

Etude ab initio des couplages électrons-réseau dans le cas de rotations au sein des matériaux pérovskites

Auteur : Gemine, Thomas

Promoteur(s) : Ghosez, Philippe

Faculté : Faculté des Sciences

Diplôme : Master en sciences physiques, à finalité approfondie

Année académique : 2021-2022

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/13817>

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.



**Etude *ab initio* des couplages
électrons-réseau dans le cas de
rotations au sein des matériaux
pérovskites**

Thomas Gemine

Sous la supervision de
Pr. Philippe Ghosez

Comité de lecture
Pr. Peter Schlagheck
Pr. Nicolas Vandewalle
Pr. Matthieu Verstraete

Année académique 2021 - 2022

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier le Professeur Philippe Ghosez d'avoir accepté de superviser mon mémoire, mais également pour tous ses précieux conseils durant la réalisation de celui-ci.

Je remercie également les Professeurs Peter Schlagheck, Nicolas Vandewalle et Matthieu Verstraete d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

J'aimerais aussi remercier Jordan Bieder et Louis Bastogne pour l'aide et le soutien qu'ils m'ont apportés.

Finalement, j'aimerais remercier ma famille et en particulier mon frère et mes parents pour tout le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de mon cursus universitaire.

Table des matières

1	Introduction	4
1.1	La structure pérovskite et les différentes distortions	4
1.1.1	La structure cubique de référence	4
1.1.2	Les distortions structurales	6
1.2	Les propriétés électroniques	7
1.3	Plan du travail	8
2	Aspects techniques	9
2.1	Problème à plusieurs corps	9
2.1.1	Approximation de Born-Oppenheimer	11
2.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	12
2.2.1	Solides périodiques	13
3	Description du mode AFD	16
3.1	Introduction	16
3.2	Cas trivial : une rotation unique	17
3.2.1	Généralités	17
3.2.2	Rotation à paramètre de maille constant	20
3.2.3	Rotation à longueur de liaison B-O constante	21
3.3	Cas général : plusieurs rotations	22
3.3.1	Généralités	22
3.3.2	Rotations à paramètre de maille constant	26
3.3.3	Rotations à longueur de liaison B-O constante	26
3.3.4	Cas pratique	28
3.4	Application à différentes pérovskites	30
3.5	Conclusions	33
4	Effet des rotations sur les niveaux d'énergie	34
4.1	Problématique	35
4.2	Passage de la base globale à la base locale	36
4.3	Changement de base des densités d'états électroniques	39
4.3.1	Cas général	39
4.3.2	Cas particulier d'une rotation autour de \mathbf{e}_z	41

4.3.3	Application au SrTiO ₃	43
4.3.4	Conclusions	45
4.4	Effets des déformations et du strain sur les niveaux d'énergie	45
4.4.1	Mode AFD	45
4.4.2	Mode Jahn-Teller et mode polaire	47
4.5	Conclusions	50
5	Conclusions	52
6	Annexes	54
6.1	Formulaire	54
6.2	Cas pratique : résolution numérique	55
6.3	Graphes supplémentaires	56
6.4	Preuve de la relation 4.35	57

Introduction

Historiquement, la paternité de la découverte de la structure pérovskite est attribuée à Gustav Rose qui identifia des cristaux de CaTiO_3 provenant du Mont Oural en 1839 et les nomma en hommage au minéralogiste russe Perovski. C'est ensuite par extension sémantique que le terme a commencé à faire référence aux matériaux possédant la même structure cristalline que ce dernier [1]. La formule chimique générale utilisée pour décrire la famille des pérovskites est ABX_3 où A et B sont des cations et $X = \text{O}, \text{I}, \text{Cl}, \text{F}, \dots$. L'étude de cette structure est particulièrement pertinente en raison des nombreuses applications auxquelles elle peut donner naissance, telles que leurs applications dans le photovoltaïque. [2] [3] [4]

Parmi cette famille ABX_3 , il existe une sous-famille d'oxydes ABO_3 particulièrement intéressante en raison des nombreuses propriétés qu'elle peut engendrer, telles que la ferroélectricité, la piézoélectricité et la pyroélectricité [5]. Cette sous-famille est, elle-même, extrêmement vaste de par la diversité des atomes A et B , qui peuvent y entrer. De nombreux matériaux appartiennent donc à cette famille de structures ABO_3 .

La combinaison des atomes A et B doit cependant répondre à certaines règles. En pratique, nous nous limiterons ici aux cas où B est un métal de transition. Comme les trois oxygènes possèdent chacun une charge formelle -2, il faut que la somme des charges formelles des cations A et B soit égale à six. Ainsi, il est possible de retrouver des éléments des familles I-V (par exemple, le KTaO_3), II-IV (CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3, \dots), III-III (LaFeO_3 , YNiO_3, \dots) ou encore des structures ne possédant simplement pas de cation A , tel que le WO_3 . [6][7][8][9]

Non seulement la nature de ces cations est variée, mais le comportement de ces matériaux l'est également. Il est ainsi possible d'y retrouver toute une gamme d'isolants, de métaux, de semi-conducteurs, de matériaux ferromagnétiques, antiferromagnétiques,...

1.1 La structure pérovskite et les différentes distortions

1.1.1 La structure cubique de référence

Au delà de toute cette diversité, tous ces matériaux possèdent à haute température la même structure de haute symétrie. Il s'agit d'une structure cubique de symétrie $Pm\bar{3}m$ représentée sur la figure 1.1 avec les cations A situés dans les coins de la maille, le métal

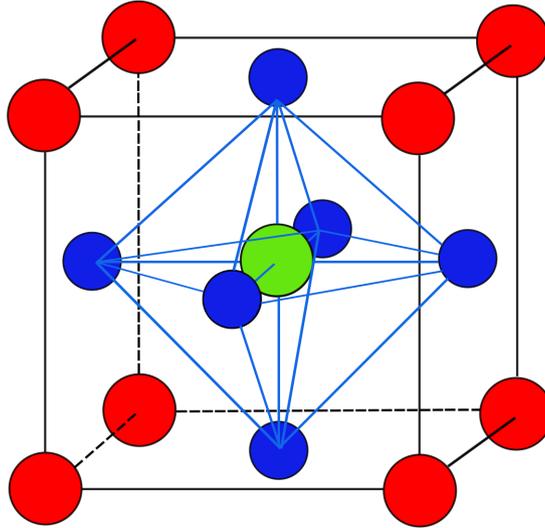


FIGURE 1.1 – Structure pérovskite idéale cubique. Les cations A sont en rouge, le B en vert et les oxygènes en bleu. L’octaèdre formé par les atomes d’oxygène est représenté en bleu clair.

de transition B au centre de celle-ci, et les oxygènes au centre des faces de la structure. Ces atomes d’oxygènes forment par ailleurs (autour du cation B) des octaèdres connectés entre eux par les coins.

Bien que la plupart des pérovskites dérivent de cette même structure idéale à haute température, leurs structures se retrouvent en général légèrement déformées à basse température. Il existe ainsi différentes transitions de phases liées à la condensation de certains modes de phonons instables. En guise d’exemple, il est possible de citer les transitions antiferrodistortives (AFD) qui seront étudiées dans ce manuscrit et qui sont associées à une rotation des cages d’oxygènes autour du métal de transition B ou les transitions ferroélectriques associées à des déplacements polaires. Une méthode empirique pour estimer quel type de déplacement aura le plus tendance à être effectué est l’utilisation d’un facteur de tolérance t introduit par Goldschmidt. [10]

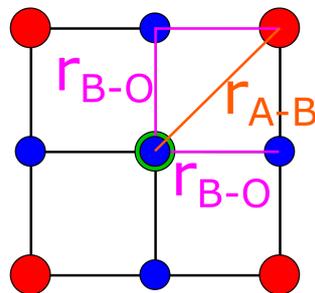


FIGURE 1.2 – Vue de côté d’une structure pérovskite idéale cubique. Les cations A sont en rouge, le B en vert et les oxygènes en bleu.

$$t = \frac{r_{A-O}}{\sqrt{2} r_{B-O}} = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

où r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques des atomes A , B et O , et les r_{A-O} et r_{B-O} les distances entre respectivement A et O , et B et O .

Ce facteur de tolérance permet d'estimer la tendance que possèdent les différents atomes à bouger afin d'améliorer leurs liaisons en comparant leurs tailles effectives. Pour une structure pérovskite idéale, ce facteur de tolérance vaut un. Par contre, si par exemple la taille du métal de transition est insuffisante, c'est-à-dire que le facteur de tolérance $t > 1$, alors les déplacements privilégiés sont ceux de l'atome B et des oxygènes. Cela peut dès lors conduire à une phase ferroélectrique provenant d'un déplacement polaire. En revanche, si $t < 1$ alors la transition de phase sera liée à un déplacement des atomes A et O . Un type de déformation pouvant arriver dans ce cas est une rotation de la cage d'oxygènes autour du métal de transition, *i.e.* un mode AFD. Ce facteur de tolérance t permet donc de déterminer le type de déformation structurale qu'il est probable de trouver dans un matériau à l'aide des seules données que sont les rayons ioniques des atomes.

1.1.2 Les distortions structurales

Différentes déformations structurales typiques existent au sein des pérovskites. Parmi celles-ci, il est possible de citer : les modes polaires, les modes AFD liés aux rotations des cages d'oxygènes, les modes de respiration ou *breathing* et les modes Jahn-Teller.

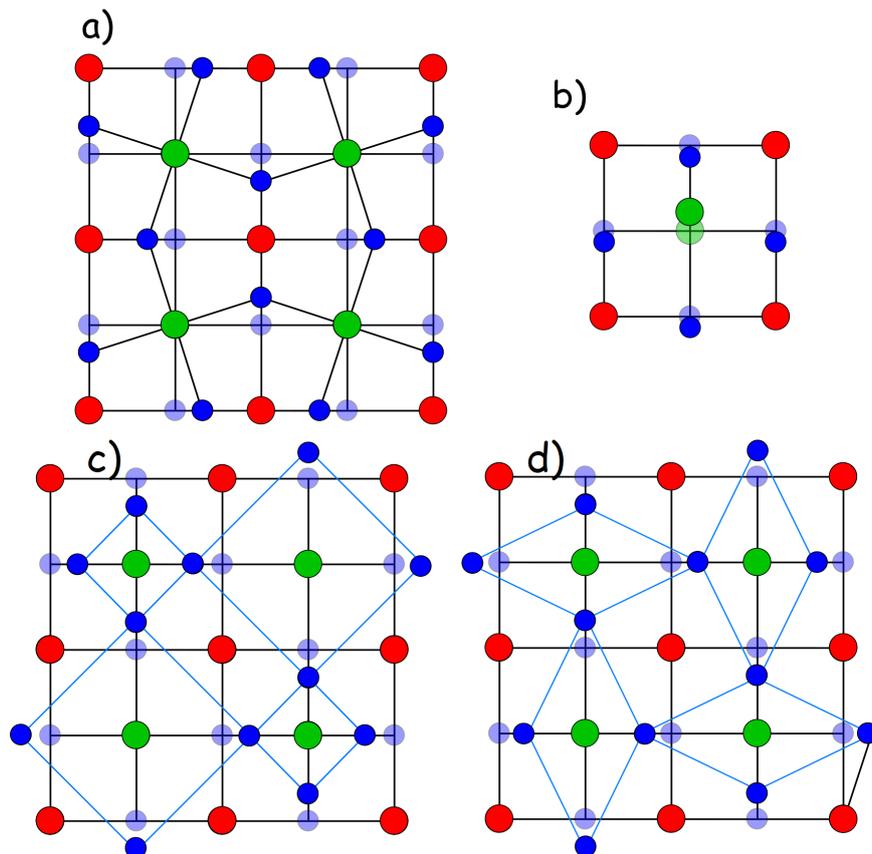


FIGURE 1.3 – Vues du dessus des a) mode AFD, b) mode polaire, c) mode de *breathing*, d) mode Jahn-Teller. Les cations A sont en rouge, les B en vert et les oxygènes en bleu. Par souci de clarté, certains atomes d'oxygène ne sont pas représentés.

- Les modes polaires (figure 1.3.b) consistent en des déplacements des cations A ou B (suivant le facteur de tolérance) dans une direction et de l'octaèdre des oxygènes dans le sens opposé. Au vu des charges négatives portées par les oxygènes et des charges positives du cation, il se crée une polarisation dans le matériau (d'où l'origine du nom du mode associé à ces déplacements).

- Un second mode instable typique présent dans les pérovskites est celui lié au déplacement des atomes d'oxygène le long des faces de la maille. Ce déplacement collectif, appelé mode AFD (figure 1.3.a), peut être vu comme une rotation de la cage d'oxygènes autour du métal de transition. Comme l'octaèdre peut tourner autour de trois axes selon trois angles de rotation distincts, plusieurs combinaisons existent. La notation typique utilisée pour caractériser ces différentes combinaisons de rotations est celle introduite par Glazer. [11]

Dans cette notation, trois lettres (a, b, c) sont utilisées pour caractériser l'amplitude de rotation autour des axes x, y, z , et trois symboles (+, -, 0) servent à indiquer le sens de rotation entre les différents octaèdres. Le symbole '+' indique que la rotation entre cellules adjacentes le long de l'axe de rotation se fait dans la même direction (*in-phase*). Le '-' indique qu'elle se déroule dans une direction opposée (*anti-phase*) et le '0' signale qu'il n'y a pas de rotation autour de cet axe. Par exemple, la notation $a^0a^0c^-$ signifie qu'il n'a pas de rotation autour des axes x et y , et que la rotation autour de z se fait dans des directions opposées à chaque changement de cellule le long de la direction z .

- Il existe également deux modes de phonons de haute énergie qui déforment fortement la cage d'oxygènes : le mode de *breathing* (figure 1.3.c) qui correspond à un gonflement d'une cage d'oxygènes dans une maille et à sa contraction dans les cellules adjacentes, et le mode Jahn-Teller (figure 1.3.d) qui est également un mode de haute énergie lié à une déformation de l'octaèdre. Ce mode Jahn-Teller peut être vu comme une rotation des oxygènes autour des cations A et est responsable d'une réorganisation orbitale et de charges. [12]

1.2 Les propriétés électroniques

La structure de haute symétrie cubique possède d'ores et déjà une influence sur la configuration électronique du matériau. En effet, la présence d'une symétrie octaédrique autour du métal de transition B produit une levée de dégénérescence des orbitales d . Cette levée de dégénérescence en états t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} et d_{xz}) dégénérés trois fois et en états e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) dégénérés deux fois peut s'expliquer à l'aide de la théorie du champ cristallin. Les états e_g sont situés plus haut en énergie que les états t_{2g} (voir figure 1.4). Cela met déjà en exergue l'influence de l'environnement local autour du métal sur la structure électronique du matériau.

