+1}B_nO_{3n+1}. Souvent l'état fondamental des cristaux Aurivillius est FE, cependant un cas a été rapporté être AFE : Bi₂W₂O₉ [102]. Il a été aussi rapporté un état fondamental AFE dans les composés Sb₂WO₆ et Sb₂MoO₆, qui sont isostructuraux aux cristaux Aurivillius dans lesquels le Bi de la couche fluorite est remplacé par du Sb [120]. Dans ce dernier cas, seuls des mouvements de cations ont été observés et aucun cycle d'hystérèse n'a été mesuré. Peu d'études ont été faites sur ces cristaux Aurivillius APE, de telle sorte que l'origine de leur état fondamental reste à être explorée.

L'antiferroélectricité a aussi récemment été observée dans les films minces AgNbO₃ en croissance épitaxiale sur un substrat (001) SrTiO₃ [121]. Lorsque des films minces sont en croissance sur un substrat donné, la distance atomique dans le plan de ce dernier impose la distance ato-

mique dans le plan du matériau du film. Dans la Ref. [121] les films minces AgNbO_3 ont été développés sur des substrats (001), (110) et (111) du SrTiO_3 . Curieusement, des mesures d'hystérèse sur les directions (110) et (111) montrent que le film est FE. Lorsqu'il est développé dans la direction (001) du substrat SrTiO_3 le film mince montre un double cycle d'hystérèse AFE. Un double cycle d'hystérèse a aussi été rapporté dans des films minces BiCrO_3 en croissance épitaxiale sur le substrat (001) de SrTiO_3 [122]. Ceci met en lumière la possibilité de concevoir des nouveaux matériaux AFE en jouant avec les techniques de contrainte épitaxiale dans les films minces, une direction qui a été prouvée comme étant très efficace dans la désignation des nouvelles phases FE dans les oxydes pérovskites [123].

Une autre approche originale dans la recherche des nouveaux AFE est de jouer avec des interfaces dans des super-réseaux. Ici encore, des tels effets d'interfaces ont été prouvés comme étant extrêmement intéressants dans les oxydes pérovskites FE dans lesquels un couplage inattendu des instabilités à l'interface peut révéler de nouvelles phases FE qui étaient impossible à former dans les composés simples à l'état massif. Pour l'antiferroélectricité, ceci a été observé par exemple dans les super-réseaux $\text{SrTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ où les états massifs parent SrTiO_3 et BaZrO_3 sont AFD paraélectrique dans leur état fondamental [124]. Quand ils sont combinés dans des super-réseaux artificiels en couches, le matériau se retrouve être FE pour des larges périodicités et AFE pour des petites périodicités. Un comportement AFE similaire a aussi été observé dans les super-réseaux $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ [125]. Dans ces cas le terme APE serait sans doute plus adapté tant qu'un double cycle d'hystérèse n'a pas été mesuré. Une transition AFE–FE a par contre été observée dans des super-réseaux $\text{PbZrO}_3/\text{PZT}$ en allant de la grande à la petite épaisseur des couches [126], mettant en lumière la possibilité de conduire des transitions de phases FE–AFE en jouant avec la périodicité des super-réseaux.

Dans une récente étude ab-initio des super-réseaux $(\text{BaTiO}_3)_m/(\text{BaO})_n$, construits avec m couches de la pérovskite BaTiO_3 et n couches de sel gemme BaO en alternance [127], Bousquet *et al.* ont montré la possibilité de concevoir et modifier les instabilités APE en jouant avec la périodicité m/n et la contrainte épitaxiale. Le système a été simulé sous une contrainte épitaxiale de compression, condition qui favorise la direction en dehors du plan de la polarisation FE du BaTiO_3 et supprime l'instabilité polaire dans le plan. Dans cette condition, quand m est petit le système ne montre aucune instabilité et est donc PE. Quand m atteint une valeur critique, curieusement une instabilité APE apparaît *seule* en bord de zone. Bien que cette instabilité APE est reliée à la branche polaire FE en Γ , les auteurs ont montré que le système pourrait être AFE dans son état fondamental et ainsi mener à une instabilité APE solitaire. Ceci fait de ce système un parfait composé académique AFE mené seulement par une instabilité APE et, comme discuté précédemment, une telle possibilité n'a jamais été observé auparavant. Ils rapportent que cette branche instable APE n'est rien d'autre que celle observée dans le BaTiO_3 cubique. Dans le super-réseau l'instabilité FE du BaTiO_3 en Γ est cependant pénalisée par un champ électrique dépolarisant dû au coût d'énergie pour polariser la couche BaO (BaO n'est pas FE dans son état fondamental). Puisque les instabilités APE ne sont pas affectées par un champ électrique dépolarisant (les déplacements APE ne couplent pas avec un champ électrique comme le fait la polarisation FE), il apparaît qu'un mixage d'un FE avec un isolant régulier pourrait permettre le contrôle des compétitions entre les instabilités polaires et APE dans des tels super-réseaux artificiels. Cette étude représente une analyse fondamentale dans laquelle une antiferroélectricité propre peut être construit par simulation.

En regard de ces résultats préliminaires, observer les surfaces et interfaces en contrainte apparaît être en réalité une approche prometteuse pour concevoir les matériaux AFE.

En plus des distorsions complexes de réseau à l'interface des super-réseaux pérovskites, les travaux récents mettent aussi en évidence de telles distorsions à la surface des pérovskites à l'état massif (menant à ce qu'on appelle l'effet de peau [128]-[131]) et aussi dans les parois de

domaines des pérovskites (multi)ferroïques [132]-[134]. Les deux derniers effets ont attiré un intérêt significatif à cause des conséquences physiques fascinantes et des propriétés liées aux distorsions. Nous croyons qu'un regard plus rapproché sur de telles distorsions pourrait bien révéler la présence d'instabilités antiferroélectriques.

3.6 Perspectives

Durant les dix dernières années, des avancées significatives ont été faites dans la synthèse et la compréhension des matériaux multiferroïques. Alors que cette classe de matériau était supposée être très rare en 2000 [135], l'effort considérable de recherche au niveau international a depuis lors mené à une abondance de matériaux multiferroïques avec un mécanisme de couplage magnétoélectrique jusqu'ici inattendu, dont quelques uns avec un potentiel considérable pour une variété d'applications.

Parmi les propriétés ferroïques dans les multiferroïques, l'antiferroélectricité est la seule propriété qui n'est ni bien connue, ni bien exploitée. Dans cette étude nous soutenons que l'antiferroélectricité mérite un peu plus d'attention, tant pour une meilleure compréhension des compétitions entre instabilités dans les pérovskites que pour ouvrir la voie à des applications potentielles. Nous sommes convaincus qu'une recherche expérimentale et théorique systématique sur les pérovskites AFE permettra d'augmenter significativement le nombre de composés AFE connus, potentiellement avec des nouveaux mécanismes de couplage, similairement à l'histoire récente de multiferroïques.

Bien que les forces agissantes et les compétitions dans les pérovskites AFE restent à être élucidés, il semble clair qu'un rôle clé est réservé aux rotations d'octaèdres. Nous pensons que le couplage avec les rotations est d'un intérêt particulier pour régler les fonctionnalités parce qu'elles peuvent être facilement guidées par des paramètres externes. Particulièrement, les changements des angles de rotation et de la direction modifient directement la liaison $B-O-B$, qui est le paramètre critique pour l'échange magnétique, dans le cas où le cation B est un métal de transition magnétique, qui pourrait ouvrir la voie à un nouveau mécanisme de couplage magnéto-électrique. Un composé *multi-antiferroïque* pourrait se révéler être un matériau particulièrement intéressant en combinant les propriétés AFM et AFE avec un couplage magnétoélectrique assez considérable, mais sans une magnétisation macroscopique ou une polarisation électrique. D'autres applications pourraient utiliser les solutions solides pérovskites AFE sans plomb avec les propriétés électrostrictives qui ont été proposées pour générer un champ électrique induit par le *strain* avec un potentiel pouvant remplacer les matériaux piézoélectriques industriels standards à base de plomb [104].

Finalement, nous rappelons que les calculs par les premiers principes ont joué dans les années passées un rôle de plus en plus important dans la compréhension et la prédiction de propriétés ferroélectriques et des matériaux [136, 137]. Nous pensons que de tels calculs ab-initio présentent également un fort potentiel pour comprendre et concevoir des nouveaux matériaux AFE que ce soit à l'état massif, dans les films minces ou des matériaux de type composite.

Chapitre 4

Étude *ab-initio* du PbZrO_3

4.1 Introduction

Le zirconate de plomb, PbZrO_3 , dont la température de fusion est de 1250°C , attire l'attention, tant en recherche fondamentale qu'en industrie, pour deux raisons : 1° il est le premier cristal à être identifié, en 1951, comme un antiferroélectrique [10], au-dessous de 230°C , la transition AFE-FE (sous l'application d'un champ électrique intense), responsable du double cycle d'hystérèse observé dans ce matériau [138] (Figure 1.10), pouvant être exploitée pour stocker et générer de l'énergie électrique [139], et, 2° il est le composé parent des solutions solides PZT, PLZT et PZTN (Ref. [46]) très riches en ion Zirconium, dont le couplage électromécanique très élevé est utilisé dans des applications industrielles¹.

La séquence des transitions de phases du PbZrO_3 a déjà fait l'objet de nombreuses discussions au niveau expérimental. Il est maintenant admis que, (i) à basse température le PbZrO_3 est dans la phase stable orthorhombique antiferroélectrique centrosymétrique $Pbam$ (AFD/AFE), (ii) autour de 230°C il stabilise dans la phase rhomboédrique ferroélectrique $R3m$ et (iii) au-delà de 235°C il cristallise dans la phase cubique pérovskite idéale $Pm\bar{3}m$.

Les premiers travaux expérimentaux avaient rapporté une seule transition de phase aux environs de 230°C entre la phase de basse température $Pbam$ et la phase de haute température PE [48], [140]-[145]. L'état intermédiaire a été établi plus tard, bien que sa nature et sa structure atomique aient été très discutées [146]. D'une part, cette phase intermédiaire fut suggérée comme phase FE par analyse structurale aux rayons X [147]. Ce résultat fut soutenu par d'autres travaux ultérieurs expérimentaux, combinant diffraction des rayons X et diffusion de neutrons [148, 149], et théoriques [150]-[154]. Le calcul LDA a même démontré la coexistence de ces deux instabilités FE et AFE dans le PbZrO_3 , avec une très délicate balance entre elles [154, 155]. D'autre part, les analyses par diffusion de neutrons de Fujishita *et al.* [146] et de Teslic et Egami [95], identifièrent la phase intermédiaire comme étant plutôt une phase AFE, qu'ils ont nommée AFE-II, par rapport à l'état fondamental AFE-I. Indépendamment, d'autres travaux ont annoncé aussi la possibilité de présence d'une ferroélectricité, initialement estimée à $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [156] puis à une valeur bien plus faible ($0.05 - 0.09 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [114, 157], selon la direction [001] dans l'état fondamental orthorhombique antiferroélectrique, concluant au groupe d'espace non centrosymétrique $Pba2$ (AFD/AFE-FE) [150]. Mais la mise en évidence de cette ferroélectricité reste très hypothétique, comme nous le montrerons dans les sections suivantes. Le groupe d'espace $Pbam$ à l'état fondamental reste le plus soutenu [158].

Au niveau théorique, plusieurs études DFT ont déjà été faites. Singh [155], avec la LDA-LAPW (*all-electron*), s'est intéressé au calcul de la structure de bandes dans la phase cubique,

1. La réponse piézoélectrique géante de composés PZT est, par exemple, mis à profit dans de nombreux dispositifs (sonar, pilotage de pointe AFM, ...).

de l'énergie totale des phases AFD, à cations fixés, et de l'état fondamental $Pbam$. Les propriétés énergétiques et élastiques du PbZrO_3 dans les phases rhomboédrique FE et orthorhombique AFE ont été étudiées, sous LDA-LAPW, par Kagimura *et al.* [152]. Leurs résultats montrent que la phase rhomboédrique FE est plutôt dans la symétrie $R3c$ (AFD/FE), avec une énergie plus haute que l'état fondamental $Pbam$. Baedi *et al.*, avec la GGA-PBE/FLAPW, présentent les propriétés structurales, électroniques et optiques du PbZrO_3 , dans ses deux phases cubique et orthorhombique. Ghosez *et al.* [159], avec la LDA-PZ, ont fait une étude comparative de relations entre les courbes de dispersion de phonons des composés BaTiO_3 , PbTiO_3 , et PbZrO_3 dans la phase cubique. Pintilie *et al.* [138], avec les mesures électriques en fonction de la température, ont démontré la coexistence FE-AFE dans les films minces PbZrO_3 en épitaxie. Waghmare et Rabe [150], sous LDA-PZ, ont évoqué l'importance des anharmonicités dans les transitions de phases du PbZrO_3 . Mais les propriétés dynamiques des phases du PbZrO_3 n'ont pas encore, à notre connaissance, fait l'objet d'une étude théorique systématique et approfondie.

Dans la présente étude, nous discutons des délicates compétitions entre les instabilités et interactions dans le PbZrO_3 , nous analysons en détail le mécanisme de transition de phase dans ce système, ses effets sur le volume et les déplacements atomiques. Nos résultats montrent une possible coexistence des phases $R3c$ et $Pbam$, et rejettent l'existence de la phase $Pba2$.

4.2 Détails techniques

En plus des considérations générales présentées dans la section 2.6, les orbitales $6s$, $6p$, et $5d$ pour Pb, $4s$, $4p$, $4d$, et $5s$ pour Zr, $3s$, $3p$, et $3d$ pour Ti, et $2s$ et $2p$ pour O ont été considérées comme électrons de valence pour les composés PbZrO_3 et PbTiO_3 . Pour condenser les différentes instabilités, les supercellules $2 \times 2 \times 2$ contenant 40 atomes (Figure 6.1), et une grille contenant $4 \times 4 \times 4$ points k , pour les phases $R3m$ et $R3c$, ainsi que $\sqrt{2} \times 2\sqrt{2} \times 2$ (Figure 4.1), et une grille contenant $6 \times 3 \times 4$ points k , pour les phases $Pbam$ et $Pba2$, ont été utilisées. Nous avons explicitement vérifié, dans certains cas, que l'énergie relative de chaque phase est bien convergée et indépendante du choix de la maille. Comme nous l'avons mentionné précédemment, nos cal-

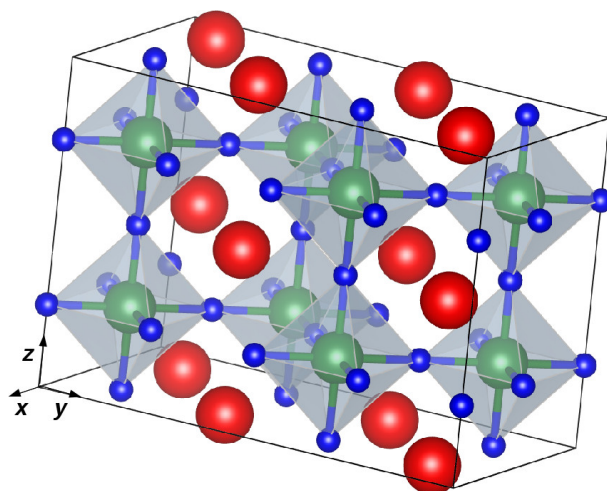


FIGURE 4.1 – La maille élémentaire de la phase orthorhombique du PbZrO_3 (Pb, grosses boules rouges ; Zr, moyennes boules vertes ; O, petites boules bleues). Les longueurs selon x , y et z valent $\sqrt{2}a_0$, $2\sqrt{2}a_0$ et $2a_0$, respectivement.

culs ont été faits avec des pseudopotentiels à norme conservée, principalement la fonctionnelle GGA-WC et, dans certaines situations, des calculs complémentaires LDA, disponibles sur le site

ABINIT, et GGA-PBE [160], disponibles sur le site “RappeGroup”², ont été faits pour l’analyse des résultats. Tous les commentaires sans mention spécifique sous-entendent donc nos calculs GGA-WC.

Dans les deux sections suivantes, nous présentons les propriétés structurales et les courbes de dispersion de phonons calculés dans la phase cubique 5-atomes du PbZrO_3 , en les comparant avec le PbTiO_3 . Nous présentons également les charges effectives calculées, la constante diélectrique, et caractérisons la phase relativement stable FE rhomboédrique.

4.3 Propriétés structurales

Dans la phase cubique PE de haute symétrie, les positions atomiques sont fixées par symétrie et c’est seulement le paramètre de maille qui est relaxé. Nos résultats sont présentés dans le Tableau 4.1, en comparaison avec d’autres données théoriques et expérimentales. Nos constantes de réseau $a_0 = 4.1379 \text{ \AA}$ et $a_0 = 3.9335 \text{ \AA}$, respectivement pour le PbZrO_3 et le PbTiO_3 , délimitant ainsi l’intervalle des volumes des solutions solides $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, sont en bon accord avec les données expérimentales, avec seulement une divergence de 0.2% et 0.1%. Comme attendu, la tendance LDA est de sous-estimer la constante de réseau, tandis que la GGA-PBE tend à la sur-estimer davantage que la GGA-WC. Et, comme nous allons le voir plus loin dans l’analyse de l’état fondamental, les compétitions entre différentes instabilités dans le PbZrO_3 sont très sensibles à ces tendances des fonctionnelles.

Approche	Méthode	PbZrO ₃		PbTiO ₃	
		a_0	Ref.	a_0	Ref.
Théorie	PW-PP (GGA-WC)	4.1379	présent	3.9335	présent
	PW-PP (LDA)	4.1018	présent	3.8799	présent
	PW-PP (LDA)	4.120	[154]	3.894	[161]
	USPP (LDA)	4.11	[162]	3.89	[162]
	PW-PP (GGA-PBE)	4.1978	présent	3.9756	présent
	FLAPW (GGA-PBE)	4.18	[153]	3.958	[161]
	HF-DFT (B3PW)	4.18	[163]	3.93	[163]
	Expérience	Rayons X et Poudre de neutrons	4.1614 (520 K) 4.13 (à 0K)	[164] [162, 166]	3.93 3.9688

TABLE 4.1 – Paramètres de maille cubique (\AA) des composés PbZrO_3 et PbTiO_3 , obtenus par différentes méthodes et différentes fonctionnelles (B3PW, fonctionnelle hybride) en comparaison aux données expérimentales. La valeur expérimentale 4.13 \AA du PbZrO_3 a été extrapolée à 0 K (Ref. [166]).

Nos calculs décrivent le PbZrO_3 comme un bon isolant avec un gap direct 2.33 eV (1.94 eV pour le PbTiO_3) au point X (indirect entre Γ et R pour le PbTiO_3), presque égale au gap indirect entre les points R et X , de la zone de Brillouin. La caractéristique de la GGA est, entre autres, qu’elle sous-estime, d’environ 30 à 40%, le gap expérimental, qui vaut 3.70 eV (3.40 eV pour le PbTiO_3) [163], mais reproduit correctement le caractère isolant de ce matériau.

2. <http://www.sas.upenn.edu/rappegroup/research/pseudo-potential-gga.html>

4.4 Courbes de dispersion de phonons

Même si l'état fondamental d'un système peut s'avérer plus complexe, le calcul des courbes de dispersion de phonons dans la phase cubique (5-atomes) offre une vue globale des instabilités pouvant condenser progressivement, pour donner l'état fondamental. Au préalable, la connaissance du tenseur de constante diélectrique optique et des charges effectives de Born est aussi nécessaire pour décrire la contribution des interactions dipolaires, qui modèlent les constantes de force à longue portée.

Dans le Tableau 4.2, nous rapportons les calculs, au paramètre de maille relaxé, de la constante diélectrique électronique (ϵ^∞) et des charges effectives de Born (Z^*) du PbZrO_3 cubique, et nous les comparons avec le PbTiO_3 , le BaTiO_3 et autres données antérieures. Dans la structure cubique, les valeurs de Z^* pour Pb/Ba et Zr/Ti sont isotropes tandis que pour O deux valeurs sont à considérer, selon que l'atome O se déplace le long de la liaison Zr/Ti–O (O_{\parallel}) ou perpendiculairement à celle-ci (O_{\perp}). Comparativement à la valeur expérimentale, la constante diélectrique optique calculée GGA ou LDA est surestimée. L'erreur dans nos calculs est d'environ 27% dans le BaTiO_3 , dont la valeur expérimentale extrapolée est de 5.40 [159] et de 3% dans le PbTiO_3 , pour lequel la valeur expérimentale extrapolée rapportée dans Ref. [28] est de 8.64, alors que le calcul LDA de Ghosez *et al.* [159], fait au paramètre de maille expérimental la sous-estime à 8.24. Pour le PbZrO_3 , il n'y a pas de donnée expérimentale dans la phase cubique, seulement dans la phase orthorhombique, où la constante diélectrique vaut environ 4.8 [167].

Les charges effectives de Born anormales sont une caractéristique commune des composés ABO_3 : les amplitudes sont plus importantes que les valeurs nominales attendues dans une structure purement ionique. Cet effet, plus prononcé pour les atomes Ti et O_{\parallel} dans le PbTiO_3 , soit $7.36e$ et $-6.07e$, respectivement, et dans le BaTiO_3 , avec $7.50e$ et $-5.94e$, respectivement, est relié au transfert dynamique de charge entre les orbitales d de B et $2p$ de O [27]. Ceci reflète la sensibilité du caractère partiellement covalent de la liaison Ti–O au déplacement atomique [159]. La contribution anormale à la charge du Pb, dans PbZrO_3 et PbTiO_3 , au-delà de la charge $+2e$, est de loin plus importante que la contribution à la charge du Ba dans BaTiO_3 , ou Sr dans SrZrO_3 (Tableau 6.2). Cette caractéristique particulière de cet atome est en relation avec sa paire libre (lone pair) d'électrons $6s$. Celle-ci, en effet, se localise comme si elle entrait en liaison, mais avec le vide, et pousse par ce fait l'ion Pb dans la direction opposée [51]. Nous pouvons remarquer que de toutes les pérovskites étudiées dans cette thèse c'est l'atome Pb qui possède la plus grande charge effective anormale de Born sur le site A . Ajoutons à cela, mais dans une faible mesure, avec l'augmentation concomitante dans l'amplitude du $Z^*_{O_{\perp}}$, le caractère partiellement covalent du déplacement atomique de la liaison Pb–O.

Atom	PbZrO_3		PbTiO_3		BaTiO_3
	Présent	[159]	Présent	[28]	Présent
Z^*_A	3.95	3.93	3.92	3.90	2.74
Z^*_B	6.07	5.89	7.36	7.06	7.50
$Z^*_{O_{\parallel}}$	-5.04	-4.82	-6.07	-5.83	-5.94
$Z^*_{O_{\perp}}$	-2.49	-2.50	-2.61	-2.56	-2.15
ϵ^∞	7.17	6.97	8.90	8.64	6.88

TABLE 4.2 – Charges effectives de Born ($|e|$) et tenseur constante diélectrique optique des composés PbZrO_3 , PbTiO_3 , et BaTiO_3 cubiques. Les charges nominales des ions A , B et O, valent, respectivement, $+2|e|$, $+4|e|$ et $-2|e|$.

Dans les Figures 3.5(c) et 3.5(g) nous rapportons les courbes de dispersion de phonons du PbTiO_3 et du PbZrO_3 cubiques, respectivement. Les lignes $\Gamma - X$, $\Gamma - M$ et $\Gamma - R$ sont le

long des directions [100], [110] et [111], respectivement. Les valeurs négatives de ω (cm^{-1}) dans les graphiques correspondent aux fréquences de phonons imaginaires et sont reliées aux modes instables. Les modes instables déterminent la nature des transitions de phases. Le caractère de ces modes a donc aussi des implications significatives sur les propriétés des systèmes.

Pour le PbTiO_3 , le calcul LDA de Ghosez *et al.* [159] fait au paramètre de maille expérimental montre une instabilité APE en X , que nos calculs GGA-WC faits au paramètre de maille relaxé ne montrent pas. Dans notre étude du SrZrO_3 (Chap. 6), nous verrons également qu'un calcul LDA au paramètre de maille expérimental révèle aussi une instabilité en X , que le calcul GGA-WC au paramètre relaxé ne montre pas. Ceci souligne une fois de plus le caractère très sensible des phonons au volume de la maille. Les fréquences et natures ferroïques des modes instables sont résumées dans le Tableau 4.3, et la Figure 4.2 représente les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin cubique.

Points k	PbZrO ₃		PbTiO ₃	
	Mode	ω	Mode	ω
Γ (0, 0, 0)	Γ_4^-	137 <i>i</i> (FE)	Γ_4^-	155 <i>i</i> (FE)
X ($\frac{1}{2}$, 0, 0)	X_5^+	52 <i>i</i> (APE)		
M ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)	M_3^+	175 <i>i</i> (AFD)	M_3^+	52 <i>i</i> (AFD)
	M_5^-	89 <i>i</i> (APE)		
	M_2^-	10 <i>i</i> (APE)		
R ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	R_4^+	180 <i>i</i> (AFD)	R_4^+	80 <i>i</i> (AFD)
	R_5^+	48 <i>i</i> (APE)		

TABLE 4.3 – Modes et fréquences de phonons mous ω (cm^{-1}) du PbZrO_3 et du PbTiO_3 cubiques aux points Γ , X , M et R de la zone de Brillouin.

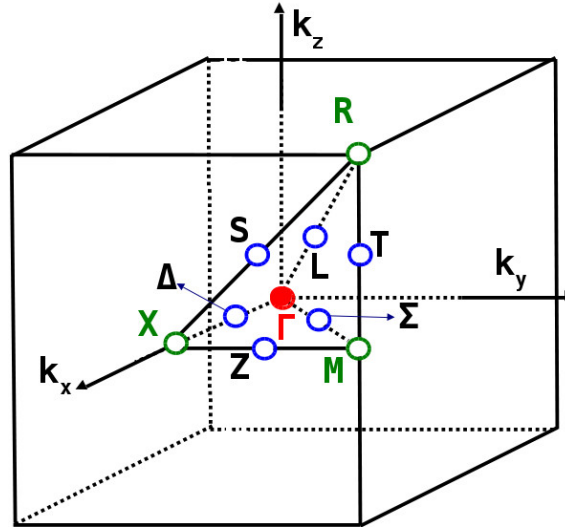


FIGURE 4.2 – Points de haute symétrie dans la zone de Brillouin cubique : Γ , $(0, 0, 0)\frac{\pi}{2a}$; Δ , $(\frac{1}{4}, 0, 0)\frac{\pi}{2a}$; X , $(\frac{1}{2}, 0, 0)\frac{\pi}{2a}$; Z , $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0)\frac{\pi}{2a}$; M , $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)\frac{\pi}{2a}$; T , $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})\frac{\pi}{2a}$; R , $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})\frac{\pi}{2a}$, S , $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})\frac{\pi}{2a}$; L , $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})\frac{\pi}{2a}$; Σ , $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)\frac{\pi}{2a}$.

PbTiO₃

Le PbTiO_3 ne subit qu'une seule transition de phase dans la structure FE tetragonale par rapport à la phase cubique pérovskite, en condensant seulement le mode polaire en Γ . La Figure

3.5(c) montre, en effet, que l'instabilité la plus importante est en Γ (Γ_4^- , $155i \text{ cm}^{-1}$), de manière consistante avec la structure de l'état fondamental FE observé. L'instabilité AFD y est très faible de sorte que la condensation du seul mode polaire dans le PbTiO_3 supprime automatiquement l'instabilité des modes non-polaires. Dans les autres ferroélectriques BaTiO_3 et KNbO_3 , lorsqu'on regarde les déplacements propres associés au mode FE (Tableau 4.4), le mode Γ_4^- est fortement dominé par les déplacements en sens contraires des ions Ti/Nb et O le long de la chaîne Ti/Nb–O, tandis que dans le PbTiO_3 , ce mode contient aussi une contribution non négligeable de déplacement en sens contraires des ions Pb et O dans le plan Pb–O ; laquelle contribution augmente davantage dans le PbZrO_3 au détriment de la chaîne Zr–O. Les deux autres modes M_3^+ ($52i \text{ cm}^{-1}$) et R_4^+ ($80i \text{ cm}^{-1}$) correspondent aux instabilités AFD, relatives aux rotations d'oxygènes, en phase et en antiphase. Les condensations individuelles et combinées de ces modes induisent de très faibles gains d'énergie. Nos calculs ont donné des différences d'énergies totales par rapport à la phase cubique de haute symétrie et angles de rotation suivants : $P4/mbm$ (-1.0 meV/f.u. , $c^+ = 3.1^\circ$), $I4/mcm$ (-5.0 meV/f.u. , $c^- = 4.6^\circ$), $Imma$ (-5.6 meV/f.u. , $a^- = 3.4^\circ$), $Pnma$ (-5.6 meV/f.u. , $a^- = 3.4^\circ$, $b^+ = 0.0^\circ$). Kobayashi *et al.* ont observé une transition de phase très faible et non identifiée dans le PbTiO_3 à -90°C [168, 169] qui pourrait être AFD. Cela semble improbable. Les compétitions entre le mode FE Γ_4^- et les autres modes AFD observés dans la phase cubique de haute symétrie font à ce que c'est le mode FE qui domine dans le PbTiO_3 (état fondamental $P4mm$, -84.0 meV/f.u.).

PbZrO₃

Dans le PbZrO_3 , la Figure 3.5(g) montre l'existence des branches de modes instables qui ne sont pas observées dans le PbTiO_3 . Les modes instables, Γ_4^- , X_5^+ , M_5^- et R_5^+ , sont dominés par les déplacements des atomes Pb et O, avec une faible contribution de l'atome Zr, les modes correspondant au déplacement de Zr contre O étant tous devenus stables. Tandis que dans le PbTiO_3 , les instabilités sont dominées par le mode Γ_4^- , dans le PbZrO_3 les modes AFD (M_3^+ et R_4^+) et APE (X_5^+ , M_5^- et M_2^-) sont aussi prépondérants. En allant du point R au point M de la zone de Brillouin, on voit que la courbe instable se stabilise rapidement dans le PbTiO_3 alors qu'elle reste instable à tous les points dans le PbZrO_3 . Concernant l'instabilité au point Γ , le déplacement propre est significativement dominé par les déplacements en sens contraires des atomes Pb et O (Tableau 4.4) tandis que le Zr semble maintenant bouger non plus *contre* mais *avec* les oxygènes. La phase AFD/AFE centrosymétrique $Pbam$, comme nous le verrons plus loin, est obtenue en condensant principalement les modes AFD au point R et APE au point Σ (Figure 4.2) dans le plan $[110]$ cubique.

Dans les trois sections suivantes, nous allons nous intéresser à la condensation des modes individuels FE, APE et AFD afin de comprendre leur évolution dans la stabilisation de l'état de plus basse énergie du PbZrO_3 .

4.5 Instabilité ferroélectrique

Dans quelle phase stabiliserait le PbZrO_3 s'il n'était que FE ? Dans le Tableau 4.4, nous rapportons les déplacements propres associés au mode FE Γ_4^- dans quelques composés ABO_3 en fonction de leurs facteurs de tolérance. Notons que, selon que l'on tient compte ou non de la masse de l'ion, la quantification de la contribution varie légèrement d'un atome à l'autre, comme le montrent les figures 4.4, sans toutefois changer la tendance générale.

De l'analyse du Tableau 4.4, nous remarquons que la prépondérance des sites A ou B dans la condensation du mode purement FE ainsi que l'intensité des charges de modes effectives (Equation (1.10)) varient avec le facteur de tolérance t , comme nous l'avons fait remarquer dans le chapitre 1. Les trois composés FE à l'état fondamental ont tous un facteur $t > 1$, et un vecteur

ABO_3	t	A	B	O_{\parallel}	O_{\perp}	\bar{Z}^*
SrZrO ₃	0.942	+0.068 (41)	-0.010 (01)	-0.060 (06)	-0.128 (26)	4.38
PbZrO ₃	0.943	+0.034 (23)	-0.014 (02)	-0.067 (07)	-0.145 (34)	5.07
NaNbO ₃	0.972	+0.057 (07)	+0.048 (21)	-0.088 (12)	-0.136 (30)	7.54
PbTiO ₃	1.001	+0.017 (06)	+0.054 (14)	-0.120 (23)	-0.133 (28)	8.19
BaTiO ₃	1.063	+0.001 (00)	+0.098 (45)	-0.147 (35)	-0.078 (10)	9.34
KNbO ₃	1.090	+0.003 (00)	-0.061 (35)	+0.135 (29)	+0.106 (18)	9.71

TABLE 4.4 – Facteur de tolérance (t), déplacements propres normalisés dans l’espace réel pour le mode instable FE au point Γ (polarisation selon z) et modes de charges effectives TO associés (tels que définis dans Ref. [82]). La matrice dynamique de vecteurs propres associée peut être obtenue en multipliant chaque valeur par le facteur de masse $\sqrt{M_i}$ approprié. Les valeurs entre parenthèses représentent la contribution de chaque atome (sachant qu’il y a deux anions O_{\perp}), en %, au déplacement total, calculée en fonction de son déplacement propre et de sa masse, sachant que $\sum n_i^2.M_i = 1$.

propre dominé par le cation B (AB pour le PbTiO₃), tandis que dans les composés AFD/AFE, avec un facteur $t < 1$, les instabilités sont davantage dominées par le cation A (AB pour le NaNbO₃). Dans le BaTiO₃ et le KNbO₃, le mode FE est dominé par le mouvement de Ti/Nb et des oxygènes en sens opposés le long de la chaîne Ti/Nb–O, la contribution de l’atome Ba/K étant très faible. Dans ces matériaux, les éléments de transition Ti et Nb sont petits par rapport à la taille du site B octaédrique, tandis que les cations Ba et K sont gros par rapport à leur enceinte (Tableau 1.2). Or, la prépondérance du site B , c’est-à-dire lorsque l’atome du site B a un petit rayon ionique, favorise significativement la tendance du diagramme de phases FE vers la structure rhomboédrique [170]. Dans le PbTiO₃, au contraire, le déplacement du cation Ti et des oxygènes en sens opposés le long de la chaîne Ti–O ainsi que le déplacement de Pb et des oxygènes en sens opposés dans le plan Pb–O contribuent tous les deux au mode FE qui stabilise l’état fondamental $P4mm$, aussi favorisé par un couplage important avec le *strain*.