La partie intéressante à étudier afin de déterminer les différentes propriétés électroniques se situe aux alentours des niveaux $2p$ des oxygènes et des niveaux d du métal de transition B . En effet, pour les pérovskites d^0 (comme par exemple SrTiO_3 et CaTiO_3), les derniers états occupés sont les niveaux $2p$ des oxygènes et les d sont les premiers états inoccupés. Pour d'autres pérovskites, les états d peuvent être partiellement occupés. Il est possible de déterminer le caractère isolant ou métallique du matériau à partir du gap d'énergie présent. Et c'est également en fonction des spins électroniques présents sur les états d qu'il est possible de prédire le magnétisme présent au sein du matériau.

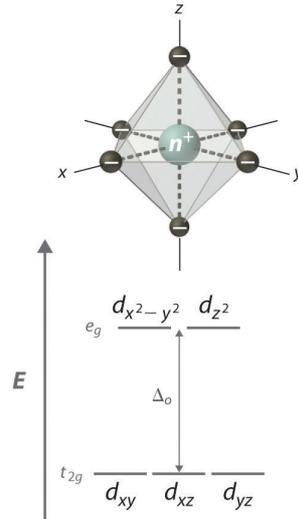


FIGURE 1.4 – Splitting des niveaux d'énergie des orbitales d dû à l'environnement octaédrique autour du cation B . [13]

Par ailleurs, les propriétés électroniques peuvent être modifiées par les différentes déformations structurales apparaissant dans les matériaux pérovskites. En effet, il est par exemple possible de citer le mode Jahn-Teller qui, en fonction de sa condensation, va modifier les niveaux d'énergie des orbitales d du métal de transition. En fonction de la levée de dégénérescence induite, les états peuvent ou non être occupés par des électrons. Dès lors, en fonction des spins présents, le matériau peut changer de forme de magnétisme.

1.3 Plan du travail

Le but de ce travail est d'observer l'influence d'un autre mode, le mode AFD, sur les différents niveaux électroniques du cation B , et d'examiner si la modification de l'environnement local autour de celui-ci va transformer de manière significative la structure électronique du matériau. Ce travail se basera sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin de pouvoir prédire les différentes propriétés électroniques et structurales de différentes pérovskites.

Dans un premier temps, dans le chapitre deux, il s'agira d'explicitier la base théorique de la DFT nécessaire pour lancer des calculs *ab initio* et les différentes approximations utilisées dans ce but.

Dans le chapitre trois, les différentes méthodes utilisées pour quantifier les rotations seront examinées. Il sera dans le reste du chapitre question d'observer l'influence de la condensation du mode AFD sur le réseau au moyen de calculs *ab initio* pour différentes pérovskites.

Dans le chapitre quatre, il s'agira d'étudier l'influence du mode AFD sur les niveaux d'énergie du SrTiO_3 . Cette influence sera ensuite mise en relation avec celles produites par un mode Jahn-Teller et un mode polaire.

Aspects techniques

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), apparue dans les années 1960, a permis de considérablement progresser dans l'étude de la physique de l'état solide. En effet, avant l'émergence de cette théorie, les propriétés électroniques des matériaux devaient être déterminées expérimentalement et les modèles ajustés empiriquement. Les théories de l'époque permettant au mieux d'accéder aux ordres de grandeur de celles-ci.

Cependant, avec l'apparition de la DFT, il est devenu possible d'effectuer des calculs *ab initio* permettant d'obtenir des résultats proches des mesures expérimentales, l'erreur obtenue par rapport à l'expérience se rapprochant souvent de l'ordre de l'erreur de mesure. Cette théorie a donc engendré une révolution au sein de la physique de l'état solide puisqu'il est devenu possible d'étudier sur base de calculs *ab initio* de nombreux matériaux, qu'importe leur structure et leur nature, et d'en déduire leurs propriétés électroniques avec une grande précision. C'est pourquoi cette théorie est grandement utilisée de nos jours et que de nouveaux matériaux possédant des propriétés intéressantes sont découverts sur base de celle-ci.

L'objectif de ce second chapitre est donc d'explicitier la base théorique liée à la DFT ainsi que les différentes approximations effectuées en vue de pouvoir lancer des calculs *ab initio* pour différentes pérovskites.

2.1 Problème à plusieurs corps

En physique du solide, les systèmes étudiés sont constitués de noyaux et d'électrons interagissants. L'état d'un tel système est donné par la fonction d'onde ψ et son évolution est décrite au moyen de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. L'état du système peut dès lors être connu en tout point de l'espace ainsi qu'à tout temps t . Si le système considéré comporte N noyaux aux positions \mathbf{R} ($\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_i\}$, $i = 1, \dots, N$) ainsi que N_e électrons aux positions \mathbf{r} ($\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_j\}$, $j = 1, \dots, N_e$), l'équation d'évolution du système est la suivante :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle = \hat{H} |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle \quad (2.1)$$

Dans de nombreux cas, l'étude du système est limitée aux états stationnaires. L'équation régissant le système devient dès lors l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H} |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = E |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \quad (2.2)$$

où E est l'énergie totale du système et \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du système. Cet hamiltonien peut être décomposé en termes liés à l'énergie cinétique des particules et en termes tributaires des interactions entre particules :

$$\hat{H} \equiv \hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_i(\mathbf{R}) + \hat{U}_{ii}(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{U}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{U}_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{U}_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

Les termes \hat{T}_i et \hat{T}_e correspondent respectivement aux termes d'énergie cinétique des noyaux et des électrons. Les termes \hat{U}_{ii} , \hat{U}_{ee} et \hat{U}_{ie} sont les termes liés aux interactions coulombiennes entre noyaux uniquement, entre électrons uniquement et celles entre les noyaux et les électrons. Le dernier terme, \hat{U}_{ext} , correspond à un éventuel potentiel extérieur.

Ces termes, sans considérer de potentiel extérieur, ont la forme explicite suivante :

$$\hat{T}_i(\mathbf{R}) = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla^2(\mathbf{R}_i) \quad (2.4)$$

$$\hat{T}_e(\mathbf{r}) = - \sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2(\mathbf{r}_i) \quad (2.5)$$

$$\hat{U}_{ii}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.6)$$

$$\hat{U}_{ee}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.7)$$

$$\hat{U}_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_i^N \sum_j^{N_e} \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.8)$$

où M_i est la masse du noyau i , Z_i son numéro atomique, m_e la masse de l'électron, et ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide.

Il convient de mentionner qu'en physique du solide, un système d'unités autre que le système international est fréquemment usité. Ce dernier, dénommé système d'unités atomiques, permet de s'affranchir de pesantes notations en posant :

$$m_e = \hbar = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1 \quad (2.9)$$

Les unités de distance et d'énergie dans le système d'unités atomiques sont dès lors redéfinies et sont respectivement le rayon de Bohr a_0 et le Hartree Ha .

$$a_0 = \frac{\hbar}{m_e \alpha c} \quad (2.10)$$

$$Ha = \alpha^2 m_e c^2 \quad (2.11)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide et $\alpha \sim \frac{1}{137}$ la constante de structure fine. Dans la suite de ce manuscrit, le Hartree sera adopté comme unité d'énergie. Pour rappel, $1 \text{ Ha} = 2 \text{ Ry} \sim 27,211 \text{ eV}$.

En unités atomiques, les expressions 2.4 - 2.8 se réécrivent :

$$\hat{T}_i(\mathbf{R}) = - \sum_i^N \frac{1}{2M_i} \nabla^2(\mathbf{R}_i) \quad (2.12)$$

$$\hat{T}_e(\mathbf{r}) = - \sum_i^{N_e} \frac{1}{2} \nabla^2(\mathbf{r}_i) \quad (2.13)$$

$$\hat{U}_{ii}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.14)$$

$$\hat{U}_{ee}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.15)$$

$$\hat{U}_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_i^N \sum_j^{N_e} \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.16)$$

Afin de déterminer l'énergie du système ainsi que son état, l'équation de Schrödinger indépendante du temps 2.2 doit être résolue en considérant l'hamiltonien \hat{H} tenant compte de tous ces termes ainsi que d'un facultatif potentiel extérieur. Cependant, même dans le cas de systèmes simples, trouver une solution à cette équation n'est pas trivial, voire même inenvisageable. L'adoption d'approximations devient dès lors inévitable.

2.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Afin de simplifier le problème, l'approximation de Born-Oppenheimer peut être exploitée. Les noyaux atomiques, constitués de protons et de neutrons, ont une masse plus importante que celle des électrons de plusieurs ordres de grandeur¹. Par conséquent, le terme d'énergie cinétique des noyaux $\hat{T}_i(\mathbf{R})$ peut être considéré comme une petite perturbation de l'hamiltonien de Born-Oppenheimer \hat{H}_{e+i} .

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{H}_{e+i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{T}_i(\mathbf{R}) \quad (2.17)$$

De plus, le temps de relaxation des électrons étant grandement inférieur à celui des noyaux, les électrons s'adaptent de manière adiabatique aux mouvements nucléaires. Les électrons demeurent donc dans leur état fondamental. Les positions des noyaux \mathbf{R} peuvent en conséquent être considérés comme des paramètres de l'hamiltonien. L'utilisation de cette approximation permet de grandement simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en évinçant les difficultés liées à l'opérateur différentiel agissant sur les positions nucléaires. Par ailleurs, à position \mathbf{R} fixée, le terme tenant compte des interactions coulombiennes entre noyaux est constant.

L'hamiltonien \hat{H}_{e+i} peut être séparé en une partie ionique constante $\hat{H}_i(\mathbf{R}) = \hat{T}_i(\mathbf{R}) + \hat{U}_{ii}(\mathbf{R})$ et en une partie électronique $\hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{U}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{U}_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$. Le but est dès lors de résoudre l'équation de Schrödinger pour la partie électronique et de déterminer

1. Pour rappel, $\frac{m_p}{m_e} \approx 1836$.

$\psi_{el}(\mathbf{r})$. Au vu de la présence d'un hamiltonien séparable, la fonction d'onde totale est en état d'être approximée par

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \psi_{el}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{R})$$

De ce fait, l'équation à résoudre devient la suivante :

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_{el}(\mathbf{r}) = E_{el} \psi_{el}(\mathbf{r})$$

Le problème de base a pu être allégé en tirant profit de cette approximation. Il n'en demeure pas moins que cette équation doit être résolue en considérant tous les électrons du système et que dans le cas d'un solide macroscopique, le nombre d'atomes est de l'ordre du nombre d'Avogadro. La résolution exacte demeure dès lors impossible et davantage d'approximations doivent être utilisées.

2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

C'est durant les années 60 que Hohenberg, Kohn et Sham ont développé une théorie qui a permis d'esquiver le problème : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette théorie se base tout d'abord sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn ainsi que sur une astuce mise en exergue un an plus tard par Kohn et Sham.

C'est en effet en 1964 que P. Hohenberg et W. Kohn ont publié un papier [14] où ils montrent que la densité électronique de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons était définie de manière univoque en présence d'un potentiel extérieur $v_{ext}(\mathbf{r})$. Comme ψ mais également l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction entre électrons sont des fonctionnelles de la densité, il est possible de définir une fonctionnelle universelle $F[n(\mathbf{r})] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} | \psi \rangle$, valide qu'importe le nombre de particules et quelle que soit la forme du potentiel extérieur. Par conséquent, pour un potentiel extérieur $v_{ext}(\mathbf{r})$ donné, la fonctionnelle d'énergie s'écrit :

$$E_{v_{ext}}[n] = \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n] \quad (2.18)$$

Il est intéressant de préciser que le terme d'interaction entre les noyaux et les électrons peut être perçu par ceux-ci comme un potentiel extérieur. Il sera dès lors considéré en tant que tel et intégré au terme v_{ext} .

Ce premier théorème permet de grandement simplifier le problème. En effet, à la place de devoir déterminer $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$, c'est-à-dire $3 N_e$ variables, il suffit de déterminer la densité électronique $n(\mathbf{r})$. Dans un second théorème, ils ont montré que l'énergie de l'état fondamental du système pouvait être obtenue en utilisant un principe variationnel. La densité minimisant l'énergie du système étant elle-même la densité de l'état fondamental.

$$E_0[n_0(\mathbf{r})] = \min_n (E[n(\mathbf{r})]) \quad (2.19)$$

avec $n_0(\mathbf{r})$ et E_0 la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental. Ces deux théorèmes semblent réduire la difficulté de l'obtention de l'énergie de l'état fondamental. Cependant, la forme de la fonctionnelle de la densité demeure inconnue.

C'est l'année suivante que vint l'astuce permettant d'avancer dans la résolution : W. Kohn et L. J. Sham publient un papier [15] dans lequel ils proposent de remplacer le système réel d'électrons interagissants par un système fictif d'électrons indépendants qui possède la même densité électronique que le système étudié. Cela permet dès lors de considérer la fonction d'onde du système à plusieurs corps comme N_e fonctions d'onde à

un électron mais où chaque électron évolue dans un potentiel effectif créé non seulement par le potentiel extérieur mais également par les autres électrons.

Cette astuce permet dès lors de reformuler le problème sous la forme d'un système d'équations auto-cohérentes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad \forall i \in \{1, \dots, N_e\} \\ v_s(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \\ n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \end{array} \right. \quad (2.20)$$

avec $n(\mathbf{r})$ la densité électronique du système équivalent d'électrons indépendants, $-\frac{1}{2}\nabla^2$ l'énergie cinétique des électrons, v_{ext} le potentiel extérieur, $v_H = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}'$ le potentiel de Hartree et $v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$ le potentiel d'échange-corrélation. Ce terme d'échange-corrélation contient toutes les contributions inconnues à ajouter au système fictif d'électrons non-interagissants pour obtenir le système réel. En principe, si E_{xc} était connu de manière exacte, il serait possible de parfaitement déterminer l'énergie de l'état fondamental. Cependant, l'expression exacte de ce terme est inconnue et doit dès lors être approximée. Dans le cadre de ce manuscrit et des calculs y étant effectués, l'approximation utilisée sera celle de la GGA de type PBEsol telle que décrite dans la référence [16]. Cette dernière prend en compte la densité mais également les dérivées de celle-ci pour construire l'énergie d'échange-corrélation.

La manière dont le système 2.20 est résolu est la suivante : une première densité électronique est utilisée pour résoudre le système. Une fois résolu, le système donne en sortie une nouvelle densité. Ces deux densités sont comparées et si elles diffèrent, alors la densité de sortie est réinjectée dans le système. Cela crée une boucle auto-cohérente jusqu'à ce que la densité d'entrée et celle de sortie soient identiques, ou du moins, comme il s'agit de calculs numériques, que leur différence soit inférieure à une certaine tolérance fixée par l'utilisateur.

Par ailleurs, le système ci-dessus devrait théoriquement être résolu pour tous les électrons du système. Cependant, une partie des électrons du système peut être éliminée du calcul et ce, en fixant la densité des électrons de coeur à l'aide d'un pseudopotentiel.

2.2.1 Solides périodiques

Il est désormais possible d'appliquer cette théorie de la fonctionnelle de la densité à un cas plus spécifique, c'est-à-dire à l'étude de solides cristallins. Le travail que constitue ce mémoire se limitera en effet à l'étude de solides périodiques. De nouvelles approximations apparaissent au vu de ces conditions de bords. Pour rappel, un solide peut être vu comme une répétition périodique infinie d'une maille élémentaire. Il est donc évident que le potentiel associé à ce solide possède également une périodicité. A partir de cette périodicité et de l'utilisation de conditions aux limites périodiques, il est possible à l'aide du théorème de Bloch, de décomposer la fonction d'onde électronique dans une base d'ondes de Bloch $\psi_{n,\mathbf{k}}$:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (\Omega_0)^{-\frac{1}{2}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.21)$$

où ces ondes de Bloch s'écrivent comme le produit d'une onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ et d'une fonction $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ possédant la même périodicité que la maille. Le terme Ω_0 représente

le volume de la maille primitive. Le vecteur \mathbf{k} correspond au vecteur d'onde associé à une distribution électronique de longueur d'onde λ dans l'espace réel : $\|\mathbf{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Il convient de préciser que ce vecteur d'onde peut supposément prendre toutes les valeurs possibles. Cependant, au vu de la périodicité de la maille, il est possible de se restreindre à une certaine zone de l'espace réciproque, appelée première zone de Brillouin (BZ), dans laquelle les vecteurs d'onde contiennent toute l'information du système.

Par ailleurs, comme les fonctions $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sont également périodiques, il est intéressant de les décomposer sous forme de série de Fourier dans une base d'ondes planes :

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}}^{\infty} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.22)$$

où \mathbf{G} est un vecteur appartenant à l'espace réciproque. Dans le cas pratique d'un calcul *ab initio*, il n'est pas possible d'effectuer une somme infinie sur tous les vecteurs \mathbf{G} . Il est donc nécessaire de limiter cette somme infinie à un nombre fini d'éléments. La manière typique d'opérer cette coupure est la suivante : seuls les vecteurs \mathbf{G} satisfaisant la relation suivante sont conservés :

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}| \leq E_{cut} \quad (2.23)$$

où la valeur de E_{cut} doit être dûment choisie par l'utilisateur, la précision du calcul en étant affectée. Dans le cadre de ce travail, une simple base d'ondes planes n'a pas été utilisée mais plutôt la méthode des ondes planes augmentées (*PAW*) pour laquelle une seconde valeur d'énergie doit être spécifiée. Ces deux valeurs d'énergies de coupure ont donc respectivement été fixées à 30 Ha et 50 Ha.

Finalement, la densité électronique, dans le cadre de solides périodiques et du formalisme de Bloch, se réécrit de la manière suivante :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{BZ} \sum_n^{occ} u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{k} \quad (2.24)$$

où les différents n correspondent aux différents états électroniques. Théoriquement, au vu de l'équation ci-dessus, la détermination de la densité requerrait de faire une intégrale sur l'ensemble des points \mathbf{k} de la première zone de Brillouin. Or, comme le solide est infini, il existe une infinité de points \mathbf{k} . Il est donc numériquement impossible de faire cette intégrale. C'est pourquoi un échantillonnage de la première zone de Brillouin à l'aide d'une grille de points \mathbf{k} est nécessaire. L'intégrale se transforme alors en une somme sur un nombre fini de points.

La grille de points \mathbf{k} à utiliser est dépendante du matériau et doit être convenablement choisie, la précision des résultats étant également affectée par la qualité de celle-ci. Dans les calculs effectués dans ce travail, ces grilles sont les suivantes :

- 6 x 6 x 6 pour les SrTiO₃, CaTiO₃ et LaAlO₃.
- 12 x 12 x 12 pour les CaMnO₃, YNiO₃ et LaFeO₃.
- 16 x 16 x 16 pour le SrRuO₃.

Plusieurs types de grilles sont donc utilisées pour les différents matériaux. Pour des isolants tels que, par exemple, le SrTiO₃, il est possible d'utiliser une petite grille. Cependant, pour des matériaux possédant des petits gaps d'énergie ou ceux sans gap entre les états occupés et inoccupés, il est nécessaire d'utiliser de plus grandes grilles afin de mieux décrire la surface de Fermi. C'est pour cela que, par exemple, le SrRuO₃, qui est un métal, possède une grille de points \mathbf{k} si importante par rapport à d'autres matériaux.

Il convient par ailleurs de préciser que la taille de ces grilles est donnée dans les cas des mailles pérovskites à cinq atomes. Puisque lorsque la maille est doublée, il est possible sans perte de précision de diviser par deux la taille de la grille et que lorsque le cas se présentera, cette réduction de la grille sera effectuée.

Il a donc été vu au cours de ce chapitre, qu'il était possible de résoudre le problème initial, c'est-à-dire de déterminer l'état fondamental du système ainsi que l'énergie de cet état fondamental moyennant quelques approximations. Certaines apparaissant à cause de l'ignorance de certaines grandeurs physiques, devant dès lors être approximées, et d'autres dérivant de problèmes purement techniques afin de limiter le temps de calcul tout en maintenant une précision suffisante sur les résultats.

La partie théorique du problème ayant été explicitée, il est désormais possible d'entamer la partie du travail centrée sur la condensation du mode instable AFD.

Description du mode AFD

Il existe différents modes de phonons instables au sein des matériaux pérovskites. Parmi ceux-ci se trouve le mode AFD qui est un des plus fréquents. Il consiste en la rotation de la cage d'oxygènes autour du cation B central. Il est possible de quantifier l'amplitude de condensation de ce mode de différentes manières. En effet, les expérimentateurs ne décrivent pas l'amplitude de condensation de la même manière que les théoriciens. C'est pourquoi une partie de ce chapitre s'occupera de faire les liens entre ces différents méthodes de description.

Dans les matériaux pérovskites présentant des modes AFD instables, il est commun que l'octaèdre d'oxygènes soit tourné selon plusieurs axes. C'est-à-dire que dans la phase déformée à basse température, plusieurs rotations peuvent se produire en même temps. Il est donc intéressant de regarder comment se déroulent ces rotations d'un point de vue purement géométrique sans rentrer dans des considérations électroniques.

Par ailleurs, ces modes instables peuvent être condensés dans de nombreuses pérovskites différentes. Il est donc pertinent d'analyser si les rotations produisent les mêmes effets dans les matériaux présentant les mêmes propriétés. La dernière partie de ce chapitre présentera dès lors des résultats issus de calculs *ab initio* afin de vérifier si une rotation provoque toujours les mêmes effets géométriques dans les pérovskites.

3.1 Introduction

Avant d'entreprendre une quelconque analyse des effets d'une rotation, il convient de définir correctement ce qui est nommé rotation au sein d'une pérovskite. Il est pour cela nécessaire de remonter à l'origine de la déformation. Elle provient en fait de la condensation d'un mode de phonons instable AFD, dont le vecteur propre associé correspond à un mouvement collectif des atomes d'oxygène le long des faces de la maille. Ce déplacement collectif peut alors être vu comme une rotation des atomes d'oxygène autour du cation central B . Par ailleurs, au vu de la périodicité du système, lorsqu'une rotation apparaît au sein d'une maille, elle va impliquer nécessairement l'apparition d'une rotation dans les mailles adjacentes, mais dans un sens opposé.

D'un point de vue théorique, il est donc d'ores et déjà possible de caractériser ce mode instable de deux manières : soit en examinant l'amplitude des déplacements des oxygènes liés à la condensation du mode AFD, soit en observant des angles de rotation au sein d'un plan. Par simplicité, ces plans vont être définis en considérant deux bases orthonormées (voir figure 3.1). Une première base, dorénavant appelée base globale, dont

les axes sont alignés avec les vecteurs de base de la maille primitive pérovskite $\{\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\}$. Et une seconde base, nommée base locale, dont les axes $\{\mathbf{e}_{x'}, \mathbf{e}_{y'}, \mathbf{e}_{z'}\}$ sont alignés avec les liaisons de l'atome B avec les oxygènes. A l'aide de ces bases, il est possible de définir trois plans de rotation des oxygènes autour du cation B : le plan xy , le plan yz et le plan xz pour des rotations respectivement autour des axes \mathbf{e}_z , \mathbf{e}_x et \mathbf{e}_y .

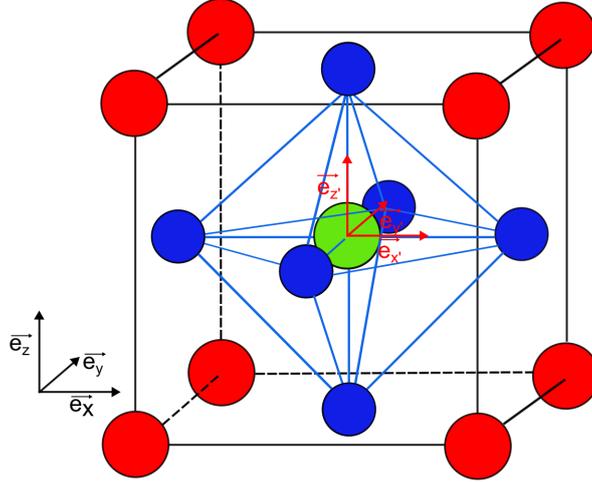


FIGURE 3.1 – Maille primitive de la structure pérovskite idéale cubique. Les cations A sont en rouge, le cation B en vert et les oxygènes sont en bleu. L'octaèdre formé par les oxygènes est représenté en bleu. La base globale est représentée en noire tandis que la base locale est en rouge.

Il est par ailleurs utile d'introduire une troisième façon de caractériser l'amplitude de condensation du mode instable AFD liée à la manière dont sont effectuées les mesures expérimentales. En effet, il est primordial de se rappeler que les expérimentateurs, lorsqu'ils réalisent une mesure, n'ont accès qu'à une image fixe du cristal, à partir de laquelle ils vont devoir remonter aux rotations. La méthode utilisée par ces derniers consiste à mesurer les angles de liaison B-O-B entre deux mailles consécutives.

Dès lors, pour correctement quantifier l'amplitude de condensation du mode AFD, il est utile de pouvoir relier ces trois différentes quantités : les amplitudes de déplacements atomiques, les angles de liaison B-O-B ainsi que les angles de rotation de la cage d'oxygènes autour des axes de la base globale, cette dernière représentation étant intuitivement plus parlante pour se rendre compte de l'amplitude de condensation du mode.

3.2 Cas trivial : une rotation unique

3.2.1 Généralités

Une même cage d'oxygènes peut tourner simultanément autour de \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y et \mathbf{e}_z . Mais par simplicité et dans un premier temps, le cas à une rotation autour de \mathbf{e}_z sera analysé. Comme annoncé précédemment, la condensation du mode AFD induit le déplacement des atomes d'oxygène le long des faces de la maille. Mais au vu de la présence d'un cristal périodique, un déplacement dans un sens va correspondre à un déplacement opposé dans la maille adjacente au sein du plan. La condensation du mode va donc conduire à une pléiade

de déplacements collectifs et une brisure de symétrie va émerger. La maille à cinq atomes jusqu'alors considérée ne correspondra dès lors plus à la maille primitive. Toutefois, il est possible d'en définir une nouvelle constituée de dix atomes. Il est cependant plus clair visuellement de traiter une supercellule composée de $2 \times 2 \times 1$ cellules¹ à cinq atomes pour étudier la physique sous-jacente. Cette supercellule sera adoptée dans ce manuscrit lorsqu'il s'agira de traiter une seule rotation.

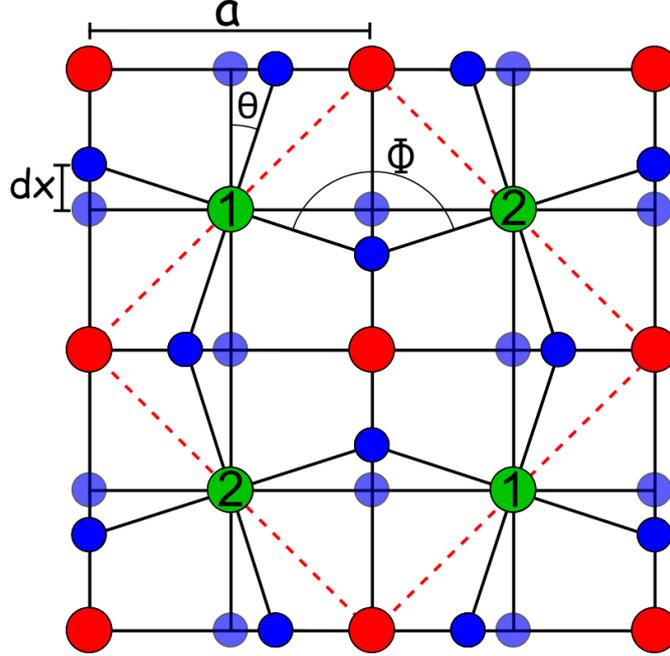
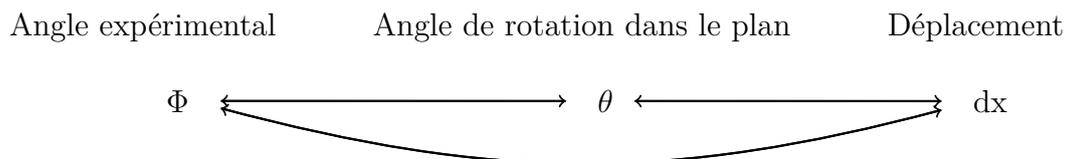


FIGURE 3.2 – Vue du dessus de la supercellule et mise en évidence de la maille élémentaire à dix atomes en rouge pointillé. Par souci de clarté, certains anions ne sont pas représentés. Les cations A sont en rouge, les cations B en vert et les oxygènes sont en bleu. Les positions anioniques sans rotation sont en bleu transparent.

Soit une supercellule constituée de quatre cellules cubiques à 5 atomes de paramètre de maille a . Et soit une condensation du mode AFD produisant une amplitude de déplacement des oxygènes dx par rapport aux positions initiales dans la phase cubique, et ce, dans le plan xy . Il est possible de relier ce déplacement aux différents angles précédemment introduits servant à quantifier l'amplitude de condensation du mode instable AFD : l'angle B-O-B Φ (qui sera, au vu de sa fonction, également nommé angle expérimental) et l'angle de rotation θ de la base locale par rapport à la base globale (voir figure 3.2).

1. Dans le cas d'une rotation $a^0a^0c^+$ en notation de Glazer, cette supercellule convient. Néanmoins, s'il s'agit d'une $a^0a^0c^-$, alors il faut considérer une supercellule $2 \times 2 \times 2$ composée de 40 atomes. Par ailleurs, que la rotation soit $a^0a^0c^+$ ou $a^0a^0c^-$, les oxygènes apicaux restent fixes et il n'y a pas de corrélations forcées entre les octaèdres adjacents dans la direction de l'axe de rotation. La description effectuée ici est donc correcte qu'il s'agisse d'une rotation $a^0a^0c^+$ ou $a^0a^0c^-$.