L’étude du rôle joué par les atomes A et B conduisant à des instabilités dans les pérovskites a montré que, d’abord par la paire libre d’électrons du Pb et ensuite par sa double covalence Pb–O et Ti–O, le PbTiO₃ est plus semblable au PbZrO₃ qu’au BaTiO₃ [170]. Le composé à forte dominance du site A est plutôt AFD à l’état de basse énergie, tel le SrZrO₃ qui stabilise dans la phase AFD orthorhombique $Pnma$, avec une faible charge de mode effective. Le déplacement de l’atome O_{\parallel} est faible dans les composés AFD/AFE, et relativement doublé dans les FE, ce qui est caractéristique des rotations d’oxygènes dans les premiers. Dans les $AZrO_3$, la liaison A–O est plus covalente que la liaison B–O (en plus de l’effet *lone pair* du Pb). Cette relation entre les liaisons A–O et B–O dans les zirconates (où la covalence de la liaison A–O prévaut) est à l’opposé des pérovskites FE BaTiO₃ et KNbO₃, dans lesquelles c’est plutôt la covalence de la liaison B–O qui est plus prédominante par rapport à la covalence A–O. Contrairement aux liaisons ioniques, qui sont isotropes, les liaisons covalentes sont déterminées par les forces de valence directionnelles qui sont responsables des potentiels additionnels avec une longueur de liaison définie. En conséquence, des minima de potentiels locaux hors-centre peuvent apparaître, et peuvent piéger l’ion Pb formant des liaisons covalentes avec des atomes d’oxygène environnants, mais échangeant des partenaires [171]. La transition de phase dans le PbZrO₃ est aussi caractérisée par une transition ordre-désordre, qui est principalement déclenchée par l’activation thermique de l’ion Pb dans des positions hors-centre différentes [172]. Dans le NaNbO₃, les contributions des liaisons A–O et B–O sont quasi égales, ce qui rend davantage complexe les transitions de phases et délicats les couplages des instabilités dans ce composé.

Rappelons que dans l’analyse des courbes de dispersion de phonons (Figure 3.5(c)-(g)), nous identifions l’instabilité FE au point Γ , au centre de la zone de Brillouin (Figure 4.2). Comme

dans la symétrie cubique le mode instable FE est dégénéré trois fois, nous avons comparé les énergies des phases avec la polarisation le long de trois directions différentes afin d'identifier la phase polaire FE de plus basse énergie : la phase FE_z ($P4mm$) avec une polarisation orientée dans la direction [100], la phase FE_{xy} ($Amm2$) avec une polarisation orientée dans la direction [110] et la phase FE_{xyz} ($R3m$) avec une polarisation orientée selon la diagonale [111].

Nous présentons, dans le Tableau 4.5, les paramètres structuraux des trois phases polaires FE et leurs gains d'énergie par rapport à la phase cubique de haute symétrie. Afin d'analyser les effets additionnels du *strain* sur le gain d'énergie, nous avons, pour chaque phase FE, effectué deux calculs GGA-WC : Le premier calcul, que nous allons appeler le calcul courant (cal. 1), consistait à *autoriser la relaxation du strain*, c'est-à-dire en faisant une relaxation complète des paramètres de maille et des positions atomiques, et dans le deuxième calcul (cal. 2), nous relaxions seulement les positions atomiques dans le volume cubique (paramètre de maille cubique fixé), c'est-à-dire en *n'autorisant pas le strain* de relaxer.

Groupe d'espace	FE _z FE _{xy} FE _{xyz}			
	$Pm\bar{3}m$	$P4mm$	$Amm2$	$R3m$
V	70.85	71.98	72.15	72.34
<i>a</i>	4.139	4.105	4.191	4.167
<i>b</i>	4.139	4.105	4.191	4.167
<i>c</i>	4.139	4.270	4.108	4.167
P		74.6	72.7	75
ΔE				
GGA-WC (cal. 1)		-191	-211	-230
GGA-WC (cal. 2)		-162	-189	-215
LDA		-107	-128	-143
GGA-PBE		-231	-253	-280

TABLE 4.5 – Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), paramètres de maille (\AA), polarisation ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) et gain d'énergie ΔE (meV/f.u.) par rapport à la phase paraélectrique des phases FE avec la polarisation le long des axes [001] (FE_z), [110] (FE_{xy}) et [111] (FE_{xyz}), respectivement. L'angle des phases orthorhombique $Amm2$ et rhomboédrique $R3m$ est égal à 88.7° et 89.4° , respectivement. Les énergies ont été calculées avec trois fonctionnelles, GGA-WC, LDA et GGA-PBE. Les énergies en GGA-WC consistent ici en deux calculs, le premier, calcul courant (cal. 1), a été fait en relaxant complètement la maille et le second a été fait en gardant le volume cubique, c'est-à-dire sans relaxation du *strain* (cal. 2).

Comme il est typiquement observé dans la famille des composés ABO_3 , les distorsions FE tendent à augmenter le paramètre de maille dans la direction de la polarisation et de le réduire dans les directions qui lui sont perpendiculaires. Les amplitudes de la polarisation spontanée dans le PbZrO_3 (75, 73 et 75 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivement) restent plus de deux fois supérieures à celles du BaTiO_3 dans toutes les trois phases FE (27, 30 et 33 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivement), et d'amplitudes comparables à celle du PbTiO_3 tétragonal (75 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, à 295 K) (Ref. [28], et ses références). La valeur de la polarisation est pratiquement la même dans les phases $P4mm$ et $R3m$. De plus, en comparant, pour chaque phase, l'énergie calculée de la relaxation courante, c'est-à-dire avec relaxation du *strain* (cal. 1), et celle calculée dans le volume cubique, c'est-à-dire sans relaxation du *strain* (cal. 2), nous constatons que les phases tétragonale et orthorhombique ont les plus forts couplages avec le *strain*, avec des gains d'énergie 29 et 21 meV/f.u., respectivement.

Les gains d'énergie observés dans les trois phases relaxées montrent que, quelle que soit la fonctionnelle utilisée, l'état purement FE de plus basse énergie dans le PbZrO_3 est rhomboédrique $R3m$, en concordance avec l'extrapolation de King-Smith *et al.* [162]. Comme cela s'observe dans tous les composés ABO_3 , de toutes les phases purement FE, la phase de plus basse énergie possède

également le plus grand volume de maille. Remarquons l'autre caractéristique du PbZrO_3 : de tous les composés pérovskites, ce système, avec $\Delta E = -230$ meV/f.u., présente une phase FE avec le plus grand gain d'énergie. Pour comparaison, les gains d'énergie, obtenus par nos calculs, des phases FE de basse symétrie des composés BaTiO_3 orthorhombique, KNbO_3 orthorhombique et PbTiO_3 tétragonal valent -23 meV/f.u., -45 meV/f.u. et -84 meV/f.u., respectivement. Dans les composés SrZrO_3 et NaNbO_3 , les gains d'énergie de la condensation et relaxation du mode FE donnent une phase purement FE de plus basse énergie tétragonale à -30 meV/f.u. et -72 meV/f.u., respectivement.

Afin de caractériser l'état de basse énergie purement FE $R3m$ dans le PbZrO_3 , nous rapportons les déplacements atomiques (Tableau 4.6), en les comparant aux données disponibles, ainsi que les courbes de dispersion de phonons (Figure 4.3), le tout calculé dans cette phase aux paramètres de maille relaxés.

Méthode	Présent			Ref. [154]	Ref. [151]
	GGA-WC	LDA	GGA-PBE	LDA-FLAPW	GGA-PBE
$a = b = c$	4.167	4.127	4.238	4.12	4.176
δ_{Zr}	-0.0484	-0.0489	-0.0533	-0.0448	-0.446
δ_{O_1}	-0.0657	-0.0649	-0.0750	-0.0605	-0.014
δ_{O_2}	-0.0905	-0.0935	-0.0987	-0.0904	-0.041
Angle ($^\circ$)	89.4	89.5	89.2	-	-
Mode	M_5^- (18 <i>i</i>) R_4^+ (84 <i>i</i>)				

TABLE 4.6 – Paramètres de maille (Å), déplacements atomiques, et fréquences de phonons instables (cm^{-1}) dans l'état stable FE rhomboédrique $R3m$ du PbZrO_3 .

Nos données sur les déplacements atomiques dans la phase rhomboédrique FE sont en accord avec la Réf. [154], mais pas avec la Ref. [151] (Tableau 4.6). L'analyse des déplacements atomiques dans la phase $R3m$ du PbZrO_3 confirme que le mode Γ_4^- est fortement dominé par les déplacements en sens contraires des atomes Pb et O, avec une très faible contribution de l'atome Zr, ce qui illustre l'importance des interactions Pb–O (en plus de l'effet *lone pair* du Pb) dans ce système.

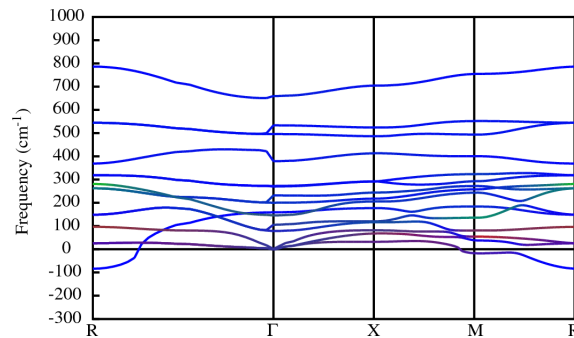


FIGURE 4.3 – Courbes de dispersion de phonons dans la phase rhomboédrique FE du PbZrO_3 au volume GGA-WC le long du chemin $R - \Gamma - X - M - R$ de la zone de Brillouin cubique.

La Figure 4.3 montre que la seule condensation du mode Γ_4^- dans la phase FE de plus basse énergie $R3m$ dans le PbZrO_3 stabilise également un grand nombre d'instabilités sans toutefois les supprimer toutes. Les modes M_5^- (APE, 18*i*) et R_4^+ (AFD, 84*i*) restent instables. La phase $R3m$ est la première transition, PE–FE, à laquelle passe le PbZrO_3 lorsque l'on abaisse sa

température. En comparant les amplitudes des fréquences de phonons imaginaires dans les deux Figures 3.5(g) et 4.3, nous pouvons nous rendre compte de l'importance des couplages entre les différentes instabilités observées dans la phase cubique de haute symétrie, notamment entre les modes polaires et APE.

4.6 Instabilités anti-polaires électriques

Dans leur étude par diffusion de neutrons pulsés, Teslic et Egami [95] avaient indépendamment proposé, en lieu et place de la phase FE $R3m$, une phase intermédiaire plutôt AFE qu'ils ont nommée AFE-II, qui résulterait de la condensation des modes APE Σ_2 et AFD M_3 . Le mode Σ_2 consiste en un déplacement APE du Pb dans le plan [110] causant une multiplication de dimensions de la maille des facteurs $\sqrt{2}$ et $2\sqrt{2}$, respectivement, dans ce plan comme illustré dans la Figure 1.8(c). Notre préoccupation dans cette section consiste à condenser et relaxer les modes APE observés dans la phase parent de haute symétrie du PbZrO_3 , notamment les modes Σ_2 et S_4 , afin d'en identifier la phase purement APE de plus basse énergie.

Dans le Tableau 4.7, nous rapportons les paramètres de maille et les gains d'énergie des sous-groupes $Pbam$ et $Abm2$ obtenus en condensant et relaxant les modes instables APE aux points Σ , mode Σ_2 , et S , mode S_4 , respectivement (Figure 4.2). Nous avons jugé utile de ne rapporter que les positions atomiques et les modes instables restants dans le sous-groupe $Pbam$ (APE) 20-atomes, vu que c'est sa contribution qui est la plus importante pour condenser la phase $Pbam$ (AFD/AFE) 40-atomes.

Mode	Σ_2			S_4
S/groupe	$Pbam$			$Abm2$
V	72.03			70.70
a	5.9610			5.8755
b	11.7801			8.1809
c	4.1031			11.7671
Site	x	y	z	
Pb (4g)	0.6946	0.1444	0.0000	
Zr (4h)	0.2415	0.1186	0.5000	
O1 (4g)	0.2841	0.1418	0.0000	
O2 (4h)	0.0401	0.2619	0.5000	
O3 (2d)	0.0000	0.5000	0.5000	
O4 (2b)	0.0000	0.0000	0.5000	
Modes	$R_4^+ + X_4^- + S_3$ (68 <i>i</i>)			
instables	$R_5^+ + S_4 + R_4^+$ (47 <i>i</i>)			
	$\Sigma_4 + \Gamma_4^-$ (37 <i>i</i>)			
ΔE				
GGA-WC	-215			-169
LDA	-252			-224

TABLE 4.7 – Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), paramètres de maille (\AA) et gain d'énergie ΔE (meV/f.u.) par rapport à la phase parent PE des phases AFE $Pbam$ et $Abm2$ orthorhombiques relaxées dans le PbZrO_3 . Pour la phase AFE $Pbam$ 20-atomes, nous rapportons les positions atomiques, les fréquences de phonons imaginaires (cm^{-1}) ainsi que leurs modes instables relatifs.

En observant les gains d'énergie de ces deux phases purement APE (Tableau 4.7), nous constatons que l'état APE de plus basse énergie dans le PbZrO_3 est la phase $Pbam$ contenant 20 atomes. Cette phase $Pbam$ 20-atomes, condensée à partir de vecteurs propres associés au

mode Σ_2 , s'est révélée être, après relaxation, une somme de modes APE Σ_2 , principal, et M_5^- , additionnel. Remarquons que le gain d'énergie de la phase APE *Pbam* 20-atomes est quasi égal à celui de la phase FE (*R3m*) (-215 meV/f.u.), lorsqu'on ne relaxe pas le strain dans ce dernier (cal. 2, Tableau 4.5). Le calcul des fréquences de phonons dans la phase APE *Pbam* 20-atomes, au vu des modes instables observés, montre que, contrairement aux composés BaTiO₃ et PbTiO₃, les couplages entre les différents modes jouent un rôle considérable dans la condensation des instabilités dans le PbZrO₃.

Les déplacements propres associés au mode APE Σ_2 seul donnent déjà le groupe d'espace *Pbam*. Comme nous le verrons plus loin, le mode AFD R_4^+ ne change pas ce groupe d'espace, mais contribue seulement à briser sa symétrie, en doublant la maille selon l'axe *c* perpendiculaire au plan AFE, et à abaisser l'énergie. Pour la différencier de la phase *Pbam* (AFD/AFE), nous appellerons *Pbam-II* cette phase purement AFE dans la suite. Identifions tout d'abord la phase purement AFD de plus basse énergie dans le PbZrO₃.

4.7 Instabilités antiferrodistortives

Les modes AFD R_4^+ et M_3^+ ont été observés dans les courbes de dispersion de phonons dans la phase cubique PE du PbZrO₃, avec des amplitudes de fréquences imaginaires plus importantes ($180i$ cm⁻¹ et $175i$ cm⁻¹, respectivement, Tableau 4.3) que le mode polaire FE Γ_4^- ($137i$ cm⁻¹), contrairement à ce qui est observé dans le PbTiO₃. Après avoir analysé les condensations des modes FE et APE individuels dans le PbZrO₃ et avoir identifié les structures *R3m* et *Pbam-II* comme états purement FE et APE de plus basse énergie, respectivement, la question qui nous intéresse dans cette section est de savoir comment se comporterait le PbZrO₃ s'il n'était soumis qu'aux instabilités AFD. Les modes AFD ont typiquement, en effet, la plus basse énergie aux points *R* et *M* de la zone de Brillouin (Figure 4.2). Dans le Tableau 4.8, nous rapportons, pour les différentes phases AFD, le volume, les angles de rotation des octaèdres d'oxygènes ainsi que le gain d'énergie, calculé avec trois fonctionnelles GGA-WC, LDA et GGA-PBE, par rapport à la phase cubique de haute symétrie. Pour les phases *Imma* et *Pnma*, nous présentons des gains d'énergie mesurés selon trois calculs GGA-WC et LDA. Les deux premiers calculs, (cal. 1) et (cal. 2) correspondent à un calcul avec relaxation du *strain* et un calcul au volume fixé cubique, respectivement, comme décrit dans la section 4.5. Le troisième type de calcul (cal. 3), quant à lui, consistait à relaxer aussi les paramètres de maille et les positions atomiques, comme pour le calcul (cal. 1), mais en fixant les cations à leurs positions de haute symétrie.

En fonction du gain d'énergie obtenu dans chacune des phases AFD présentées dans le Tableau 4.8 nous voyons que, quelle que soit la fonctionnelle utilisée, l'état purement AFD de plus basse énergie dans le PbZrO₃ est dans la phase orthorhombique *Pnma* ($a^-b^+a^-$). Cette phase n'est pas observée dans ce matériau.

Intéressons-nous aux modes individuels M_3^+ et R_4^+ . La relaxation du mode AFD "en phase" (M_3^+) est plus favorable lorsqu'il est condensé autour d'une seule direction ($a^0a^0c^+$, *P4/mbm*) que selon trois directions ($a^+a^+a^+$, *Im3*), avec une énergie égale en GGA-WC pour les deux symétries (-154 meV/f.u.) et une légère baisse en faveur de la phase *P4/mbm* dans le calcul LDA. Quant au mode AFD en antiphase (R_4^+), nos calculs montrent qu'il est plus favorisé lorsqu'on le condense simultanément autour de deux directions. La phase *Imma* ($a^-a^-c^0$, -214 meV/f.u.) est en effet plus basse en énergie que les phases *I4/mcm* ($a^0a^0c^-$, -174 meV/f.u.), rotation en antiphase autour d'une seule direction, et *R3c* ($a^-a^-a^-$, -199 meV/f.u.), rotation en antiphase autour de trois directions. En comparant les gains d'énergie des deux modes séparés, nous notons que l'instabilité AFD en phase (M_3^+) est énergiquement très défavorisée par rapport à l'instabilité AFD en antiphase (R_4^+) dans le PbZrO₃. Il en est de même de leurs amplitudes de rotations octaédriques.

Groupe d'espace	$a^0a^0c^+$	$a^+a^+a^+$	$a^0a^0c^-$	$a^-a^-c^0$	$a^-a^-a^-$	$a^0b^-c^+$	$a^-b^+b^+$	$a^-b^+a^-$
	$P4/mbm$	$Im\bar{3}$	$I4/mcm$	$Imma$	$R\bar{3}c$	$Cmcm$	$Pnmm$	$Pnma$
V	69.73	69.99	69.64	69.71	69.74	69.68	69.76	69.58
Rotation	$c^+ = 11.5$	$a^+ = 6.4$	$c^- = 11.9$	$a^- = 9.0$	$a^- = 7.0$	$b^- = 9.2$	$a^- = 9.4$	$a^- = 7.8$
						$c^+ = 8.7$	$b^+ = 7.6$	$b^+ = 7.5$
ΔE								
GGA-WC (cal. 1)	-154	-154	-174	-214	-199	-206	-202	-224
GGA-WC (cal. 2)				-200				-212
GGA-WC (cal. 3)				-194				-214
LDA (cal. 1)	-208	-205	-234	-285	-266	-276	-270	-299
LDA (cal. 2)				-263				-280
LDA (cal. 3)				-260				-286
GGA-PBE			-172	-218	-204			-230

TABLE 4.8 – Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), amplitudes des angles de rotation AFD ($^\circ$), et gain d'énergie ΔE (meV/f.u.) par rapport à la phase paraélectrique de quelques phases AFD relaxées dans le PbZrO_3 . Les énergies ont été calculées avec trois fonctionnelles, GGA-WC, LDA, et GGA-PBE. Les énergies en GGA-WC et LDA consistent ici en trois calculs, le premier, calcul courant, a été fait en relaxant complètement la maille (cal. 1), le deuxième a été fait en gardant le volume cubique, c'est-à-dire sans relaxation du *strain* (cal. 2), et le troisième consiste en un calcul dans lequel les cations sont fixés et seuls les oxygènes bougent (cal. 3).

Si nous comparons les gains d'énergie des calculs (cal. 1), correspondant à la relaxation complète de la maille, et (cal. 2), relatif au calcul avec fixation de cations à leurs positions de haute symétrie, nous constatons que la phase $Imma$ possède une énergie plus basse en relaxation complète (cal. 1) que la phase $R\bar{3}c$ (-214 meV/f.u. $<$ -199 meV/f.u., respectivement), mais lorsque nous fixons les cations à leurs positions de haute symétrie (cal. 3), la première devient défavorisée au profit de la seconde (-194 meV/f.u. $>$ -199 meV/f.u., respectivement). Comme le montre le Tableau 4.9, contrairement aux phases $I4/mcm$ et $R\bar{3}c$ qui ne permettent que les rotations des oxygènes (mode R_4^+), la phase $Imma$ permet en plus un déplacement APE de cations Pb (mode R_5^+), et c'est ce couplage qui rend la phase $Imma$ plus stable que la $R\bar{3}c$. Singh [155], en LDA-LAPW, a rapporté les énergies des rotations pures $I4/mcm$ (-188 meV/f.u.), $Imma$ (-223 meV/f.u.) et $R\bar{3}c$ (-234 meV/f.u.) dans le PbZrO_3 en fixant les cations et a effectivement identifié, en accord avec nos calculs, la phase $R\bar{3}c$ comme étant la plus stable. Mais, alors que ses angles de rotations calculés semblent évoluer d'une manière quelconque ($I4/mcm$, 11.9° ; $Imma$, 12.7° ; et $R\bar{3}c$, 10.4°), nos angles calculés décroissent lorsque les oxygènes tournent selon les directions [100], [110] et [111], respectivement ($I4/mcm$, 11.9° ; $Imma$, 8.6° ; et $R\bar{3}c$, 7.0°).

En combinant maintenant les deux modes de rotations M_3^+ et R_4^+ , nous remarquons, en accord avec les analyses des condensations individuelles précédentes, le caractère défavorable de la condensation des rotations en phase (M_3^+) selon deux directions, avec la phase $Pnmm$ ($a^-b^+b^+$, -202 meV/f.u.) légèrement plus haute en énergie que la phase $Cmcm$ ($a^0b^-c^+$, -206 meV/f.u.). La phase $Pnma$ ($a^-b^+a^-$), combinant deux rotations en antiphase (R_4^+) et une rotation en phase (M_3^+) se révèle être la phase de plus basse énergie parmi toutes. Le couplage de ces deux modes de rotations a pour effet entre autres la réduction de leurs amplitudes de rotations octaédriques.

Si nous comparons les gains d'énergie des calculs GGA et LDA dans l'étude des instabilités purement FE (Tableau 4.5) et celles relatives aux distorsions non-polaires (Tableaux 4.7 et 4.8), nous remarquons que le calcul LDA sous-estime l'énergie des distorsions polaires (FE) et est plus favorable aux distorsions non-polaires (APE et AFD), tandis que la méthode GGA montre une tendance contraire mais pas aussi prononcée. Cette différence est caractéristique pour ces deux

types de fonctionnelles. Alors que la GGA place toutes ces distorsions dans une plage d'énergie d'environ 50 meV/f.u., en plaçant l'état purement FE de plus basse énergie $R3m$ légèrement plus bas que l'état purement AFD de plus basse énergie $Pnma$ et l'état purement APE de plus basse énergie $Pbam-II$ (FE, -230 meV/f.u. contre AFD, -224 meV/f.u. et APE, -215 meV/f.u.), la LDA, elle, étend la plage au-delà du triple, en plaçant l'état FE $R3m$ très haut par rapport aux états AFD $Pnma$ et APE $Pbam-II$ (FE, -143 meV/f.u. contre AFD, -299 meV/f.u. et APE, -252 meV/f.u.). Cette observation sera très importante dans l'analyse de l'état fondamental (Sec. 4.8). Le calcul GGA-WC se retrouve au milieu entre la LDA, très favorable aux modes non-polaires, et la GGA-PBE, très favorable aux modes polaires; ce qui place cette fonctionnelle en relativement bonne position pour caractériser ce matériau, comme nous allons le voir dans la section suivante.

Si maintenant nous regardons l'effet du *strain* sur les modes polaires FE et non-polaires AFD, en comparant les énergies des calculs avec relaxation du *strain* (cal. 1) et sans relaxation de celui-ci (cal. 2), nous voyons que le *strain* couple davantage avec le mode FE (gain d'environ 30 meV/f.u., Tableau 4.5) qu'avec les modes AFD (gain d'environ 14 meV/f.u., Tableau 4.8). L'observation des volumes et gains d'énergie des phases FE, APE et AFD nous montre bien, en effet, que les instabilités FE tendent à augmenter les volumes des mailles, et sont donc favorisés par la GGA, tandis que les rotations réduisent le volume du matériau, avec des volumes plus petits dans les rotations en antiphase, et sont par conséquent favorisées par la méthode LDA. Nous pouvons exprimer ceci dans la relation (4.1).

$$V_{FE} \gtrsim V_{AFE} > V_{PE} > V_{AFD} \quad (4.1)$$

Cette évolution opposée des instabilités FE et AFD en fonction du volume, et donc de la pression, est une caractéristique connue de ces deux types d'instabilités [114, 173].

Une question importante serait de savoir pourquoi c'est plutôt la distorsion $a^-a^-c^0$ de la phase AFD $Imma$ qui contribue à l'apparition de la phase AFD/AFE $Pbam$, comme nous allons le voir dans la section suivante, plutôt que la distorsion $a^-b^+a^-$ de la phase AFD $Pnma$ qui lui est énergiquement plus favorable.

Sur base du Tableau 4.8, nous notons d'abord que même en l'absence de couplage avec les mouvements de cations (cal. 3), la phase $Pnma$ est la combinaison de rotations la plus favorable.

Dans le Tableau 4.9 nous résumons les modes, décomposés par ISODISTORD, qui condensent dans les phases AFD du $PbZrO_3$. Comme nous l'avons dit au Chapitre 3 (Sec. 3.4), certaines combinaisons de modes AFD permettent l'apparition de relaxations cationiques complémentaires à travers des couplages trinéaires avec des modes APE du type $\lambda Q_{M_3^+} Q_{R_4^+} Q_{X_5^+}$ ou $\lambda Q_{M_3^+} Q_{R_4^+} Q_{R_5^+}$. C'est le cas des phases $Imma$ ($a^-a^-c^0$), $Cmcm$ ($a^0b^+c^-$), $Pnmm$ $a^-b^+b^+$, moins favorisée ici, et $Pnma$ ($a^-b^+a^-$).

Dans la phase $Imma$ (Tableau 4.9) le couplage se fait avec le mode R_5^+ et permet un gain d'énergie additionnel substantiel (20 meV/f.u., Tableau 4.8) amenant cette phase au niveau de la $Pnma$. Dans cette dernière le couplage avec le mode R_5^+ est aussi permis, mais c'est un couplage avec le mode X_5^+ qui devient prépondérant et stabilise cette phase à travers un gain d'énergie supplémentaire de 10 meV/f.u. Nous notons que le mode X_5^+ stabilisant la phase $Pnma$ consiste en une distorsion APE de cations Pb, avec une plus grande contribution des oxygènes, dans le plan ab orthorhombique, c'est-à-dire dans la direction cubique [100], tandis que le mode R_5^+ stabilisant la phase $Imma$ consiste aussi en un déplacement APE de cations Pb, et avec une contribution plus importante du Pb, mais dans la direction orthorhombique a , c'est-à-dire dans la direction cubique [110]. Or, le mode APE Σ_2 , tel que décrit dans la section précédente, condensant dans la phase AFD/AFE $Pbam$ est aussi dans la direction cubique [110]. Ceci pourrait expliquer pourquoi le couplage de la distorsion Σ_2 de la phase APE $Pbam-II$ avec celle $a^-a^-c^0$ de la phase $Imma$ est plus favorisé dans la condensation de la phase AFD/AFE $Pbam$ qu'avec la phase $Pnma$ ($a^-b^+a^-$).

Groupe	$a^0 a^0 c^+$	$a^+ a^+ a^+$	$a^0 a^0 c^-$	$a^- a^- c^0$	$a^- a^- a^-$	$a^0 b^- c^+$	$a^- b^+ b^+$	$a^- b^+ a^-$
d'espace	$P4/mbm$	$Im\bar{3}$	$I4/mcm$	$Imma$	$R\bar{3}c$	$Cmcm$	$Pnmm$	$Pnma$
Modes (1)	$M_3^+(0.88)$	$M_3^+(1.19)$	$R_4^+(0.90)$	$R_4^+(0.96)$	$R_4^+(0.93)$	$R_4^+(0.99)$ $M_3^+(0.93)$	$R_4^+(1.43)$ $M_3^+(1.24)$	$R_4^+(1.18)$ $M_3^+(0.80)$
Modes (2)		$M_4^+(0.09)$		$R_5^+(0.16)$		$R_5^+(0.13)$ $X_5^+(0.01)$ $M_4^+(0.01)$	$R_5^+(0.00)$ $X_5^+(0.06)$ $M_4^+(0.05)$	$R_5^+(0.07)$ $X_5^+(0.28)$ $M_2^+(0.00)$

TABLE 4.9 – Modes contribuant à la condensation de quelques phases AFD relaxées dans le PbZrO_3 . Les valeurs entre parenthèses sont des amplitudes relatives associées, calculées par ISODISTORD. Les modes principaux (1) consistent en rotation d'octaèdres d'oxygènes et les modes additionnels (2) consistent en des couplages avec des cations (R_5^+ et X_5^+) ou des déplacements d'oxygènes (M_4^+). La contribution du Pb est plus importante que celle de l'oxygène dans le mode R_5^+ tandis que c'est le contraire dans le mode X_5^+ .

Dans le Tableau 4.10, nous caractérisons les deux phases AFD des plus basses énergies dans le PbZrO_3 , ainsi que les modes instables qui y sont observés par nos calculs.

Groupe	$a^- a^- c^0$	$a^- b^+ a^-$
d'espace	$Imma$	$Pnma$
a	5.8239	5.8262
b	5.8696	8.2219
c	8.1573	5.8102
Mode	Σ_2 (62 <i>i</i>) M_3^+ (53 <i>i</i>) M_5^- (41 <i>i</i>)	M_5^- (17 <i>i</i>)

TABLE 4.10 – Paramètres de maille (Å), modes instables et fréquences de phonons imaginaires (cm^{-1}) dans les phases des basses énergies $Imma$ et $Pnma$ orthorhombiques du PbZrO_3 .

Le Tableau 4.10 nous réconforte dans notre analyse : la phase $Imma$ ($a^- a^- c^0$) montre un mode instable APE Σ_2 (62*i*), condensant dans la phase AFD/AFE $Pbam$, tandis que la symétrie $Pnma$ ($a^- b^+ a^-$) l'a supprimé.

Pour toutes ces raisons ci-haut évoquées nous comprenons mieux pourquoi, bien que toutes les deux phases AFD ne sont pas observées dans le PbZrO_3 , c'est plutôt la phase $Imma$, et non pas $Pnma$, qui condense dans la phase $Pbam$, favorable au mode APE dans le plan [110] et dont le volume est plus grand que le volume AFD (Tableau 4.11).

En résumé, à ce niveau d'analyse, en comparant les gains d'énergie en GGA-WC, nous avons que c'est le mode solitaire polaire Γ_4^- qui condense dans la phase de plus basse énergie FE rhomboédrique $R3m$ ($a_+^0 a_+^0 a_+^0$), suivi du couplage des modes non-polaires R_4^+ et M_3^+ condensant dans la phase AFD orthorhombique $Pnma$ ($a^- b^+ a^-$) et, plus haut, par le mode Σ_2 condensant dans la phase APE $Pbam-II$ (FE, -230 meV/f.u. ; AFD, -224 meV/f.u. et APE, -215 meV/f.u.). La phase AFD $Imma$, également orthorhombique et ne condensant que des rotations en antiphase (R_4^+), possède une énergie quasi égale à celle de la phase APE $Pbam-II$ (-214 meV/f.u.). Nos calculs LDA donnent une tendance opposée ; c'est plutôt la phase AFD $Pnma$ ($a^- b^+ a^-$) qui est de plus basse énergie suivie de la phase APE $Pbam-II$ et, plus haut, finalement de la phase FE $R3m$ (AFD, -285 meV/f.u. ; APE, -252 meV/f.u. et FE, -143 meV/f.u.). La phase AFD $Imma$ se retrouve plus basse en énergie (-285 meV/f.u.) que la phase APE $Pbam-II$.

Analysons maintenant le comportement du PbZrO_3 lorsqu'on permet les couplages de tous ces modes que nous venons d'étudier individuellement.

4.8 Combinaison d'instabilités

Afin d'identifier la phase de plus basse énergie du PbZrO_3 nous avons également relaxé (i) la phase non-centrosymétrique $R3c$ ($a_+^- a_+^- a_+^-$), qui combine les rotations en antiphase (mode R_4^+) et la ferroélectricité (mode Γ_4^-) dans trois directions, (ii) la phase centrosymétrique $Pbam$, qui combine principalement les rotations en antiphase et l'antiferroélectricité dans le plan [110] (modes R_4^+ et Σ_2), et (iii) la phase alternative non-centrosymétrique $Pba2$, qui est sensée ajouter la ferroélectricité au groupe $Pbam$ dans la direction z , perpendiculaire au plan [110] (modes R_4^+ , Σ_2 et Γ_4^-). Nous avons calculé les gains d'énergie par rapport à la phase parent de haute symétrie ainsi que les phonons dans ces phases relaxées, et nous avons comparé les phases calculées aux phases expérimentales à l'aide d'une décomposition mode par mode.