Les formules établissant le lien entre ces grandeurs peuvent être déterminées trivialement à l'aide de la trigonométrie :

$$dx = \frac{a}{2} \operatorname{tg} \theta \quad (3.1)$$

$$\approx \frac{a}{2} \theta \quad (3.2)$$

$$\Phi = \pi - 2\theta \quad (3.3)$$

$$\operatorname{tg} \left(\frac{\Phi}{2} \right) = \frac{a}{2 dx} \quad (3.4)$$

Il convient de souligner que ces relations ne sont pas uniques. Il aurait été en effet possible d'associer les formules 3.1 et 3.4 afin de relier l'angle expérimental à l'angle de rotation dans le plan :

$$\operatorname{tg} \left(\frac{\Phi}{2} \right) = \frac{1}{\operatorname{tg} \theta} \quad (3.5)$$

Cette formule est équivalente à la formule 3.3.

La tangente a été approximée au premier ordre dans l'équation 3.2. Afin de vérifier la légitimité de cette approximation linéaire, il convient de tracer graphiquement l'erreur relative commise dans le cas où elle est utilisée (figure 3.3).

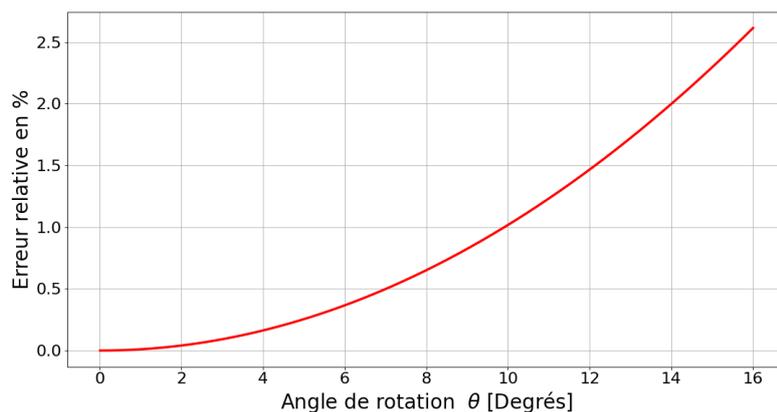


FIGURE 3.3 – Erreur relative de l'approximation linéaire par rapport la tangente en fonction de θ .

Les angles de rotations des octaèdres étant généralement compris entre 0 et 15 degrés, l'approximation linéaire n'induit qu'une erreur relative maximale de 2,5 % pour de tels angles. Cette approximation peut donc raisonnablement être employée.

Les liens entre les différentes quantités ont pu être aisément déterminés. Cependant, avant de passer à la généralisation à plusieurs rotations, il est intéressant de se faire la remarque suivante : lorsque le mode AFD est condensé et que les atomes d'oxygène se déplacent le long des faces de la maille, les liaisons B-O dans le plan s'allongent et ne correspondent plus à la longueur de liaison optimale présente dans la phase non déformée. La question suivante peut dès lors légitimement se poser : les atomes vont-ils se déplacer le long des faces d'une maille rigide et le mode AFD va-t'il simplement allonger les liaisons ou, au vu de la rigidité des liaisons B-O, les cages d'oxygènes vont-elles tourner de manière rigide et les paramètres de mailles vont-ils se modifier ?

Il n'est pas possible de prédire à l'avance quel comportement vont suivre les matériaux et il faudra dès lors examiner plusieurs pérovskites afin de déterminer si ce sont les liaisons qui vont s'allonger ou si la cage d'oxygènes est une entité parfaitement rigide. La réponse à cette question sera donc discutée dans une section ultérieure lorsqu'il s'agira d'observer la condensation d'une rotation dans différentes pérovskites. Comme il n'est pas possible à priori de déterminer dans quel cas se déroulera la rotation, les deux cas limites vont être examinés géométriquement : lorsque la paramètre de maille reste constant et que la liaison s'allonge et lorsque la longueur de liaison reste constante, *i.e.* quand l'octaèdre est parfaitement rigide.

3.2.2 Rotation à paramètre de maille constant

Dans le cas où le paramètre de maille demeure constant, il s'agit d'une condensation pure du mode AFD liée à l'instabilité initiale. Les atomes d'oxygène restent le long des parois, et comme le paramètre de maille est constant, la longueur de liaison va être modifiée et allongée en fonction de l'angle de rotation.

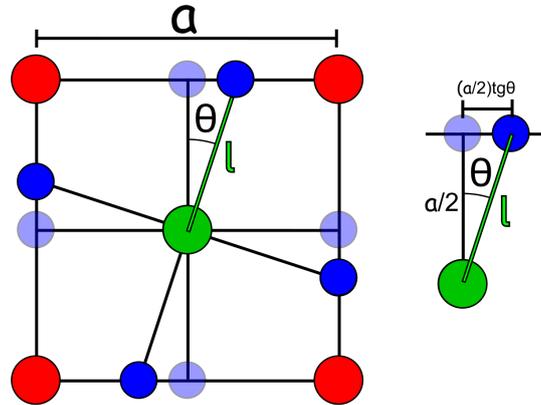


FIGURE 3.4 – Vue en coupe de la structure pérovskite à laquelle une rotation d'un angle θ est appliquée. Les cations A sont en rouge, les B en vert et les oxygènes en bleu. Les positions initiales avant condensation du mode AFD sont en transparent.

Dans ce cas, la longueur de liaison évolue en fonction de θ en suivant la loi :

$$l^2 = \frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{4}\text{tg}^2\theta \quad (3.6)$$

$$\Leftrightarrow l = \frac{a}{2}\sqrt{1 + \text{tg}^2\theta} \quad (3.7)$$

3.2.3 Rotation à longueur de liaison B-O constante

Dans le second cas limite, c'est le paramètre de maille qui va être modifié parce que les longueurs de liaison restent constantes à cause de leur rigidité. Si le paramètre de maille évolue, cela signifie que les rotations induisent une seconde déformation de la structure. Il s'agit dès lors d'un mécanisme impropre où la condensation du mode AFD induit un strain dans le matériau. Le couplage entre ces deux déformations étant, au vu des symétries du problème, de la forme : $a_{\phi\eta} \phi^2\eta$, le strain ne dépendant pas de la direction de condensation du mode AFD.

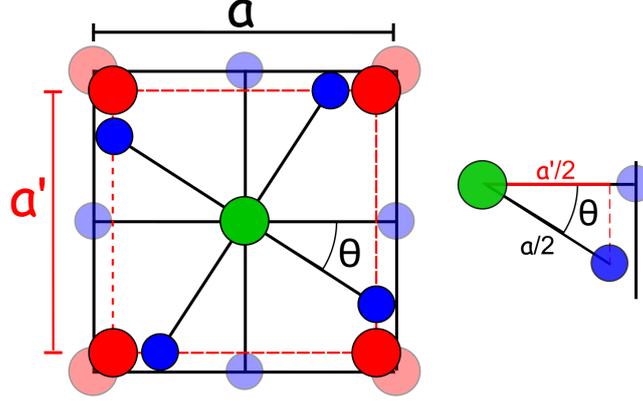


FIGURE 3.5 – Vue du dessus de la maille à cinq atomes lors d'une rotation à longueur de liaison constante. La maille obtenue après rotation est en rouge pointillé. Par souci de clarté, certains anions ne sont pas représentés. Les cations A sont en rouge, les cations B en vert et les oxygènes sont en bleu. Les atomes dans la maille sans rotation sont en transparent.

Il est possible de déterminer, à l'aide uniquement de la trigonométrie que :

$$\cos(\theta) = \frac{\frac{a'}{2}}{\frac{a}{2}} \quad (3.8)$$

$$\Leftrightarrow a \cos(\theta) = a' \quad (3.9)$$

avec a et a' respectivement les paramètres de maille avant et après rotation.

Evidemment, cette variation du paramètre de maille induit une variation de l'aire de la cellule :

$$A_\theta = a'^2 = a^2 \cos^2\theta = A_0 \cos^2\theta \quad (3.10)$$

Avec A_0 l'aire de la cellule avant rotation et A_θ l'aire de la cellule après une rotation d'un angle θ .

La variation de l'aire normalisée évolue donc selon la loi suivante :

$$\frac{\Delta A}{A_0} = \frac{A_0 - A_\theta}{A_0} \quad (3.11)$$

$$= \frac{a^2(1 - \cos^2\theta)}{a^2} \quad (3.12)$$

$$= 1 - \cos^2\theta \quad (3.13)$$

Dès lors, dans le cas où la rotation se déroule à longueur de liaison constante, l'aire de la cellule ne peut que diminuer.

3.3 Cas général : plusieurs rotations

3.3.1 Généralités

Après cette étude purement géométrique du cas où une seule rotation dans le plan intervient, il est judicieux de généraliser cela en s'attardant sur le cas général où plusieurs rotations interviennent puisque dans la plupart des matériaux pérovskites, plusieurs rotations apparaissent en même temps.

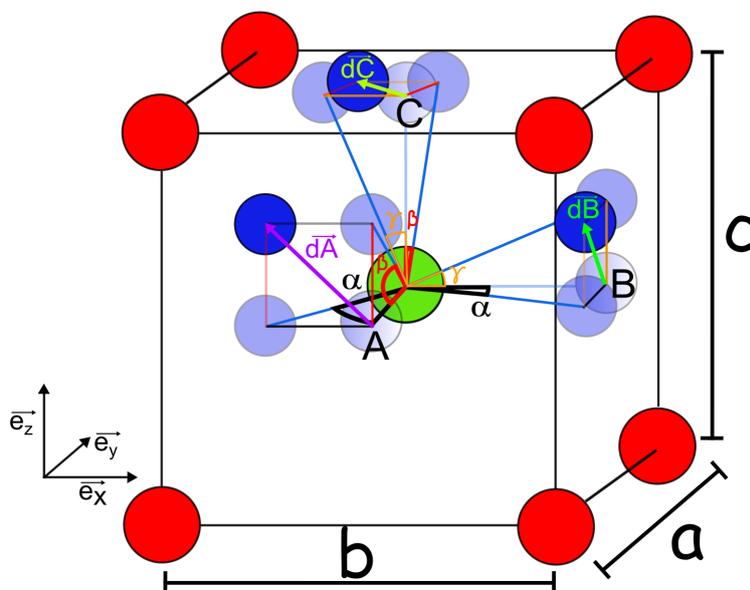


FIGURE 3.6 – Représentation d'une maille pérovskite orthorhombique où plusieurs rotations interviennent. Les cations A sont en rouge, le B en vert et les oxygènes en bleu. Par souci de clarté, seuls les anions et cations A visibles sont représentés. Les anions bleus transparents sont ceux aux positions sans rotation et ceux dont la position est modifiée par une seule rotation.

Lorsque plusieurs rotations sont présentes, la maille à 5 atomes précédemment considérée n'est plus primitive. Il est cependant à nouveau possible d'en définir une à vingt atomes. Mais par souci de facilité de visualisation, il est préférable de garder une supercellule de $2 \times 2 \times 2$ mailles pérovskites.

Comme dans la section précédente, avant d'examiner les différents régimes dans lesquels les rotations peuvent se produire, il convient de pouvoir relier les différents angles entre eux ainsi que les déplacements atomiques. Pour plus de généralité, la cellule initiale sans rotation est considérée comme orthorhombique ($a \neq b \neq c$). Soient α, β, γ les angles de rotation entre la base locale et la base globale précédemment introduites. Ces angles tiennent respectivement compte de la rotation autour de l'axe $\mathbf{e}_z, \mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$. Et soient $\mathbf{dA}, \mathbf{dB}, \mathbf{dC}$ les déplacements anioniques liés aux rotations. Les atomes d'oxygène initialement aux positions A, B, C vont donc se trouver aux nouvelles positions :

$$A' = A + \mathbf{dA} \quad (3.14)$$

$$B' = B + \mathbf{dB} \quad (3.15)$$

$$C' = C + \mathbf{dC} \quad (3.16)$$

Les déplacements anioniques sont reliés aux angles α, β, γ via les relations suivantes :

$$\mathbf{dA} = -\frac{a}{2}\text{tg } \alpha \mathbf{e}_x + \frac{a}{2}\text{tg } \beta \mathbf{e}_z \quad (3.17)$$

$$\mathbf{dB} = -\frac{b}{2}\text{tg } \alpha \mathbf{e}_y + \frac{b}{2}\text{tg } \gamma \mathbf{e}_z \quad (3.18)$$

$$\mathbf{dC} = -\frac{c}{2}\text{tg } \gamma \mathbf{e}_x + \frac{c}{2}\text{tg } \beta \mathbf{e}_y \quad (3.19)$$

L'approximation linéaire de la tangente discutée précédemment peut de nouveau être appliquée au vu des faibles valeurs des angles de rotation. Cela simplifierait la formulation ainsi que la difficulté de résolution. Cependant, dans le but de minimiser le nombre d'approximations, elle ne sera pas utilisée dans la suite du travail.

Afin d'obtenir la relation déterminant les angles α, β, γ en fonction des déplacements atomiques, il faut résoudre le système suivant :

$$\begin{cases} \|\mathbf{dA}\| = \frac{a}{2}\sqrt{\text{tg}^2\alpha + \text{tg}^2\beta} \\ \|\mathbf{dB}\| = \frac{b}{2}\sqrt{\text{tg}^2\alpha + \text{tg}^2\gamma} \\ \|\mathbf{dC}\| = \frac{c}{2}\sqrt{\text{tg}^2\beta + \text{tg}^2\gamma} \end{cases} \quad (3.20)$$

C'est-à-dire sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{2}{a}\|\mathbf{dA}\|\right)^2 \\ \left(\frac{2}{b}\|\mathbf{dB}\|\right)^2 \\ \left(\frac{2}{c}\|\mathbf{dC}\|\right)^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{tg}^2\alpha \\ \text{tg}^2\beta \\ \text{tg}^2\gamma \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

En inversant la matrice de passage, la relation suivante est obtenue pour déterminer les α, β, γ à partir des déplacements atomiques.

$$\begin{pmatrix} \text{tg}^2\alpha \\ \text{tg}^2\beta \\ \text{tg}^2\gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 & -0.5 \\ 0.5 & -0.5 & 0.5 \\ -0.5 & 0.5 & 0.5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left(\frac{2}{a}\|\mathbf{dA}\|\right)^2 \\ \left(\frac{2}{b}\|\mathbf{dB}\|\right)^2 \\ \left(\frac{2}{c}\|\mathbf{dC}\|\right)^2 \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

Par ailleurs, si l'origine du repère lié à la base globale est prise à la position de l'atome B, les nouvelles positions atomiques des oxygènes deviennent dans cette base :

$$A' = \frac{a}{2}(-\text{tg } \alpha, 1, \text{tg } \beta) \quad (3.23)$$

$$B' = \frac{b}{2}(1, -\text{tg } \alpha, \text{tg } \gamma) \quad (3.24)$$

$$C' = \frac{c}{2}(-\text{tg } \gamma, \text{tg } \beta, 1) \quad (3.25)$$

Il convient de noter que seuls deux angles possèdent une influence sur chaque nouvelle position atomique puisque le mode AFD astreint les oxygènes à se mouvoir le long de faces (en pratique, les oxygènes apicaux restent fixes pour chaque rotation).

Les relations décrivant les liens entre les déplacements anioniques et les angles entre les bases globale et locale ayant été obtenues, il est maintenant possible de connecter ces angles aux angles B-O-B entre cellules voisines.