Tous nos calculs ont montré que, quelle que soit la fonctionnelle utilisée (GGA-WC, LDA ou GGA-PBE), partant de la phase $Pba2$ expérimentale alternative le système relaxe toujours dans la phase $Pbam$. Le composé PbZrO_3 préfère donc la phase centrosymétrique $Pbam$ à la phase non-centrosymétrique $Pba2$. Ceci est confirmé par le fait que les courbes de dispersion de phonons de la phase $Pbam$ ne présentent aucune d'instabilité. Ce qui nous amène à affirmer que, contrairement à ce que suggèrent certaines expériences (Jona *et al.* [156]), l'apparition d'une ferroélectricité additionnelle dans la phase $Pbam$ est improbable. Nos résultats sont en accord avec les études théoriques précédentes en LDA.

Dans les Tableaux 4.11, 4.12 et 4.13 nous présentons successivement les paramètres structuraux des phases principales du PbZrO_3 et nous comparons la phase $Pbam$ avec d'autres données expérimentales et théoriques, ensuite les positions relaxées du PbZrO_3 dans les phases $Pbam$ orthorhombique et $R3c$ trigonal, respectivement.

Groupe d'espace	$a_+^0 a_+^0 a_+^0$		$a_+^- a_+^- a_+^-$		AFD/AFE	
	$Pm\bar{3}m$	$R3m$	$R3c$	$Pbam$	Exp. (10 K) [174]	GGA-PBE [153]
V	70.85	72.34	70.89	70.60		
a	4.1387	4.1672	4.1387	5.8740	5.8736	5.9636
b	4.1387	4.1672	4.1387	11.7650	11.7770	11.7724
c	4.1387	4.1672	4.1387	8.1719	8.1909	8.3428
ΔE						
GGA-WC (cal. 1)		-230	-260	-254		
GGA-WC (cal. 2)		-215	-259	-248		
LDA		-143	-316	-323		
GGA-PBE		-280	-291	-278		

TABLE 4.11 – Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), paramètres de maille (\AA), et gain d'énergie ΔE (meV/f.u.) par rapport à la phase PE de haute symétrie des phases FE $R3m$ rhomboédrique, AFD/FE $R3c$ rhomboédrique et AFD/AFE $Pbam$ orthorhombique dans le PbZrO_3 . Dans la phase rhomboédrique $R3c$, l'angle est égal à 89.7° , la rotation octaédrique est de 5.6° et la polarisation dans la direction [111] vaut $66.01 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Les énergies ont été calculées avec les trois fonctionnelles GGA-WC, LDA et GGA-PBE. Les énergies en GGA-WC consistent ici en deux calculs, le premier, calcul courant (cal. 1), a été fait en relaxant complètement la maille, et le second (cal. 2) a été fait en gardant le volume cubique, c'est-à-dire sans relaxation du *strain*.

Site	Présent			Exp. (10 K)[174]			LDA[175]			GGA-PBE[153]		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Pb1(4g)	0.7011	0.1239	0.0000	0.6991	0.1228	0.0000	0.6948	0.1233	0.0000	0.6933	0.1226	0.0000
Pb2(4h)	0.7109	0.1284	0.5000	0.7056	0.1294	0.5000	0.7009	0.1300	0.5000	0.7059	0.1291	0.5000
Zr1(8i)	0.2410	0.1242	0.2497	0.2414	0.1248	0.2404	0.2404	0.1240	0.2493	0.2412	0.1244	0.2493
O1(4g)	0.2752	0.1567	0.0000	0.2756	0.1560	0.0000	0.2789	0.1570	0.0000	0.2750	0.1526	0.0000
O1'(4g)	0.2988	0.0949	0.5000	0.3011	0.0956	0.5000	0.2989	0.0956	0.5000	0.2997	0.0954	0.5000
O2(8i)	0.0318	0.2613	0.2804	0.0317	0.2622	0.2798	0.0324	0.2615	0.2812	0.0314	0.2620	0.2794
O3(4f)	0.0000	0.5000	0.2041	0.0000	0.5000	0.2056	0.0000	0.5000	0.2033	0.0000	0.5000	0.2029
O4(4e)	0.0000	0.0000	0.2295	0.0000	0.0000	0.2293	0.0000	0.0000	0.2268	0.0000	0.0000	0.2291

TABLE 4.12 – Positions atomiques relaxées et expérimentales du PbZrO_3 dans la phase $Pbam$ orthorhombique. La relaxation LDA de référence a été faite avec les paramètres de maille expérimentaux, à 200 K, $a = 5.8752 \text{ \AA}$, $b = 11.7742 \text{ \AA}$, et $c = 8.2077 \text{ \AA}$.

a (Å)	$a = b = 5.8530$; $c = 14.3369$		
	x	y	z
Pb (6a)	0.0000	0.0000	-0.0071
Zr (6a)	0.0000	0.0000	0.7607
O (18b)	0.3473	0.2246	0.1924

TABLE 4.13 – Paramètres de maille (Å) et positions atomiques relaxés dans la phase $R3c$ du PbZrO_3 . L'angle entre les axes x et y vaut 120° .

En comparant les volumes des phases condensant différentes distorsions individuelles, nous avons déjà noté que c'est la phase purement FE qui présente le plus grand volume suivie successivement des phases APE et AFD (FE, $72.34 \text{ \AA}^3/\text{f.u.}$; APE, $72.03 \text{ \AA}^3/\text{f.u.}$ et AFD, $69.58 \text{ \AA}^3/\text{f.u.}$). Les couplages des modes réduisent seulement ces valeurs tout en conservant cette propriété (Tableau 4.11).

Si nous regardons les gains d'énergie de manière globale, nous notons que par rapport aux composés FE (ex. BaTiO_3 , PbTiO_3), le PbZrO_3 ainsi que toutes les autres pérovskites AFD/AFE, ou seulement AFD, présentent des gains d'énergie plus importants. Dans le Tableau 4.11, et comme il fallait s'y attendre sur base des résultats précédents correspondant aux relaxations des modes individuels, les phases $R3c$ et $Pbam$ se discutent l'état fondamental selon la fonctionnelle. En LDA, et en accord avec la littérature, l'état fondamental du PbZrO_3 est AFD/AFE $Pbam$, orthorhombique centrosymétrique, tandis qu'en GGA-WC et GGA-PBE c'est plutôt la phase AFD/FE $R3c$, rhomboédrique non-centrosymétrique, qui donne l'état fondamental dans ce matériau.

Les paramètres de maille orthorhombiques $Pbam$ (Tableau 4.11) sont reliés aux paramètres de maille pseudo-cubiques $a_p = 4.1535 \text{ \AA}$, $b_p = 4.1699 \text{ \AA}$, et $c_p = 4.0860 \text{ \AA}$ par $a = 2a_p \cos(\beta/2)$, $b = 4b_p \sin(\beta/2)$ et $c = 2c_p$, où l'angle $\beta = 90^\circ$. A basse température c_p est plus petit que a_p et b_p et augmente rapidement avec la température. Par conséquent tous les paramètres de maille pseudo-cubiques convergent aux hautes températures. Une possible explication de ce comportement serait en termes de la rotation de l'octaèdre BO_6 . Une importante conséquence des rotations est de réduire les paramètres de maille dans les directions perpendiculaires à l'axe autour duquel tourne l'octaèdre [95, 176]. Et c'est la combinaison des rotations autour des directions [100] et [010] qui produit la rotation [110] observée dans la phase AFE du PbZrO_3 , réduisant du coup la longueur c de la maille.

Les résultats de nos calculs sont en bon accord avec les données tant expérimentales que

théoriques précédentes. Une propriété intéressante des pérovskites cubiques est que toutes leurs transitions de phases structurales ne permettent que des petites distorsions à partir de la structure cubique idéale, la distorsion typique étant inférieure à 5% du paramètre de maille. Plus que dans les autres oxydes pérovskites, les distorsions de la structure cubique dans la phase $Pbam$ du $PbZrO_3$ sont les plus grandes [150]. Pour la phase $R3c$ (Tableau 4.13), nous n'avons trouvé aucune donnée ni expérimentale ni théorique pour comparaison. Nous pouvons noter cependant que lorsque le mode polaire Γ_4^- couple avec le mode AFD dans la phase $R3c$ ($a_+^- a_+^- a_+^-$), ceci a pour effet de réduire : 1° l'amplitude de la polarisation spontanée ($R3m$, $P_s = 75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $R3c$, $P_s = 66 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) et, 2° également l'amplitude de rotation des octaédres oxygénés ($R\bar{3}c$, $a^- = 7.0^\circ$ et $R3c$, $a^- = 5.6^\circ$). Par conséquent, le volume se retrouve également réduit.

Donnons maintenant une analyse plus quantitative des modes contribuant à l'apparition de ces phases. Dans les Figures 4.4, nous comparons, avec les deux codes OVERLAP (Figure 4.4(a)) et ISODISTORD (Figure 4.4(b)), les amplitudes des modes de phonons qui condensent dans la phase $Pbam$ relaxée en GGA-WC (colonnes de couleur rouge) et LDA (colonnes de couleur bleue) et nous les comparons avec la phases expérimentale (colonnes de couleur verte). Le code OVERLAP fait des recouvrements entre les distorsions et les phonons de la phase de haute symétrie tandis que le code ISODISTORD décompose les distorsions par rapport aux représentations irréductibles de la symétrie du groupe d'espace parent, en l'occurrence $Pm\bar{3}m$ pour les composés ABO_3 . La différence entre les deux codes est donc relative aux vecteurs de base sur lesquels ont fait les projections : pour ISODISTORD ce sont des vecteurs propres, adaptés à chaque représentation irréductible, tandis que dans OVERLAP ce sont les déplacements propres des différents phonons, incluant de ce fait la masse. Notons que les amplitudes données par OVERLAP (Figure 4.4(a)) sont bien en Å mais c'est par rapport aux distorsions normalisées de sorte que $\langle \eta | M | \eta \rangle = 1$, avec M en u.m.a.

Les Figures 4.4 mettent en évidence que, quels que soient le code d'analyse et la méthode de calcul, ce sont au total six modes, dont deux principaux et quatre additionnels, qui condensent dans la phase AFD/AFE $Pbam$ du $PbZrO_3$, avec la prédominance de l'un des deux modes principaux APE Σ_2 ou AFD R_4^+ selon le code utilisé. Nous avons vu précédemment que le mode APE Σ_2 condensait déjà seul dans le groupe d'espace $Pbam$. Le mode de rotation R_4^+ ne change pas le groupe d'espace mais brise une symétrie de celui-ci en le doublant selon l'axe z . Dans cette structure, les modes additionnels S_4 , R_5^+ , X_3^- et M_5^- apparaissent sans briser de symétrie supplémentaire,

Si nous regardons d'abord les décompositions des modes selon les deux codes nous constatons que, dans ISODISTORD c'est le mode R_4^+ qui semble dominer, suivi du mode Σ_2 et des autres modes additionnels, tandis que dans OVERLAP c'est le mode Σ_2 qui est prépondérant. Le résultat obtenu par le code ISODISTORD est conforme aux conclusions de Zhong *et al.* [28] qui ont attribué l'état $Pbam$ du $PbZrO_3$ à cette forte instabilité AFD au point R . La décomposition faite par le code OVERLAP, tant de la phase relaxée par les deux méthodes GGA-WC et LDA que de la phase expérimentale $Pbam$, est en accord avec les observations expérimentales de Teslic et Egami (R_4^+ , 0.301 ; Σ_2 , 0.664 ; S_4 , 0.017 ; R_5^+ , 0.012 ; X_3^- , 0.002 ; M_5^- , 0.004 ; Ref. [95]). Cela traduit le fait que la pondération des modes dépend de la normalisation utilisée. Les amplitudes normalisées, expérimentales et théoriques, par le code OVERLAP, des six représentations irréductibles qui contribuent à la phase $Pbam$ du $PbZrO_3$ sont données dans le Tableau 4.14. De notre point de vue il est plus pertinent d'utiliser une normalisation incluant les masses.

Si maintenant nous comparons les valeurs calculées GGA-WC et LDA par référence à la phase expérimentale (Figures 4.4, colonnes rouges, bleues et vertes, respectivement), nous pouvons d'abord d'emblée dire que nos deux méthodes fournissent des résultats acceptables. Toutefois, lorsque nous regardons de près lesquelles des colonnes théoriques se rapprochent le plus des colonnes expérimentales, il se dégage que le calcul GGA-WC est globalement plus proche de

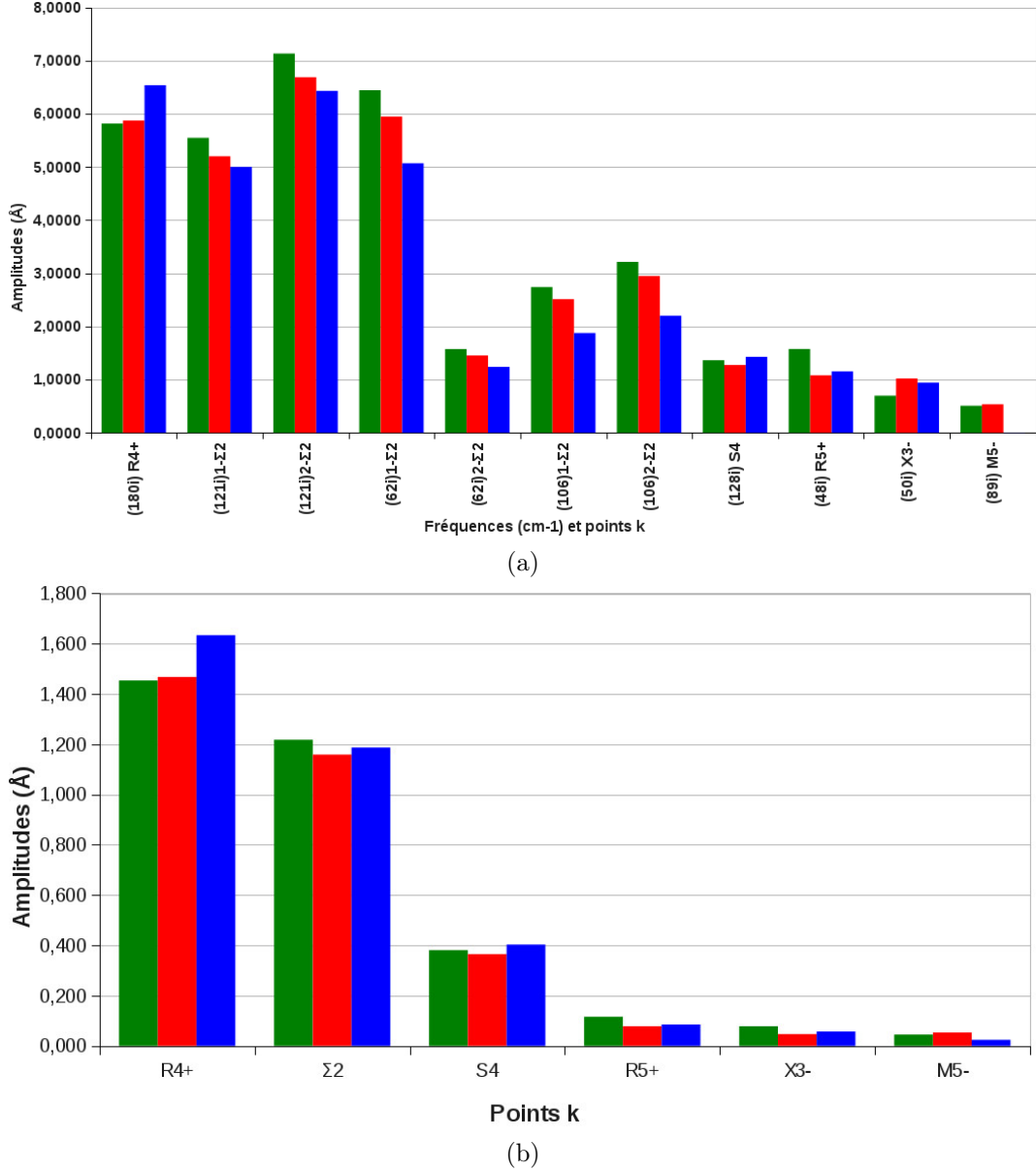


FIGURE 4.4 – Contributions relatives de modes de phonons dans la phase $Pbam$ relaxée en GGA-WC (colonnes rouges) et LDA (colonnes bleues) en comparaison avec la phase expérimentale (colonnes vertes foncées, Ref. [174]) du $PbZrO_3$. La figure (a) correspond à la décomposition selon le code-maison OVERLAP et la figure (b) est relative au code ISODISTORD.

Overlap	R_4^+	Σ_2	S_4	R_5^+	X_3^-	M_5^-
Exp. (Ref. [174])	0.184	0.780	0.010	0.013	0.003	0.001
GGA-WC (Présent)	0.210	0.757	0.010	0.007	0.006	0.001
LDA (Présent)	0.285	0.690	0.013	0.009	0.006	0.000

TABLE 4.14 – Amplitudes normalisées, par le code OVERLAP, des six représentations irréductibles qui contribuent à la phase $Pbam$ du $PbZrO_3$.

l'expérimental que le calcul LDA.

Il est instructif de comparer la contribution de chaque atome à la distorsion associée à chaque représentation irréductible, Tableau 4.15.

Atomes	R	X	M	S	Σ
Pb, Zr, O			M_5^- (Pb)		Σ_2 (Pb)
Pb, O	R_5^+ (Pb)	X_3^- (O)		S_4 (O)	
O	R_4^+ (O)				

TABLE 4.15 – Contributions atomiques par mode dans la phase $Pbam$ du $PbZrO_3$. Le déplacement de l'atome dominant est entre parenthèses.

En analysant les contributions individuelles des déplacements atomiques données par ISO-DISTORD, il apparaît que dans le mode M_5^- , contrairement au calcul GGA-WC présenté dans le Tableau 4.15, le calcul LDA favorise plutôt l'oxygène au lieu du Pb (Exp./GGA-WC/LDA, Pb = 0.036/0.038/0.004 et O = 0.026/0.026/0.022), de même que dans le mode Σ_2 (Exp./GGA-WC/LDA, Pb = 0.789/0.728/0.642 et O = 0.657/0.636/0.727). Nous constatons, une fois de plus, que les valeurs GGA-WC sont en accord avec la phase expérimentale. Ceci confirme donc que la GGA-WC fournit une meilleure description de la structure que la LDA.

Ainsi donc, sur base de toutes ces analyses, nous suggérons que l'état fondamental du $PbZrO_3$ n'est pas $Pbam$ (AFD/AFE) mais plutôt $R3c$ (AFD/FE), vers lequel il pourrait évoluer à basse température. La forte tendance du $PbZrO_3$ à adopter une phase $R3c$ permet de comprendre l'existence de cette phase FE $R3c$ dans le diagramme de phase du PZT au voisinage de PZ ($PbZrO_3$).

Il est finalement intéressant de voir comment évoluent les amplitudes des modes dans les différentes structures ; c'est ce que nous présentons dans le Tableau 4.16.

Mode	ΔE	Γ_4^-	R_4^+	M_3^+	Σ_2	Σ_2	S_4	R_5^+	X_5^+	X_3^-	M_5^-
		137i	180i	175i	121i	62i	128i	48i	52i	50i	89i
$R3m$	-230	3.95									
$R\bar{3}c$	-199		2.62								
$R3c$	-260	3.15	2.06								
$Imma$	-214		2.73					1.42			
$Pnma$	-224		2.35	1.60				0.49	1.76		
$Pbam-II$	-215				2.24/2.88	2.53/0.62					3.24
$Pbam$	-254		2.08		1.84/2.37	2.10/0.51	0.45	0.38		0.36	0.19

TABLE 4.16 – Amplitudes de modes (\AA), calculées par OVERLAP, dans les différentes structures relaxées dans le $PbZrO_3$, avec leurs gains d'énergie respectifs (meV/f.u.).

Le Tableau 4.16 montre que les amplitudes des modes sont plus grandes lorsqu'ils condensent seuls et diminuent avec les couplages. Cela traduit le fait que ces différents modes sont en compétition. Les coefficients de couplage restent cependant suffisamment faibles (en comparaison de l'instabilité des modes) pour que certains modes ne s'excluent pas mutuellement mais puissent coexister en générant un gain d'énergie additionnel. C'est ce qui arrive dans la phase $R3c$ combinant les instabilités Γ_4^- et R_4^+ des phases $R3m$ et $R\bar{3}c$ et dans la phase $Pbam$ combinant les instabilités R_4^+ et Σ_2 des phases $Imma$ et $Pbam-II$.

4.9 Conclusions

Nous avons effectué une investigation systématique de gains d'énergie et couplages de modes dans le PbZrO_3 à travers différentes phases, observées et non observées. Le PbZrO_3 est un bon isolant avec un gap direct de 2.33 eV au point X de la zone de Brillouin. Le calcul des courbes de dispersion de phonons dans la phase PE cubique de haute symétrie du PbZrO_3 montre un diagramme très riche en instabilités par rapport au PbTiO_3 . Les relaxations des modes individuels, c'est-à-dire ne tenant pas compte des compétitions entre les instabilités, ont montré que ce système serait :

- FE dans la phase $R3m$, avec une polarisation spontanée égale à $75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (si l'on ne considère que l'instabilité FE).
- APE dans la phase $Pbam-II$ (si l'on ne considère que l'instabilité APE).
- AFD dans la phase $Pnma$, avec des rotations d'octaèdres BO_6 $a^- = 7.8^\circ$ et $b^+ = 7.5^\circ$ (si l'on ne considère que l'instabilité AFD).

De manière intéressante, toutes ces phases FE, APE et AFD se situent dans la même gamme d'énergie ($-200 \text{ meV}/\text{f.u.}$). Les combinaisons FE/AFD et APE/AFD dans les phases $R3c$ et $Pbam$ vont permettre de produire un gain d'énergie additionnel (Figure 4.5).

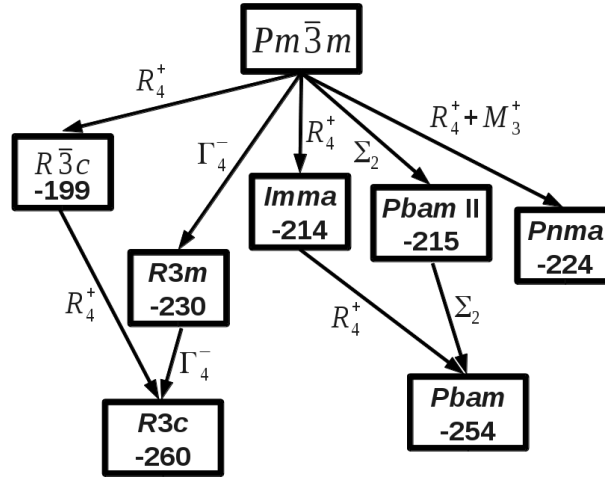


FIGURE 4.5 – Gains d'énergie ($\text{meV}/\text{f.u.}$) de différentes phases relaxées dans le PbZrO_3 par rapport à la phase parent cubique. Les flèches indiquent le type de mode(s) favorisant l'apparition de phase.

Dans la recherche de l'état fondamental, les deux méthodes de calcul, GGA-WC et LDA, utilisées ont donné deux résultats différents, que nous pouvons résumer comme suit :

- En GGA-WC, nous avons, à partir de la phase cubique de haute symétrie, la séquence suivante :

$$Pm\bar{3}m \xrightarrow{-230 \text{ meV}/\text{f.u.}} R3m \xrightarrow{-24 \text{ meV}/\text{f.u.}} Pbam \xrightarrow{-6 \text{ meV}/\text{f.u.}} R3c.$$

Même en n'autorisant pas le *strain* (cal. 2), la tendance ne change pas.

- En LDA, nous avons, à partir de la phase cubique de haute symétrie, la séquence suivante :

$$Pm\bar{3}m \xrightarrow{-143 \text{ meV}/\text{f.u.}} R3m \xrightarrow{-173 \text{ meV}/\text{f.u.}} R3c \xrightarrow{-7 \text{ meV}/\text{f.u.}} Pbam.$$

L'analyse approfondie des modes nous a permis de constater que la GGA-WC donne une meilleure description du système que la LDA et que, par conséquent, la phase $R3c$ pourrait être l'état fondamental de ce composé. Le PbZrO_3 pourrait donc évoluer vers cette phase à basse température.

Contrairement aux composés FE, aucun des modes condensés individuellement ne supprime tous les autres et ce sont leurs couplages qui jouent un rôle majeur dans l'apparition de l'état fondamental du zirconate de plomb.

Chapitre 5

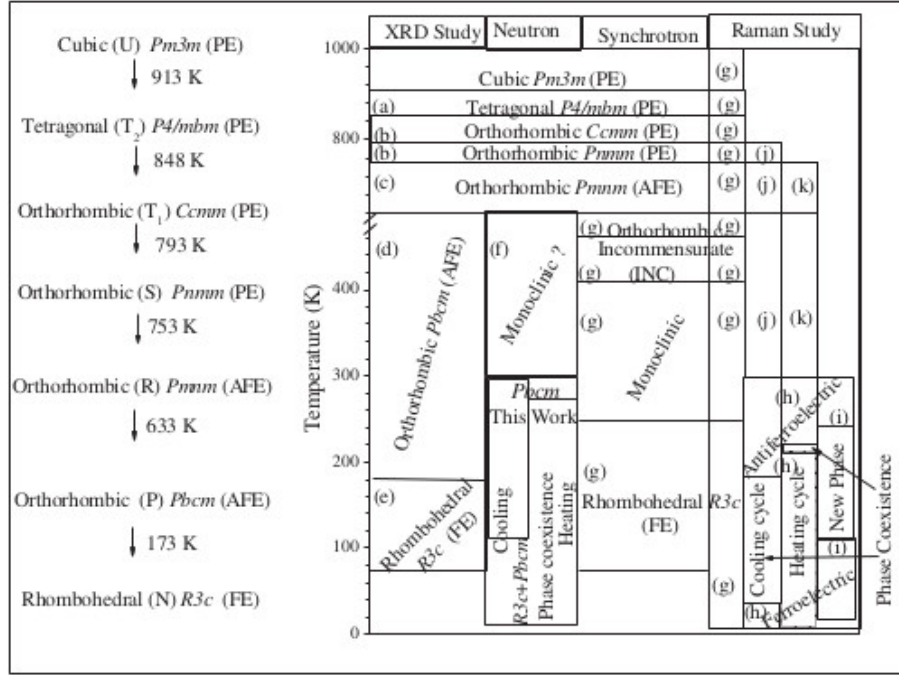
Étude ab-initio du NaNbO_3

5.1 Introduction

Découvert en 1949 par Matthias [177], le niobate de sodium (NaNbO_3) est probablement l'oxyde pérovskite antiferroélectrique le plus complexe, présentant un très grand nombre de transitions de phases structurales (Ref. [178], et ses références). En plus, la température, la pression, les modifications des dimensions des grains et le champ électrique peuvent encore étendre la gamme des transitions de phases dans ce composé (Ref. [16], et ses références). Le NaNbO_3 attire l'attention depuis une dizaine d'années grâce à son intérêt grandissant dans la protection de l'environnement, vu qu'il est le principal composant des solutions solides ayant des propriétés piézoélectriques importantes, dont le $(\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,52}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,10}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3$ [179] et le $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$ [180], qui pourraient remplacer l'ensemble de pérovskites à base de plomb.

Les transitions de phases en fonction de la température ont été étudiées au niveau expérimental par diverses méthodes, dont la diffraction des rayons X [181]-[184], la diffraction des neutrons [185, 97, 186], l'analyse diélectrique [187, 188, 184] et la spectroscopie Raman [189, 184]. Au niveau théorique, peu d'études existant, nous pouvons citer les travaux de Zhong et Vanderbilt [169], de Diéguez *et al.* [190] et de Mishra *et al.* [97]. Malgré plus de 60 années d'investigations, tant au niveau expérimental que théorique, la totalité de la séquence de transitions de phases du niobate de sodium reste incertaine et quelques structures de phase sont encore controversées (Ref. [178], et ses références). La Figure 5.1 résume la séquence de transitions de phases déterminées par différentes méthodes de caractérisation.

Il est généralement rapporté que le niobate de sodium subit au moins sept transitions de phases displacives selon la séquence rapportée par Megaw [191] : N (FE/AFD- $R3c$, en-dessous de -100°C), P (AFE/AFD- $Pbcm$, de -100 à 360°C), R (AFE/AFD- $Pnmm$, 360 à 480°C), S (PE/AFD- $Pnmm$, 480 à 520°C), $T(1)$ (PE/AFD- $Cmcm$, de 520 à 575°C), $T(2)$ (PE/AFD- $P4/mbm$, de 575 à 640°C), et U (PE- $Pm\bar{3}m$, au delà de 640°C). Toutes les phases sont AFD, c'est-à-dire associées à la rotation de l'octaèdre NbO_6 . En fait, ces "sept phases" se réfèrent seulement à celles obtenues par la séquence de transitions de phases *versus* température. En étudiant l'effet de la taille des grains du NaNbO_3 par diffraction de rayons X, Shiratori *et al.* [192] ont rapporté que les transitions de phases du niobate de sodium peuvent aussi être induites par la variation de la taille des grains, bien que le mécanisme exact ne soit pas clairement compris. Comme le montre le tableau de la Figure 5.1, la controverse concerne premièrement la phase AFE P et la phase FE N . La dernière étude par diffraction de neutrons révèle un large intervalle de température de coexistence de phases (de -258°C à 7°C pour les phases N et P et de 360°C à 407°C pour les phases P et R en chauffant) [186]. Une autre phase additionnelle, connue comme phase FE Q (FE/AFD- $Pmc2_1$), a été rapportée, qui pourrait être induite par un champ électrique à la température ambiante [193], mais aussi être visible comme phase coexistant dans certains


 FIGURE 5.1 – Vue globale de différentes phases rapportées dans le NaNbO_3 (Ref. [97], et ses références).

intervalles de température avec les phases N et P [194]-[196]. Les difficultés inhérentes dans la caractérisation structurale précise de ce système viennent des similarités structurales entre ces phases en compétitions et les ambiguïtés conséquentes pseudosymétriques présentes dans leurs modèles de diffraction (Ref. [194]). La phase polymorphe P est d'un intérêt structural particulier comme il a un système relativement complexe de rotation octaédrale n'entrant pas dans la norme standard de Glazer [37, 39]. Ce système de rotation aboutit à un quadruple de la dimension de la maille élémentaire cubique pérovskite prototype, a_p , le long d'un axe, causé par un mode de rotation complexe (désigné dans la notation de Glazer par " $a^-a^-b^+/a^-a^-b^-/a^-a^-b^+$ ") [194].

Le rôle des modes de phonons mous qui mènent à cette séquence complexe de transition de phase est une voie intéressante dans l'étude du NaNbO_3 . Par calculs de l'énergie totale, Zhong et Vanderbilt [169] ont montré que les instabilités associées au mode polaire FE en centre de zone et les modes non-polaires AFD en bords de zone conduisent à un diagramme de phase riche. Dans ce chapitre, nous faisons une étude *ab-initio* de différents modes de phonons qui conduisent à l'une ou l'autre transition de phase dans le NaNbO_3 . Signalons que, malgré les positions atomiques de la phase AFD/AFE $Pnmm$ (R) données dans Ref. [178], nous n'avons pas pu générer cette maille pour nos calculs. Nous n'en ferons donc pas cas dans les présentes analyses.

Insistons sur le fait que les résultats présentés ici ne sont que partiels, avec comme objectif majeur de montrer la pertinence d'une étude plus développée du NaNbO_3 . Le lecteur voudra bien en tenir donc compte par la suite.

5.2 Détails techniques

En plus des considérations générales présentées dans la section 2.6, les orbitales $3s$ et $3p$ pour Na, $3d$, $4s$, et $4p$ pour K, $4s$, $4p$, $4d$, et $5s$ pour Nb, et $2s$ et $2p$ pour O ont été considérées comme électrons de valence pour les composés NaNbO_3 et KNbO_3 . Pour condenser les différentes instabilités, les supercellules $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ (Figure 6.1) contenant 20 atomes, et une grille de $6 \times 6 \times 4$ points k , pour les phases $P4/mbm$, $Pnma$, et $Pmc2_1$, et les supercellules $2 \times 2 \times 2$ (Figure 6.1)

contenant 40 atomes, avec une grille de $4 \times 4 \times 4$ points k , pour les phases $Cmcm$, $Pnmm$, et $R3c$, ainsi que $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 4$ (Figure 5.2), avec une grille de $6 \times 6 \times 2$ points k , pour la phase $Pbcm$, ont été utilisées. Nous avons explicitement vérifié, dans certains cas, que l'énergie relative de chaque phase est bien convergée et indépendante du choix de la maille. Seuls nos calculs faits uniquement

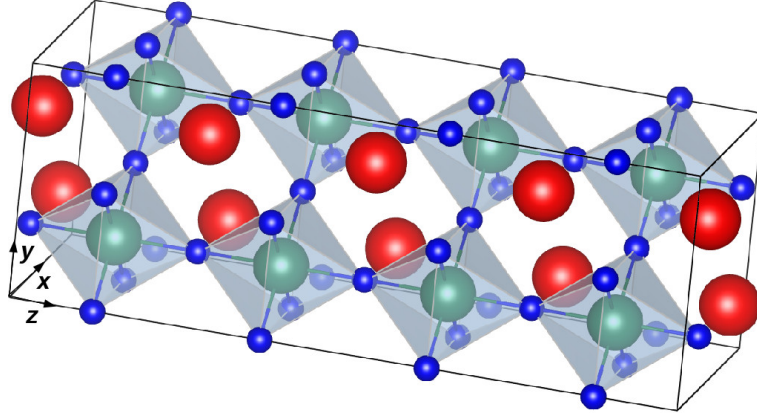


FIGURE 5.2 – La maille élémentaire de la phase orthorhombique du NaNbO_3 (Na, grosses boules rouges ; Nb, moyennes boules vertes ; O, petites boules bleues). Les longueurs selon x , y et z valent $\sqrt{2}a_0$, $\sqrt{2}a_0$, et $4a_0$, respectivement.

en GGA-WC sont rapportés ici, bien que, dans certains cas nous ferons mention de calculs faits avec les pseudopotentiels LDA tels que développés par Troullier et Martins (LDA-TM) [197].

Dans les deux sections suivantes, nous présentons les propriétés structurales et les courbes de dispersion de phonons calculés dans la phase cubique 5 atomes du NaNbO_3 . Nous présentons également les charges effectives calculées, la constante diélectrique, et caractérisons la phase relativement stable FE tétragonale.

5.3 Propriétés structurales

Nous rapportons ici les propriétés structurales et électroniques du NaNbO_3 , en les comparant avec le KNbO_3 , dans sa structure cubique de haute symétrie. Dans la phase cubique PE, les positions atomiques sont fixées par symétrie et c'est seulement le paramètre structural qui est relaxé. Nos résultats sont présentés dans le Tableau 5.1, en comparaison avec d'autres données théoriques et expérimentales.

Approche	Méthode	NaNbO_3		KNbO_3	
		a_0	Ref.	a_0	Ref.
Théorie	PW-PP (GGA-WC)	3.9496	présent	4.027	présent
	USPP (LDA)	3.9138	[162]	3.954	[162]
Expérience	Poudre de neutrons	3.9371	[162]	4.011	[162]
		3.945	[185]	4.022	[198]
	Diffraction rayons-X	3.909	[199]		

TABLE 5.1 – Paramètres de maille cubique (Å) des composés NaNbO_3 et KNbO_3 , obtenus par différentes méthodes et différentes fonctionelles en comparaison aux données expérimentales.

Les paramètres de maille cubiques du NaNbO_3 et du KNbO_3 , valant 3.9496 Å et 4.027 Å, respectivement, sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, avec seulement une diver-

gence de 0.3%, et délimitent ainsi l'intervalle de volumes des solutions solides $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$. Le NaNbO_3 est, selon nos calculs, un isolant avec un gap indirect 1.47 eV (KNbO_3 , 1.31 eV) entre les points Γ et R de la zone de Brillouin. Cette valeur, caractéristique de la GGA, sous-estime la valeur expérimentale qui vaut 3.29 eV [199] (KNbO_3 , 3.1 eV [177]), mais reproduit correctement le caractère isolant de ce matériau.

5.4 Courbes de dispersion de phonons

Dans le Tableau 5.2, nous rapportons les calculs, au paramètre de maille relaxé, de la constante diélectrique (ϵ^∞) et des charges effectives de Born (Z^*) des composés NaNbO_3 et KNbO_3 cubiques. Rappelons que dans la structure cubique les valeurs de Z^* pour Na/K et Nb sont isotropes et que pour O deux valeurs sont à considérer, selon que l'atome O se déplace le long de la liaison Nb–O (O_\parallel) ou perpendiculairement à celle-ci (O_\perp). Comme attendu, la GGA surestime la

Atom	NaNbO_3		KNbO_3	
	Présent	[28]	Présent	[28]
Z_A^*	1.12	1.13	1.13	1.14
Z_{Nb}^*	10.02	9.11	10.21	9.23
$Z_{O_\parallel}^*$	-7.73	-7.01	-7.78	-7.01
$Z_{O_\perp}^*$	-1.71	-1.61	-1.78	-1.68
ϵ^∞	6.66	4.96	7.15	4.69

TABLE 5.2 – Charges effectives de Born ($|e|$) et tenseur constante diélectrique optique des composés NaNbO_3 et KNbO_3 cubiques. Les charges nominales des ions A , B et O , valent, respectivement, $+1|e|$, $+5|e|$, et $-2|e|$. Les valeurs de référence des constantes diélectriques ont été extraites par les auteurs à partir de l'expérience.

valeur de la constante diélectrique. La surestimation dans nos calculs est d'environ 34% dans le NaNbO_3 , dont la valeur expérimentale extrapolée est de 4.96, et 52% dans le KNbO_3 , avec une valeur expérimentale extrapolée de 4.69 [28]. Nos calculs, en accord avec les calculs précédents [28], montrent que les charges effectives de Born du NaNbO_3 sont remarquablement similaires à celles du KNbO_3 . Dans ces composés niobates, avec des charges effectives de Born se rapprochant significativement de la valeur nominale, les atomes Na et K ont un caractère ionique. Les larges valeurs anormales des charges effectives de Born pour les atomes Nb indiquent quant à elles une interaction partiellement covalente entre les atomes Nb et O.

Dans les Figures 3.5(a)-(h), nous rapportons les courbes de dispersion de phonons du KNbO_3 et du NaNbO_3 cubiques. Les lignes $\Gamma - X$, $\Gamma - M$, et $\Gamma - R$ sont le long des directions [100], [110], et [111], respectivement. Les valeurs négatives de ω (cm^{-1}) dans les graphiques correspondent aux fréquences de phonons imaginaires et sont reliées aux modes instables. Alors que les modes de phonons instables sont dominés par les déplacements des atomes Nb et O dans le composé KNbO_3 (courbes vertes et bleues, Figure 3.5(a)), se stabilisant tous après le point M en allant vers R comme dans le BaTiO_3 (Figure 3.2(c)), les courbes de phonons du NaNbO_3 révèlent plutôt une prépondérance des cations Na (courbes rouges, Figure 3.5(h)) dans la majorité des instabilités. Des courbes entières, comme dans le PbZrO_3 (Figure 3.5(g)), restent instables à tous les points de la zone de Brillouin, et presque plates le long des lignes $\Gamma - X$ et $M - R$. Comme nous le verrons plus loin, la phase AFE/AFD $Pbcm$ est formée, en plus des rotations octaédrales, par la condensation des modes de phonons mous en milieux de zone aux points Δ (0, 0, 1/4), entre les points Γ et X , et T (1/2, 1/2, 1/4), entre les points M et R .

Les fréquences et natures ferroïques des modes instables des composés NaNbO_3 et KNbO_3

cubiques sont résumées dans le Tableau 5.3.

Points k	NaNbO ₃		KNbO ₃	
	Mode	ω	Mode	ω
$\Gamma (0, 0, 0)$	Γ_4^-	199 <i>i</i> (FE)	Γ_4^-	216 <i>i</i> (FE)
$X (\frac{1}{2}, 0, 0)$	X_5^-	141 <i>i</i> (APE)	X_5^-	161 <i>i</i> (APE)
	X_5^+	35 <i>i</i> (APE)		
$M (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	M_3^+	170 <i>i</i> (AFD)	M_3^-	113 <i>i</i> (APE)
	M_5^-	75 <i>i</i> (APE)		
	M_3^-	74 <i>i</i> (APE)		
$R (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	R_4^+	171 <i>i</i> (AFD)		
	R_5^+	10 <i>i</i> (APE)		

TABLE 5.3 – Modes et fréquences de phonons mous ω (cm⁻¹) du NaNbO₃ et du KNbO₃ cubiques aux points Γ , X , M , et R de la zone de Brillouin.

KNbO₃

Le KNbO₃, avec un facteur de tolérance $t = 1.090$, légèrement supérieur à celui du BaTiO₃ (1.063, Tableau 1.3), subit, similairement à ce dernier, trois transitions de phases toutes FE $P4mm$, $Amm2$ et $R3m$ à partir de la phase cubique pérovskite par condensation seulement du mode polaire en centre de zone (Γ). La fréquence de phonon instable en Γ est en effet celle qui a la plus grande valeur (216*i*). Ce mode, Γ_4^- , est fortement dominé par les déplacements en sens contraires des atomes Nb et O le long de la chaîne Nb–O, favorable à une transition FE displacive. A cause du proportionnellement gros atome K, aucun mode correspondant à la rotation d'oxygènes (AFD) n'est observé dans ce composé. Les deux autres modes APE X_5^- (161*i*) et M_3^- (113*i*) ne condensent dans aucune des phases observées, et la seule condensation du mode Γ_4^- les stabilise tous. Comme nous l'avons vu pour le BaTiO₃ (Chapitre 3, Sec. 3.4) les couplages du mode FE avec les autres modes APE observés dans la phase cubique de haute symétrie n'ont aucun apport significatif dans la condensation des phases FE $P4mm$, $Amm2$ et $R3m$ du KNbO₃.

NaNbO₃

Le NaNbO₃, avec un facteur de tolérance $t = 0.972$ (Tableau 1.3), montre dans la Figure 3.5(h) l'existence des branches entières de modes instables à plusieurs vecteurs d'ondes plus que dans le KNbO₃, grâce au relativement petit atome Na. En observant les courbes de phonons dans la phase cubique de haute symétrie du PbZrO₃ et du NaNbO₃ (Figures 3.5(g) et 3.5(h)), nous pouvons relever la même tendance des courbes instables FE et AFD, ayant toutes des grandes valeurs, dans les deux composés. Alors que dans le PbZrO₃, ce sont les modes AFD qui sont plus instables que le mode FE, (R_4^+ , 180*i* et M_3^+ , 175*i* contre Γ_4^- , 137*i*, Tableau 4.3), le NaNbO₃ montre une tendance contraire (Γ_4^- , 199*i* contre R_4^+ , 171*i* et M_3^+ , 170*i*, Tableau 5.3), avec en plus une forte contribution du mode X_5^- (141*i*). Dans le NaNbO₃, tous les modes qui ne sont pas AFD sont largement dominés par l'atome Na, excepté le mode M_3^- . Le mode M_3^- , correspondant au déplacement APE des atomes B et O, qui était stable dans les courbes de phonons de PbZrO₃ cubique (Figure 3.5(g)) devient instable dans le NaNbO₃. Contrairement aux autres composés ABO_3 rapporté dans le Tableau 4.4, les déplacements propres du mode polaire Γ_4^- dans le NaNbO₃ sont simultanément dominés par les deux cations Na et Nb, bien qu'avec une contribution relativement faible du Na.

Le Tableau 5.4 résume les sept phases et leurs modes principaux selon l'étude récente de Peel

et al. [194] (et ses références).

Phase	groupe d'espace	petit	moyen	grand
U	$Pm\bar{3}m$			
T(2)	$P4/mbm$			$c M_3^+$
T(1)	$Cmcm$	$a 0$	$b R_4^+$	$c M_3^+$
S	$Pmmn$	$a (M_3^+)$	$c R_4^+ T_4$	$b M_3^+$
R	$Pmmn$	$a M_3^+$	$b T_4$	$c R_4^+$
	$Pnma$	$b M_3^+$	$c T_4$	$a R_4^+$
P	$Pbcm$	$a R_4^+$	$c T_4$	$b R_4^+$
		$\Delta_5(Na, Nb)$		$\Delta_5(Na, Nb)$
N	$R3c$	$R_4^+ \Gamma_4^-$	$R_4^+ \Gamma_4^-$	$R_4^+ \Gamma_4^-$

TABLE 5.4 – Les sept phases du NaNbO_3 et les modes principaux présents dans chacune d'elles. *petit*, *moyen*, et *grand* se réfèrent aux magnitudes relatives des axes a_p de la maille pseudocubique ; a , b , et c réfèrent aux axes cristallographiques dans la maille actuelle : par exemple, dans la phase T(1) l'axe moyen de la maille pseudocubique est b , et c'est aussi la direction du mode de rotation R_4^+ . Notons que les détails des modes T_4 diffèrent selon les différentes phases. Les modes Δ_5 et Γ_4^- incluent des déplacements cationiques (Ref. [194], et ses références).

Dans les trois sections suivantes, nous allons nous intéresser aux modes individuels FE, AFD et APE afin de comprendre leur évolution dans la stabilisation de l'état de plus basse énergie.

5.5 Instabilité ferroélectrique

Les courbes de dispersion de phonons du NaNbO_3 (3.5(h)) mettent en évidence une instabilité polaire FE au point Γ de la zone de Brillouin. Dans cette section nous allons relaxer uniquement ce mode et identifier la phase FE de plus basse énergie dans laquelle stabiliserait le NaNbO_3 , c'est-à-dire si on ne permettait pas d'autres couplages en son sein.

Nous présentons, dans le Tableau 5.5, les paramètres structuraux des trois phases polaires FE et les gains d'énergie par rapport à la phase cubique de haute symétrie. Afin d'analyser les effets additionnels du *strain* sur le gain d'énergie, nous avons, pour chaque phase FE, effectué deux calculs : le premier calcul, que nous appelons le calcul courant (cal. 1), consistait à *autoriser la relaxation du strain*, c'est-à-dire en faisant une relaxation complète des paramètres de maille et des positions atomiques, et dans le deuxième calcul (cal. 2), nous relaxions seulement les positions atomiques dans le volume cubique (paramètre de maille cubique fixé), c'est-à-dire en *n'autorisant pas le strain* de relaxer.

Nos calculs (Tableau 5.5) montrent que, lorsqu'on ne permet pas les compétitions avec les autres modes de phonon mous, l'état FE de plus basse énergie dans le NaNbO_3 est tétragonal $P4mm$, avec une tétragonalité égale à $c/a = 1.04$, située entre le SrZrO_3 ($c/a = 1.02$, Chap. 6) et le PbTiO_3 ($c/a = 1.09$, valeur calculée), qui présentent aussi un état FE de plus basse énergie dans une symétrie tétragonale. Comme nous pouvons le voir, l'état FE de plus basse énergie selon les trois orientations classiques [001], [110], et [111] a toujours le plus grand volume d'entre les trois. Les amplitudes de la polarisation spontanée dans le NaNbO_3 (tétragonale, $51 \mu\text{C}/\text{cm}^2$; orthorhombique, $51 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et rhomboédrique $49 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) sont légèrement supérieures à celles du KNbO_3 sans ses trois phases FE (32 ± 4 , 38 ± 4 et $42 \text{ pm } 4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivement, [198]).

Si nous comparons les gains d'énergie obtenus par les deux calculs (cal. 1), fait en relaxant complètement la maille, et (cal. 2), fait au volume cubique fixé, nous constatons, mieux que dans d'autres composés ABO_3 , l'importance du rôle que joue le *strain* dans le NaNbO_3 : 1° le couplage du *strain* est très important avec la phase FE tétragonale ($\simeq 30 \text{ meV/f.u.}$ de gain

Groupe d'espace	$Pm\bar{3}m$	FE_z $P4mm$	FE_{xy} $Amm2$	FE_{xyz} $R3m$
V	61.61	62.39	62.31	62.20
a	3.950	3.919	3.986	3.962
b	3.950	3.919	3.986	3.962
c	3.950	4.061	3.921	3.962
P		51.0	51.2	48.6
ΔE				
(cal. 1)		-72	-65	-60
(cal. 2)		-43	-50	-53

TABLE 5.5 – Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), paramètres de maille (\AA), polarisation ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) et gain d'énergie ΔE (meV/f.u.) par rapport à la phase paraélectrique des phases FE avec la polarisation le long des axes $[001]$ (FE_z), $[110]$ (FE_{xy}) et $[111]$ (FE_{xyz}), respectivement. L'angle des phases orthorhombique $Amm2$ et rhomboédrique $R3m$ est égal à 88.6° et 89.3° , respectivement. Les énergies consistent ici en deux calculs, le premier, calcul courant (cal. 1), a été fait en relaxant complètement la maille et le second a été fait en gardant le volume cubique, c'est-à-dire sans relaxation du *strain* (cal. 2).

d'énergie), comme dans la plupart des composés ABO_3 (KNbO_3 , BaTiO_3 , PbZrO_3 , SrZrO_3 , etc.) et, 2° le *strain* provoque ici le basculement des phases FE de plus basse énergie (de la phase FE $R3m$, rhomboédrique, à celle $P4mm$, tétragonale, Tableau 5.5). King-Smith et Vanderbilt [162] ont rapporté que le NaNbO_3 serait plutôt FE dans la symétrie rhomboédrique, ce qui correspond à nos calculs seulement lorsque nous n'autorisons pas le *strain* de relaxer, c'est-à-dire ici lorsque le volume de la maille est réduit. Ce cas sera aussi relevé dans le SrZrO_3 (Tableau 6.8), où nous verrons qu'en n'autorisant pas le *strain* de relaxer, nos calculs donnent aussi une tendance contraire, bien que moins prononcée que dans le cas du NaNbO_3 présent, le cation Na étant relativement plus léger que le Sr.

Afin de caractériser l'état FE de basse énergie $P4mm$ dans le NaNbO_3 , nous rapportons les déplacements atomiques et les modes de phonons instables dans le Tableau 5.6.

Méthode	Présent GGA-WC
δ_{Nb}	-0.0457
δ_{O_1}	-0.0885
δ_{O_2}	-0.1094
c/a	1.04
Modes instables	R_4^+ (143i) X_5^+ (64i) Δ_5 (39i)

TABLE 5.6 – Paramètres de maille (\AA), déplacements atomiques, modes et fréquences de phonons instables (cm^{-1}) dans l'état FE de plus basse énergie ($P4mm$) dans le NaNbO_3 .

Comme dans le PbZrO_3 , nos calculs rapportés dans le Tableau 5.6 montrent que dans le NaNbO_3 , à cause de la forte contribution du déplacement Na, l'atome Nb tend à bouger non pas *contre*, mais *avec* les oxygènes. Nous notons encore que la phase $P4mm$ n'est pas stable mais présente différentes instabilités, notamment APE (X_5^+ et Δ_5) et AFD (R_4^+).

5.6 Instabilités antiferrodistortives

Après avoir analysé la condensation du mode FE seul dans le NaNbO_3 et avoir identifié la structure $P4mm$ comme état FE de plus basse énergie, intéressons-nous maintenant au comportement AFD de ce composé. Dans le Tableau 5.7, nous rapportons, pour les différentes phases AFD, le volume, les angles de rotation des octaèdres d'oxygènes, ainsi que le gain d'énergie par rapport à la phase cubique de haute symétrie.

Groupe d'espace	$a^0a^0c^+$ $P4/mbm$	$a^+a^+a^+$ $Im\bar{3}$	$a^0a^0c^-$ $I4/mcm$	$a^-a^-c^0$ $Imma$	$a^-a^-a^-$ $R\bar{3}c$	$a^0b^-c^+$ $Cmcm$	$a^-b^+c^+$ $Pnmm$	$a^-b^+a^-$ $Pnma$
V	59.28	59.77	59.25	59.55	59.78	59.24	59.24	58.73
Rotation	$c^+ = 13.4$	$a^+ = 7.0$	$c^- = 13.5$	$a^- = 9.2$	$a^- = 6.9$	$b^- = 6.8$ $c^+ = 11.8$?	$a^- = 8.5$ $b^+ = 9.4$
ΔE								
(cal. 1)	-189	-166	-194	-190	-163	-211	-215	-269
(cal. 2)	-123	-136	-125	-149	-133	-159	-166	-194
(cal. 3)				-174		-189	-189	-189

TABLE 5.7 – Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), amplitudes des angles de rotation AFD ($^\circ$), et gain d'énergie ΔE (meV/f.u.) par rapport à la phase paraélectrique de quelques phases AFD relaxées dans le NaNbO_3 . Les énergies consistent ici en trois calculs, le premier, calcul courant, a été fait en relaxant complètement la maille (cal. 1), le deuxième a été fait en gardant le volume cubique, c'est-à-dire sans relaxation du *strain* (cal. 2) et le troisième le calcul (cal. 3) consistait à relaxer la maille et seulement les positions atomiques des oxygènes, en fixant les cations à leurs positions de haute symétrie.

Qu'il s'agisse du calcul fait en relaxant le *strain* (cal. 1) ou en fixant le volume cubique (cal. 2), la phase $Pnma$ ($a^-b^+a^-$) apparaît, à l'instar du PbZrO_3 , comme l'état AFD de plus basse énergie dans le NaNbO_3 .

Quelques constats majeurs sont toutefois à relever dans le Tableau 5.7. En comparant (cal. 1) et (cal. 2), nous pouvons remarquer, contrairement au PbZrO_3 , le fort couplage du *strain* avec les modes AFD par rapport au mode FE ($Pnma$, 75 meV/f.u., contre $P4mm$, 31 meV/f.u.). Le calcul (cal. 3), fait en fixant les cations à leurs positions de haute symétrie, montre un résultat très curieux : toutes les phases obtenues par couplage des modes de rotation M_3^+ et R_4^+ sont totalement ramenées au niveau de la phase $P4/mbm$ ($a^0a^0c^+$). Leurs angles de rotation octaédrale sont ramenés à $c^+ = 13.4^\circ$, les autres étant devenus nuls, et même les paramètres de maille sont ramenés à ceux de la phase $P4/mbm$ (Tableau 5.9). Le recouvrement de modes fait avec les deux codes, OVERLAP et ISODISTORD, confirme ce résultat par le fait que les amplitudes de tous les autres modes sont ramenés à zéro et seul reste le mode M_3^+ . Cela montre que les rotations (*tilts*) M_3^+ et R_4^+ n'acceptent pas de coexister. Nous notons également qu'en allant de $I4/mcm$ vers $Imma$ et $R\bar{3}c$ l'énergie augmente de sorte que les rotations R_4^+ n'ont pas tendance à coexister non plus. Il en est de même des rotations M_3^+ dans les distorsions $P4/mbm$ et $Im\bar{3}$. Alors que dans le PbZrO_3 , la phase $Pnma$ est la phase AFD de plus basse énergie même lorsqu'on fixe les cations à leurs positions de haute symétrie (Tableau 4.8), dans le NaNbO_3 ce sont ici les mouvements cationiques dans les phases $Imma$ ($a^-a^-c^0$), $Cmcm$ ($a^0b^-c^+$), $Pnmm$ ($a^-b^+c^+$) et $Pnma$ ($a^-b^+a^-$) qui leur donnent des gains d'énergie additionnels et permet aux différents *tilts* de coexister.

Le résultat pour la phase $Pnmm$ apparaît aussi curieux : bien que la relaxation garde le groupe d'espace, les angles de rotations deviennent étranges ($a^+ = 2.0^\circ$, $a^- = 5.4^\circ$, $b^+ = 4.7^\circ$ et $c^+ = 11.6^\circ$). Même en n'autorisant pas le *strain* de relaxer (cal. 2), la tendance reste la même.

Dans le Tableau 5.8 nous résumons les modes qui condensent dans les phases AFD du

NaNbO₃. Les modes principaux (1) ont des grandes amplitudes et consistent en rotations d’octaèdres BO₆ tandis que les modes additionnels (2) ne sont pas des rotations d’octaèdres et permettent des couplages qui favorisent les déplacements du cation Na.

Groupe d’espace	$a^0a^0c^+$ $P4/mbm$	$a^+a^+a^+$ $Im\bar{3}$	$a^0a^0c^-$ $I4/mcm$	$a^-a^-c^0$ $Imma$	$a^-a^-a^-$ $R\bar{3}c$	$a^0b^-c^+$ $Cmcm$	$a^-b^+c^+$ $Pnmm$	$a^-b^+a^-$ $Pnma$
Modes (1)	$M_3^+(0.97)$	$M_3^+(1.24)$	$R_4^+(0.98)$	$R_4^+(0.95)$	$R_4^+(0.87)$	$R_4^+(0.70)$ $M_3^+(1.21)$	$R_4^+(0.79)$ $M_3^+(1.83)$	$R_4^+(1.2)$ $M_3^+(1.0)$
Modes (2)		$M_4^+(0.10)$		$R_5^+(0.12)$		$R_5^+(0.08)$ $X_5^+(0.41)$ $M_4^+(0.02)$	$R_5^+(0.22)$ $X_5^+(0.72)$ $M_4^+(0.11)$	$R_5^+(0.20)$ $X_5^+(0.66)$ $X_1^+(0.24)$ $M_2^+(0.02)$

TABLE 5.8 – Modes contribuant à la condensation de quelques phases AFD relaxées dans le NaNbO₃. Les valeurs entre parenthèses sont des amplitudes relatives associées, calculées par ISODISTORD. Les modes principaux (1) consistent en rotation d’octaèdres d’oxygènes et les modes additionnels (2) consistent soit en des couplages avec des cations (R_5^+ et X_5^+) soit en des déplacements d’oxygènes (M_4^+ , M_2^+ et X_1^+). Contrairement au PbZrO₃, les deux modes R_5^+ et X_5^+ sont dominés par l’atome Na.

Il est intéressant de noter dans le Tableau 5.8 le fort couplage des modes AFD avec les modes APE, qui n’est plus attribué à la seule phase $Pnma$, mais également, et avec des grandes amplitudes, à la phase $Pnmm$. Alors que dans le PbZrO₃ l’état de plus basse énergie de la phase $Pnma$ (Tableau 4.9) était relié au couplage avec le mode X_5^+ , c’est plutôt la phase $Pnmm$ qui devrait maintenant en être favorisé dans le NaNbO₃. Mais l’observation des deux Tableaux 5.7 et 5.8 montre que le gain d’énergie de la phase $Pnma$ vient non seulement de l’effet du couplage avec les cations mais également avec le *strain*.

Le Tableau 5.9 présente les paramètres de maille et positions atomiques des phases AFD observées ainsi que celle $Pnma$ de plus basse énergie dans le NaNbO₃.

En analysant les modes condensant dans la phase $Cmcm$ (Tableau 5.8), nous constatons que les contributions ne sont pas les mêmes lorsque nous comparons les valeurs relaxées et les données expérimentales (Ref. [185] : R_4^+ , 0.01 ; M_3^+ , 0.03 ; R_5^+ , 0.46 ; X_5^+ , 0.04 et M_4^+ , 0.57). Les rotations octaédrales sont quasi inexistantes dans cette phase $Cmcm$ expérimentale.

5.7 Instabilités APE Δ_5 et AFD T_4

Comme nous l’avons fait remarquer précédemment, les courbes de phonons calculées dans la phase cubique PE (Figure 3.5(h)) montrent des courbes presque plates sur les lignes $\Gamma - X$ et $M - R$. Et comme nous allons le voir dans la section suivante, quatre phases ($Pbcm$, $R3c$, $Pnma$, et $Pmc2_1$) ont des énergies basses et proches dans le NaNbO₃. Les Tableaux 5.8 et 5.11 résument les modes principaux qui condensent dans chacune de ces phases. Nous allons nous intéresser dans cette section aux modes APE Δ_5 et AFD T_4 qui condensent dans la phase AFD/AFE $Pbcm$. Nous avons voulu séparer le mode AFD T_4 des autres modes AFD classiques parce qu’il combine deux distorsions $a^-a^-b^-$ et $a^-a^-b^+$ entre deux sous-réseaux successifs dans la direction c . Nous pouvons parler à son sujet de mode de rotation “anti-polaire électrique”.

Le mode de phonon instable Δ_5 favorise une distorsion APE au point Δ (0, 0, 1/4) de la zone de Brillouin, entre Γ et X (Figure 4.2), tandis que celui T_4 combine les rotations et, en très faible proportion, les déplacements cationiques au point T (1/2, 1/2, 1/4), entre M et R . Nous rapportons dans le Tableau 5.10 le volume pseudocubique, les paramètres de maille, le gain

<hr/>						
T_2	$P4/mbm$			Ref. [183, 185]		
a	5.4536			5.5639		
b	5.4536			5.5639		
c	3.9863			3.9428		
Site	x	y	z	x	y	z
Na (2d)	0.0000	0.5000	0.5000	0.0000	0.5000	0.5000
Nb (2b)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O1 (2a)	0.0000	0.0000	0.5000	0.0000	0.0000	0.5000
O2 (4h)	0.3114	0.1886	0.0000	0.2719	0.2281	0.0000
<hr/>						
T_1	$Cmcm$			Ref. [182, 185]		
a	7.7295			7.8642		
b	7.7682			7.8550		
c	7.8926			7.8696		
Site	x	y	z	x	y	z
Na (4c)	0.0000	-0.0299	0.2500	0.0000	0.0022	0.2500
Na (4c)	0.0000	0.4800	0.2500	0.0000	0.5026	0.2500
Nb (8d)	0.2500	0.2500	0.0000	0.2500	0.2500	0.0000
O1 (8e)	0.1949	0.0000	0.0000	0.2230	0.0000	0.0000
O2 (8f)	0.0000	0.3028	-0.0322	0.0000	0.7741	0.0203
O3 (8g)	0.2196	0.2565	0.2500	0.2710	0.2489	0.2500
<hr/>						
S	$Pnmm$			Ref. [182]		
a	7.7572			7.8608		
b	7.7501			7.8556		
c	7.8825			7.8606		
Site	x	y	z	x	y	z
Na (2a)	0.2685	0.2500	0.2500	$0.25-t_1$	0.2500	0.2500
Na (2a)	0.7706	0.2500	0.2500	$0.75-t_2$	0.2500	0.2500
Na (2b)	0.8102	0.7500	0.2500	$0.75-t_3$	0.7500	0.2500
Na (2b)	0.2694	0.7500	0.2500	$0.25-t_4$	0.7500	0.2500
Nb (4c)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Nb (4d)	0.5000	0.0000	0.0000	0.5000	0.0000	0.0000
O1 (8g)	0.2493	0.4472	0.5209	0.2500	-0.0130	-0.0090
O2 (4f)	-0.0531	0.2500	0.5322	0.0130	0.2500	-0.0130
O3 (4f)	0.5538	0.2500	0.4789	0.4870	0.2500	0.0130
O4 (4e)	0.0139	0.4639	0.2500	0.0090	0.0130	0.2500
O5 (4e)	0.4699	0.5108	0.2500	0.4910	-0.0130	0.2500
$t_1 = t_2 \simeq 0, t_3 = t_4 < 0.02$						
<hr/>						
$Pnma$						
a	5.5830					
b	7.7708					
c	5.4125					
Site	x	y	z			
Na (4c)	0.5568	0.2500	0.5174			
Nb (4b)	0.0000	0.0000	0.5000			
O1 (4c)	0.4839	0.2500	0.0763			
O2 (8d)	0.7920	0.0395	0.7941			
<hr/>						

TABLE 5.9 – Paramètres de maille (Å) et positions atomiques de phases AFD observées dans le NaNbO_3 . Nous caractérisons aussi la phase AFD de plus basse énergie.

d'énergie des sous-groupes $P2_1$ et $Iba2$ obtenus en condensant et relaxant les modes Δ_5 et T_4 , respectivement. C'est ce dernier mode de rotation complexe qui cause la frustration structurale inhérente dans ce système dans la phase $Pbcm$ en produisant une supercellule $\sqrt{2}$, $\sqrt{2}$, et 4 (Figure 5.2).

Mode	Δ_5	T_4
S/groupe	$P2_1$	$Iba2$
V	62.38	59.26
<i>a</i>	3.9210	5.4525
<i>b</i>	16.2296	5.4525
<i>c</i>	3.9210	15.9474
ΔE		
(cal. 1)	-73	-191
(cal. 2)	-54	-124

TABLE 5.10 – Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), paramètres de maille (\AA) et gain d'énergie ΔE (meV/f.u.) des modes Δ_5 et T_4 par rapport à la phase paraélectrique du NaNbO_3 dans les phases $P2_1$ tétragonale et $Iba2$ orthorhombique, respectivement.

A partir des résultats du Tableau 5.10 nous constatons que c'est la phase $Iba2$ orthorhombique qui est la phase "AFD-APE" de plus basse énergie, et de loin, par rapport à la phase $P2_1$ tétragonale. Nous notons ici encore que dans le NaNbO_3 le *strain* couple davantage avec les déplacements d'oxygènes (mode T_4) qu'avec les déplacements cationiques (mode Δ_5). La phase purement APE $P2_1$ n'est pas favorisée dans ce matériau et c'est donc le couplage avec d'autres modes, notamment les rotations octaédrales R_4^+ , qui le fait coexister dans la condensation de la phase AFD/AFE $Pbcm$.

Selon nos calculs, et comme l'ont aussi remarqué Peel *et al.* [194], il est important de noter qu'il y a plusieurs formes possibles dans le NaNbO_3 avec des énergies similaires, s'accordant selon le cas au riche polymorphisme observé expérimentalement et la présence des phases mixées à partir de différentes approches synthétiques. C'est le cas par exemple de la phase $Pbam$ (à ne pas confondre avec $Pbma$), comme dans le PbZrO_3 , obtenu en condensant et relaxant les modes AFD R_4^+ et APE Σ_2 , dont le gain d'énergie (-192 meV/f.u.) est pratiquement le même que dans la phase $Iba2$, obtenu en condensant et relaxant seulement le mode AFD T_4 .

Le rapport des volumes des modes individuels FE, AFE et AFD dans le NaNbO_3 reste dans la même tendance que dans le PbZrO_3 (Eq. (4.1)), et peut être généralisé pour l'ensemble des pérovskites.

5.8 Combinaison d'instabilités

Le Tableau 5.11 rapporte le volume, le gain d'énergie par rapport à la phase cubique PE et les modes, analysés avec ISODISTORD, qui condensent dans les phases $Pbcm$ (quelques auteurs utilisent l'arrangement alternatif $Pbma$), $R3c$ et $Pmc2_1$. Nous avons effectué deux types de calcul : le calcul (cal. 1) consistait en une relaxation totale de la maille et des positions atomiques et le calcul (cal. 2) consistait à relaxer seulement les positions atomiques mais dans un volume cubique, c'est-à-dire en n'autorisant pas le *strain*.

Dans le Tableau 5.12, nous présentons les positions relaxées du NaNbO_3 dans les phases $Pbcm$ orthorhombique, $R3c$ trigonal, et $Pmc2_1$ orthorhombique, respectivement.

Si nous considérons le gain d'énergie par phase du Tableau 5.11, nous constatons que c'est la phase $Pmc2_1$ qui apparaît comme la phase de plus basse énergie de toutes les phases dans le NaNbO_3 , tant en relaxant le *strain* (cal. 1) qu'en maintenant le volume cubique fixé (cal.