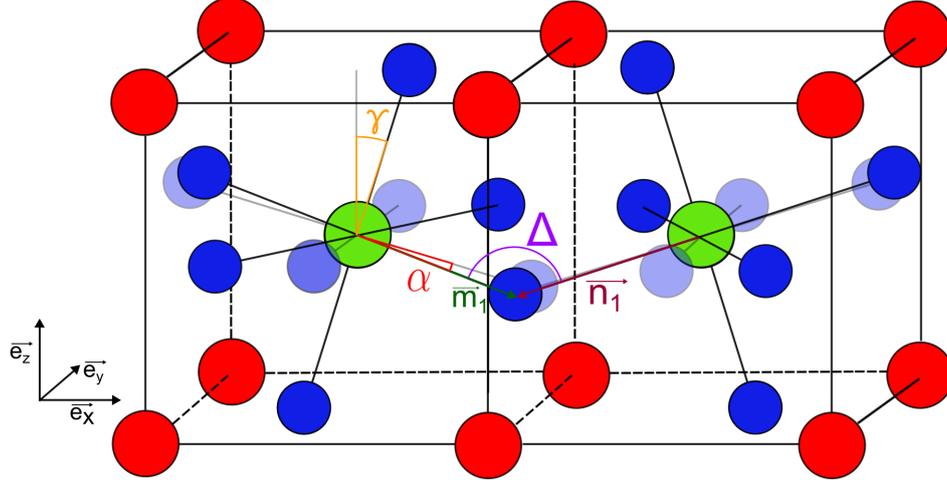


FIGURE 3.7 – Deux cellules pérovskites où deux rotations des octaèdres dans des plans différents ont été condensées. Les cations A sont en rouge, les B en vert et les oxygènes en bleu. Les anions bleus transparents sont ceux aux positions liés à une seule rotation.

Comme la position de l'oxygène considéré dans l'angle B-O-B n'est régie que par deux angles de rotation entre les bases globale et locale, seuls deux de ces angles sont considérés. Pour pouvoir déterminer la relation entre tous ces angles, les vecteurs \mathbf{m}_1 et \mathbf{n}_1 , qui sont les vecteurs reliant les atomes B de deux cellules voisines au même atome d'oxygène, sont introduits.

En coordonnées sphériques, dans la base globale dont l'origine a été fixée au cation B d'une maille, ces vecteurs se réécrivent :

$$\mathbf{m}_1 = \begin{pmatrix} l \cos(\alpha) \cos(\gamma) \\ l \sin(\alpha) \cos(\gamma) \\ l \sin(\gamma) \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

$$\mathbf{n}_1 = \begin{pmatrix} -l \cos(\alpha) \cos(\gamma) \\ l \sin(\alpha) \cos(\gamma) \\ l \sin(\gamma) \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

avec $l = \|\mathbf{m}_1\| = \|\mathbf{n}_1\|$ la longueur de liaison entre le cation B et l'oxygène considéré.

La détermination de l'angle Ω en fonction des angles α et γ consiste dès lors simplement à effectuer le produit scalaire entre les vecteurs \mathbf{m}_1 et \mathbf{n}_1 :

$$\cos \Delta = \frac{\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{n}_1}{\|\mathbf{m}_1\| \|\mathbf{n}_1\|} \quad (3.28)$$

$$= \frac{(l \cos(\alpha) \cos(\gamma)) (-l \cos(\alpha) \cos(\gamma)) + (l \sin(\alpha) \cos(\gamma))(l \sin(\alpha) \cos(\gamma)) + (l \sin(\gamma))(l \sin(\gamma))}{l^2} \quad (3.29)$$

$$= -\cos^2(\alpha) \cos^2(\gamma) + \sin^2(\alpha) \cos^2(\gamma) + \sin^2(\gamma) \quad (3.30)$$

$$= \cos^2(\gamma) (\sin^2(\alpha) - \cos^2(\alpha)) + \sin^2(\gamma) \quad (3.31)$$

En reproduisant un calcul analogue pour les deux autres angles de liaison, le système

d'équations suivant est obtenu :

$$\begin{cases} \cos \Omega = \cos^2 \beta (\sin^2 \alpha - \cos^2 \alpha) + \sin^2 \beta \\ \cos \Delta = \cos^2 \alpha (\sin^2 \gamma - \cos^2 \gamma) + \sin^2 \alpha \\ \cos \chi = \cos^2 \gamma (\sin^2 \beta - \cos^2 \beta) + \sin^2 \gamma \end{cases} \quad (3.32)$$

où les angles Δ et χ sont les deux autres angles B-O-B.

Il est dès lors possible de déterminer les angles B-O-B à partir des angles α , β et γ . Ce qu'il est néanmoins plus intéressant de pouvoir faire, c'est de pouvoir déterminer sur base des angles B-O-B mesurés expérimentalement les angles de rotations α , β et γ avec lesquels une interprétation est plus aisée. Il s'agit donc d'obtenir la relation inverse. Pour cela, il est nécessaire de réécrire ce système sous forme matricielle et de déterminer l'inverse de la matrice de passage A .

$$\begin{pmatrix} \cos \Omega \\ \cos \Delta \\ \cos \chi \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} \quad (3.33)$$

Cependant, à cause des termes croisés cela n'est pas trivial. Il va donc être utile d'effectuer les approximations au premier ordre suivantes :

$$\cos^2 \theta \approx 1 \quad (3.34)$$

$$\sin^2 \theta \approx \theta^2 \quad (3.35)$$

Le système se réécrit alors

$$\begin{cases} \cos \Omega \approx \alpha^2 + \beta^2 - 1 \\ \cos \Delta \approx \alpha^2 + \gamma^2 - 1 \\ \cos \chi \approx \beta^2 + \gamma^2 - 1 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} 1 + \cos \Omega \approx \alpha^2 + \beta^2 \\ 1 + \cos \Delta \approx \alpha^2 + \gamma^2 \\ 1 + \cos \chi \approx \beta^2 + \gamma^2 \end{cases} \quad (3.36)$$

$$\Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 + \cos \Omega \\ 1 + \cos \Delta \\ 1 + \cos \chi \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha^2 \\ \beta^2 \\ \gamma^2 \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

Et en inversant la matrice de passage, la relation suivante est obtenue :

$$\begin{pmatrix} \alpha^2 \\ \beta^2 \\ \gamma^2 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 & -0.5 \\ 0.5 & -0.5 & 0.5 \\ -0.5 & 0.5 & 0.5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 + \cos \Omega \\ 1 + \cos \Delta \\ 1 + \cos \chi \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

Le couplage entre les deux angles α et γ a été négligé en utilisant ces sévères approximations.

La dernière relation à déterminer est celle liant les angles de liaison B-O-B aux amplitudes de déplacements atomiques, la relation inverse étant triviale à obtenir à partir de celle-ci.

$$\begin{cases} \Omega = 2 \arctg \left(\frac{2\|\mathbf{dA}\|}{a} \right) \\ \Delta = 2 \arctg \left(\frac{2\|\mathbf{dB}\|}{b} \right) \\ \chi = 2 \arctg \left(\frac{2\|\mathbf{dC}\|}{c} \right) \end{cases} \quad (3.39)$$

Afin d'avoir une vision globale des changements et pour plus de lisibilité, un formulaire contenant les différentes formules utiles a été placé en annexe 6.1. Les liens permettant de passer d'une méthode de quantification du mode à une autre ayant été établis, il est désormais utile de regarder ce qu'il se passe lorsque sont considérés soit un mode pur, soit un mode couplé à un strain dans le cas où plusieurs rotations sont présentes.

3.3.2 Rotations à paramètre de maille constant

Comme dans le cas à une rotation, il est intéressant d'examiner l'évolution de la longueur de liaison quand seulement des modes AFD purs sont condensés. Comme il a été observé précédemment, la position d'un atome d'oxygène n'est régie que par la condensation de deux modes sur les trois, le troisième n'agissant pas sur cet atome. Soient ces deux angles de rotation dans le plan α et β , soit dx la distance par rapport à la position initiale et soit Ω l'angle de liaison B-O-B. Les relations suivantes permettent de quantifier l'évolution de la longueur de liaison en fonction de ces paramètres.

$$l = \sqrt{\frac{a^2}{4} + dx^2} \quad (3.40)$$

$$= \frac{a}{2} \sqrt{1 + \text{tg}^2\alpha + \text{tg}^2\beta} \quad (3.41)$$

$$= \frac{a}{2 \sin\left(\frac{\Omega}{2}\right)} \quad (3.42)$$

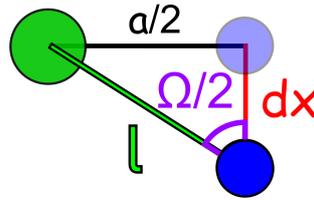


FIGURE 3.8 – Liaison B-O lorsque le paramètre de maille demeure constant où le cation B est en vert et les oxygènes en bleu.

3.3.3 Rotations à longueur de liaison B-O constante

Le cas des rotations à paramètre de maille constant ayant été examiné, il est désormais utile de considérer le cas où la liaison entre le cation B et les oxygènes est suffisamment rigide pour demeurer à longueur constante. C'est-à-dire que la condensation des modes AFD va entraîner l'apparition de strains dans le matériau. Pour simplifier le problème et en vue de plus de clarté, les rotations seront ajoutées une par une. Le cas avec une seule rotation au sein d'une maille cubique a déjà été étudié dans la section précédente : un strain apparait pour deux paramètres de maille, ce qui réduit le volume total de la cellule. La cellule n'est alors plus cubique et devient quadratique. Si la structure initialement cubique possède un paramètre de maille $a = a_x = a_y = a_z$, alors après rotation d'un angle θ autour de \mathbf{e}_z , un strain est appliqué sur deux des paramètres de mailles et ceux-ci deviennent : $a'_x = a'_y = a \cos(\theta) \neq a_z$.

Si une seconde rotation α est ajoutée à cette structure dont deux des paramètres de maille ont déjà été modifiés par l'application d'une première rotation θ , alors les paramètres de mailles vont à nouveau évoluer en suivant la relation :

$$a'' = a' \cos(\alpha) = a \cos(\theta) \cos(\alpha) \quad (3.43)$$

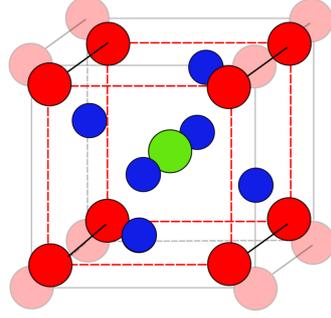


FIGURE 3.9 – Structure pérovskite où une rotation est considérée et où les longueurs de liaisons B-O sont constantes. Les cations A sont en rouge, le B en vert et les oxygènes en bleu. La structure cubique initiale est en transparent.

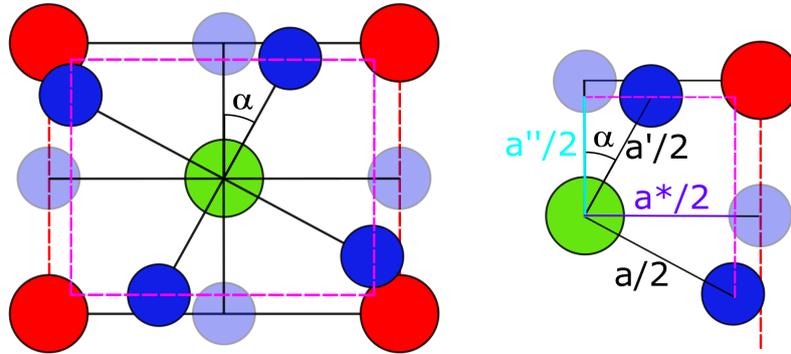


FIGURE 3.10 – Vue en coupe de la structure pérovskite à laquelle une seconde rotation d'un angle α est appliquée. La nouvelle maille est en rose pointillée. Les cations A sont en rouge, les B en vert et les oxygènes en bleu. Les positions anioniques avant ajout de cette deuxième rotation sont en transparent.

Ce nouveau paramètre de maille dépend exclusivement de deux angles de rotations. En généralisant avec trois rotations α, β, γ , l'apparition des strains liés à ces rotations va entraîner une variation du volume de la maille. Soit a le paramètre de maille de la phase cubique initiale, le volume après application des rotations devient :

$$V_{\alpha,\beta,\gamma} = (a \cos(\alpha) \cos(\beta))(a \cos(\alpha) \cos(\gamma))(a \cos(\beta) \cos(\gamma)) \quad (3.44)$$

$$= a^3 \cos^2(\alpha) \cos^2(\beta) \cos^2(\gamma) \quad (3.45)$$

Et donc,

$$\frac{V_0 - V_{\alpha,\beta,\gamma}}{V_0} = 1 - \cos^2(\alpha) \cos^2(\beta) \cos^2(\gamma) \quad (3.46)$$

où $V_0 = a^3$ est le volume de la maille cubique initiale. Si la condensation des modes AFD se fait à longueur de liaison constante, alors le strain qui sera induit va tendre à réduire le volume de la maille.

3.3.4 Cas pratique

Afin de se rendre compte de l'importance des approximations faites à la section précédente, il est intéressant d'observer un cas pratique et de se mettre dans la peau d'un expérimentateur, c'est à dire mesurer un angle de liaison et tenter de retourner aux angles de rotation dans le plan.

Pour cela, il est nécessaire de tout d'abord générer des structures possédant des angles α, β et γ connus. Pour plus de simplicité, les structures générées sont cubiques et les déplacements atomiques sont construits à l'aide des formules 3.17, 3.18 et 3.19 où les angles α, β et γ appartiennent à l'ensemble 0, 5, 10 et 15 degrés. Par symétrie et en éliminant les cas ne correspondant qu'à des permutations des angles, seuls 20 cas sont à analyser.

Une fois la structure construite, il est possible de mesurer les angles de liaison à l'aide du logiciel *qAgate*. Ce dernier permet de mesurer ces angles au degré près. Ces angles sont ensuite comparés à ceux obtenus à l'aide du système d'équations 3.32.