Groupe d'espace	<i>Pbcm</i> Exp. [97]	<i>R3c</i> Exp. [97]	<i>Pmc2₁</i> Exp. [178]
V	59.54	60.52	59.05
P		36	37
Rotation		$a^- = 7.3$	$a^- = 8.4$ $b^+ = 9.6$ $b^- = 8.6$
ΔE			
(cal. 1)	-250	-229	-283
(cal. 2)	-213	-213	-221
Modes (1)	$R_4^+(1.61/1.37)$ $T_4(1.22/0.84)$ $\Delta_5(1.04/0.80)$	$\Gamma_4^-(0.49/0.42)$ $R_4^+(0.91/0.94)$	$R_4^+(1.23/0.90)$ $M_3^+(0.97/0.73)$ $X_5^+(0.66/0.41)$ $\Gamma_4^-(0.26/0.37)$ $\Gamma_5^-(0.01/0.15)$ $R_5^+(0.18/0.26)$ $M_5^-(0.07/0.05)$ $M_2^+(0.03/0.23)$ $X_3^-(0.01/0.01)$
Modes (2)	$R_5^+(0.11/0.16)$ $M_5^-(0.16/0.38)$ $T_2(0.02/0.03)$ $X_3^-(0.03/0.34)$		

TABLE 5.11 – Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), polarisation spontanée ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), rotations octaédriques ($^\circ$), différences d'énergie par rapport à la phase PE de haute symétrie et amplitudes de modes (théorique/expérimental) contribuant à la condensation des phases du NaNbO_3 dans les groupes d'espace *Pbcm* orthorhombique, *R3c* trigonal, et *Pmc2₁* orthorhombique, respectivement. Dans la *R3c* rhomboédrique ($a = 3.9261 \text{ \AA}$, Exp. 3.9083 \AA , Ref. [181]), l'angle de la maille rhomboédrique vaut 89.33° (Exp. 89.22° , Ref. [181]), et la polarisation calculée par phase de Berry vaut $36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Exp. $59 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, Ref. [97]).

P		$Pbcm$			Ref. [97]		
a		5.5156			5.50120		
b		5.5965			5.56496		
c		15.4188			15.39720		
Site	x	y	z	x	y	z	
Na1 (4c)	0.2505	0.7500	0.0000	0.2470	0.7500	0.0000	
Na2 (4d)	0.2647	0.8179	0.2500	0.2270	0.7890	0.2500	
Nb (8e)	0.2446	0.2902	0.1253	0.2416	0.2819	0.1314	
O1 (4c)	0.3177	0.2500	0.0000	0.3290	0.2500	0.0000	
O2 (4d)	0.1759	0.2383	0.2500	0.2080	0.2780	0.2500	
O3 (8e)	0.5404	0.0503	0.1437	0.5300	0.0402	0.1378	
O4 (8e)	0.9616	0.4745	0.1073	0.9751	0.4890	0.1065	
N		$R3c$			Ref. [97]		
a		5.5523			5.48114		
b		5.5523			5.48114		
c		13.6004			13.68518		
Site	x	y	z	x	y	z	
Na (6a)	0.0000	0.0000	-0.0024	0.0000	0.0000	0.2723	
Nb (6a)	0.0000	0.0000	0.7591	0.0000	0.0000	0.0164	
O (18b)	0.3390	0.2362	0.1914	0.0999	0.3367	0.0833	
Q		$Pmc2_1$			Ref. [178]		
a		7.7371			7.7633		
b		5.4338			5.5143		
c		5.6148			5.5655		
Site	x	y	z	x	y	z	
Na (2a)	0.0000	0.7688	0.1011	0.0000	0.2500	0.7820	
Na (2b)	0.5000	0.7367	0.9869	0.5000	0.2510	0.8520	
Nb (4c)	0.2493	0.2551	0.0641	0.7500	0.7540	0.8080	
O1 (2a)	0.0000	0.3272	0.0178	0.0000	0.1750	0.2630	
O2 (2b)	0.5000	0.1756	0.0523	0.5000	0.3220	0.2850	
O3 (4c)	0.2101	0.0446	0.3310	0.2300	0.5500	0.0580	
O4 (4c)	0.2894	0.5462	0.2459	0.2710	0.9640	0.5130	

TABLE 5.12 – Paramètres de maille (Å) et positions atomiques du NaNbO_3 dans les phases $Pbcm$ orthorhombique, $R3c$ hexagonal, et $Pmc2_1$ orthorhombique, respectivement, en comparaison avec les données expérimentales.

2). Cette phase, définie comme sous-groupe de la phase $Pnma$, montre toutefois une distorsion inhabituelle ; elle condense aussi des rotations complexes sur des couches alternatives $a^-a^-b^+$ et $a^-a^-b^-$ ($a^- = 8.4^\circ$, $b^+ = 9.6^\circ$ et $b^- = 8.6^\circ$) comme dans le $Pbcm$, mais tandis que la phase $Pbcm$ favorise le mouvement APE dans le plan ab orthorhombique, c'est-à-dire dans la direction cubique $[100]$, la phase $Pmc2_1$ est polaire avec une polarisation spontanée estimée à $37 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ le long de l'axe b orthorhombique, soit dans le plan cubique $[110]$.

Comme dans le PbZrO_3 , les couplages entre instabilités sont suffisamment faibles pour que certains modes ne s'excluent pas mutuellement mais puissent coexister dans des phases FE/AFD et APE/AFD en générant un gain d'énergie additionnel. Selon nos résultats, la phase $R3c$ ($a_+^-a_+^-a_+^-$) est moins favorisée. Cette phase combine en effet les distorsions $R\bar{3}c$ (R_4^+), pas très basse en énergie (Tableau 5.7), et $R3m$ (Γ_4^-), alors qu'au niveau FE le système préfère être tétragonal (Tableau 5.5). La phase $Pbcm$ combine la distorsion $Imma$ (R_4^+) avec T_4 (AFD complexe) et Δ_5 (APE). Parmi toutes les phases non-polaires AFD, la phase non-polaire $Pnma$ se révèle être la phase AFD la plus proche tant des phases polaires que des phases APE. Nos calculs viennent de montrer que dans le NaNbO_3 , la phase $Pnma$ est à la frontière entre la phase AFE $Pbcm$, d'énergie plus haute, et la phase polaire $Pmc2_1$, de plus basse énergie. L'état fondamental $Pmc2_1$ résulte surtout de la grande stabilité de la phase $Pnma$.

5.9 Conclusions

Les résultats présentés dans ce chapitre sur le NaNbO_3 semblent consistants mais en désaccord avec l'expérience qui ne mentionne aucune phase $Pnma$, même si certains auteurs rapportent une phase $Pmc2_1$ en lieu et place de $Pbcm$. Dans nos calculs la phase $R3c$ identifiée comme état fondamental expérimental apparaît maintenant moins stable que beaucoup d'autres.

Avant d'aller plus loin dans l'analyse et l'interprétation de nos résultats sur NaNbO_3 il serait donc important de confirmer leurs exactitudes en vérifiant s'ils ne résultent pas d'un artefact (problème de pseudopotentiel par exemple).

Chapitre 6

First-principles study of SrZrO₃

6.1 Introduction

Among ABO_3 perovskites, SrZrO₃ shows a great potential for a large variety of technological applications in the field of optical wave-guides, highly intense violet-blue light emission, laser-host crystals, high temperature oxygen sensors and capacitors [200]. This material is also suitable for use in high-temperature applications such as fuel cells, steam electrolysis, and hydrogen gas sensors [201] and has attracted interest due to its high-temperature electronic properties.

SrZrO₃ has been the topic of several experimental investigations. The sequence of its phase transitions has already been widely debated. Initially, using X-ray diffractions in conjunction with differential thermal analysis, Carlsson [202] proposed the following sequence of transitions : (i) at low temperature SrZrO₃ is orthorhombic ($Pnma$), (ii) around 700°C it becomes pseudo-tetragonal ($Imma$, $c/a < 1$), (iii) at 830°C it goes to a tetragonal phase ($I4/mcm$, $c/a > 1$), (iv) for temperature larger than 1170°C it crystallises in the ideal cubic perovskite structure ($Pm\bar{3}m$). This compound has a high melting temperature of about 2647°C, so that it stays cubic in a wide range of temperatures where most of its useful applications take place.

In a further neutron diffraction study, Ahtee et al. [203] questioned the existence of an intermediate pseudo-tetragonal $Imma$ phase and rather proposed that it is an orthorhombic $Cmcm$ phase. This was later supported by Kennedy et al. [204], from neutron study, but then questioned again by Howard et al. [205] who supported the initial sequence of phases proposed by Carlsson. In a recent attempt to investigate the pseudo-tetragonal intermediate phase from X-ray diffractions measurements, Matsuda et al. [206] rather concluded in the existence of an intermediate $Cmcm$ phase. Although, the sequence proposed by Carlsson is now more frequently considered for describing the phases transitions in SrZrO₃ [205].

At the theoretical level, density functional theory studies were previously performed but essentially concerned the electronic and optical properties. It is only recently that first-principles studies of the lattice dynamics of the cubic and orthorhombic phase have been reported by Vali at the local density approximation (LDA) level [207, 208]. These latter studies reproduce the existence of antiferrodistortive (AFD) instabilities in the cubic perovskite structure but do not reveal any tendency to ferroelectricity.

In this chapter, we report a first-principles study of the structural, electronic, dielectric, and dynamical properties of the different phases of SrZrO₃. In the cubic phase, our calculations highlight the coexistence of both AFD and ferroelectric (FE) structural instabilities, previously overlooked [207]. We further characterize the orthorhombic ground state as well as many possible intermediate phases and compare their internal energies. For the ground state, the full set of zone-center phonon modes is reported. We finally discuss the main features of the FE instability and its competition with AFD motions. We show that ferroelectricity can be induced by

strain engineering in SrZrO₃, as was previously reported in the orthorhombic phase of CaMnO₃ (Ref. [43]) and CaTiO₃ [209].

This chapter is organized as follows. Section 6.2 summarizes the technical details of the calculations. Section 6.3 presents the lattice constant, the Born effective charges and phonon dispersion curves of the cubic perovskite phase. Section 6.4 discusses the AFD instabilities and the relative stability of different possible phases arising from the condensation of these instabilities. Section 6.5 describes the structure of these different phases. Section 6.6 further characterizes the orthorhombic ground state. Section 6.7 discusses the FE instability and the possibility inducing ferroelectricity by strain in the SrZrO₃. Section 6.8 concludes the chapter.

6.2 Technical details

We performed first-principles calculations in the framework of density functional theory with the ABINIT package [57]-[60]. We worked within the generalized gradient approximation using the functional proposed by Wu and Cohen (GGA-WC) [79]. We adopted a plane-wave pseudo-potential approach, with optimized pseudopotentials generated with OPIUM [81]. The *4s*, *4p*, and *5s* levels of Sr, *4s*, *4p*, *4d*, and *5s* levels of Zr, and *2s* and *2p* levels of O were considered as valence states. Some results have been checked at the LDA level using Teter's extended norm-conserving pseudopotentials as accessible in the ABINIT website [60]. Convergency was reached for an energy cutoff of 45 hartrees for the plane-wave expansion and a 6×6×6 grid of *k* points for the Brillouin zone sampling of the single perovskite cell with five atoms. When condensing the AFD instabilities, we considered either a 20-atoms supercell corresponding to $\sqrt{2}a_0$, $2a_0$, and $\sqrt{2}a_0$, as showed in Figure 6.1, and a sampling of 6×4×6 *k* points or, for the *Cmcm* phase, a 40-atoms supercell corresponding to $2a_0$, $2a_0$, and $2a_0$ and a sampling of 4×4×4 *k* points. We explicitly checked that the relative energy of the different phases is well converged and independent of the choice of the supercell. Structural relaxations were performed until forces are smaller than 10⁻⁷ hartrees/Bohr and stresses are smaller than 10⁻⁸ hartrees/Bohr³. The phonon frequencies, Born effective charges, and electronic dielectric tensor were calculated according to DFPT [82].

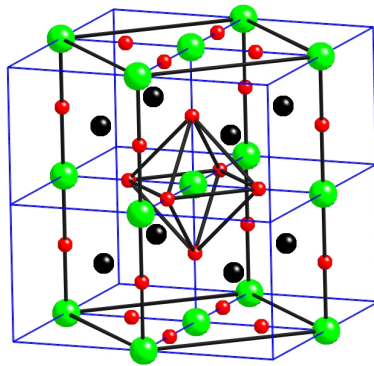


FIGURE 6.1 – Schematic view of the structure of SrZrO₃ (Zr, big green balls ; Sr, medium black balls ; O, small red balls). Thick black lines show the 20-atoms supercell, and thin blue lines show the 40-atoms supercell.

6.3 Cubic perovskite structure

First, we report the properties of the highly symmetric cubic perovskite structure of SrZrO₃. In this cubic phase, the atomic positions are fixed by symmetry and the only structural parameter

to be relaxed is the lattice constant a . Our result is reported in Table 6.1 and compared with other theoretical and experimental values. Our relaxed lattice constant $a_0 = 4.126 \text{ \AA}$ is in very good agreement with the experimental data, confirming the accuracy of the Wu-Cohen functional in this class of compounds. As expected, the GGA-PBE [200] tend to overestimate the lattice constant. Surprisingly, the LDA result of Vali [207] overestimates the lattice constants while other LDA calculations typically underestimate the volume.

Approach	Method	a_0	Ref.
Theory	PW-PP (GGA-WC)	4.126	present
	PW-PP (LDA)	4.046	present
	PW-PP (LDA)	4.164	[207]
	PW-PP (LDA)	4.095	[210]
	FLAPW (GGA-PBE)	4.158	[211]
	FLAPW (GGA-PBE)	4.179	[201]
	FLAPW (GGA-PBE)	4.186	[200]
	Experiment	X-ray powder	4.109
Neutron powder		4.154	[204]
X-Ray diffraction		4.152	[202]

TABLE 6.1 – Theoretical lattice parameter (\AA) of cubic SrZrO_3 as obtained from different methods and different functionals in comparison to experimental data.

Within our calculations SrZrO_3 is described as a good insulator with an indirect band gap of 3.42 eV between Γ and R points. As usual within the GGA, this value strongly underestimates the experimental band gap (5.9 eV [210]) but properly reproduces the good insulating character of SrZrO_3 .

In Table 6.2 we report the Born effective charges (Z^*) and the optical dielectric constant (ϵ^∞) of cubic SrZrO_3 . In the cubic structure, the Z^* of Sr and Zr are isotropic while, for O, two distinct values have to be considered depending on whether the O atom is displaced along the Zr–O chain (O_\parallel) or perpendicularly to it (O_\perp). The Born effective charges of Zr and O_\parallel are strongly anomalous, $6.15e$ and $-4.99e$ instead of the nominal charges of respectively $+4e$ and $-2e$. These anomalous Born effective charges are a common feature of ABO_3 compounds and were related to dynamical transfer of charge between the $B d$ and O $2p$ orbitals [27]. Z_{Sr}^* and $Z_{O_\perp}^*$ are also anomalous but to a much lower extent. As illustrated in Table 6.2, the Z^* of SrZrO_3 are closer to those of PbZrO_3 than to those of SrTiO_3 , confirming the trend that the Born effective charges are larger for the titanates ($ATiO_3$) than for the zirconates ($AZrO_3$) [213]. The calculated optical dielectric constant is 4.71. It is smaller than for SrTiO_3 , coherently with the larger band gap of SrZrO_3 .

In Figure 3.5(e), we report the phonon dispersion curves of cubic SrZrO_3 . The Γ - X , Γ - M , and Γ - R lines are along the [100], [110], and [111] directions, respectively. Negative values in the graph correspond to imaginary phonon frequencies and are related to unstable modes. We see in Figure 3.5(e) that there are strong AFD instabilities at the R point (R_4^+ , $179i \text{ cm}^{-1}$) and at the M point (M_3^+ , $167i \text{ cm}^{-1}$). These modes correspond to rotations of oxygen octahedra as will be further discussed in the next section ($a^0a^0c^-$ at R and $a^0a^0c^+$ at M , following Glazer’s notations [37, 214]). Interestingly, we do also observe a FE instability at Γ (Γ_4^- , $87i \text{ cm}^{-1}$), and another type of instability at M (M_5^- , $50i \text{ cm}^{-1}$). The Γ_4^- instability is a polar TO mode that involves the motions of Sr, Zr, and O atoms, while the M_5^- unstable mode involves the antipolar motion of Sr and O atoms. This Γ_4^- unstable mode was not observed by Vali [207] who worked within the LDA, and we might question whether this fundamental difference between our results

Atom	SrZrO ₃		PbZrO ₃	SrTiO ₃	CaTiO ₃
	Present	[207]	[159]	[215]	Present
Z _A [*]	2.58	2.59	3.93	2.56	2.58
Z _B [*]	6.15	6.02	5.89	7.26	7.36
Z _O [*]	-4.99	-4.78	-4.82	-5.73	-5.87
Z _{O_⊥} [*]	-1.87	-1.91	-2.50	-2.15	-2.03
ϵ [∞]	4.71	4.69	6.97	6.33	6.39

TABLE 6.2 – Born effective charges ($|e|$) and optical dielectric tensor of cubic SrZrO₃ (present, at the GGA-WC relaxed volume; Ref. [207], at the LDA relaxed volume), PbZrO₃, SrTiO₃, and CaTiO₃. The nominal charge are $+2|e|$, $+4|e|$, and $-2|e|$ for A , B , and O ions respectively.

is due to the unit cell volume, to the functional, or to another issue. We redid calculations within the LDA at both the optimized (4.046 Å) and experimental (4.109 Å) volumes and got a FE instability in all cases, so confirming the robustness of our results and the existence of a FE instability in cubic SrZrO₃ [216]. The LDA calculation at the experimental lattice parameter further presents a small instability at the X point (X_5^+) corresponding to antipolar motions.

For comparison, we also computed the phonon dispersion curves of cubic CaTiO₃ (Figure 3.5(f), at the relaxed GGA-WC volume, $a_0 = 3.854$ Å) which exhibits the same $Pnma$ orthorhombic antiferrodistorted ground state [209]. Interestingly, the phonon dispersion curves of SrZrO₃ are extremely similar to those of CaTiO₃: they show an AFD instability extending from M to R as well as Γ_4^- and M_5^- unstable modes. The only difference is that the amplitudes of the instabilities in CaTiO₃ (Γ_4^- , $144i$ cm⁻¹; R_4^+ , $210i$ cm⁻¹; M_3^+ , $199i$ cm⁻¹; M_5^- , $29i$ cm⁻¹) are larger than those in SrZrO₃ (20% for AFD and 40% for FE), except for the M_5^- mode.

Since CaTiO₃ is an incipient ferroelectric, from the similarity of their cubic phonon dispersions we can expect that SrZrO₃ will at least exhibit some tendency to ferroelectricity at low temperature, although it was not reported before to our knowledge. In the next three sections we will first analyse the AFD instabilities and the related orthorhombic ground-state structure. We will then discuss the FE instability and its possible condensation under epitaxial strain in section 6.7.

6.4 Antiferrodistortive instabilities

Let us first consider the dominant R_4^+ and M_3^+ AFD instabilities. Each of them is triply degenerated and, together, they define six unstable modes that are associated with tilts of the oxygen octahedra along one of the three cubic directions, with consecutive octahedra along that direction moving either in phase (M_3^+ tilts) or out of phase (R_4^+ tilts). These motions correspond to the six basic tilt components identified by Glazer [37, 214] and that can be combined to generate more complex tilted structures. In order to identify the ground state of SrZrO₃, we computed the energy gains arising from the consecutive appearance of different tilts in the $Pm\bar{3}m$ structure. Of course, the appearance of a tilt decreases the symmetry of the system, and further atomic relaxation can appear from the anharmonic coupling with other modes. Although the different relaxed structures can consequently only be described in first approximation as arising from a combination of perfect tilts, we will still refer to them below through the well-know Glazer notations for convenience.

The reference cubic perovskite structure of SrZrO₃ belongs to the space group $Pm\bar{3}m$ and is described in Glazer's notations as $a^0a^0a^0$.

When either a R_4^+ or a M_3^+ tilt component is condensed, the cubic symmetry is broken and the

structure relaxes in the space groups $I4/mcm$ or $P4/mbm$, respectively, corresponding to $a^0a^0c^-$ and $a^0a^0c^+$ phases. We performed full structural relaxation (unit cell and atomic positions) under the $P4/mbm$ and $I4/mcm$ symmetry constraints, and we compare in Figure 6.2 the energies of the relaxed structures to that of the cubic phase taken as reference. We see that both $a^0a^0c^-$ and $a^0a^0c^+$ phases are lower in energy than the $Pm\bar{3}m$ reference but that the R_4^+ tilt allows more gain in energy.

In the $I4/mcm$ phase, the appearance of a M_3^+ tilt along another cubic direction, producing an $a^0b^+c^-$ phase, further reduces the symmetry to $Cmcm$ and still produces a gain of energy. Considering rather, in the $I4/mcm$ phase, the appearance of a second R_4^+ tilt of the same magnitude but along a distinct cubic direction to produce an $a^-b^0a^-$ phase, we reduce the symmetry to $Imma$ and also gain some energy.

If we then further allow for the appearance either of an M_3^+ tilt along the third direction in the $Imma$ phase or of a second R_4^+ tilt along the third direction and of same magnitude as the existing one in the $Cmcm$ phase, $SrZrO_3$ similarly relaxes in a structure of $Pnma$ symmetry corresponding to the $a^-b^+a^-$ experimental ground state. Coherently with the experiment, this phase is the most stable at the theoretical level and, as will appear from the phonon analysis in a next section, it does not exhibit any further structural instability.

Our calculations thus properly describe the $Pnma$ phase as the ground state of $SrZrO_3$ and allow to link it to the $Pm\bar{3}m$ structure through the appearance of three tilt components. The observed $I4/mcm$ phase is significantly more stable than $P4/mbm$ and appears as a plausible first intermediate phase. As it can be seen in Figure 6.2, the $Cmcm$ and $Imma$ phases have very similar internal energy so that both constitute a plausible second intermediate phase, as suggested by Glazer [37]. The very similar internal energy of these two phases could justify the fact that both have been observed experimentally. Although, starting from $I4/mcm$, we can see that the structure in $Imma$ ($\Delta E = -23$ meV/f.u.) is favoured over that in $Cmcm$ ($\Delta E = -10$ meV/f.u.). So, this would be quite consistent with the occurrence of the $Imma$ structure as the second phase.

If we look at the energy differences between the different phases and try to compare them to the phase transition temperatures (T_c), we can check that there is no direct quantitative connections. This was previously observed for other perovskite compounds and shows that transition temperature cannot be predicted from only a knowledge of difference of internal energy.

6.5 Distorted phases

The structural parameters of the $Pnma$ ground-state structure are reported in Table 6.3. Our calculated lattice constant obtained with the GGA-WC functional are in closer agreement with the experimental data than the LDA results of Vali [207] which typically underestimate lattice constants by 1%–2%. Our atomic displacements are also in excellent agreement with the experiment.

In Table 6.3 we report the lattice parameters and atomic positions (in reduced coordinates) of the different possible intermediate phases. The amplitudes of the rotation angles of the oxygen octahedra are also reported. As previously mentioned and further discussed below, due to anharmonic couplings, some of these structures cannot be described using rigid oxygen tilts only but can involve other types of oxygen or cationic motions. The amplitudes of the rotation angles are therefore only indicative and were estimated from the amplitudes of the overlaps of the atomic distortion with rigid oxygen tilt motions.

The $P4/mbm$ and $I4/mcm$ phases arises from the condensation of pure oxygen motions. They exhibit very similar lattice parameters and oxygen rotation angles (around 13°). The $I4/mcm$ phase has a tetragonality of 1.025 in good agreement with the experimental observations of

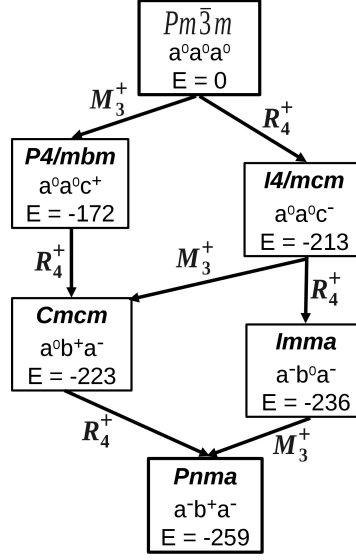


FIGURE 6.2 – Energies (in meV/f.u.) of different phases of SrZrO₃ after full structural relaxations in comparison to that of the cubic phase taken as reference. One formula unit (f.u.) consists in a five-atoms ABO₃ unit. Arrows indicate the type of additional tilt component (R_4^+ or M_3^+) appearing from one structure to another. Glazer’s notations clarify along which direction this tilt component appears.

Howard *et al.* ($c_0/a_0 > 1$) [205].

The condensation of additional oxygen rotations lowers the energy and typically decreases the amplitude of individual oxygen rotations. It also allows the appearance of additional cationic motions. These latter motions can be interpreted as the additional condensation of antipolar distortions, allowed by the symmetry lowering produced by the oxygen rotations. For instance, the *Cmcm* phase arises from the condensation of M_3^+ and R_4^+ rotational modes which transform like X_5^+ , so that the simultaneous condensation of the two types of rotations will automatically allow the appearance of X_5^+ anti-polar distortions through the existence of a trilinear coupling term in the energy of the form $\lambda Q_{M_3^+} Q_{R_4^+} Q_{X_5^+}$. A similar type of coupling can explain the appearance of antipolar motions in the *Imma* structure and the *Pnma* ground state. Such a situation is quite general in distorted perovskites and was, for instance, recently highlighted in strained BiFeO₃ [217, 218].

The relaxed structure of the *Cmcm* phase is in good agreement with the experimental data of Ahtee *et al.* [203], except for the $\delta_{O_{1x}}$ and $\delta_{O_{2z}}$ displacements which are three times larger than the experimental data. We notice that the amplitude of the b^+ rotation (8.62°), associated to the weaker well, is much more reduced than that of the c^- rotation (10.79°).

In the *Imma* phase, the coexistence of two a^- rotations also reduces their amplitude (9.52°). No experimental data are available for that phase, but the pseudotetragonality of 0.993 is in agreement with what was observed by Howard *et al.* ($c_0/a_0 < 1$) [205].

In the orthorhombic *Pnma* ground state the appearance of a third oxygen rotation slightly decreases the rotational amplitude (8.48° for a^- and 7.62° for b^+).

6.6 Zone-center phonon of the orthorhombic structure

In this section we better characterize the dynamical properties of the ground-state structure. The irreducible representations of the *Pnma* phase of SrZrO₃ at the Γ point are : $7A_g \oplus 5B_{1g} \oplus 7B_{2g} \oplus 5B_{3g} \oplus 10B_{1u} \oplus 8B_{2u} \oplus 10B_{3u} \oplus 8A_u$, where 3 modes are acoustic (B_{1u} , B_{2u} and B_{3u}), 24

6.6 Zone-center phonon of the orthorhombic structure

		a	b	c	Distortion amplitude	Rotation Angle
$a^0a^0a^0$	cell(Å)	4.126	4.126	4.126		
$(Pm\bar{3}m)$	Sr 1(b)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$		
	Zr 1(a)	0	0	0		
	O ₁ 3(d)	$\frac{1}{2}$	0	0		
$a^0a^0c^+$	cell(Å)	5.740	5.740	4.166	$\delta_{O_2} = 0.057$	$c^+ : 12.87^\circ$
$(P4/mbm)$	Sr 2(d)	0	$\frac{1}{2}$	0		
	Zr 2(b)	0	0	$\frac{1}{2}$		
	O ₁ 2(a)	0	0	0		
	O ₂ 4(h)	$\frac{1}{4} + \delta_{O_2}$	$\frac{3}{4} + \delta_{O_2}$	$\frac{1}{2}$		
$a^0a^0c^-$	cell(Å)	5.736	5.736	8.319	$\delta_{O_2} = 0.059$	$c^- : 13.37^\circ$
$(I4/mcm)$	Sr 4(b)	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{4}$		
	Zr 4(c)	0	0	0		
	O ₁ 4(a)	0	0	$\frac{1}{4}$		
	O ₂ 8(h)	$\frac{1}{4} - \delta_{O_2}$	$\frac{3}{4} - \delta_{O_2}$	$\frac{1}{2}$		
$a^0b^+c^-$	cell(Å)	8.129	8.233	8.187	$\delta_{Sr_{1y}} = 0.011$ (0.011)	$b^+ : 8.62^\circ$
$(Cmcm)$		(8.253)	(8.266)	(8.271)	$\delta_{Sr_{2y}} = 0.006$ (0.003)	$c^- : 10.79^\circ$
	Sr ₁ 4(c)	0	$-\delta_{Sr_{1y}}$	$\frac{1}{4}$	$\delta_{O_{1x}} = 0.040$ (0.011)	
	Sr ₂ 4(c)	0	$\frac{1}{2} - \delta_{Sr_{2y}}$	$\frac{1}{4}$	$\delta_{O_{2y}} = 0.036$ (0.035)	
	Zr 8(d)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	$\delta_{O_{2z}} = 0.047$ (0.014)	
	O ₁ 8(e)	$\frac{1}{4} + \delta_{O_{1x}}$	0	0	$\delta_{O_{3x}} = 0.049$ (0.040)	
	O ₂ 8(f)	0	$\frac{1}{4} - \delta_{O_{2y}}$	$\delta_{O_{2z}}$	$\delta_{O_{3y}} = 0.004$ (0.006)	
	O ₃ 8(g)	$\frac{1}{4} + \delta_{O_{3x}}$	$\frac{1}{4} + \delta_{O_{3y}}$	$\frac{1}{4}$		
						(Exp. [203])
$a^-a^-c^0$	cell(Å)	5.791	8.134	5.791	$\delta_{Sr_z} = 0.011$	$a^- : 9.52^\circ$
$(Imma)$	Sr 4(e)	0	$\frac{1}{4}$	$-\delta_{Sr_z}$	$\delta_{O_{1z}} = 0.083$	
	Zr 4(b)	0	0	$\frac{1}{2}$	$\delta_{O_{2y}} = 0.046$	
	O ₁ 4(e)	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} - \delta_{O_{1z}}$		
	O ₂ 8(g)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} + \delta_{O_{2y}}$	$\frac{1}{4}$		
$a^-b^+a^-$	cell(Å)	5.810	8.161	5.764	$\delta_{Sr_x} = 0.031$ (0.024)	$b^+ : 7.62^\circ$
$(Pnma)$		(5.817)	(8.205)	(5.796)	$\delta_{Sr_z} = 0.007$ (0.004)	$a^- : 8.48^\circ$
	Sr 4(c)	δ_{Sr_x}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} - \delta_{Sr_z}$	$\delta_{O_{1x}} = 0.019$ (0.013)	
	Zr 4(a)	0	0	0	$\delta_{O_{1z}} = 0.076$ (0.069)	
	O ₁ 4(c)	$-\frac{1}{2} - \delta_{O_{1x}}$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{2} + \delta_{O_{1z}}$	$\delta_{O_{2x}} = 0.035$ (0.034)	
	O ₂ 8(d)	$-\frac{1}{4} - \delta_{O_{2x}}$	$-\frac{1}{2} + \delta_{O_{2y}}$	$-\frac{1}{4} + \delta_{O_{2z}}$	$\delta_{O_{2y}} = 0.040$ (0.036)	
					$\delta_{O_{2z}} = 0.035$ (0.035)	
					(Exp. [204])	

 TABLE 6.3 – Calculated cell parameters and atomic positions of different phases of SrZrO₃. The values in parentheses correspond to the experimental measurements.

are Raman active (A_g , B_{1g} , B_{2g} and B_{3g}), 25 are infrared active (B_{1u} , B_{2u} and B_{3u}) and 8 are silent (A_u).

Mode	GGA-WC present	LDA [208]	Exp. [219]
A_g	94	135	96
A_g	110	214	107
B_{2g}	119	161	117
B_{1g}	128	181	133
B_{2g}	136	202	
B_{3g}	140	192	138
B_{2g}	145	314	146
B_{3g}	155	333	
A_g	174	287	169
A_g	254	356	242
A_g	278	534	278
B_{1g}	281	261	
B_{3g}	310	522	315
B_{2g}	319	413	
B_{2g}	376	650	392
B_{1g}	390	526	
A_g	398	632	413
B_{2g}	426	672	441
B_{3g}	528	649	
B_{1g}	530	593	547
A_g	537	672	556
B_{3g}	708	760	
B_{2g}	750	751	
B_{1g}	777	709	

TABLE 6.4 – Comparison of the calculated and experimental frequencies (cm^{-1}) of the Raman modes of the orthorhombic phase of SrZrO_3 .

In Table 6.4 we report our calculated Raman phonon frequencies of the orthorhombic $a^-b^+a^-$ phase of SrZrO_3 and compare them with experimental data and previous LDA calculations. Our assignment and frequencies of the A_g mode are in good agreement with respect to the experimental measurements. Previous experiments did not observe all the B_{1g} , B_{2g} , and B_{3g} modes, but the overall agreement with our calculated frequencies and assignment is good. Because the experimental measurements were limited to frequencies below 600 cm^{-1} , the three modes at the calculated frequencies of 708, 750, and 777 cm^{-1} were not observed. Also, below 600 cm^{-1} , two B_{2g} , two B_{1g} , and two B_{3g} modes were not seen. Experimentally, difficulties in attributing the two frequencies 133 and 138 cm^{-1} were reported; here, according to our calculation, the frequency at 133 cm^{-1} can be attributed to the B_{1g} symmetry and the frequency at 138 cm^{-1} can be attributed to the B_{3g} symmetry. The same ambiguities were reported for the 315 and 547 cm^{-1} experimental frequencies; our calculations attribute the frequency at 315 cm^{-1} to the B_{3g} symmetry, while the frequency at 547 cm^{-1} can be attributed to the B_{1g} symmetry. Our calculated frequencies can differ by more than 100 cm^{-1} with those previously reported but are in much better agreement with the experimental values.

In Table 6.5 we report the frequencies of the transverse optic infrared-active phonon modes. No IR measurements on orthorhombic SrZrO_3 were found in the literature so that our results

are compared only with previous LDA calculations. Again, we notice significant differences with the result of Vali, the frequency of some modes disagreeing by more than 100 cm^{-1} . These discrepancies are probably related to the differences of parameters used in the two calculations, as previously discussed.

The A_u silent modes are calculated at frequencies of 94, 124, 137, 188, 233, 312, 449, and 475 cm^{-1} .

The computed static and optical dielectric tensors are reported in Table 6.6. The optical dielectric constant remains very similar to that of the cubic phase. The static dielectric tensor is quite large and dominated by the ionic contribution. However, it does not reach the large value reported for orthorhombic CaTiO_3 (Ref. [220]) or orthorhombic CaMnO_3 (Ref. [43]) in spite of the presence of similar low-frequency polar modes and is more isotropic. This can be explained by the smaller mode effective charge of the low-frequency modes (Table 6.5), related both to the smaller atomic Z^* (Table 6.2) and to the distinct FE eigenvector as it will become more apparent in the next section (Table 6.7).

Mode	GGA-WC		LDA
	ω	\bar{Z}^*	ω
B_{1u}	94	3.05	54
B_{3u}	102	4.24	108
B_{2u}	111	5.11	141
B_{2u}	129	4.14	186
B_{3u}	140	6.86	205
B_{1u}	149	5.38	204
B_{3u}	184	7.94	230
B_{1u}	188	10.69	270
B_{2u}	192	11.23	236
B_{3u}	199	4.47	315
B_{1u}	203	1.35	298
B_{2u}	225	3.13	311
B_{3u}	240	6.04	352
B_{1u}	252	2.99	339
B_{3u}	265	2.31	373
B_{1u}	308	4.04	372
B_{2u}	317	6.84	416
B_{1u}	320	4.63	450
B_{1u}	356	1.71	637
B_{3u}	374	0.05	457
B_{3u}	448	1.54	649
B_{2u}	459	0.84	456
B_{3u}	474	7.00	666
B_{2u}	481	6.81	621
B_{1u}	491	6.38	668

TABLE 6.5 – Calculated frequencies ω (cm^{-1}) and mode effective charge \bar{Z}^* (units of e^- , as defined in Ref. [82]) of the transverse optic IR modes of the orthorhombic phase of SrZrO_3 . The B_{3u} , B_{2u} , and B_{1u} modes are polarized respectively along the x , y and z directions.

	xx	yy	zz
ε^∞	4.75	4.73	4.78
ε^0	44.8	46.7	40.4

 TABLE 6.6 – Calculated optical (ε^∞) and static (ε^0) dielectric tensors of orthorhombic SrZrO₃.

6.7 Ferroelectric instability

From the phonon dispersion curves of the cubic phase of SrZrO₃, we have identified in Sec. 6.3 a FE instability at the zone center. Although this instability does not play any role in the ground state, it is inherent to the material and will compete with the AFD. In this section, we better characterize this FE instability, report how SrZrO₃ would behave in absence of AFD instabilities, and investigate the possibility to inducing a FE ground state by strain engineering.

In the cubic phase, the eigendisplacement vector of the Γ polar instability is dominated by opposite displacements of Sr and O atoms, while the Zr atoms move in the same direction as the O atoms but with a much smaller amplitude. This type of cooperative displacement is different from that of CaTiO₃ but similar to the one reported for PbZrO₃ [159], where a smaller contribution of Zr with respect to the O and Pb atoms (Table 6.7) was observed. The mode effective charge associated with this unstable mode is $4.38e$, also close to that in PbZrO₃.

ABO_3	A	B	O_1	O_2	O_3	\bar{Z}^*
SrZrO ₃	+0.068	-0.010	-0.128	-0.128	-0.060	4.38
PbZrO ₃ [159]	+0.035	-0.019	-0.143	-0.143	-0.059	4.78
CaTiO ₃	+0.092	+0.033	-0.127	-0.127	-0.076	6.61

 TABLE 6.7 – Normalized real-space eigendisplacement for the unstable FE mode at Γ (z polarization) and associated TO mode effective charges (as defined in Ref. [82]). The corresponding dynamical matrix eigenvector can be obtained by multiplying each value by the appropriate mass factor $\sqrt{M_{\text{ion}}}$.

In the absence of competing AFD instabilities, the polar unstable mode would condense into the structure to produce a FE ground state. Because of the cubic symmetry, the FE unstable mode is triply degenerated. In order to identify the polar phase of lowest energy, we compared the energies of phases with the polarization along different directions : FE _{xyz} ($R3m$) with polarization oriented along [111], FE _{xy} ($Amm2$) with polarization oriented along [110], and FE _{z} ($P4mm$) with polarization oriented along [100].

In Table 6.8, we report the structural parameters of these three polar phases, after full structural relaxation (cell parameters and atomic positions). As typically observed within the family of ABO_3 compounds, the FE distortions tend to increase the cell parameter in the direction of the polarization and to decrease it in the directions perpendicular to it. The amplitude of the polarization is the largest in the FE _{z} phase, taking a value even larger than that of BaTiO₃ ($30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

From the energies, the FE _{z} phase is the most stable, meaning that in absence of AFD instabilities the resulting ground state would be a ferroelectric $P4mm$ tetragonal phase. It is worth noticing, however, that, when we relax the atomic positions while keeping the lattice parameters of the cubic cell fixed, the three orientations of polarization are energetically almost equivalent. We deduce that it is therefore the strain relaxation that favors the tetragonal phase with respect to the others. This situation is comparable to that of PbTiO₃ [34], although Sr has no lone pair and the tetragonality of SrZrO₃ ($c/a = 1.02$) is significantly smaller than that of PbTiO₃ ($c/a = 1.06$) and closer to that of BaTiO₃ ($c/a = 1.01$) which has an $R3m$ ferroelectric ground state.

A Comparison now of the gain of energy produced by the FE distortion to that produced

	FE _{xyz}	FE _{xy}	FE _z
Space group	<i>R3m</i>	<i>Amm2</i>	<i>P4mm</i>
<i>a</i>	4.132	4.115	4.105
<i>b</i>	4.132	4.142	4.105
<i>c</i>	4.132	4.142	4.195
<i>P</i>	32	34	41
ΔE	-21.1	-23.4	-30.4
	(-20.5)	(-19.8)	(-20.4)

TABLE 6.8 – Cell parameters (Å), polarization ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), and gain of energy with respect to the paraelectric reference (meV/f.u.) for FE phases with the polarization along [111] (FE_{xyz}), [110] (FE_{xy}), and [001] (FE_z). The angle of the orthorhombic *Amm2* and rhombohedral *R3m* phase is equal to 89.3° and 89.9°, respectively. Values in parentheses correspond to the gain of energy ΔE for the three orientations of the polarization while keeping the lattice parameters of the cubic unit cell (i.e., without strain relaxation).

by the AFD motion (Figure 6.2) makes it clear that the AFD distorted phases are much lower in energy. In SrZrO₃, as was reported for CaTiO₃ (Ref. [209]) and CaMnO₃ [43], the AFD instabilities therefore dominate the structural phase transitions. As shown in the previous section, they furthermore suppress the FE instability and are responsible for a purely AFD ground state.

Nevertheless, among the phonon frequencies reported in Table 6.5 for the orthorhombic ground state of SrZrO₃, we observe low IR frequencies with sizable mode effective charges. From that observation and as was done for CaMnO₃, we explore the possibility of softening those modes and inducing FE distortions in SrZrO₃ by using strain engineering. Here, we suppose a cubic perovskite substrate imposing to the *Pnma* phase of SrZrO₃ an epitaxial constraint $a = c = \sqrt{2}a_{\text{substrate}}$. In order to achieve conclusions of practical interest, we limit ourselves to epitaxial strains of $\pm 4\%$ (with respect to the pseudocubic cell parameter) which typically correspond to the largest values accessible experimentally on this type of system. For each calculation, the cell parameter *b* is relaxed together with the atomic positions.

We first consider the case of a compressive epitaxial strain of -4% ($a_{\text{substrate}} = 3.929 \text{ \AA}$). According to our calculations, the structure stays in the $a^-b^+a^-$ phase, with just a modification of the amplitude of the AFD distortions (Table 6.9) : the compression in plane trends to suppress the a^- rotations and to produce an expansion of the cell along the *b* direction, favoring the b^+ motion. This *Pnma* ground state at -4% was confirmed by the absence of any further phonon instability.

We then considered a tensile epitaxial strain of $+4\%$ ($a_{\text{substrate}} = 4.256 \text{ \AA}$). In this case the expansion in plane does not really affect the a^- rotations but the subsequent contraction along *b* significantly suppresses the b^+ rotations. Interestingly, we observe the appearance of a polar instability in this strained *Pnma* phase. By condensing this instability, we obtained an unexpected additional FE phase, which is a combination of the AFD distortions of the *Pnma* phase with FE distortions along the [101] direction. This phase exhibits a strong polarization of $32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. So, in spite of the competition between the AFD and FE instabilities, it is possible to induce a FE ground state in SrZrO₃ by imposing a sufficiently strong tensile epitaxial strain. This can be understood from the very different sensitivity to strain of both type of instability [43]. We further notice that the appearance of the in-plane polarization tends to suppress almost completely the b^+ distortion (Table 6.9).

Epitaxial strain	$a_{\text{substrate}}$ (Å)	Rotation angle (deg)		
		a^-	b^+	a^-
-4%	3.929	5.04	13.84	5.04
0%	4.093	8.50	7.58	8.50
+4%	4.256	8.93	4.56	8.93
+4%+ FE	4.256	8.92	0.02	8.92

TABLE 6.9 – Evolution of the amplitudes of AFD rotation angles of the orthorhombic $Pnma$ phase of SrZrO₃ in term of the epitaxial strain and the FE distortion. In presence of a FE distortion, the symmetry is reduced from $Pnma$ to $Pmc2_1$.

6.8 Conclusion

In this chapter, we reported a first-principles study of the structural, electronic, dielectric, and dynamical properties of SrZrO₃. We pointed out that, in its cubic phase, SrZrO₃ exhibits both antiferrodistortive and ferroelectric instabilities. The antiferrodistortive instabilities are responsible for the $Pnma$ ground state, which arises from the successive condensation of three rotational modes and further prevent the appearance of a ferroelectric distortion. Starting from $I4/mcm$, the structure in $Imma$ is favoured over that in $Cmcm$, which is quite consistent with the occurrence of the $Imma$ structure as the second phase. The full spectrum of zone-center phonon modes of the $Pnma$ phase was also reported. We highlighted that, in the absence of AFD distortions, SrZrO₃ would be a rather strong tetragonal ferroelectric with a spontaneous polarization of 41 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. We showed finally that a ferroelectric distortion can even be induced in the $Pnma$ phase of SrZrO₃ under epitaxial tensile strains experimentally accessible.

6.9 Reference

The results presented in this chapter have been discussed in the following paper :

- S. Amisi, E. Bousquet, K. Katcho, and P. Ghosez, Phys. Rev. B **85**, 064112 (2012).

Conclusions

Dans cette thèse nous avons présenté une étude ab-initio originale de l'évolution des instabilités antiferrodistotivité (AFD), anti-polaire électrique (APE), et ferroélectrique (FE) dans différents oxydes de structure pérovskite (ABO_3) à l'état massif ainsi que des propriétés structurales et dynamiques qui en découlent. Trois composés ont été sélectionnés et étudiés en détail, à savoir : le $PbZrO_3$, le $NaNbO_3$ et le $SrZrO_3$.

Dans le Chapitre 1 nous avons introduit la structure pérovskite, les différentes instabilités structurales qui peuvent s'y développer, ainsi que les propriétés macroscopiques qui en découlent. Dans le Chapitre 2 nous avons décrit le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'outil de base que nous avons utilisé pour accéder aux propriétés physiques des composés ABO_3 au niveau microscopique.

Le Chapitre 3 a fait le point sur le concept d'antiferroélectricité (AFE) au sein de la famille des composés ABO_3 . Un cristal AFE est conventionnellement défini comme un cristal anti-polaire électrique (APE) possédant une phase FE de basse énergie vers laquelle il peut effectuer une transition sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Nous avons mis en évidence que le concept de cristal APE est mal défini et se résume, en pratique, à celui de cristal non-polaire. En principe, toute distortion non-polaire, incluant les mouvements AFD d'oxygène, peut donc être qualifiée d'APE. Toutefois, afin de rester en accord avec la nomenclature couramment utilisée dans la communauté des oxydes ABO_3 , nous avons précisé la distinction (arbitraire) que nous faisons entre distortion APE et AFD. Nous avons ensuite introduit une définition "moderne" de l'AFE, proposée récemment par K.M. Rabe, qui ne fait plus référence explicitement au caractère APE et insiste sur la nécessité d'une transition de phase du *premier* ordre sous champ vers la phase FE. Nous avons réalisé une brève revue de l'AFE au sein des pérovskites à l'état massif et en couches minces. Prenant $BaTiO_3$ comme exemple, nous avons démontré explicitement pourquoi les composés présentant une branche d'instabilités FE/APE préfèrent systématiquement la structure FE à l'APE. Cette préférence n'est pas liée à l'agencement des dipôles électriques mais à la rigidité de l'octaèdre d'oxygène qui préfère se déplacer comme une entité rigide au sein du mode FE. Pour voir émerger une distortion APE, il faut pénaliser le mode FE comme cela a par exemple été réalisé dans les superréseaux $BaO/BaTiO_3$.

Dans le Chapitre 4 nous avons mené une étude systématique des propriétés structurales, diélectriques et dynamiques du $PbZrO_3$. Alors que le $PbTiO_3$ auquel il s'apparente ne présente qu'une seule transition de phase FE vers un état fondamental tétragonal, le $PbZrO_3$ subit une première transition de phase FE vers une phase rhomboédrique, suivie d'une seconde vers une phase orthorhombique AFD/AFE. Nos calculs ont mis en évidence qu'au niveau purement FE, le $PbZrO_3$ préfère la symétrie rhomboédrique $R3m$, avec une très forte polarisation spontanée égale à $75 \mu C/cm^2$ proche de celle du $PbTiO_3$ tétragonal et un gain d'énergie substantiel de l'ordre de 230 meV/f.u.. Au niveau AFD, le $PbZrO_3$ préfère la combinaison de *tilts* de la phase orthorhombique $Pnma$, comme pour le $SrZrO_3$, alors qu'au niveau APE il favorise une phase $Pbam-II$ condensant un phonon Σ . De manière intéressante, toutes ces phases ont des énergies très similaires, autour de 200 meV/f.u. en dessous de la phase cubique de référence. Nous avons montré que ces différentes instabilités sont en compétition. Néanmoins, les puits de potentiels

étant relativement profonds, les couplages ne sont pas suffisants pour qu'elles s'excluent totalement et leur combinaison permet des gains d'énergie additionnels au sein des phases $Pbam$ (AFD+AFE) et $R3c$ (AFD+FE). Nos calculs prédisent la phase $R3c$ comme étant la plus stable, suggérant que le $PbZrO_3$ pourrait subir une troisième transition de phase vers une phase ferroélectrique à basse température. Indépendamment, ils n'identifient aucune instabilité FE dans la phase $Pbam$, pouvant expliquer le passage vers une phase $Pba2$ et excluant donc l'existence d'une telle phase parfois proposée expérimentalement. La proximité des phases $Pbam$ et $R3c$, combiné au changement radical de structure d'une phase à l'autre est conforme au caractère AFE de la phase $Pbam$.

Dans le Chapitre 5, nous avons mené une étude similaire du $NaNbO_3$. Alors que le $KNbO_3$ dont il est très proche subit trois transitions de phases consécutives toutes ferroélectriques, le $NaNbO_3$ montre une suite très complexe et encore controversée de transitions de phases de différentes natures. Nos calculs suggèrent que du point de vue purement FE, le $NaNbO_3$ préfère la symétrie tétragonale $P4mm$ avec une forte polarisation spontanée égale à $51 \mu C/cm^2$. Du point de vue AFD, le gain d'énergie le plus substantiel est fourni par la combinaison de *tilts* $a^-b^+a^-$ menant à une phase orthorhombique $Pnma$ qui apparaît à une énergie nettement plus basse que la phase $R\bar{3}c$. Du point de vue APE, la condensation d'un mode Δ_5 menant à une phase $P2_1$ produit un gain d'énergie comparable à la distortion FE. A nouveau, la combinaison de certaines distorsions FE, APE et AFD permet de gagner d'avantage d'énergie. La phase $R3c$ observée comme étant l'état fondamental au niveau expérimental apparaît néanmoins dans nos calculs à une énergie significativement supérieure à la phase $Pbcm$ seulement observée à plus haute température. De plus, les phases $Pnma$ et $Pmc2_1$, non observées expérimentalement, sont prédites comme étant nettement plus stables. Cela est très surprenant et nous amène à nous interroger sur la qualité de nos calculs sur ce composé. A ce stade, ces résultats doivent donc être considérés avec beaucoup de précautions et nécessiteront clairement une validation ultérieure.

Dans le Chapitre 6, finalement, nous avons présenté les propriétés structurales, électroniques, diélectriques, et dynamiques du $SrZrO_3$. Nos calculs ont révélé la coexistence d'instabilités AFD et FE dans la phase cubique de haute symétrie. Les instabilités AFD sont responsables de la séquence de transitions de phases vers l'état fondamental $Pnma$, obtenu par la condensation successive de trois modes de rotation qui empêchent l'apparition de la distortion FE. Nous avons mis en évidence qu'en absence des instabilités AFD, le $SrZrO_3$ aurait un état stable FE tétragonal ($P4mm$) avec une forte polarisation spontanée égale à $41 \mu C/cm^2$. Nous avons prédit finalement que la phase $Pnma$ du $SrZrO_3$ peut être rendue ferroélectrique sous des contraintes épitaxiales en tension accessibles expérimentalement.

Un de nos objectifs initiaux était de mieux comprendre l'AFE au sein des composés ABO_3 de structure pérovskite. A l'issue de ce travail, nous pouvons tirer un certain nombre d'enseignements concrets.

Un point de départ intéressant à notre réflexion a été fourni au Chapitre 3 où nous avons montré que la rigidité de la cage d'oxygène tend à favoriser la distortion FE par rapport à l'instabilité APE. Bien qu'illustré sur le $BaTiO_3$, cet argument est général, et se vérifie par l'inspection des courbes de dispersion de phonons des composés ABO_3 dans lesquelles l'instabilité la plus forte de la branche FE/APE se trouve systématiquement en Γ . En l'absence d'autres instabilités les composés préféreront donc naturellement être FE plutôt qu'APE. L'émergence d'une distortion APE stable ou meta-stable passe donc naturellement par un couplage avec d'autres instabilités. Comme nous l'avons vu au chapitre 4 sur le $PbZrO_3$, la présence de modes AFD s'avère un moyen concret pour créer des phases FE/AFD et APE/AFD, propices à l'émergence de l'antiferroélectricité. Ceci clarifie pourquoi les composés AFE connus incluent systématiquement

ment des distorsions AFD. Dans ce cadre, les instabilités FE, APE et AFD étant habituellement en compétition, la coexistence d'instabilités FE, APE et AFD de forte amplitude apparaît indispensable pour créer des phases mixtes (c'est-à-dire que si une instabilité est trop faible, elle sera supprimée entièrement par l'autre). En support de cette hypothèse, nous notons d'abord que le PbZrO_3 et le NaNbO_3 possèdent des courbes de dispersion de phonons très similaires, avec de nombreuses branches instables. Il semble ensuite qu'un puits de potentiel important pour le mode FE, d'amplitude comparable à celui des modes AFD, soit une caractéristique essentielle. C'est ce qui est observé dans PbZrO_3 et aussi dans une moindre mesure dans NaNbO_3 . Dans SrZrO_3 , l'instabilité FE est nettement plus faible et le composé développe des phases purement AFD.

Ceci établit le contexte propice au développement de phases FE et APE métastables et proches en énergie. Un autre élément important concerne la nécessité d'une transition du premier ordre. La condensation d'une instabilité purement APE évoluant sous l'effet d'un champ électrique en une instabilité FE correspond à l'idée originale de Kittel d'un composé AFE mais provoquera une transition continue ne permettant pas d'ouvrir au double cycle d'hystérèse. SrTiO_3 ou même SrZrO_3 combinent par exemple une phase de basse température avec une distorsion non-polaire et une phase FE très proche en énergie. Cette proximité n'engendre cependant pas un comportement AFE mais leur confère un caractère ferroélectrique incipient (c'est-à-dire qu'ils évoluent continuellement vers la phase FE). La coexistence des phases FE/AFD et APE/AFD proches en énergie et développant des systèmes de *tilts* distincts permet de rendre la transition abrupte et l'émergence de l'AFE. Ceci constitue sans doute un second élément permettant de comprendre l'importance des modes AFD au sein des composés AFE.

Ces différents éléments apportent un éclairage nouveau sur l'AFE et nous permettent d'avoir une idée plus précise de l'origine du comportement AFE dans les pérovskites. Ils identifient certaines caractéristiques intrinsèques clés permettant de prédire si un composé aura une certaine propension à développer un comportement AFE. Nous espérons que cela contribuera dans le futur à identifier de nouveaux composés AFE.

Table des figures

1.1	Propriétés des pérovskites ABO_3 en fonction des substitutions des cations A et B (Ref. [6]).	3
1.2	Classes cristallines et propriétés électriques (Ref. [15]).	5
1.3	Représentation schématique d'une transition de phase structurale à partir de la maille centrosymétrique vers la maille (a) pyroélectrique, (b) ferroélectrique, (c) anti-polaire et (d) antiferroélectrique.	6
1.4	Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABO_3 cubique. (a) Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes, (b) Octaèdres d'oxygènes BO_6 dans la maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3	8
1.5	Courbes des phonons caractéristiques des instabilités.	13
1.6	(Gauche) Mesure d'un cycle d'hystérésis typique de la polarisation avec le champ électrique. La polarisation spontanée du matériau FE est le double de la différence entre les polarisations à zéro champ P_A et P_B . (Droite) Vue schématique du montage expérimentale pour la mesure de la polarisation spontanée sous l'application d'un champ électrique : le crystal est inséré dans un condensateur et le courant flottant dans le circuit est mesuré (Ref. [30]).	16
1.7	Polarisation dans les ABO_3 : déplacements atomiques correspondant à une transition de phase FE dans la direction z	18
1.8	Orientation de dipôles dans la maille élémentaire (a) ferroélectrique et (b) antiferroélectrique. (c) Structure antiferroélectrique du $PbZrO_3$ selon le modèle de Sawaguchi [10]. La maille élémentaire (en rouge) est de dimensions $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 2a$	19
1.9	Représentation planaire du processus de polarisation dans une céramique polycristalline (E_p , champ polarisant et P_R , polarisation rémanente).	20
1.10	Variation de la polarisation P en fonction du champ électrique appliqué E dans un système diélectrique (a) paraélectrique, (b) ferroélectrique (une courbe d'hystérésis) et (c) antiferroélectrique (double courbe d'hystérésis), avec un champ électrique E_c permettant d'induire la transition AFE–FE. Représentation schématique des dipôles élémentaires.	20
1.11	Cycle d'hystérésis de matériaux ferroélectriques vieilliss : (a) polarisé, (b) non polarisé.	22
1.12	a) Octaèdres non pivotés ; b) Octaèdres pivotés en phase suivant [001] ; c) Octaèdres pivotés en antiphase suivant [001].	23
1.13	Représentation schématique des plans de tendance de déplacement des oxygènes dans la maille tétragonale basse température, correspondant à la distorsion AFD $a^0a^0c^-$. A gauche, c'est la vue permettant de voir la rotation en antiphase des plans successifs d'oxygènes le long de la direction [001]. A droite, nous avons la projection sur le plan atomique BO_3	23
1.14	Distribution de systèmes de rotation au sein des pérovskites connues (Ref. [42]).	23

1.15	Diagramme des relations groupe à sous-groupe décrivant les rotations d'octaèdres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions de phases de groupe à sous-groupe qui sont nécessairement de 1 ^{er} ordre (Ref. [40]). Les trois systèmes $a^0b^+b^+$, $a^-a^-c^-$ et $a^+b^+c^+$ ne sont pas observés dans les pérovskites à l'état massif (Ref. [24]).	24
1.16	Schéma d'une transition de type ordre-désordre dans un ferroélectrique. A $T > T_c$ (gauche), les cations (+) sont répartis aléatoirement sur les quatre sites équivalents, alors qu'à $T < T_c$ (droite) les cations se placent tous sur le même site (Ref. [15]).	27
1.17	Resumé de la théorie de Landau. La courbe $P_s(T)$ de la polarisation premier ordre (e) est en fait une moyenne, pour un système idéal, d'une hystérésis thermique(Ref. [36]).	30
1.18	Courbes typiques de la transition de phase énergie <i>versus</i> polarisation. Les composés non-ferroélectriques peuvent être rendus ferroélectriques soit en renormalisant la courbe d'énergie à l'origine pour produire un double puits comme cela peut être fait avec le <i>strain</i> (de la courbe rouge à la courbe bleue) soit en déplaçant (shifting) le puits d'énergie à travers un couplage linéaire avec un(des) mode(s) primaire(s) non-polaire(s) comme dans le cas d'un ferroélectrique (hybride) impropre (de la courbe rouge à la courbe verte continue). Dans les ferroélectriques impropres, suite au terme de couplage trilineaire, l'inversion de la polarisation implique le renversement d'un des modes de rotation (de la courbe verte continue à la courbe verte pointillée). Ref. [50].	32
2.1	(a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle; (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel (Ref. [56]).	43
2.2	Résolution auto-cohérente du système d'équations de Schrödinger à un corps.	46
2.3	Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous-électrons [$\varphi(r)$] et du potentiel de cœur [$v(r)$] par une pseudofonction d'onde [$\varphi^{ps}(r)$] et un pseudopotential [$v_p(r)$], respectivement. Cette opération conduit à l'élimination des nœuds et des oscillations de la fonction d'onde qui résultent des conditions d'orthonormalisation permettant ainsi de traiter les pseudofonctions en utilisant un nombre réduit d'ondes planes comparativement au cas des fonctions d'onde réelles (Ref. [56]).	56
3.1	Double cycle d'hystérésis AFE.	60
3.2	Courbes de dispersion et identification de modes de phonons dans la phase cubique du BaTiO ₃ au volume GGA-WC (a = 3.988 Å) le long du chemin $R - \Gamma - X - M - R$ de la zone de Brillouin. Seuls les modes FE, Γ_4^- , et anti-polaires, X_5^- et M_3^- , sont instables.	63
3.3	Identification de différents modes aux points Γ , X , M et R de la zone de Brillouin. L'atome A , aux sommets des cubes, est en rouge, l'atome B , au centre, est en vert, et les oxygènes O, aux centres des faces, sont en bleu. Le mode Γ_5^- est FD, tandis que les modes X_4^+ , M_3^+ et R_4^+ sont AFD et ne sont pas APE.	64
3.4	(a) AFE caractérisé par une phase de référence développant des instabilités distinctes menant le système vers une phase non-polaire (NP) de faible permittivité et une phase polaire (P) de haute permittivité proches en énergie et dont la stabilité relative peut être inversée par un champ électrique. (b) Double cycle d'hystérèse d'un AFE classique tel que décrit en (a). (c) Double cycle d'hystérèse produit par une transition entre deux phases NP de permittivités différentes.	65
3.5	Courbes de dispersions de quelques pérovskites dans la phase cubique de haute symétrie au volume GGA-WC le long du chemin $R - \Gamma - X - M - R$ de la zone de Brillouin cubique.	67
3.6	Puits de potentiel des énergies totales (Ha/f.u) en fonction des amplitudes des modes mous, Γ_4^- (FE, rouge), X_5^- (APE, vert), et M_3^- (APE, bleu) observés dans le BaTiO ₃ cubique. Les courbes en pointillés consistent en la condensation des modes X_5^- (FE, vert) et M_3^- (FE, bleu) en Γ	68

TABLE DES FIGURES

3.7	Vue schématique de la cage d'oxygène : (a) mode FE (Γ), tous les oxygènes bougent de telle sorte que la cage tend à rester rigide, (b) mode APE (X et M), seuls les oxygènes O_{\parallel} bougent, déformant ainsi sensiblement la cage d'oxygènes.	69
4.1	La maille élémentaire de la phase orthorhombique du PbZrO_3 (Pb, grosses boules rouges ; Zr, moyennes boules vertes ; O, petites boules bleues). Les longueurs selon x , y et z valent $\sqrt{2}a_0$, $2\sqrt{2}a_0$ et $2a_0$, respectivement.	76
4.2	Points de haute symétrie dans la zone de Brillouin cubique : Γ , $(0, 0, 0) \frac{\pi}{2a}$; Δ , $(\frac{1}{4}, 0, 0) \frac{\pi}{2a}$; X , $(\frac{1}{2}, 0, 0) \frac{\pi}{2a}$; Z , $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0) \frac{\pi}{2a}$; M , $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) \frac{\pi}{2a}$; T , $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}) \frac{\pi}{2a}$; R , $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \frac{\pi}{2a}$, S , $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) \frac{\pi}{2a}$; L , $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) \frac{\pi}{2a}$; Σ , $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0) \frac{\pi}{2a}$	79
4.3	Courbes de dispersion de phonons dans la phase rhomboédrique FE du PbZrO_3 au volume GGA-WC le long du chemin $R - \Gamma - X - M - R$ de la zone de Brillouin cubique.	83
4.4	Contributions relatives de modes de phonons dans la phase $Pbam$ relaxée en GGA-WC (colonnes rouges) et LDA (colonnes bleues) en comparaison avec la phase expérimentale (colonnes vertes foncées, Ref. [174]) du PbZrO_3 . La figure (a) correspond à la décomposition selon le code-maison OVERLAP et la figure (b) est relative au code ISODISTORD.	92
4.5	Gains d'énergie (meV/f.u.) de différentes phases relaxées dans le PbZrO_3 par rapport à la phase parent cubique. Les flèches indiquent le type de mode(s) favorisant l'apparition de phase.	94
5.1	Vue globale de différentes phases rapportées dans le NaNbO_3 (Ref. [97], et ses références).	96
5.2	La maille élémentaire de la phase orthorhombique du NaNbO_3 (Na, grosses boules rouges ; Nb, moyennes boules vertes ; O, petites boules bleues). Les longueurs selon x , y et z valent $\sqrt{2}a_0$, $\sqrt{2}a_0$, et $4a_0$, respectivement.	97
6.1	Schematic view of the structure of SrZrO_3 (Zr, big green balls ; Sr, medium black balls ; O, small red balls). Thick black lines show the 20-atoms supercell, and thin blue lines show the 40-atoms supercell.	110
6.2	Energies (in meV/f.u.) of different phases of SrZrO_3 after full structural relaxations in comparison to that of the cubic phase taken as reference. One formula unit (f.u.) consists in a five-atoms ABO_3 unit. Arrows indicate the type of additional tilt component (R_4^+ or M_3^+) appearing from one structure to another. Glazer's notations clarify along which direction this tilt component appears.	114
A.1	Représentation schématique de la liaison hydrogène.	145
A.2	Polarisation par liaison hydrogène : Vue schématique de la structure interne du KDP le long de l'axe tétragonal. Les coordonnées réduites des atomes P et K le long de l'axe z sont indiquées entre parenthèses. Les liaisons covalentes et hydrogènes sont connectées aux oxygènes correspondants par les lignes continues et pointillées, respectivement (Ref. [221]).	146

Liste des tableaux

1.1	Quelques applications des matériaux pérovskites.	7
1.2	Les cations les plus communs formant les oxydes de structure pérovskite et leurs rayons ioniques. Rayons ioniques pris dans Ref. [19]. ^a : Coordination 12 ; ^b : Coordination 6. . .	10
1.3	Quelques composés pérovskites et leurs facteurs de tolérance (calculés selon la référence [20]).	10
2.1	Hierarchie des principales catégories de fonctionnelles d'échange-corrélation : $ \nabla n(\vec{r}) $, gradient de la densité électronique ; $\Delta n_{i\sigma}(\vec{r})$, laplacien de la densité de spin orbitaire ; $\tau(\vec{r})$, densité d'énergie cinétique orbitaire des orbitales de Kohn-Sham occupées ($\sigma = \uparrow, \downarrow$; $n_{i\sigma} = \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) ^2$).	48
2.2	Principaux choix d'implémentation concernant le potentiel, le traitement de l'échange-corrélation et la base dans le cadre de la DFT.	53
3.1	Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), paramètres de maille (\AA), polarisation ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) et gain d'énergie ΔE (meV/f.u.) par rapport à la phase paraélectrique des phases FE, avec la polarisation le long des axes [001] (FE_z), [110] (FE_{xy}) et [111] (FE_{xyz}), ainsi que des phases APE le long des directions [100] (APE_X) et [110] (APE_M), respectivement. L'angle des phases orthorhombique $Amm2$ et rhomboédrique $R3m$ est égal à 89.8° et 89.9° , respectivement. Nous rapportons également les modes et fréquences de phonons mous ω (cm^{-1}) aux points Γ , X et M de la zone de Brillouin.	68
3.2	Paramètres d'ajustement des puits d'énergies, A est le facteur harmonique, exprimé en fonction de la fréquence ω (cm^{-1}), et B est le facteur anharmonique des courbes d'énergies.	69
4.1	Paramètres de maille cubique (\AA) des composés PbZrO_3 et PbTiO_3 , obtenus par différentes méthodes et différentes fonctionnelles (B3PW, fonctionnelle hybride) en comparaison aux données expérimentales. La valeur expérimentale 4.13\AA du PbZrO_3 a été extrapolée à 0 K (Ref. [166]).	77
4.2	Charges effectives de Born ($ e $) et tenseur constante diélectrique optique des composés PbZrO_3 , PbTiO_3 , et BaTiO_3 cubiques. Les charges nominales des ions A , B et O , valent, respectivement, $+2 e $, $+4 e $ et $-2 e $	78
4.3	Modes et fréquences de phonons mous ω (cm^{-1}) du PbZrO_3 et du PbTiO_3 cubiques aux points Γ , X , M et R de la zone de Brillouin.	79
4.4	Facteur de tolérance (t), déplacements propres normalisés dans l'espace réel pour le mode instable FE au point Γ (polarisation selon z) et modes de charges effectives TO associés (tels que définis dans Ref. [82]). La matrice dynamique de vecteurs propres associée peut être obtenue en multipliant chaque valeur par le facteur de masse $\sqrt{M_i}$ approprié. Les valeurs entre parenthèses représentent la contribution de chaque atome (sachant qu'il y a deux anions O_\perp), en %, au déplacement total, calculée en fonction de son déplacement propre et de sa masse, sachant que $\sum n_i^2 \cdot M_i = 1$	81