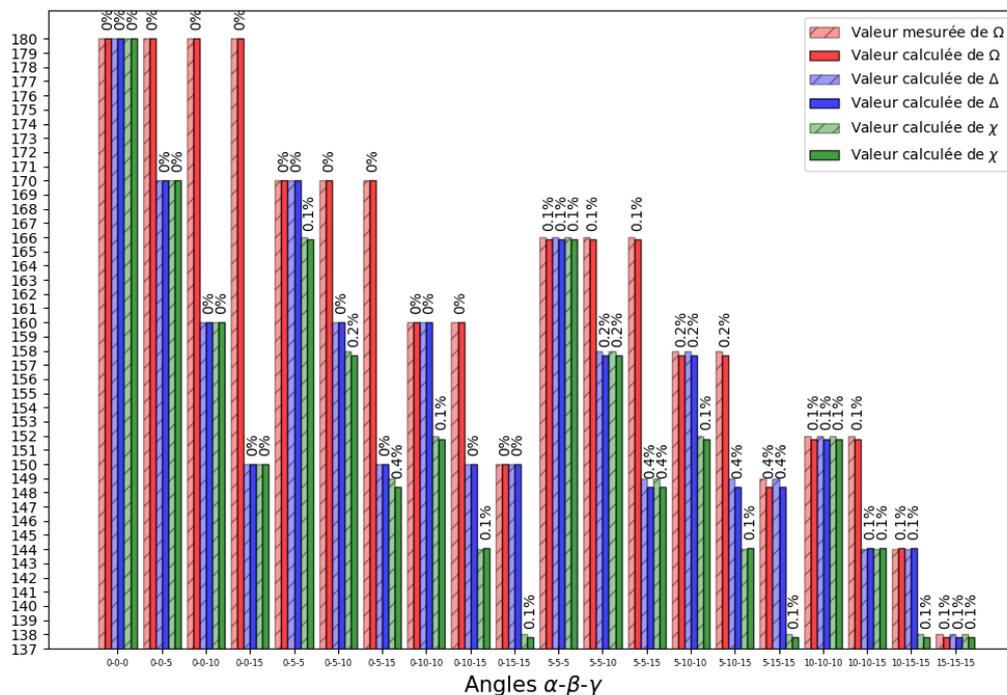


FIGURE 3.11 – Comparaison des valeurs mesurées des angles de liaison avec les valeurs calculées. Les valeurs mesurées sont en transparent. Les valeurs des angles α, β, γ utilisés pour la génération de la structure sont en abscisse. Les erreurs relatives entre les valeurs mesurées et calculées sont situées au dessus des deux barres associées.

Comme le montre la figure 3.11, les valeurs mesurées et calculées sont très proches et les erreurs relatives sont inférieures au pourcent. La remarque légitime suivante peut émerger à partir de l'analyse de la figure : aucune approximation n'a été faite dans le calcul de ces angles de liaison pourtant il existe une erreur entre les valeurs mesurée et calculée. Cette erreur provient uniquement de l'erreur d'arrondi effectuée lors de la mesure

par le logiciel, celui-ci mesurant l'angle au degré près.

Cette étape ayant été effectuée, il est maintenant utile de tenter de retourner aux angles α, β, γ initiaux. Pour cela, le système 3.38 est résolu en utilisant les angles Ω, Δ, χ mesurés. Une partie de l'erreur proviendra déjà du fait que ce sont les angles mesurés qui sont utilisés et non pas ceux calculés. Mais cette erreur est négligeable par rapport aux deux approximations réalisées lors de la détermination de la formule.

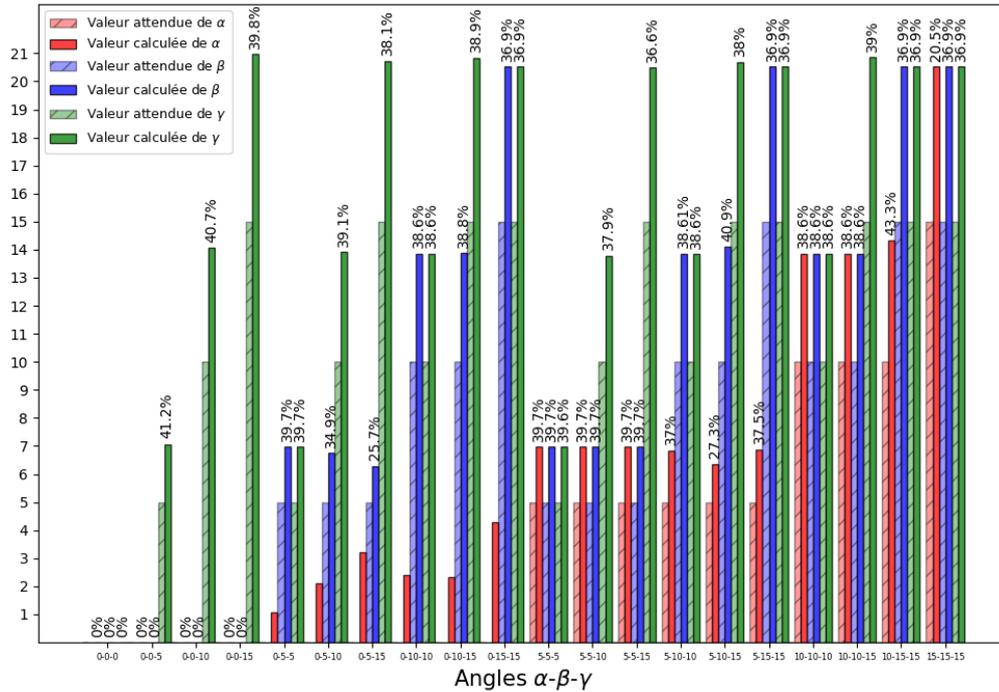


FIGURE 3.12 – Comparaison des valeurs calculées des angles de rotation dans le plan avec celles utilisées pour la génération de la structure, celles-ci étant en transparent. Les valeurs des angles α, β, γ utilisés pour la génération de la structure sont en abscisse. L'erreur relative entre la valeur calculée et initiale, lorsqu'il est possible de la calculer, est située au dessus des deux barres associées.

En observant la figure 3.12, il est possible de constater que lorsque la formule 3.38 est utilisée pour retrouver les angles de rotation initiaux, les erreurs commises ne sont pas négligeables. Les approximations faites pour déterminer ces angles sont donc trop grossières. Il est dès lors préférable, lorsque cela est possible, de résoudre le système 3.32 numériquement pour déterminer les angles α, β, γ (graphique en annexe 6.2) bien que cela ne soit pas parfait et qu'il arrive qu'un angle soit non-nul alors qu'il le devrait. L'erreur commise est alors raisonnable.

L'analyse d'un cas pratique a donc permis de remarquer que le passage des angles expérimentaux vers les angles de rotation dans le plan n'est pas si évident, et que des erreurs sur les angles réellement présents dans le matériau sont facilement commises. Par ailleurs, dans la littérature, de nombreux articles rapportent des angles de rotation des cages d'oxygènes sans préciser la manière dont ils ont été déduits. Il convient donc d'être

prudent dans les comparaisons entre les différents articles. En effet, selon la manière dont ils ont été calculés, il est possible que deux angles décrits comme égaux dans la littérature ne le soient pas et ne correspondent dès lors pas au même cas.

3.4 Application à différentes pérovskites

Dans cette section sera observé comment les différents concepts précédemment introduits s'appliquent à des cas réels. Il sera dès lors possible de déterminer dans quelle approximation les matériaux réels se situent : est-ce que les rotations se produisent à paramètre de maille constant, à longueur de liaison constante ou dans un régime intermédiaire ? En vue d'obtenir ces informations, plusieurs calculs *ab initio* seront effectués, et ce, pour plusieurs matériaux différents. L'influence de divers paramètres sera en outre examinée.

Les matériaux étudiés sont les suivants : le SrTiO₃, le CaTiO₃, le YNiO₃, le CaMnO₃, le SrRuO₃, le LaAlO₃ et le LaFeO₃. Les simulations ont été effectuées avec *abinit* en appliquant une seule rotation autour de \mathbf{e}_z à la phase cubique du matériau considéré. Les atomes d'oxygène sont déplacés selon une certaine amplitude associée à un angle de rotation dans le plan, et puis la maille est relaxée afin de déterminer le paramètre de maille idéal. Comme les positions atomiques sont spécifiées et fixées en coordonnées réduites, l'angle de rotation avant et après relaxation de la maille reste le même. Ainsi, seuls les paramètres de maille peuvent évoluer pour établir la phase stable. Il sera donc possible de déterminer le strain obtenu lorsque des rotations d'amplitudes différentes sont appliquées aux matériaux.

Afin d'observer une éventuelle influence du type de magnétisme présent dans le matériau, le YNiO₃ a été étudié dans sa phase ferromagnétique ainsi que dans sa phase antiferromagnétique de type G. Dans la phase ferromagnétique (FM), les spins des cations B sont tous orientés dans les mêmes direction et sens tandis que dans la phase antiferromagnétique (AFM) de type G, le spin du cation B est inversé par rapport à ceux des cellules voisines. De plus, l'influence du type de rotation sera observée : $a^0a^0c^+$ ou $a^0a^0c^-$.

Tout d'abord, il s'agit d'observer l'influence du magnétisme et du type de rotation sur les matériaux. Pour cela, le strain des paramètres de maille dans le plan xy et le strain selon z ont été représentés graphiquement en fonction de l'angle de rotation appliqué sur la figure 3.13.

Pour rappel, si la liaison B-O est de longueur constante, cela implique que :

$$\eta_{xy} = \frac{a_{\theta,xy} - a_0}{a_0} \quad (3.47)$$

$$= \frac{a_0 \cos \theta - a_0}{a_0} \quad (3.48)$$

$$= \cos \theta - 1 \quad (3.49)$$

où $a_{\theta,xy}$ est le paramètre de maille dans le plan xy avec application d'une rotation d'un angle θ .

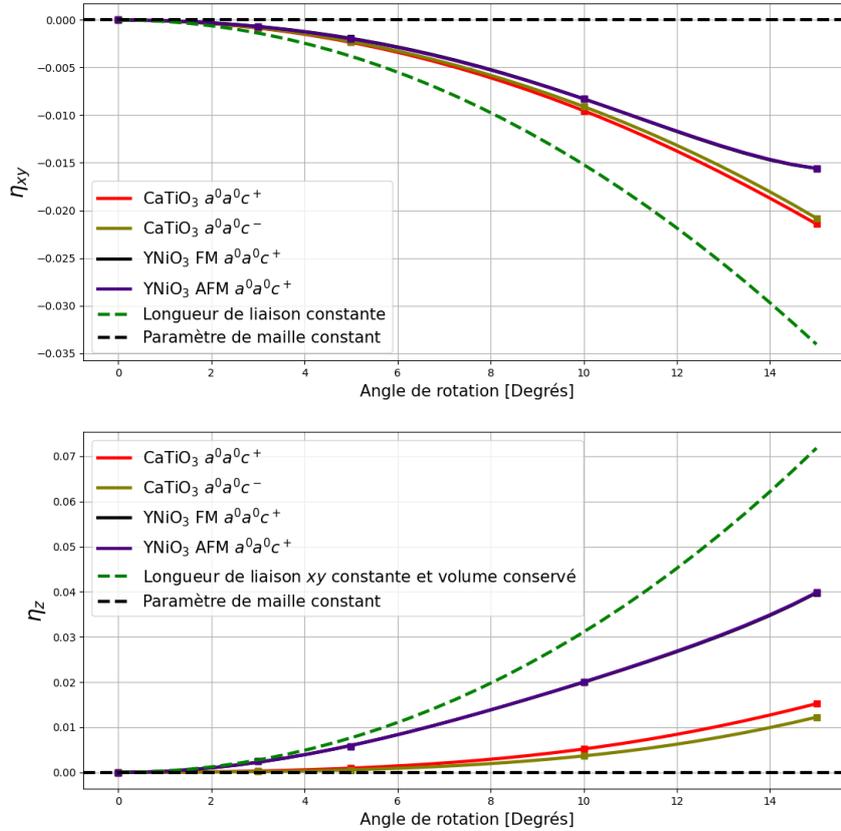


FIGURE 3.13 – Evolution des strains dans les directions x et y et selon z en fonction de l’angle de rotation appliqué.

En observant la figure 3.13, il est constaté tout d’abord que l’influence du type de magnétisme dans le matériau est négligeable, les courbes du YNiO_3 FM et AFM étant parfaitement superposées. Par ailleurs, l’influence du type de rotation $a^0a^0c^+$ ou $a^0a^0c^-$ est également négligeable. Seront donc considérés dans les prochains graphiques le SrTiO_3 , CaTiO_3 , SrRuO_3 FM, CaMnO_3 AFM de type G, le YNiO_3 AFM de type G, le LaAlO_3 et le LaFeO_3 AFM de type G, et ce, uniquement pour des rotations de type $a^0a^0c^+$.

En examinant la figure 3.14, on constate que tous les matériaux considérés se situent dans un régime intermédiaire entre le cas à paramètre de maille constant et le cas à longueur de liaison constante. Une remarque importante à mettre en évidence est que bien qu’aucun déplacement atomique ne se fasse selon la direction z , un strain positif apparaît dans cette direction. C’est-à-dire que le matériau tend à s’allonger le long de l’axe de rotation et à se raccourcir dans le plan dans lequel les atomes ont été déplacés. Le strain dans le plan xy tend donc à réduire le volume de la maille et celui selon z à l’augmenter. En observant l’évolution du volume de la cellule en fonction de l’angle de rotation (figure 6.2.a en annexe), il est remarqué les matériaux tendent à conserver un volume relativement constant. Deux régimes apparaissent néanmoins : ceux qui tendent à augmenter leur volume ; tels que le LaAlO_3 , le LaFeO_3 et le YNiO_3 ; et ceux qui tendent

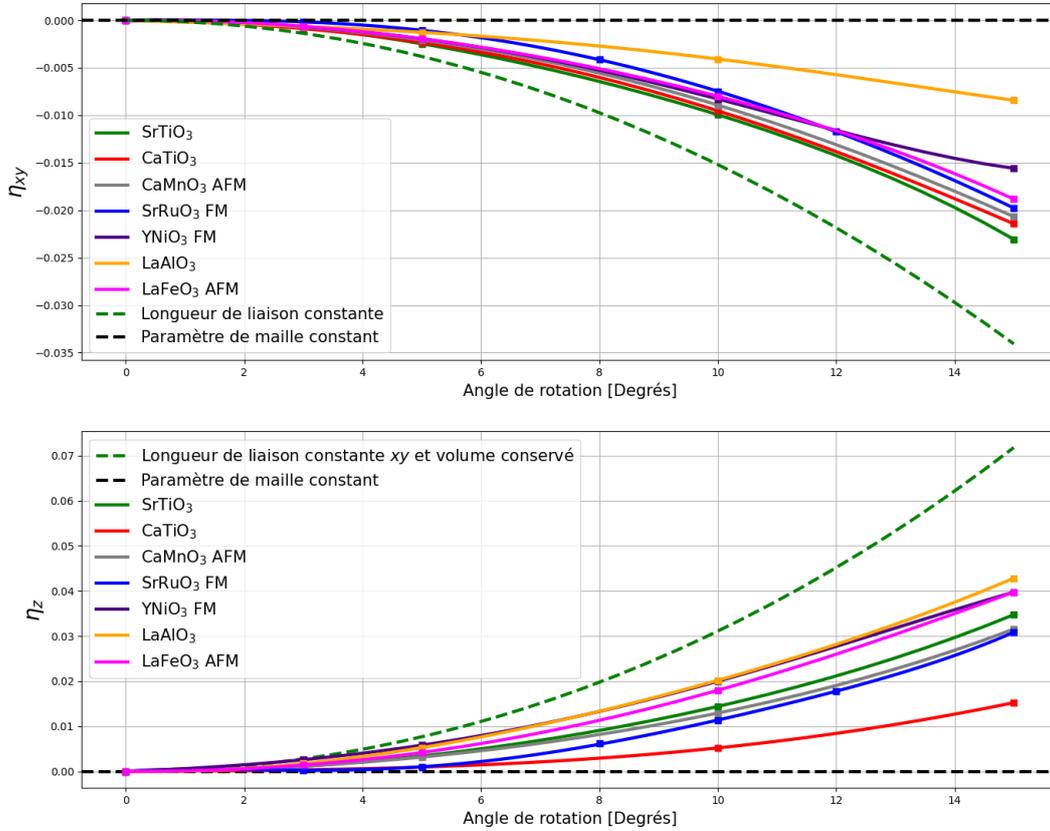


FIGURE 3.14 – Evolution des strains dans les directions x et y en fonction de l'angle de rotation appliqué.