4.5	Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), paramètres de maille (\AA), polarisation ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) et gain d'énergie ΔE (meV/f.u.) par rapport à la phase paraélectrique des phases FE avec la polarisation le long des axes [001] (FE_z), [110] (FE_{xy}) et [111] (FE_{xyz}), respectivement. L'angle des phases orthorhombique $Amm2$ et rhomboédrique $R3m$ est égal à 88.7° et 89.4° , respectivement. Les énergies ont été calculées avec trois fonctionnelles, GGA-WC, LDA et GGA-PBE. Les énergies en GGA-WC consistent ici en deux calculs, le premier, calcul courant (cal. 1), a été fait en relaxant complètement la maille et le second a été fait en gardant le volume cubique, c'est-à-dire sans relaxation du <i>strain</i> (cal. 2).	82
4.6	Paramètres de maille (\AA), déplacements atomiques, et fréquences de phonons instables (cm^{-1}) dans l'état stable FE rhomboédrique $R3m$ du PbZrO_3	83
4.7	Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), paramètres de maille (\AA) et gain d'énergie ΔE (meV/f.u.) par rapport à la phase parent PE des phases AFE $Pbam$ et $Abm2$ orthorhombiques relaxées dans le PbZrO_3 . Pour la phase AFE $Pbam$ 20-atomes, nous rapportons les positions atomiques, les fréquences de phonons imaginaires (cm^{-1}) ainsi que leurs modes instables relatifs. . .	84
4.8	Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), amplitudes des angles de rotation AFD ($^\circ$), et gain d'énergie ΔE (meV/f.u.) par rapport à la phase paraélectrique de quelques phases AFD relaxées dans le PbZrO_3 . Les énergies ont été calculées avec trois fonctionnelles, GGA-WC, LDA, et GGA-PBE. Les énergies en GGA-WC et LDA consistent ici en trois calculs, le premier, calcul courant, a été fait en relaxant complètement la maille (cal. 1), le deuxième a été fait en gardant le volume cubique, c'est-à-dire sans relaxation du <i>strain</i> (cal. 2), et le troisième consiste en un calcul dans lequel les cations sont fixés et seuls les oxygènes bougent (cal. 3). 86	86
4.9	Modes contribuant à la condensation de quelques phases AFD relaxées dans le PbZrO_3 . Les valeurs entre parenthèses sont des amplitudes relatives associées, calculées par ISO-DISTORD. Les modes principaux (1) consistent en rotation d'octaèdres d'oxygènes et les modes additionnels (2) consistent en des couplages avec des cations (R_5^+ et X_5^+) ou des déplacements d'oxygènes (M_4^+). La contribution du Pb est plus importante que celle de l'oxygène dans le mode R_5^+ tandis que c'est le contraire dans le mode X_5^+	88
4.10	Paramètres de maille (\AA), modes instables et fréquences de phonons imaginaires (cm^{-1}) dans les phases des basses énergies $Imma$ et $Pnma$ orthorhombiques du PbZrO_3	88
4.11	Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), paramètres de maille (\AA), et gain d'énergie ΔE (meV/f.u.) par rapport à la phase PE de haute symétrie des phases FE $R3m$ rhomboédrique, AFD/FE $R3c$ rhomboédrique et AFD/AFE $Pbam$ orthorhombique dans le PbZrO_3 . Dans la phase rhomboédrique $R3c$, l'angle est égal à 89.7° , la rotation octaédrique est de 5.6° et la polarisation dans la direction [111] vaut $66.01 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Les énergies ont été calculées avec les trois fonctionnelles GGA-WC, LDA et GGA-PBE. Les énergies en GGA-WC consistent ici en deux calculs, le premier, calcul courant (cal. 1), a été fait en relaxant complètement la maille, et le second (cal. 2) a été fait en gardant le volume cubique, c'est-à-dire sans relaxation du <i>strain</i>	89
4.12	Positions atomiques relaxées et expérimentales du PbZrO_3 dans la phase $Pbam$ orthorhombique. La relaxation LDA de référence a été faite avec les paramètres de maille expérimentaux, à 200 K, $a = 5.8752 \text{\AA}$, $b = 11.7742 \text{\AA}$, et $c = 8.2077 \text{\AA}$	90
4.13	Paramètres de maille (\AA) et positions atomiques relaxés dans la phase $R3c$ du PbZrO_3 . L'angle entre les axes x et y vaut 120°	90
4.14	Amplitudes normalisées, par le code OVERLAP, des six représentations irréductibles qui contribuent à la phase $Pbam$ du PbZrO_3	92
4.15	Contributions atomiques par mode dans la phase $Pbam$ du PbZrO_3 . Le déplacement de l'atome dominant est entre parenthèses.	93
4.16	Amplitudes de modes (\AA), calculées par OVERLAP, dans les différentes structures relaxées dans le PbZrO_3 , avec leurs gains d'énergie respectifs (meV/f.u.).	93

5.1	Paramètres de maille cubique (\AA) des composés NaNbO_3 et KNbO_3 , obtenus par différentes méthodes et différentes fonctionnelles en comparaison aux données expérimentales.	97
5.2	Charges effectives de Born ($ e $) et tenseur constante diélectrique optique des composés NaNbO_3 et KNbO_3 cubiques. Les charges nominales des ions A , B et O , valent, respectivement, $+1 e $, $+5 e $, et $-2 e $. Les valeurs de référence des constantes diélectriques ont été extraites par les auteurs à partir de l'expérience.	98
5.3	Modes et fréquences de phonons mous ω (cm^{-1}) du NaNbO_3 et du KNbO_3 cubiques aux points Γ , X , M , et R de la zone de Brillouin.	99
5.4	Les sept phases du NaNbO_3 et les modes principaux présents dans chacune d'elles. <i>petit</i> , <i>moyen</i> , et <i>grand</i> se réfèrent aux magnitudes relatives des axes a_p de la maille pseudocubique ; a , b , et c réfèrent aux axes cristallographiques dans la maille actuelle : par exemple, dans la phase $T(1)$ l'axe moyen de la maille pseudocubique est b , et c'est aussi la direction du mode de rotation R_4^+ . Notons que les détails des modes T_4 diffèrent selon les différentes phases. Les modes Δ_5 et Γ_4^- incluent des déplacements cationiques (Ref. [194], et ses références).	100
5.5	Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), paramètres de maille (\AA), polarisation ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) et gain d'énergie ΔE ($\text{meV}/\text{f.u.}$) par rapport à la phase paraélectrique des phases FE avec la polarisation le long des axes $[001]$ (FE_z), $[110]$ (FE_{xy}) et $[111]$ (FE_{xyz}), respectivement. L'angle des phases orthorhombique $Amm2$ et rhomboédrique $R3m$ est égal à 88.6° et 89.3° , respectivement. Les énergies consistent ici en deux calculs, le premier, calcul courant (cal. 1), a été fait en relaxant complètement la maille et le second a été fait en gardant le volume cubique, c'est-à-dire sans relaxation du <i>strain</i> (cal. 2).	101
5.6	Paramètres de maille (\AA), déplacements atomiques, modes et fréquences de phonons instables (cm^{-1}) dans l'état FE de plus basse énergie ($P4mm$) dans le NaNbO_3	101
5.7	Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), amplitudes des angles de rotation AFD ($^\circ$), et gain d'énergie ΔE ($\text{meV}/\text{f.u.}$) par rapport à la phase paraélectrique de quelques phases AFD relaxées dans le NaNbO_3 . Les énergies consistent ici en trois calculs, le premier, calcul courant, a été fait en relaxant complètement la maille (cal. 1), le deuxième a été fait en gardant le volume cubique, c'est-à-dire sans relaxation du <i>strain</i> (cal. 2) et le troisième le calcul (cal. 3) consistait à relaxer la maille et seulement les positions atomiques des oxygènes, en fixant les cations à leurs positions de haute symétrie.	102
5.8	Modes contribuant à la condensation de quelques phases AFD relaxées dans le NaNbO_3 . Les valeurs entre parenthèses sont des amplitudes relatives associées, calculées par ISO-DISTORD. Les modes principaux (1) consistent en rotation d'octaèdres d'oxygènes et les modes additionnels (2) consistent soit en des couplages avec des cations (R_5^+ et X_5^+) soit en des déplacements d'oxygènes (M_4^+ , M_2^+ et X_1^+). Contrairement au PbZrO_3 , les deux modes R_5^+ et X_5^+ sont dominés par l'atome Na.	103
5.9	Paramètres de maille (\AA) et positions atomiques de phases AFD observées dans le NaNbO_3 . Nous caractérisons aussi la phase AFD de plus basse énergie.	104
5.10	Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), paramètres de maille (\AA) et gain d'énergie ΔE ($\text{meV}/\text{f.u.}$) des modes Δ_5 et T_4 par rapport à la phase paraélectrique du NaNbO_3 dans les phases $P2_1$ tétragonale et $Iba2$ orthorhombique, respectivement.	105
5.11	Volume ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), polarisation spontanée ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), rotations octaédriques ($^\circ$), différences d'énergie par rapport à la phase PE de haute symétrie et amplitudes de modes (théorique/expérimental) contribuant à la condensation des phases du NaNbO_3 dans les groupes d'espace $Pbcm$ orthorhombique, $R3c$ trigonal, et $Pmc2_1$ orthorhombique, respectivement. Dans la $R3c$ rhomboédrique ($a= 3.9261 \text{\AA}$, Exp. 3.9083\AA , Ref. [181]), l'angle de la maille rhomboédrique vaut 89.33° (Exp. 89.22° , Ref. [181]), et la polarisation calculée par phase de Berry vaut $36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Exp. $59 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, Ref. [97]).	106

5.12	Paramètres de maille (\AA) et positions atomiques du NaNbO_3 dans les phases $Pbcm$ orthorhombique, $R3c$ hexagonal, et $Pmc2_1$ orthorhombique, respectivement, en comparaison avec les données expérimentales.	107
6.1	Theoretical lattice parameter (\AA) of cubic SrZrO_3 as obtained from different methods and different functionals in comparison to experimental data.	111
6.2	Born effective charges ($ e $) and optical dielectric tensor of cubic SrZrO_3 (present, at the GGA-WC relaxed volume; Ref. [207], at the LDA relaxed volume), PbZrO_3 , SrTiO_3 , and CaTiO_3 . The nominal charge are $+2 e $, $+4 e $, and $-2 e $ for A , B , and O ions respectively.	112
6.3	Calculated cell parameters and atomic positions of different phases of SrZrO_3 . The values in parentheses correspond to the experimental measurements.	115
6.4	Comparison of the calculated and experimental frequencies (cm^{-1}) of the Raman modes of the orthorhombic phase of SrZrO_3	116
6.5	Calculated frequencies ω (cm^{-1}) and mode effective charge \bar{Z}^* (units of e^- , as defined in Ref. [82]) of the transverse optic IR modes of the orthorhombic phase of SrZrO_3 . The B_{3u} , B_{2u} , and B_{1u} modes are polarized respectively along the x , y and z directions.	117
6.6	Calculated optical (ϵ^∞) and static (ϵ^0) dielectric tensors of orthorhombic SrZrO_3	118
6.7	Normalized real-space eigendisplacement for the unstable FE mode at Γ (z polarization) and associated TO mode effective charges (as defined in Ref. [82]). The corresponding dynamical matrix eigenvector can be obtained by multiplying each value by the appropriate mass factor $\sqrt{M_{\text{ion}}}$	118
6.8	Cell parameters (\AA), polarization ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), and gain of energy with respect to the paraelectric reference (meV/f.u.) for FE phases with the polarization along $[111]$ (FE_{xyz}), $[110]$ (FE_{xy}), and $[001]$ (FE_z). The angle of the orthorhombic $Amm2$ and rhombohedral $R3m$ phase is equal to 89.3° and 89.9° , respectively. Values in parentheses correspond to the gain of energy ΔE for the three orientations of the polarization while keeping the lattice parameters of the cubic unit cell (i.e., without strain relaxation).	119
6.9	Evolution of the amplitudes of AFD rotation angles of the orthorhombic $Pnma$ phase of SrZrO_3 in term of the epitaxial strain and the FE distortion. In presence of a FE distortion, the symmetry is reduced from $Pnma$ to $Pmc2_1$	120

Bibliographie

- [1] D. Vanderbilt and W. Zhong, *First-principles Theory of Structural Phase Transitions for Perovskites : Competing Instabilities*, *Ferroelectrics* **206**, 181 (1998).
- [2] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Clarendon Press edition, Oxford (1977).
- [3] R. M. Martin, *Electronic structure, Basic theory and practical methods*, Cambridge University Press (1993).
- [4] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin (1990).
- [5] R. H. Mitchell, *Perovskites : Modern and ancient*, Almaz Press, Ontario (C), 2002.
- [6] D. M. Smyth, *Defects and order in perovskite-related oxides*, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **15**, 329 (1985).
- [7] J. Valasek, *Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt*, *Phys. Rev.* **17**, 475 (1921).
- [8] B. Wul and I. M. Goldman, *Dielectric Constants of Titanates of Metals of the Second Group*, *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS* **46**, 139 (1945).
- [9] A. Von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley, and L. Tisza, *High dielectric constant ceramics*, *Ind. Eng. Chem.* **38**, 1097 (1946).
- [10] E. Sawaguchi, H. Maniwa, and S. Hoshino, *Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate*, *Phys. Rev.* **83**, 1078 (1951).
- [11] P. W. Anderson, In *Fizika Dielektrova* (ed. G. I. Skanavi), Akad. Nauk. SSSR, Moscow (1960).
- [12] W. Cochran, *Crystal stability and the theory of ferroelectricity*, *Adv. Phys.* **9**, 387 (1960).
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [14] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, *Phys. Rev.* **140**(4A), A1133 (1965).
- [15] V. Dorcet, *Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BiFeO}_3$* , Thèse de doctorat, Université de Limoges (2008).
- [16] X. Tan, C. Ma, J. Frederick, S. Beckman, and K. G. Webber, *The Antiferroelectric \leftrightarrow Ferroelectric Phase Transition in Lead-Containing and Lead-Free Perovskite Ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 4091 (2011).
- [17] S. C. Miller and W. F. Love, *Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Co-representations of Magnetic Space Groups*, Pruett. (Boulder, Col.) (1967).
- [18] V. M. Goldschmidt, *Geochemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford (1958).
- [19] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Effective ionic radii in oxides and fluorides*, *Acta Cryst. B* **25**, 925 (1969).
- [20] <http://www.me.utexas.edu/benedekgroup/ToleranceFactorCalculator/#home>

- [21] P. Hermet, M. Goffinet, J. Kreisel and P. Ghosez, *Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles*, Phys. Rev. B **75**, 220102 (2007).
- [22] R. Seshadri, *Visualizing lone pairs in compounds containing heavier congeners of the carbon and nitrogen group elements*, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) **113**, 487 (2001).
- [23] R. M. Pick, M. H. Cohen and R. M. Martin, *Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation*, Phys. Rev. B **1**, 910 (1970).
- [24] N. A. Benedek and C. J. Fennie, *Why Are There So Few Perovskite Ferroelectrics ?*, J. Phys. Chem. C **117**, 13339 (2013).
- [25] Ph. Ghosez, X. Gonze, and J.-P. Michenaud, *Coulomb interaction and ferroelectric instability of BaTiO₃*, Europhys. Lett. **33**, 713 (1996).
- [26] E. Bousquet, *First-principles study of ferroelectric oxide nanostructures*, PhD thesis, Université de Liège (2008).
- [27] Ph. Ghosez, J.-P. Michenaud, and X. Gonze, *Dynamical atomic charges : The case of ABO₃ compounds*, Phys. Rev. B **58**, 6224 (1998).
- [28] W. Zhong, R. D. King-Smith, and D. Vanderbilt, *Giant LO-TO Splittings in Perovskite Ferroelectrics*, Phys. Rev. Lett. **72**, 3618 (1994).
- [29] R. Resta, *Manifestations of Berrys phase in molecules and condensed matter*, J. Phys : Condens. Matter **112**, R107 (2000).
- [30] R. Resta and D. Vanderbilt, *Theory of polarisation : a modern approach*, in *Physics of Ferroelectrics, A Modern Perspective*, edited by K. Rabe, C. H. Ahn and J.-M. Triscone, Springer, (2007).
- [31] P. Labeguerie, *Modélisation du champ électrique interne d'un solide : application à la détermination des propriétés dérivées de la polarisation. Calcul du spectre de phonon.*, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, France (2005).
- [32] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, *Theory of polarisation of crystalline solids*, Phys. Rev. B **47**, 1651 (1993).
- [33] H. Jahn and E. Teller, *Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy*, Royal Society A **161** (905), 220 (1937).
- [34] R. E. Cohen, *Origin of ferroelectricity in perovskite oxides*, Nature **358**, 136 (1992).
- [35] D. Berlincourt, H. H. A. Krueger, *Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics*, J. Appl. Phys. **30**, 1804 (1959).
- [36] J.C. Peuzin et D. Gignoux, *Physique des diélectriques*, EDP Sciences, France (2009).
- [37] A. M. Glazer, *The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites*, Acta Cryst. B **28**, 3384 (1972).
- [38] P. M. Woodward, *Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations*, Acta Cryst. B **53**, 32 (1997).
- [39] P. M. Woodward, *Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces*, Acta Cryst. B **53**, 44 (1997).
- [40] C. J. Howard and H. T. Stokes, *Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites*, Acta Cryst. B **54**, 782 (1998).
- [41] Y. Xie, H.-T. Yu, G.-X. Zhang, and H.-G. Fu, *Lattice dynamics investigation of different transition behaviors of cubic BaTiO₃ and SrTiO₃ by first-principles calculations*, J. Phys. : Condens. Matter **20**, 215215 (2008).
- [42] M. W. Lufaso and P. M. Woodward, *Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS*, Acta Cryst. B **57**, 725 (2001).

- [43] S. Bhattacharjee, E. Bousquet and P. Ghosez, *First-principles study of the dielectric and dynamical properties of orthorhombic CaMnO_3* , J. Phys. : Condens. Matter **20**, 255229 (2008).
- [44] S.A. Ivanov, S.-G. Eriksson, R. Tellgren and H. Rundlöf, *Neutron Powder Diffraction Study of the Magnetoelectric Relaxor $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$* , Mater. Res. Bull. **39**, 2317 (2004).
- [45] S.A. Ivanov, S.-G. Eriksson, R. Tellgren and H. Rundlöf, *Evolution of the atomic and magnetic structure of $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$: a temperature dependent neutron powder diffraction study*, Mater. Res. Bull. **36**, 2585 (2001).
- [46] I. E. Harrad, *Contribution à l'étude structurale et spectroscopique de céramiques pérovskites PLZT et PZTN et de leurs transitions de phases*, Thèse de Doctorat, Université de Metz et Supélec, France (1994).
- [47] M. I. Bell, K. H. Kim, and W. T. Elam, *Direct observation of disorder and correlations in perovskite-structure ferroelectrics*, Ferroelectrics **120**, 103 (1991).
- [48] K. Roleder, I. Jankowska-Sumara, G. E. Kugel, M. Maglione, M. D. Fontana and J. Dec, *Antiferroelectric and Ferroelectric Phase Transitions of the Displacive and Order-Disorder Type in PbZrO_3 and $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ Single Crystals*, Phase Transitions **71**, 287 (2000).
- [49] A. F. Devonshire, *Theory of barium titanate*, Phil. Mag. **40**, 1040 (1949).
- [50] P. Ghosez and J. M. Triscone, *Coupling of three lattice instabilities*, Nature **10**, 269 (2011).
- [51] A. P. Levanyuk and D. G. Sannikov, *Improper ferroelectrics*, Sov. Phys. Usp. **17**, 199 (1974).
- [52] J.-M. Thijssen, *Computational Physics*, Cambridge University Press (1999).
- [53] M. Born and J.R. Oppenheimer. Ann. Phys. **87**, 457 (1927).
- [54] L. H. Thomas, *The calculation of atomic fields*, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [55] E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73 (1928).
- [56] Ch. Frayret, *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes*, PhD thesis, Université de Bordeaux I (2004).
- [57] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D. C. Allan , *First-principle computation of material properties : the ABINIT software project*, Comput. Mat. Science **25**, 478 (2002).
- [58] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, V. Olevano, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D. Hamann, D. C. Allan, *A brief introduction to the ABINIT software package*, Zeit. Kristallogr. **220**, 558 (2005).
- [59] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah, J. W. Zwanziger, *ABINIT : first-principle approach to material and nanosystem properties*, Computer Phys. Comm. **180**, 2582 (2009).
- [60] <http://www.abinit.org>
- [61] W. G. Aulbur, L. Jonsson, J. W. Wilkins, *Quasiparticle calculations in solids*, Solid State Physics **54**, 1 (2000).
- [62] L. S. Sham and W. Kohn, *One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas*, Phys. Rev. **145**, 561 1966.

- [63] D. C. Langreth, M. J. Mehl, *Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties*, Phys. Rev. B **28**, 1809 (1983).
- [64] J. P. Perdew, Y. Wang, *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy : Generalized gradient approximation*, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [65] J. P. Perdew, Y. Wang, *Erratum : Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B **34**, 7406 (1986).
- [66] A. D. Becke, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [67] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Erratum : Accurate Density Functional with Correct Formal Properties : A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation [Phys. Rev. Lett. 82, 2544 (1999)]*, Phys. Rev. Lett. **82**, 5179 (1999).
- [68] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Accurate Density Functional with Correct Formal Properties : A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation*, Phys. Rev. Lett. **82**, 2544 (1999).
- [69] A. D. Becke, in *Modern Electronic Structure Theory*, D. R. Yarkony, Ed. World Scientific : Singapore (1995).
- [70] A. D. Becke, *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories*, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).
- [71] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [72] R. Neumann, R. H. Nobes, and N. C. Handy, *Exchange functionals and potentials*, Mol. Phys. **87**, 1 (1996).
- [73] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [74] *Pseudopotential methods in condensed matter applications*, Computer Physics Report **9**, 115 (1989).
- [75] D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [76] M. V. Berry, *Quantal phase factors accompanying adiabatic changes*, Proc. Roy. Soc. Lond. A **392**, 45 (1984).
- [77] M. V. Berry, *The adiabatic phase and Pancharatnam's phase for polarized light*, J. Mod. Optics **34**, 1401 (1987).
- [78] J. Zak, *Berry's phase for energy bands in solids*, Phys. Rev. Lett. **62**, 2747 (1989).
- [79] Z. Wu and R.E. Cohen, *More accurate generalized gradient approximation for solids*, Phys. Rev. B **73**, 235116 (2006).
- [80] M. Teter, *Additional condition for transferability in pseudopotentials*, Phys. Rev. B **48**, 5031 (1993).
- [81] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, *Optimized pseudopotentials*, Phys. Rev. B **41**, (1990) [see also OPIUM website at <http://opium.sourceforge.net/>].
- [82] X. Gonze and C. Lee, *Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory*, Phys. Rev. B **55**, 10355 (1997).
- [83] H. T. Stokes, D. M. Hatch, B. J. Campbell, ISOTROPY ; Brigham Young University : Provo, Utah, (2007), stokes.byu.edu/isotropy.html.

- [84] B. J. Campbell, H. T. Stokes, D. E. Tanner, and D. M. Hatch, *ISODISPLACE : An Internet Tool for Exploring Structural Distortions*, J. Appl. Cryst. **39**, 607 (2006).
- [85] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Fröhlich, A. V. Goltsev, and R. V. Pisarev, *Observation of coupled magnetic and electric domains*, Nature **419**, 818 (2002).
- [86] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Multiferroic and magnetoelectric materials*, Nature **442**, 759 (2006).
- [87] S. W. Cheong and M. Mostovoy, *Multiferroics : A magnetic twist for ferroelectricity*, Nature Materials **6**, 13 (2007).
- [88] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and T. Tokura, *Magnetic control of ferroelectric polarization*, Nature **426**, 55 (2003).
- [89] R. Ramesh and N. A. Spaldin, *Multiferroics : Progress and prospects in thin films*, Nature Materials **6**, 21 (2007).
- [90] J. Kreisel, B. Noheda, and B. Dkhil, *Phase transitions and ferroelectrics : revival and the future in the field*, Phase Transitions **82**, 633 (2009).
- [91] V. K. Wadhawan, *Introduction to ferroic materials*, Gordon and Breach, Amsterdam, 2000.
- [92] C. Kittel, *Theory of Antiferroelectric Crystals*, Phys. Rev. **82**, 729 (1951).
- [93] F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Pergamon Press (1962).
- [94] W. Känzig, *Ferroelectrics and antiferroelectrics*, Academic Press, New York (1957).
- [95] S. Teslic and T. Egami, *Atomic Structure of PbZrO₃ Determined by Pulsed Neutron Diffraction*, Acta Cryst. **B54**, 750 (1998).
- [96] G. Shirane and R. Pepinsky, *Phase Transitions in Antiferroelectric PbHfO₃*, Phys. Rev. **91**, 812 (1953).
- [97] S. K. Mishra, N. Choudhury, S. L. Chaplot, P. S. R. Krishna, R. Mittal, *Competing anti-ferroelectric and ferroelectric interactions in NaNbO₃ : Neutron diffraction and theoretical studies*, Phys. Rev. B **76**, 024110 (2007).
- [98] Ph. Sciau, A. Kania, B. Dkhil, E. Suard and A. Ratuszna, *Structural investigation of AgNbO₃ phases using x-ray and neutron diffraction*, J. Phys. : Condens. Matter **16**, 2795 (2004).
- [99] K. Ueda and J. Kobayashi, *Antiparallel Dipole Arrangement in Tungsten Trioxide*, Phys. Rev. **91**, 1565 (1953).
- [100] S. K. Mishra, R. Ranjan, D. Pandey, and B. J. Kennedy, *Powder neutron diffraction study of the antiferroelectric phase transition in Sr_{0.75}Ca_{0.25}TiO₃*, J. Appl. Phys. **91**, 4447 (2002).
- [101] T. Birol, N. A. Benedek, C. J. Fennie, *Interface control of emergent ferroic order in Ruddlesden-Popper Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}*, Phys. Rev. Lett. **107**, 257602 (2011).
- [102] Y. Bando, A. Watanabe, Y. Sekikawa, M. Goto, and S. Horiuchi, *New layered structure of Bi₂W₂O₉ determined by 1 MV high-resolution electron microscopy*, Acta Cryst. **A35**, 142 (1979).
- [103] A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, and N. D. Mathur, *Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃*, Science **311**, 1270 (2006).
- [104] S.-T. Zhang, A. B. Kounga, W. Jo, C. Jamin, K. Seifert, T. Granzow, J. Rödel, and D. Damjanovic, *High-Strain Lead-free Antiferroelectric Electrostrictors*, Adv. Mater **21**, 4716 (2009).
- [105] H. Takezoe, E. Gorecka, and M. Cepic, *Antiferroelectric liquid crystals -interplay of simplicity and complexity-*, Rev. Mod. Phys. **82**, 897 (2010).

- [106] J. Lasave, S. Koval, N. S. Dalal, R. L. Migoni, *Origin of Antiferroelectricity in $NH_4H_2PO_4$ from First Principles*, Phys. Rev. Lett. **98**, 267601 (2007).
- [107] M. Guennou, P. Bouvier, J. Kreisel, and D. Machon, *Pressure-temperature phase diagram of $SrTiO_3$ up to 53 GPa*, Phys. Rev. B **81**, 054115 (2010).
- [108] L'antiferroélectricité mène par définition au doublement de la maille dont la signature est ce qu'on appelle les réflexions de super-structure (superstructure reflections - *ssr*) dans des expériences de diffraction, Un raffinement de structure, à savoir une simulation de l'intensité de *ssr* permet la détermination de l'amplitude du déplacement du cation. Comme discuté dans le texte ce déplacement de cation ne permet pas cependant de déterminer la polarisation électrique des sous-réseaux. Aussi, la rotation octaédrale mène aussi au doublement de la maille et ainsi au *ssr*, où l'intensité est liée à l'angle de rotation de l'octaèdre. Par conséquent, l'analyse et le raffinement de structures antiferroélectriques avec des rotations d'octaèdres n'est pas toujours direct. Pour la comparaison, notons que des structures antiferromagnétiques peuvent être examinées par diffusion de neutrons malgré l'interaction entre les cations magnétiques et le spin du neutron. De cette façon le moment magnétique des sous-réseaux différents peut être directement mesuré, contrairement au cas des composés antiferroélectriques.
- [109] K. M. Rabe, *Antiferroelectricity in Oxides : a reexamination*, Functional Metal Oxides : New Science and Novel Applications, edited by S. Ogale and V. Venkateshan, Wiley, New York, 2012.
- [110] S. Prosandeev, D. Wang, W. Ren, J. Íñiguez, and L. Bellaiche, *Novel Nanoscale Twinned Phases in Perovskite Oxides*, Adv. Funct. Mater. **23**, 234 (2013).
- [111] P. A. Fleury, J. F. Scott, and J. M. Worlock, *Soft Phonon Modes and the 110 K Phase Transition in $SrTiO_3$* , Phys. Rev. Lett. **21**, 16 (1968).
- [112] G. Burns and B. A. Scott, *Raman Studies of Underdamped Soft Modes in $PbTiO_3$* , Phys. Rev. Lett. **25**, 167 (1970).
- [113] P.-E. Janolin, P. Bouvier, J. Kreisel, P. A. Thomas, I. A. Kornev, L. Bellaiche, W. Crichton, M. Hanfland, and B. Dkhil, *High-Pressure Effect on $PbTiO_3$: An Investigation by Raman and X-Ray Scattering up to 63 GPa*, Phys. Rev. Lett. **101**, 237601 (2008).
- [114] G. A. Samara, *Pressure and Temperature Dependence of the Dielectric Properties and Phase Transitions of the Antiferroelectric Perovskites : $PbZrO_3$ and $PbHfO_3$* , Phys. Rev. B **1**, 2651 (1970).
- [115] T. Wei, J. M. Liu, Q. J. Zhou, and Q. G. Song, *Coupling and competition between ferroelectric and antiferroelectric states in Ca-doped $Sr_{0.9-x}Ba_{0.1}Ca_xTiO_3$: Multipolar states*, Phys. Rev. B **83**, 052101 (2011).
- [116] Y. Guo, M. Gu, H. Luo, Y. Liu, and R. L. Withers, *Composition-induced antiferroelectric phase and giant strain in lead-free $(Na_y, Bi_z)Ti_{1-x}O_{3(1-x)-x}BaTiO_3$ ceramics*, Phys. Rev. B **83**, 054118 (2011).
- [117] D. I. Bilc and D. J. Singh, *Frustration of Tilts and A-Site Driven Ferroelectricity in $KNbO_3$ - $LiNbO_3$ Alloys*, Phys. Rev. Lett. **96**, 147602 (2006).
- [118] S. V. Halilov, M. Fornari, and D. J. Singh, *Lattice instabilities and ferroelectricity in $A\text{Sc}O_3$ perovskite alloys*, Phys. Rev. B **69**, 174107 (2004).
- [119] X. Tan, J. Frederick, C. Ma, W. Jo, and J. Rödel, *Can an Electric Field Induce an Antiferroelectric Phase Out of a Ferroelectric Phase ?*, Phys. Rev. Lett. **105**, 255702 (2010).
- [120] C. D. Ling, R. L. Withers, A. D. Rae, S. Schmid, and J. G. Thompson, *Antiferroelectric modulations in Sb_2WO_6 and Sb_2MoO_6* , Acta Cryst. . **B52**, 610 (1996).