à le diminuer. Il est observé que ceux qui augmentent leur volume par rapport à la phase cubique sont ceux dont le métal de transition B possèdent une charge formelle +3 (les LaAlO_3 , LaFeO_3 et YNiO_3), les autres matériaux possédant des charges formelles +4 sur le cation B.

Par ailleurs, il peut être mis en évidence que la nature des ions A et B en présence est importante vis à vis du comportement de la maille lorsqu'une rotation est appliquée. Mais que le fait qu'un tel matériau soit isolant ou AFM, par exemple, ne conduit pas toujours à un même comportement.

Il est également possible d'observer l'évolution de la longueur de liaison B-O (figure 6.2.b en annexe) et l'évolution de la tétragonalité de la maille (figure 6.2.c) en fonction de l'angle de rotation appliqué. Il est remarqué que, comme attendu, la liaison B-O s'allonge lorsque le mode AFD est condensé et que cela conduit à une maille tétragonale.

La condensation du mode AFD va donc toujours induire des strains dans les matériaux : deux strains négatifs dans le plan de rotation pour tenter de conserver une longueur de liaison entre le métal de transition et les oxygènes constante et un strain positif le long de l'axe de rotation pour essayer de conserver un volume constant. Il y aura dès lors tou-

jours un couplage entre le strain et le mode AFD et ces deux effets devront être examinés ensemble dans la suite de ce travail.

Avant de clôturer ce chapitre, il est nécessaire de préciser que les rotations $a^0a^0c^+$ étudiées ici ne correspondent pas à celles apparaissant naturellement dans les matériaux examinés. Par exemple, le SrTiO_3 présente plutôt des rotations de type $a^0a^0c^-$ tandis que le CaTiO_3 , le SrRuO_3 et le CaMnO_3 voient plutôt des rotations $a^-b^+a^-$ se condenser. La partie étudiée ci-dessus constitue en ce sens une analyse simplifiée mais néanmoins utile qui a permis de déduire l'existence de couplages entre le strain et le mode AFD. Il serait donc intéressant d'étendre l'étude effectuée ci-dessus à plusieurs rotations.

3.5 Conclusions

Le but de ce chapitre était tout d'abord de relier les différentes manières de quantifier la condensation du mode AFD, les expérimentateurs et les théoriciens utilisant des méthodes différentes. Il a donc pu être mis en évidence que bien que le problème de description semble basique, celle-ci n'est pas toujours triviale. En effet, il n'est pas toujours précisé dans la littérature la manière dont ont été obtenus les angles de rotation présents dans le matériau. Il a été également vu dans ce chapitre que selon la méthode de calcul, il était possible de facilement surévaluer les valeurs de ces angles à cause de différentes approximations. Lorsqu'il s'agit de comparer les résultats dans la littérature, il convient donc de faire attention puisque selon la méthode, les angles rapportés peuvent s'éloigner des valeurs réelles.

De plus, en observant les effets des rotations sur le réseau, il a été observé que la condensation d'un mode AFD allait nécessairement induire des strains au sein du matériau : des strains négatifs dans le plan de rotation pour tendre à conserver des longueurs de liaison B-O constantes, et un strain positif le long de l'axe de rotation pour tendre à conserver son volume. L'existence de couplages entre les modes AFD et les strains a ainsi été mise en évidence. Dans la suite de ce travail, il ne sera donc pas pertinent de ne considérer que le mode AFD sans les strains associés lorsqu'il s'agira d'examiner des cas réels. Cela signifie par ailleurs que lorsqu'un expérimentateur effectue une mesure sur un matériau présentant un mode AFD condensé, il n'a pas accès au paramètre de maille de la phase cubique de référence puisque la présence du mode AFD a forcément induit des strains au sein du matériau.

L'étude s'est jusqu'à présent cantonnée aux effets du mode AFD sur le réseau. Il est désormais utile d'examiner les effets du mode AFD ainsi que des strains, ces effets étant couplés, sur la configuration électronique des matériaux pérovskites.

Effet des rotations sur les niveaux d'énergie

Dans les pérovskites, les propriétés électroniques peuvent être modifiées par différentes déformations structurales. C'est le cas par exemple du mode Jahn-Teller qui peut produire des levées de dégénérescence des orbitales d . Ces levées de dégénérescence peuvent par exemple modifier le type de magnétisme présent au sein du matériau, et ainsi produire des transitions de phase.

Ce chapitre, qui constitue le point nodal de ce travail, va examiner l'influence du mode AFD ainsi que des strains associés sur la structure électronique du matériau. Il va ainsi être observé si le mode AFD a la possibilité de modifier les propriétés électroniques des matériaux. La zone dans laquelle les différentes propriétés électroniques sont déduites se situe au niveau des derniers états occupés et des premiers états inoccupés. Il va donc être question de se focaliser sur cette partie des niveaux d'énergie.

Pour interpréter qualitativement l'évolution des propriétés électroniques en fonction des déformations, il est commode de voir la fonction d'onde comme une combinaison d'orbitales atomiques. Dans les pérovskites ABO_3 où B est un métal de transition, les derniers états occupés sont essentiellement les niveaux $2p$ des oxygènes et les premiers états inoccupés sont les niveaux d du cation B . L'idée est donc de suivre la position de ces niveaux en présence de distortions structurales.

Dans un solide, les niveaux électroniques discrets ($O - 2p$, $B - d$) s'élargissent en des bandes d'énergies qui peuvent éventuellement combiner différents caractères.

Afin de suivre l'évolution d'un niveau particulier, il est courant de tracer la densité d'états projetée (DOS) sur le niveau et d'en déterminer la position moyenne et puis de suivre l'évolution de ce niveau. A l'aide de cette méthode, il est donc possible de passer d'une information complexe à analyser à un scalaire en approximant une énergie à partir des DOS projetées.

Pour illustrer la méthode, il est utile de l'appliquer au cas simple du $SrTiO_3$ cubique sans déformation. Dans ce matériau, les orbitales $3d$ sont des états inoccupés. Comme énoncé précédemment, à partir des densités d'états projetées présentes à la figure 4.1.a. et en déterminant l'énergie moyenne pour chaque orbitale, il est possible de construire la figure 4.1.b. Ce sera l'évolution de ces niveaux d'énergie qu'il faudra suivre en fonction de la condensation des déformations structurales. Il est à noter que les valeurs d'énergie des orbitales t_{2g} et e_g ne sont pas exactement dégénérées. Ceci est dû aux erreurs numériques commises lors du calcul au cours duquel les symétries n'ont pas été imposées. Ceci nous renseigne sur la précision numérique de nos résultats.

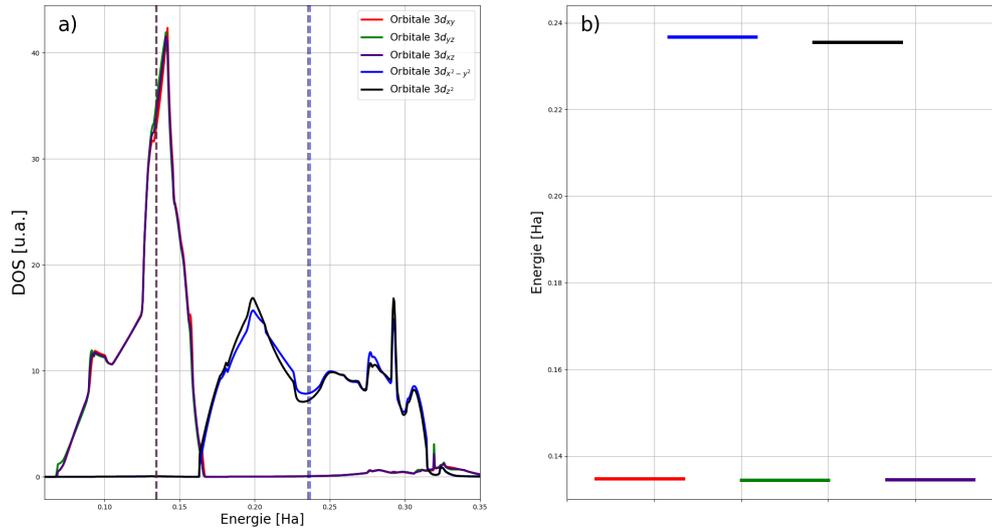


FIGURE 4.1 – a) Densités d'états électroniques projetées des orbitales 3d du SrTiO₃ cubique. b) Energies moyennes des DOS projetées des orbitales 3d du SrTiO₃ cubique. Le zéro d'énergie correspond au niveau de Fermi du matériau.

4.1 Problématique

Dans la phase de référence cubique pérovskite, les atomes B sont dans des sites de symétrie cubique dont les axes cartésiens locaux correspondent aux directions B-O qui sont aussi celles des axes globaux de la maille. Dans ce système d'axes, les orbitales d se séparent en deux groupes t_{2g} et e_g .

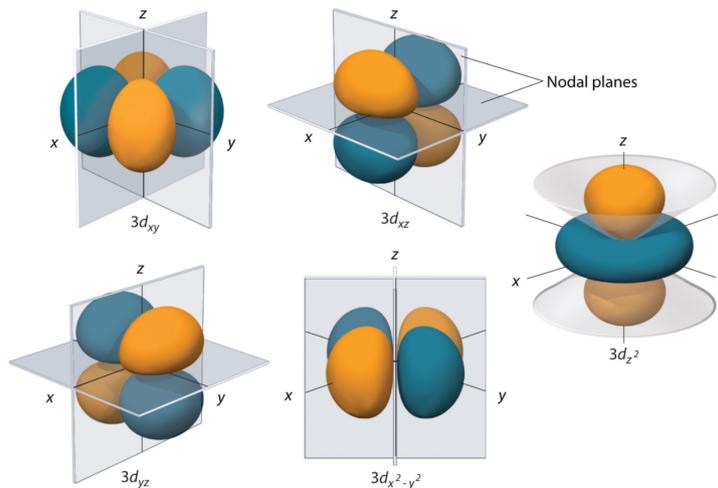


FIGURE 4.2 – Représentations des différentes orbitales 3d. [17]

Si une rotation des cages d'oxygènes est effectuée, les axes cartésiens locaux qui suivent les liaisons B-O ne sont plus alignés avec les axes de la maille.

Lorsqu'un calcul de DOS projetées standard est effectué, la projection selon les différentes orbitales se fait selon les axes du repère cartésien global de la maille, alors que la projection devrait se faire selon les axes de la base locale associée à chaque site.

En pratique, les densités d'états électroniques sont quand même projetées sur la base globale qui est non-alignée avec les liaisons B-O, l'erreur commise en conservant les projections sur cette base étant considérée comme négligeable [18]. Mais est-ce correct ?

4.2 Passage de la base globale à la base locale

Les bases locale et globale étant éventuellement différentes, il est nécessaire de savoir comment les orbitales d se transforment sous l'effet d'une rotation des axes cartésiens. Le papier publié par Mellan, Corà et Grau-Crespo [19] donne une indication sur ces transformations en présentant une matrice de changement de base permettant de réexprimer les matrices densité des orbitales d dans une base locale, quelle que soit la relation entre la base initiale et la base finale.

Soit la matrice R , la matrice de changement de base qui permet de passer de la base globale $\{\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\}$ à la base locale $\{\mathbf{e}_{x'}, \mathbf{e}_{y'}, \mathbf{e}_{z'}\}$.

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

où les coordonnées non primées et primées sont respectivement les coordonnées dans la base globale et locale.

Pour pouvoir réexprimer les orbitales dans la base locale, il faut ensuite faire la transformation suivante :

$$\begin{pmatrix} z'^2 \\ x'^2 - y'^2 \\ x'y' \\ y'z' \\ x'z' \end{pmatrix} = D \begin{pmatrix} z^2 \\ x^2 - y^2 \\ xy \\ yz \\ xz \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

Avec $D = S^{1/2}CS^{-1/2}$ et où les matrices C et S sont définies de la manière suivante :

$$C = \begin{pmatrix} \frac{1}{5}(3R_{33}^2 - 1) & \frac{1}{2}(R_{13}^2 - R_{23}^2) & \frac{1}{2}R_{13}R_{23} & \frac{1}{2}R_{23}R_{33} & \frac{1}{2}R_{13}R_{33} \\ \frac{3}{2}(R_{31}^2 - R_{32}^2) & \frac{1}{2}(R_{11}^2 - R_{12}^2 + R_{22}^2 - R_{21}^2) & \frac{1}{2}(R_{11}R_{21} - R_{12}R_{22}) & \frac{1}{2}(R_{21}R_{31} - R_{22}R_{32}) & \frac{1}{2}(R_{11}R_{31} - R_{12}R_{32}) \\ 6R_{31}R_{32} & 2(R_{11}R_{12} - R_{21}R_{22}) & R_{11}R_{22} + R_{12}R_{21} & R_{21}R_{32} + R_{22}R_{31} & R_{11}R_{32} + R_{12}R_{31} \\ 6R_{32}R_{33} & 2(R_{12}R_{13} - R_{22}R_{23}) & R_{12}R_{23} + R_{13}R_{22} & R_{22}R_{33} + R_{23}R_{32} & R_{12}R_{33} + R_{13}R_{32} \\ 6R_{31}R_{33} & 2(R_{11}R_{13} - R_{21}R_{23}) & R_{11}R_{23} + R_{13}R_{21} & R_{21}R_{33} + R_{23}R_{31} & R_{11}R_{33} + R_{13}R_{31} \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

$$S = \begin{pmatrix} \frac{4}{5} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{4}{15} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{15} \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Avec C la matrice permettant de lier les orbitales entre les bases locale et globale. La matrice C n'étant pas unitaire, il est nécessaire de la multiplier par S pour garder la normalisation des orbitales : $D = S^{1/2}CS^{-1/2}$. La matrice S a été construite en moyennant

les carrés des fonctions z^2/r^2 , $(x^2 - y^2)/r^2$, xy/r^2 , yz/r^2 , xz/r^2 sur la surface d'une sphère de rayon unitaire, et en plaçant ces valeurs sur sa diagonale.