- [121] H. Sakurai, S. Yamazoe, and T. Wada, *Ferroelectric and antiferroelectric properties of AgNbO₃ films fabricated on (001), (110), and (111)SrTiO₃ substrates by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett. **97**, 042901 (2010).
- [122] D. H. Kim, H. N. Lee, M. Varela, and H. M. Christen, *Antiferroelectricity in multiferroic BiCrO₃ epitaxial films*, Appl. Phys. Lett. **89**, 162904 (2006).
- [123] D. G. Schlom, L.-Q. Chen, C.-B. Eom, K. M. Rabe, S. K. Streiffer, and J.-M. Triscone, *Strain Tuning of Ferroelectric Thin Films*, Annu. Rev. Mater. Res. **37**, 589 (2007).
- [124] H. M. Christen, E. D. Specht, S. S. Silliman, K. S. Harshavardhan, *Ferroelectric and antiferroelectric coupling in superlattices of paraelectric perovskites at room temperature*, Phys. Rev. B **68**, 020101 (2003).
- [125] J. Sigman, D. P. Norton, H. M. Christen, P. H. Fleming, and L. A. Boatner, *Antiferroelectric Behavior in Symmetric KNbO₃/KTaO₃ Superlattices*, Phys. Rev. Lett. **88**, 097601 (2002).
- [126] K. Boldyreva, L. Pintilie, A. Lotnyk, I. B. Misirlioglu, M. Alexe, and D. Hesse, *Thickness-driven antiferroelectric-to-ferroelectric phase transition of thin PbZrO₃ layers in epitaxial PbZrO₃/Pb(Zr_{0.8}Ti_{0.2})O₃ multilayers*, Appl. Phys. Lett. **91**, 122915 (2007).
- [127] E. Bousquet, J. Junquera, and P. Ghosez, *First-principles study of competing ferroelectric and antiferroelectric instabilities in BaTiO₃/BaO superlattices*, Phys. Rev. B **82**, 045426 (2010).
- [128] C. Stock, G. Y. Xu, P. M. Gehring, H. Luo, X. Zhao, H. Cao, J.-F. Li, D. Viehland, and G. Shirane, *Neutron and x-ray diffraction study of cubic [111] field-cooled Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃*, Phys. Rev. B **76**, 064122 (2007).
- [129] G. Xu, P. M. Gehring, C. Stock, and K. Conlon, *The anomalous skin effect in single crystal relaxor ferroelectric PZN-x PT and PMN-x PT*, Phase Transitions **79**, 135 (2006).
- [130] X. Marti, P. Ferrer, J. Herrero-Albillos, J. Narvaez, V. Holy, N. Barrett, M. Alexe, G. Catalan, *Skin layer of BiFeO₃ single crystals*, arXiv :1012.2306v2 [cond-mat.mtrl-sci] 2011.
- [131] S. Ravy, D. L. Bolloc'h, R. Currat, A. Fluerasu, C. Mocuta, B. Dkhil, *SrTiO₃ Displacive Transition Revisited via Coherent X-Ray Diffraction*, Phys. Rev. Lett. **98**, 105501 (2007).
- [132] E. K. H. Salje, *Multiferroic domain boundaries as active memory devices : trajectories towards domain boundary engineering*, Chemphyschem **11**, 940 (2010).
- [133] J. Seidel, P. Maksymovych, Y. Batra, A. Katan, S.-Y. Yang, Q. He, A. P. Baddorf, S. V. Kalinin, C.-H. Yang, J.-C. Yang, Y.-H. Chu, E. K. H. Salje, H. Wormeester, M. Salmeron, and R. Ramesh, *Domain Wall Conductivity in La-Doped BiFeO₃*, Phys. Rev. Lett. **105**, 197603 (2010).
- [134] L. Goncalves-Ferreira, S. A. T. Redfern, E. Atacho, and E. K. H. Salje, *The intrinsic elasticity of twin walls : Ferrielectric twin walls in ferroelastic CaTiO₃*, Appl. Phys. Lett. **94**, 081903 (2009).
- [135] N. A. Hill, *Why are there so few magnetic ferroelectrics*, J. Phys. Chem. **B104**, 317 (2000).
- [136] K. M. Rabe and P. Ghosez, *First-principles studies of ferroelectric oxides*, in *Physics of Ferroelectrics, A Modern Perspective*, edited by K. Rabe, C. H. Ahn and J.-M. Triscone, Springer, (2007).
- [137] J. Junquera and P. Ghosez, **In** : M. Rieth, W. Schommers (eds.), *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology*, American Scientific, Stevenson Ranch, 2006.
- [138] L. Pintilie, K. Boldyreva, M. Alexe, and D. Hesse, *Coexistence of ferroelectricity and antiferroelectricity in epitaxial PbZrO₃*, J. App. Phys. **103**, 024101 (2008).
- [139] K. Singh, *Antiferroelectric Lead Zirconate, A Material For Energy Storage*, Ferroelectrics **94**, 433 (1989).

- [140] A. M. Glazer, K. Roleder, and J. Dec, *Structure and disorder in single-crystal lead zirconate, PbZrO₃*, Acta Cryst. B**49**, 846 (1993).
- [141] T. Ostapchuk, J. Petzelt, V. Zelezny, S. Kamba, V. Bovtun, V. Porokhonsky, A. Pashkin, P. Kuzel, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, B. Gorshunov and M. Dressel, *Polar phonons and central mode in antiferroelectric PbZrO₃ ceramics*, J. Phys. : Condens. Matter **13**, 2677 (2001).
- [142] K. Roleder, M. Maglione, M. D. Fontana and J. Dec, *Behaviour of a polar relaxation mode around the phase transition point in the antiferroelectric PbZrO₃ single crystal*, J. Phys. : Condens. Matter **8**, 10669 (1996).
- [143] N. Sicron, Y. Yacoby, E. A. Stern, and F. Dogan, *XAFS Study of the Antiferroelectric Phase Transition in PbZrO₃*, J. Phys. IV France **7**, C2-1047 (1997).
- [144] H. Fujishita, Y. Shiozaki, N. Achiwa and E. Sawaguchi, *Crystal Structure Determination of Antiferroelectric PbZrO₃ – Application of Profile Analysis Method to Powder Method of X-ray and Neutron Diffraction–*, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 3583 (1982).
- [145] D. L. Corker, A. M. Glazer, J. Dec, K. Roleder, and R. W. Whatmore, *A Re)investigation of the Crystal Structure of the Perovskite PbZrO₃ by X-ray and Neutron Diffraction*, Acta Cryst. B**53**, 135 (1997).
- [146] H. Fujishita and S. Hoshino, *A Study of Structural Phase Transitions in Antiferroelectric PbZrO₃ by Neutron Diffraction*, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 226 (1984).
- [147] V. J. Tennery, *High-Temperature Phase Transitions in PbZrO₃*, J. Am. Ceram. Soc. **49**, 483 (1966).
- [148] H. Fujishita, *Crystal Structure and Phase Transitions of Intermediate Phase of PbZrO₃*, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 3606 (1992).
- [149] H. Fujishita and S. Katano, *Re-Examination of the Antiferroelectric Structure of PbZrO₃*, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 3484 (1997).
- [150] U. V. Waghmare and K. M. Rabe, *Lattice Instabilities, anharmonicity and phase transitions in PbZrO₃*, Ferroelectrics **194**, 135 (1997).
- [151] G. Pilania, D. Q. Tan, Y. Cao, V. S. Venkataramani, Q. Chen, and R. Ramprasad, *Ab initio study of antiferroelectric PbZrO₃ (001) surfaces*, J Mater Sci **44**, 5249 (2009).
- [152] R. Kagimura and D. J. Singh, *First-principles investigations of elastic properties and energetics of antiferroelectric and ferroelectric phases of PbZrO₃*, Phys. Rev. B **77**, 104113 (2008).
- [153] J. Baedi, S. M. Hosseini, A. Kompany, and E. Attaran Kakhki, *Structural, electronic and optical properties of lead zirconate*, Phys. Stat. Sol. B **245**, 2572 (2008).
- [154] D. J. Singh, *Structure and energetics of antiferroelectric PbZrO₃*, Phys. Rev. B **52**, 12559 (1995).
- [155] D. J. Singh, *Density Functional Studies of PbZrO₃, KTaO₃ and KNbO₃*, Ferroelectrics **194**, 299 (1997).
- [156] F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi, and R. Pepinsky, *X-Ray and Neutron Diffraction Study of Antiferroelectric Lead Zirconate, PbZrO₃*, Phys. Rev. **105**, 849 (1957).
- [157] X. Dai, J.-F. Li, and D. Viehland, *Weak ferroelectricity in antiferroelectric lead zirconate*, Phys. Rev. B **51**, 2651 (1995).
- [158] H. Liu and B. Dkhil, *A brief review on the model antiferroelectric PbZrO₃ perovskite-like material*, Z. Kristallogr. **226**, 163 (2011).
- [159] Ph. Ghosez, E. Cockayne, U. V. Waghmare and K. M. Rabe, *Lattice dynamics of BaTiO₃, PbTiO₃, and PbZrO₃ : A comparative first-principles study*, Phys. Rev. B **60**, 836 (1999).

- [160] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [161] D. I. Bilc, R. Orlando, R. Shaltaf, G.-M. Rignanese, J. Íñiguez, and Ph. Ghosez, *Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides*, Phys. Rev. B **77**, 165107 (2008).
- [162] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, *First-principles investigation of ferroelectricity in perovskite compounds*, Phys. Rev. B **49**, 5828 (1993).
- [163] Yu. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, S. Piskunov, D. E. Ellis, *A comparative ab initio study of bulk and surface oxygen vacancies in $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ and $SrTiO_3$ perovskites*, Solid State Commun. **149**, 1359 (2009).
- [164] S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, H. Tanaka, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata, *Direct Observation of Covalency between O and Disordered Pb in Cubic $PbZrO_3$* , J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2353 (2002).
- [165] G. Shirane, H. Danner, and P. Pepinsky, *Neutron Diffraction Study of Orthorhombic $BaTiO_3$* , Phys. Rev. **105**, 856 (1957).
- [166] E. Sawaguchi, *Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solution of $PbZrO_3$ and $PbTiO_3$* , J. Phys. Soc. Jpn. **8**, 615 (1953).
- [167] F. Jona, G. Shirane, and R. Pepinsky, *Optical Study of $PbZrO_3$ and $NaNbO_3$ Single Crystals*, Phys. Rev. **97**, 1584 (1955).
- [168] J. Kobayashi, Y. Uesu, and Y. Sakemi, *X-ray and optical studies on phase transition of $PbTiO_3$ at low temperatures*, Phys. Rev. B **28**, 3866 (1983).
- [169] W. Zhong and D. Vanderbilt, *Competing structural instabilities in cubic perovskites*, Phys. Rev. Lett. **74**, 2587 (1995).
- [170] M. Ghita, M. Fornari, D. J. Singh, S. V. Halilov, *Interplay between A-site and B-site driven instabilities in perovskites*, Phys. Rev. B **72**, 054114 (2005).
- [171] R. E. Cohen and H. Krakauer, *Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of $BaTiO_3$ and $PbTiO_3$* , Ferroelectrics **136**, 65 (1992).
- [172] J. Kwapuliński, J. Kusz, H. Böhm and J. Dec, *Thermal vibrations in $PbZrO_3$ single crystals*, J. Phys. : Condens. Matter **13**, 1461 (2001).
- [173] G. A. Samara, T. Sakudo, and K. Yoshimitsu, *Important generalization concerning the role of competing forces in displacive phase transitions*, Phys. Rev. Lett. **35**, 1767 (1975).
- [174] H. Fujishita, Y. Ishikawa, S. Tanaka, A. O. Gawaguchi and S. Katano, *Crystal structure and order parameters in the phase transition of antiferroelectric $PbZrO_3$* , J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 1426 (2003).
- [175] M. D. Johannes and D. J. Singh, *Crystal structure and electric field gradients of $PbZrO_3$ from density functional calculations*, Phys. Rev. B **71**, 212101 (2005).
- [176] A. M. Glazer, *Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, Acta Cryst. **A31**, 756 (1975).
- [177] B. T. Matthias, *New ferroelectric crystals*, Phys. Rev. **75**, 1771 (1949).
- [178] J. Koruza, J. Tellier, B. Malič, V. Bobnar, and M. Kosec, *Phase transitions of sodium niobate powder and ceramics, prepared by solid state synthesis*, J. Appl. Phys. **108**, 113509 (2010).
- [179] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Lead-free piezoceramics*, Nature London **432**, 84 (2004).

- [180] J.-F. Li, K. Wang, B.-P. Zhang, and L.-M. Zhang, *Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering*, J. Am. Ceram. Soc. **89**, 706 (2006).
- [181] C. N. W. Darlington and H. D. Megaw, *The Low-Temperature Phase Transition of Sodium Niobate and the Structure of the Low-Temperature Phase, N*, Acta Cryst. **B29**, 2171 (1973).
- [182] M. Ahtee, A. M. Glazer, H. D. Megaw, *The structures of sodium niobate between 480° and 575°C , and their relevance to soft-phonon modes* Philos. Mag. *26*, 995 (1972).
- [183] A. M. Glazer, H. D. Megaw, *The structure of sodium niobate (T_2) at 600°C , and the cubic-tetragonal transition in relation to soft-phonon modes*, Philos. Mag. **25**, 1119 (1972).
- [184] Yu. I. Yuzyuk, P. Simon, E. Gagarina, L. Hennet, D. Thiaudi, V. I. Torgashev, S. I. Raevskaya, I. P. Raevskii, L. A. Reznichenko, and J. L. Sauvajol, *Modulated phases in NaNbO_3 : Raman scattering, synchrotron x-ray diffraction, and dielectric investigations*, J. Phys. : Condens. Matter **17**, 4977 (2005).
- [185] C. N. W. Darlington and K. S. Knight, *High-temperature phases of NaNbO_3 and NaTaO_3* , Acta Cryst. **B55**, 24 (1999).
- [186] S. K. Mishra, R. Mittal, V. Yu. Pomjakushin, and S. L. Chaplot, *Phase stability and structural temperature dependence in sodium niobate : A high-resolution powder neutron diffraction study*, Phys. Rev. B **83**, 134105 (2011).
- [187] G. Shirane, R. Newnham, and R. Pepinsky, *Dielectric Properties and Phase Transitions of NaNbO_3 and $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$* , Phys. Rev. **96**, 581 (1954).
- [188] S. Lanfredi, M. H. Lente, and J. A. Eiras, *Phase Transition at low Temperature in NaNbO_3 Ceramic*, Appl. Phys. Lett. **80**, 2731 (2002).
- [189] E. Bouizane, M. D. Fontana, and M. Ayadi, *Study of the Low-Frequency Raman Scattering in NaNbO_3 Crystal*, J. Phys. Condens. Matter **15**, 1387 (2003).
- [190] O. Diéguez, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, *First-principles study of epitaxial strain in perovskites*, Phys. Rev. B **72**, 144101 (2005).
- [191] H. D. Megaw, *The seven phases of sodium niobate*, Ferroelectrics **7**, 87 (1974).
- [192] Y. Shiratori, A. Magrez, J. Dornseiffer, F. H. Haegel, C. Pithan, and R. Waser, *Polymorphism in micro-, submicro-, and nanocrystalline NaNbO_3* , J. Phys. Chem. B **109**, 20122 (2005).
- [193] V. A. Shuvaeva, M. Y. Antipin, S. V. Lindeman, O. E. Fesenko, V. G. Smotrakov, and Y. T. Struchkov, *Crystal structure of the electric-field induced ferroelectric phase of NaNbO_3* , Ferroelectrics **141**, 307 (1993).
- [194] M. D. Peel, S. P. Thompson, A. Daoud-Aladine, S. E. Ashbrook, and P. Lightfoot, *New Twists on the Perovskite Theme : Crystal Structures of the Elusive Phases R and S of NaNbO_3* , Inorg. Chem. **51**, 6876 (2012).
- [195] Y. Shiratori, A. Magrez, W. Fischer, C. Pithan, and R. Waser, *Temperature-induced Phase Transitions in Micro-, Submicro-, and Nanocrystalline NaNbO_3* , J. Phys. Chem. C **111**, 18493 (2007).
- [196] K. E. Johnston, C. C. Tang, J. E. Parker, K. S. Knight, P. Lightfoot, and S. E. Ashbrook, *The Polar Phase of NaNbO_3 : A Combined Study by Powder Diffraction, Solid-State NMR, and First-Principles Calculations*, J. Am. Chem. Soc. **132**, 8732 (2010).
- [197] N. Troullier and J. L. Martins, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).

- [198] A. W. Hewat, *Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate : neutron powder profile refinement of the structures*, J. Phys. C : Solid State Phys. **6**, 2559 (1973).
- [199] P. Li, S. Ouyang, G. Xi, T. Kako, and J. Ye, *The Effects of Crystal Structure and Electronic Structure on Photocatalytic H₂ Evolution and CO₂ Reduction over Two Phases of Perovskite-Structured NaNbO₃*, J. Phys. Chem. C **116**, 7621 (2012).
- [200] Z. Feng, H. Hu, S. Cui and C. Bai, *First-principles study of optical properties of SrZrO₃ in cubic phase*, Solid State Commun. **148**, 472 (2008).
- [201] I. R. Shein, V. L. Kozhevnikov, and A. L. Ivanovskii, *First-principles calculations of the elastic and electronic properties of the cubic perovskites SrMO₃ (M = Ti, V, Zr and Nb) in comparison with SrSnO₃*, Solid State Sciences **10**, 217 (2008).
- [202] L. Carlsson, *High-Temperature Phase Transitions in SrZrO₃*, Acta Cryst. B **23**, 901 (1967).
- [203] M. Ahtee, A. M. Glazer and A. W. Hewat, *High-Temperature Phases of SrZrO₃*, Acta Cryst. B **34**, 752 (1978).
- [204] B. J. Kennedy, C. J. Howard and B. C. Chakoumakos, *High-temperature phase transitions in SrZrO₃*, Phys. Rev. B **59**, 4023 (1999).
- [205] C. J. Howard, K. S. Knight, B. J. Kennedy and E. H. Kisi, *The structural phase transitions in strontium zirconate revisited*, J. Phys. : Condens. Matter **12**, L677 (2000).
- [206] T. Matsuda, S. Yamanaka, K. Kurosaki and S.ichi Kobayashi, *High temperature phase transitions of SrZrO₃*, J. Alloys Compd. **351**, 43 (2003).
- [207] R. Vali, *Lattice dynamics of cubic SrZrO₃*, J. Phys. Chem. Solids **69**, 876 (2008).
- [208] R. Vali, *Band structure and dielectric properties of orthorhombic SrZrO₃*, Solid State Commun. **145**, 497 (2008).
- [209] C.-J. Eklund, C. J. Fennie and K. M. Rabe, *Strain-induced ferroelectricity in CaTiO₃ from first principles*, Phys. Rev. B **79**, 220101(R) (2009).
- [210] E. Mete, R. Shaltaf and S. Ellialtıođlu, *Electronic and structural properties of a 4d perovskite : Cubic phase of SrZrO₃*, Phys. Rev. B **68**, 035119 (2003).
- [211] I. R. Shein, K. I. Shein and A. L. Ivanovskii, *Elastic and electronic properties and stability of SrThO₃, SrZrO₃ and ThO₂ from first principles*, J. Nucl. Mater. **361**, 69 (2007).
- [212] A. J. Smith and A. J. E. Welch, *Some mixed metal oxides of perovskite structure*, Acta Cryst. **13**, 653 (1960).
- [213] K. Rabe, Ch. H. Ahn and J.-M. Triscone, *Physics of Ferroelectrics. A Modern Perspective*, Springer (2007).
- [214] C. J. Howard and H. T. Stokes, *Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites*, Acta Cryst. B **54**, 782 (1998) ; *ibid.*, *Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites. Erratum*, Acta Cryst. B **58**, 565 (2002).
- [215] Ph. Ghosez, *First-principles study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate*, PhD thesis, Université Catholique de Louvain (1997).
- [216] We reproduce a ferroelectric instability in the cubic phase of SrZrO₃ at the LDA level with ABINIT using either Teter or HGH pseudopotentials that treat semi-core states as valence states. Only a calculation with Troullier-Martins pseudopotentials that are not including semi-core states as valence, was not reproducing the ferroelectric instability. This is a new example illustrating the importance to treat semi-core states as valence in calculations on this class of compounds.

- [217] O. Diéguez, O. E. González-Vázquez, J. C. Wojdel, and J. Íñiguez, *First-principles predictions of low-energy phases of multiferroic BiFeO₃*, Phys. Rev. B **83**, 094105 (2011)
- [218] B. Dupé, S. Prosandeev, G. Geneste, B. Dkhil and L. Bellaiche, *BiFeO₃ Films under Tensile Epitaxial Strain from First Principles*, Phys. Rev. Lett. **106**, 237601 (2011).
- [219] O. Kamishima, T. Hattori, K. Ohta, Y. Chiba and M. Ishigame, *Raman scattering of single-crystal SrZrO₃*, J. Phys. : Condens. Matter **11**, 5355 (1999).
- [220] E. Cockayne and B. P. Burton, *Phonons and static dielectric constant in CaTiO₃ from first principles*, Phys. Rev. B **62**, 3735 (2000).
- [221] S. Koval, J. Kohanoff, J. Lasave, G. Colizzi, and R. L. Migoni, *First-principles study of ferroelectricity and isotope effects in H-bonded KH₂PO₄ crystals*, Phys. Rev. B **71**, 184102 (2005).

Annexe A

Ferroélectricité dans les composés à liaison H

Liant les molécules en engageant un atome d'hydrogène, la liaison hydrogène résulte de l'interaction électrostatique attractive entre un atome d'hydrogène (H), lié de façon covalente à un atome *donneur* fortement électronégatif tels que l'azote (électronégativité : $\chi = 3$), l'oxygène ($\chi = 3.5$) et le fluor ($\chi = 4$), et un deuxième atome *accepteur* similaire, possédant une paire d'électrons non partagés, faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur. La longueur d de la liaison H est définie comme la distance entre les centres de ces deux atomes (Figure A.1).

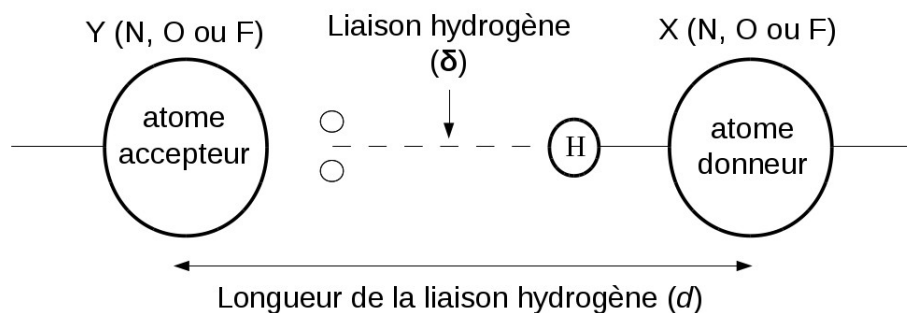


FIGURE A.1 – Représentation schématique de la liaison hydrogène.

La liaison H est modélisée par une interaction de type dipôle-dipôle, comme c'est le cas pour les liaisons de Van der Waals. L'atome donneur X fortement électronégatif et la tendance qu'a l'hydrogène de se polariser positivement, favorise la délocalisation des électrons de la liaison vers l'atome donneur. Le noyau d'hydrogène et l'atome X forment alors un moment dipolaire fort. L'atome accepteur Y , porteur d'un doublet non liant (polarisabilité très forte), est polarisé par le champ créé par le dipôle précédent. L'interaction électrostatique résultante entre les deux dipôles sera d'autant plus forte que l'atome Y pourra s'approcher de $X - H$. Cela est facilité par la petite taille de H et par une dimension modeste de X et Y (ligne $n = 2$ du tableau périodique des éléments). L'hydrogène reste donc lié de façon covalente à l'atome électronégatif d'origine, et sa distance à l'autre atome est réellement supérieure.

Dans le cas du KH_2PO_4 par exemple, les tétraèdres de PO_4 (Figure A.2) sont liés par des liaisons hydrogènes. La ferroélectricité semble être liée au comportement des protons H^+ localisés entre les liaisons $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$.

Chaque unité PO_4 a deux liaisons covalentes et deux liaisons hydrogènes d'atomes. Dans la phase paraélectrique (PE) à haute température, les atomes H occupent avec une probabilité égale

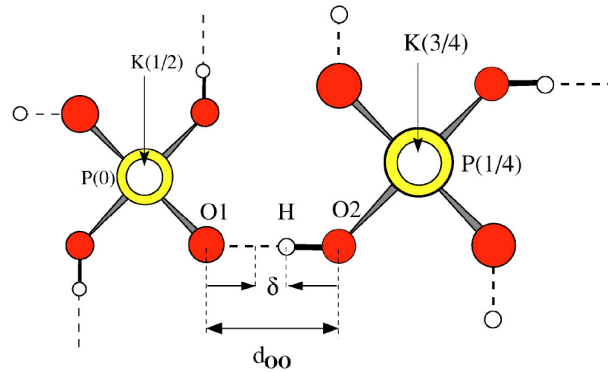


FIGURE A.2 – Polarisation par liaison hydrogène : Vue schématique de la structure interne du KDP le long de l’axe tétragonal. Les coordonnées réduites des atomes P et K le long de l’axe z sont indiquées entre parenthèses. Les liaisons covalentes et hydrogènes sont connectées aux oxygènes correspondants par les lignes continues et pointillées, respectivement (Ref. [221]).

deux positions symétriques le long de la liaison H séparées par une distance δ , qui caractérise ce qui est appelée la phase distordue. Au-dessous de la température critique $T_c \simeq 122$ K, les protons se localisent dans l’un des deux sites symétriques, conduisant à une phase ordonnée FE. L’emplacement des protons dans un tunnel de double potentiel facilite ainsi l’apparition d’un phénomène de “transfert collectif” par des migrations des protons H^+ d’un site à un autre voisin dans les liaisons $O - H \cdots O$. L’inversion de polarité peut être liée à la transformation coopérative des liaisons $O - H \cdots O$ à $O \cdots H - O$ et vice versa (Figure A.2). La déformation displacive de PO_4 contribue à l’apparition du phénomène de polarisation spontanée (Ref. [221]). Dans les composés pérovskites par contre, le comportement FE est plutôt dû à un mode mou au centre de zone, caractérisé par un déplacement en sens opposés des cations et des anions créant une polarisation P (Figure 1.7) réversible par l’application d’un champ électrique. La direction de la polarisation correspond à la direction du déplacement des atomes.

Annexe B

Paramètres de pseudopotentiels

Dans cette annexe, nous rapportons les paramètres que nous avons utilisés pour générer les pseudopotentiels GGA-WC des différents atomes avec le code OPIUM.

B.1 Barium (Ba^{4+})

```
#####  
#   Opium Parameter File                               #  
#####  
[Atom]  
Ba           # chem symbol  
13           # norb: number of orbitals  
100 2.00  
200 2.00  
210 6.00  
300 2.00  
310 6.00  
320 10.00  
400 2.00  
410 6.00  
420 10.00  
500 2.00  
510 6.00  
520 0.00  
600 0.00  
  
[Pseudo]  
4 1.480 1.600 1.680 1.490  
opt  
  
[Optinfo]  
7.600 10  
6.300 10  
7.700 10  
7.600 10
```

```
[Configs]
5
#
500 2.00
510 6.00
520 0.00
600 0.00

500 2.00
510 5.50
520 0.00
600 0.00

500 2.00
510 5.00
520 0.00
600 0.00

500 2.00
510 6.00
520 0.00
600 0.50

500 2.00
510 6.00
520 0.00
600 1.00
```

```
[XC]
wcgga
```

```
[Relativity]
srl          # nrl / srl / frl
```

```
[KBdesign]
s            # local orbital
1           # number of aug. operators
au 0.1 1.68 2.05 # unit(gp or au) left right height(Ry)
#####
```

B.2 Niobium (Nb⁵⁺)

```
#####
#   Opium Parameter File                               #
#####
[Atom]
Nb
10
100 2.00 -135.0
```

B.2 Niobium (Nb^{5+})

```
200 2.00 -19.4
210 6.00 -19.4
300 2.00 -13.0
310 6.00 -6.0
320 10.00 -6.0
400 2.00 -6.0
410 6.00 -0.1
420 0.00 -1.4
500 0.00 -0.1
```

[Pseudo]

```
4 1.75 1.75 1.75 1.75
opt
```

[Optinfo]

```
7.070 10
7.070 10
7.070 10
7.070 10
```

[XC]

wcggga

[Configs]

```
4
#
400 2.00 -1.4
410 6.00 -0.4
420 0.00 -0.4
500 0.00 -0.4
#
400 2.00 -1.4
410 6.00 -0.4
420 1.00 -0.4
500 1.00 -0.4
#
400 2.00 -1.4
410 6.00 -0.4
420 1.00 -0.4
500 2.00 -0.4
#
400 2.00 -1.4
410 6.00 -0.4
420 3.00 -0.4
500 2.00 -0.4
```

[KBdesign]

```
s
1
```

au 0.01 1.55 2.10

#####

B.3 Oxygène (O²⁻)

#####

Opium Parameter File

#####

[Atom]

0

3

100 2.00

200 2.00

210 4.00

[Pseudo]

2 1.340 1.540

opt

[Optinfo]

7.4000 10

7.900 10

[XC]

wcggga

[Configs]

6

#

200 2.00

210 4.20

#

200 2.00

210 4.50

#

200 2.00

210 3.50

#

200 2.00

210 3.00

#

200 2.00

210 2.50

#

200 2.00

210 2.00

#####

B.4 Potassium (K^{1+})

```
#####  
#   Opium Parameter File                               #  
#####  
[Atom]  
K  
8  
100  2.00  
200  2.00  
210  6.00  
300  2.00  
310  6.00  
320  0.00  
400  0.00  
410  0.00  
  
[Pseudo]  
5 1.530 1.650 1.700 1.540 1.650  
opt  
  
[Optinfo]  
7.800 10  
7.700 10  
7.600 10  
7.800 10  
7.700 10  
  
[XC]  
wcgga  
  
[Configs]  
5  
#  
300 2.00  
310 5.00  
320 0.00  
400 0.00  
410 0.00  
#  
300 2.00  
310 5.50  
320 0.00  
400 0.00  
410 0.00  
#  
300 2.00  
310 6.00  
320 0.00
```



```

400 0.00
410 0.00
#
300 2.00
310 6.00
320 0.00
400 0.90
410 0.00
#
300 2.00
310 6.00
320 0.50
400 0.00
410 0.00

```

[KBdesign]

```

d
#####

```

B.5 Plomb (Pb²⁺)

```

#####
#   Opium Parameter File                               #
#####

```

[Atom]

```

Pb
15
100 2.00
200 2.00
210 6.00
300 2.00
310 6.00
400 2.00
320 10.00
410 6.00
500 2.00
420 10.00
430 14.00
510 6.00
600 1.75
610 0.25
520 10.00

```

[Pseudo]

```

3  1.92 1.92 1.80
opt

```

[Optinfo]

B.6 Sodium (Na^{1+})

7.20 6
5.50 8
7.50 6

[XC]
wcgga

[Configs]
3

600 2.00
610 1.50
520 10.00

600 2.00
610 1.00
520 10.00

600 2.00
610 0.00
520 10.00

[Relativity]
srl

[KBdesign]
s
#####

B.6 Sodium (Na^{1+})

Opium Parameter File #
#####

[Atom]
Na
5
100 2.00
200 2.00
210 6.00
300 0.20
310 0.00

[Pseudo]
2 1.70 1.70
opt

[Optinfo]

8.000 10
8.000 10

[XC]
wcgga

[Configs]

3
300 0.10
310 0.00

300 0.50
310 0.00

300 0.70
310 0.00

[KBdesign]

p
#####

B.7 Strontium (Sr²⁺)

Opium Parameter File #
#####

[Atom]

Sr
10
100 2.00
200 2.00
210 6.00
300 2.00
310 6.00
320 10.0
400 2.00
410 6.00
420 0.00
500 0.00

[Pseudo]

4 1.520 1.540 1.580 1.520
opt

[Optinfo]

7.700 10
7.700 10
7.200 10
7.700 10

[XC]

wcggga

[Configs]

6

#

400 2.00

410 5.00

420 0.00

500 0.00

#

400 2.00

410 5.50

420 0.00

500 0.00

#

400 2.00

410 6.00

420 0.00

500 0.00

#

400 2.00

410 6.00

420 0.00

500 0.50

#

400 2.00

410 6.00

420 0.00

500 1.00

#

400 2.00

410 6.00

420 0.00

500 1.50

[KBdesign]

s

1

au 0.01 1.55 2.10

#####

B.8 Titane (Ti^{4+})

#####

Opium Parameter File

#####

[Atom]

```
Ti
8
100 2.00 -135.0
200 2.00 -19.4
210 6.00 -19.4
300 2.00 -13.0
310 6.00 -6.0
320 1.00 -6.0
400 0.00 -6.0
410 0.00 -6.0
```

```
[Pseudo]
5 1.48 1.62 1.70 1.48 1.62
opt
```

```
[Optinfo]
7.070 10
7.070 10
7.070 10
7.070 10
7.070 10
```

```
[XC]
wcgga
```

```
[Configs]
6
#
300 2.00 -1.4
310 6.00 -0.4
320 0.00 -0.4
400 0.00 -0.4
410 0.00 -0.4
#
300 2.00 -1.4
310 6.00 -0.4
320 1.00 -0.4
400 0.00 -0.4
410 0.00 -0.4
#
300 2.00 -1.4
310 6.00 -0.4
320 1.00 -0.4
400 1.00 -0.4
410 0.00 -0.4
#
300 2.00 -1.4
310 6.00 -0.4
320 1.00 -0.4
```

B.9 Zirconium (Zr^{4+})

```
400 2.00 -0.4
410 0.00 -0.4
#
300 2.00 -1.4
310 6.00 -0.4
320 1.50 -0.4
400 1.50 -0.4
410 0.00 -0.4
#
300 2.00 -1.4
310 6.00 -0.4
320 2.00 -0.4
400 2.00 -0.4
410 0.00 -0.4
```

[KBdesign]

s

3

au 0.01 1.100 4.50

au 0.20 1.150 5.85

au 0.60 1.225 0.40

#####

B.9 Zirconium (Zr^{4+})

#####

Opium Parameter File

#####

[Atom]

Zr

10

100 2.00

200 2.00

210 6.00

300 2.00

310 6.00

320 10.00

400 2.00

410 6.00

420 0.00

500 0.00

[Pseudo]

4 1.600 1.740 1.720 1.600

opt

[Optinfo]

7.200 10

7.100 10

7.150 10
7.200 10

[XC]
wcgga

[Configs]

9

#

400 2.00

410 5.00

420 0.00

500 0.00

#

400 2.00

410 5.50

420 0.00

500 0.00

#

400 2.00

410 6.00

420 0.00

500 0.00

#

400 2.00

410 6.00

420 0.50

500 0.00

#

400 2.00

410 6.00

420 1.00

500 0.00

#

400 2.00

410 6.00

420 1.50

500 0.00

#

400 2.00

410 6.00

420 2.00

500 0.00

#

400 2.00

410 6.00

420 2.00

500 0.50

#

B.9 Zirconium (Zr⁴⁺)

400 2.00
410 6.00
420 2.00
500 1.00

[KBdesign]

s

#####