Si la transformation considérée entre la base locale et globale est une rotation autour de \mathbf{e}_z d'un angle θ , alors les matrices de passage sont les suivantes :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

$$\begin{pmatrix} z'^2 \\ x'^2 - y'^2 \\ x'y' \\ y'z' \\ x'z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0 & 0 \\ 0 & -\sin(2\theta) & \cos(2\theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & 0 & 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z^2 \\ x^2 - y^2 \\ xy \\ yz \\ xz \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Cette matrice, ainsi définie, permet de voir l'effet d'une rotation sur les orbitales. A partir de la forme de la transformation, il est tout d'abord trivial de remarquer que l'orbitale d_{z^2} n'est pas affectée par une rotation autour de l'axe \mathbf{e}_z , ce qui s'explique par sa symétrie. Par ailleurs, il est possible de percevoir cette transformation comme une rotation entre les orbitales d_{yz} et d_{xz} d'un angle θ , et une rotation d'un angle -2θ des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} .

Afin d'avoir une vision plus globale et claire, il est raisonnable d'appliquer cette matrice de transformation à des orbitales d "pures", c'est-à-dire à des matrices densité ne possédant qu'une orbitale pleinement occupée. Par exemple, en démarrant d'une matrice densité avec un caractère uniquement d_{z^2} :

$$\begin{pmatrix} z^2 \\ x^2 - y^2 \\ xy \\ yz \\ xz \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Ce cas étant trivial puisqu'il n'évolue pas, il ne sera pas tracé graphiquement.

En observant la figure 4.3, il peut sembler étrange que les composantes de la matrice densité puissent être négatives, mais c'est en fait parce que le signe des lobes des orbitales est considéré. Ainsi, selon le sens de la rotation un lobe peut passer du signe "+" à un signe "-". Par ailleurs, une autre remarque peut être mise en exergue : cette transformation est périodique de période 180° pour les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} et de période deux fois plus longue, c'est-à-dire 360° , pour les orbitales d_{yz} et d_{xz} . Le plus parlant reste néanmoins de regarder les proportions d'orbitales, c'est-à-dire le carré de la matrice densité.

En regardant la figure 4.4, qui représente l'évolution des orbitales d en fonction de la rotation, il est remarqué qu'une rotation de 45° (resp. 90°) permet de passer d'une orbitale $d_{x^2-y^2}$ à d_{xy} (resp. d_{xz} à d_{yz}). Ces résultats sont cohérents vis à vis de ce qui est attendu vu les symétries des orbitales. Il est d'ailleurs une nouvelle fois possible de constater que si une mauvaise base de projection est utilisée, alors le caractère d'une orbitale peut être attribué à tort à une autre.

Cette matrice 4.6 peut donc être utilisée pour considérer le changement de base entre deux bases, l'une tournée d'un angle θ autour de \mathbf{e}_z par rapport à l'autre. Il est maintenant nécessaire de l'utiliser pour modifier les densités d'états projetées et les obtenir dans la base locale.

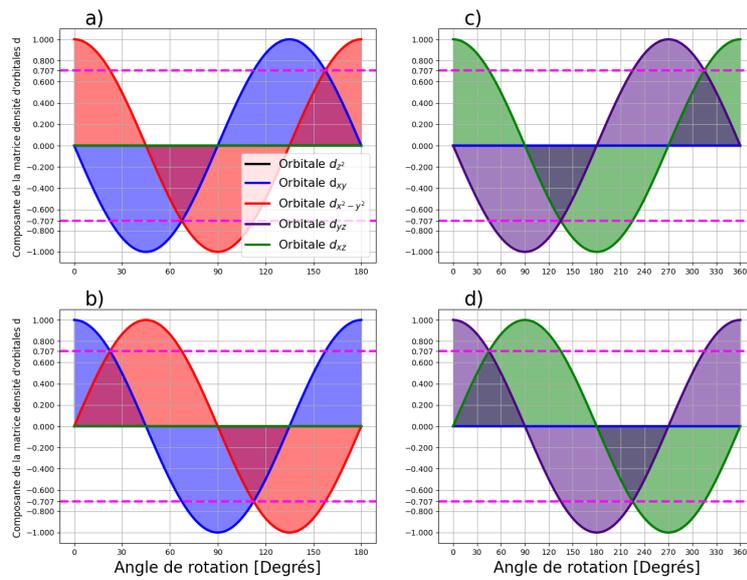


FIGURE 4.3 – Evolution des composantes de la matrice densité des orbitales d sous l'effet d'une rotation de la base pour une orbitale initialement a) $d_{x^2-y^2}$ b) d_{xy} c) d_{xz} et d) d_{yz} . Les lignes horizontales roses correspondent aux valeurs pour lesquelles l'orbitale est à moitié occupée.

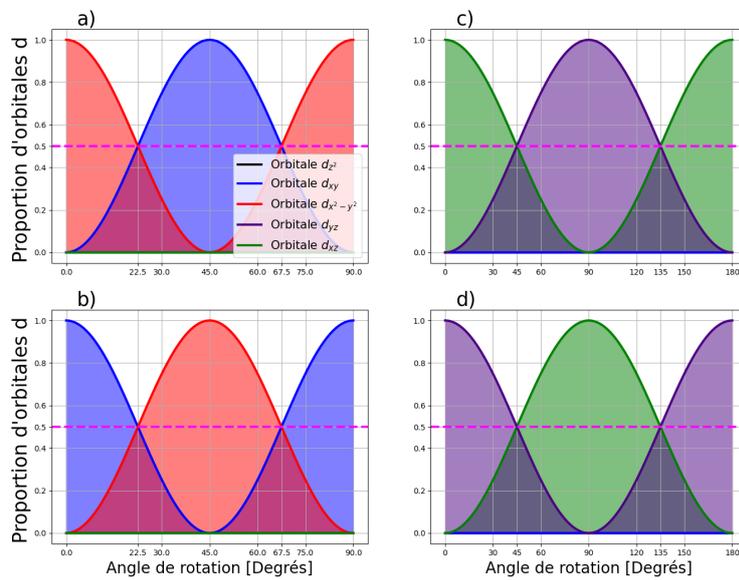


FIGURE 4.4 – Evolution des orbitales d sous l'effet d'une rotation de la base pour une orbitale initialement a) $d_{x^2-y^2}$ b) d_{xy} c) d_{xz} et d) d_{yz} . La ligne horizontale rose correspond à une valeur de $\frac{1}{2}$, c'est-à-dire la valeur pour laquelle l'orbitale est à moitié occupée.

4.3 Changement de base des densités d'états électroniques

4.3.1 Cas général

Connaissant la manière dont les orbitales d se transforment sous l'effet d'une rotation de la base, il faut maintenant déterminer comment les densités d'états projetées se transforment sachant que la décomposition fournie est dans la base globale alors que la décomposition pertinente est dans la base locale. Pour cela, il est utile de remonter à la définition des densités d'états projetées. Comme ce sont les orbitales d du métal de transition qui vont être examinées par la suite et qui doivent être *postprocessées*, seules les bandes liées aux orbitales d vont être utilisées dans le calcul.

Par définition, la densité d'états d projetée à l'énergie ϵ_0 est définie de la manière suivante :

$$DOS(\epsilon_0) = \sum_{m,\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_0) \quad (4.8)$$

où la somme porte sur tous les points \mathbf{k} de la structure de bande et sur les $m = -2, -1, 0, 1, 2$, qui correspondent aux bandes liées aux orbitales d .

Soient deux bases orthonormées d'orbitales $\{|\phi_i\rangle\}$, $\{|\phi'_j\rangle\}$, avec le changement de base suivant :

$$|\phi_i\rangle = \sum_j \lambda_{ij} |\phi'_j\rangle \quad (4.9)$$

La fonction d'onde du système considéré peut alors être décomposée dans ces deux bases :

$$|\Psi_{m,\mathbf{k}}\rangle = \sum_i \alpha_{m,\mathbf{k}}^i |\phi_i\rangle \quad (4.10)$$

$$= \sum_j \beta_{m,\mathbf{k}}^j |\phi'_j\rangle \quad (4.11)$$

$$= \sum_i \alpha_{m,\mathbf{k}}^i \left(\sum_j \lambda_{ij} |\phi'_j\rangle \right) \quad (4.12)$$

$$= \sum_j \left(\sum_i \alpha_{m,\mathbf{k}}^i \lambda_{ij} \right) |\phi'_j\rangle \quad (4.13)$$

C'est-à-dire que :

$$\beta_{m,\mathbf{k}}^j = \sum_i \alpha_{m,\mathbf{k}}^i \lambda_{ij} \quad (4.14)$$

En reprenant l'équation 4.8,

$$DOS(\epsilon_0) = \sum_{m,\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_0) \langle \Psi_{m,\mathbf{k}} | \Psi_{m,\mathbf{k}} \rangle \quad (4.15)$$

$$= \sum_{m,\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_0) \left\langle \sum_i \alpha_{m,\mathbf{k}}^i \phi_i \middle| \sum_j \alpha_{m,\mathbf{k}}^j \phi_j \right\rangle \quad (4.16)$$

$$= \sum_{m,\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_0) \sum_i \sum_j \alpha_{m,\mathbf{k}}^{i*} \alpha_{m,\mathbf{k}}^j \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (4.17)$$

$$= \sum_{m,\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_0) \sum_i \sum_j \alpha_{m,\mathbf{k}}^{i*} \alpha_{m,\mathbf{k}}^j \delta_{ij} \quad (4.18)$$

$$= \sum_{m,\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_0) \sum_i \alpha_{m,\mathbf{k}}^{i^2} \quad (4.19)$$

$$= \sum_i \sum_{m,\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m,\mathbf{k}}^{i^2} \quad (4.20)$$

$$= \sum_i \alpha^{i^2} \quad (4.21)$$

où les $\alpha^{i^2} = \sum_{m,\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m,\mathbf{k}}^{i^2}$ sont les DOS projetées accessibles en fin de calcul. En tant qu'utilisateur du programme *abinit*, seules ces valeurs sont disponibles.

Par un raisonnement analogue,

$$DOS(\epsilon_0) = \sum_j \sum_{m,\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_0) \beta_{m,\mathbf{k}}^{j^2} \quad (4.22)$$

$$= \sum_j \beta^{j^2} \quad (4.23)$$

avec les $\beta^{j^2} = \sum_{m,\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_0) \beta_{m,\mathbf{k}}^{j^2}$, les coefficients recherchés pour obtenir les densités d'états électroniques projetées dans la seconde base.

Ensuite, en combinant les équations 4.22 et 4.14,

$$DOS(\epsilon_0) = \sum_j \sum_{m,\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_0) \beta_{m,\mathbf{k}}^{j^2} \quad (4.24)$$

$$= \sum_j \sum_{m,\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_0) \left(\sum_i \alpha_{m,\mathbf{k}}^i \lambda_{ij} \right)^2 \quad (4.25)$$

$$= \sum_j \sum_{m,\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_0) \left(\sum_i \alpha_{m,\mathbf{k}}^{i^2} \lambda_{ij}^2 + 2 \sum_i \sum_{l < i} \alpha_{m,\mathbf{k}}^i \alpha_{m,\mathbf{k}}^l \lambda_{ij} \lambda_{lj} \right) \quad (4.26)$$

$$= \sum_j \sum_i \lambda_{ij}^2 \sum_{m,\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m,\mathbf{k}}^{i^2} + 2 \sum_j \sum_i \sum_{l < i} \sum_{m,\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m,\mathbf{k}}^i \alpha_{m,\mathbf{k}}^l \lambda_{ij} \lambda_{lj} \quad (4.27)$$

$$= \sum_j \sum_i \lambda_{ij}^2 \alpha^{i^2} + 2 \sum_j \sum_i \sum_{l < i} \sum_{m,\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m,\mathbf{k}}^i \alpha_{m,\mathbf{k}}^l \lambda_{ij} \lambda_{lj} \quad (4.28)$$

$$= \sum_j \left(\sum_i \lambda_{ij}^2 \alpha^{i^2} + 2 \sum_i \sum_{l < i} \sum_{m,\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m,\mathbf{k}}^i \alpha_{m,\mathbf{k}}^l \lambda_{ij} \lambda_{lj} \right) \quad (4.29)$$

Finalement, au vu de la relation 4.23, les coefficients recherchés sont :

$$\beta^{j^2} = \sum_i \lambda_{ij}^2 \alpha^{i^2} + 2 \sum_i \sum_{l < i} \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^i \alpha_{m, \mathbf{k}}^l \lambda_{ij} \lambda_{lj} \quad (4.30)$$

Il apparait donc qu'il n'est pas possible de déterminer les β^{j^2} , nécessaires pour déterminer les DOS projetées dans la seconde base $\{ |\phi'_j\rangle \}$ à partir des connaissances globales des α^{i^2} . Il est en effet indispensable de connaître chaque $\alpha_{m, \mathbf{k}}^i$ individuellement. Or, ces valeurs ne sont pas accessibles à un simple utilisateur.

Comme il n'est pas possible d'accéder aux bonnes densités d'états projetées à partir des α^{i^2} , plusieurs approches sont possibles : soit garder les α^{i^2} et donc garder les DOS projetées dans la base globale (c'est ce qui est fait dans la littérature [18]), soit négliger le second terme de l'équation 4.30 en considérant sa contribution comme non significative, soit orienter les axes correctement avec les liaisons.

4.3.2 Cas particulier d'une rotation autour de \mathbf{e}_z

Si les orbitales analysées sont des orbitales d et si le changement de base examiné est celui considéré lors d'une rotation d'un angle θ autour de \mathbf{e}_z , alors la matrice de changement de base permettant de passer de la base globale à la base locale est la suivante :

$$D(\theta) = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \lambda_{13} & \lambda_{14} & \lambda_{15} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \lambda_{23} & \lambda_{24} & \lambda_{25} \\ \lambda_{31} & \lambda_{32} & \lambda_{33} & \lambda_{34} & \lambda_{35} \\ \lambda_{41} & \lambda_{42} & \lambda_{43} & \lambda_{44} & \lambda_{45} \\ \lambda_{51} & \lambda_{52} & \lambda_{53} & \lambda_{54} & \lambda_{55} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0 & 0 \\ 0 & -\sin(2\theta) & \cos(2\theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & 0 & 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

La seconde matrice intervenant dans l'expression 4.30 est la matrice des λ_{ij}^2 :

$$E(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(2\theta) & \sin^2(2\theta) & 0 & 0 \\ 0 & \sin^2(2\theta) & \cos^2(2\theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos^2\theta & \sin^2\theta \\ 0 & 0 & 0 & \sin^2\theta & \cos^2\theta \end{pmatrix} \quad (4.32)$$

Il convient de constater que $E(\theta) = E(-\theta)$.

Soient deux transformations par rapport à la base de référence : une rotation de θ et une rotation de $-\theta$ par rapport à la base des $|\phi_i\rangle$, les données recherchées sont alors les $\beta_{\theta}^{j^2}$ et les $\beta_{-\theta}^{j^2}$. Il convient de préciser que ce cas n'est pas si particulier. En effet, comme explicité précédemment, lorsqu'une rotation se produit dans une pérovskite, des rotations dans des sens contraires se produisent dans les mailles adjacentes du plan. Dès lors, lorsqu'une rotation d'un angle θ se produit dans une maille, alors dans les mailles voisines ce sont des rotations de $-\theta$ qui apparaissent par rapport à la base globale.

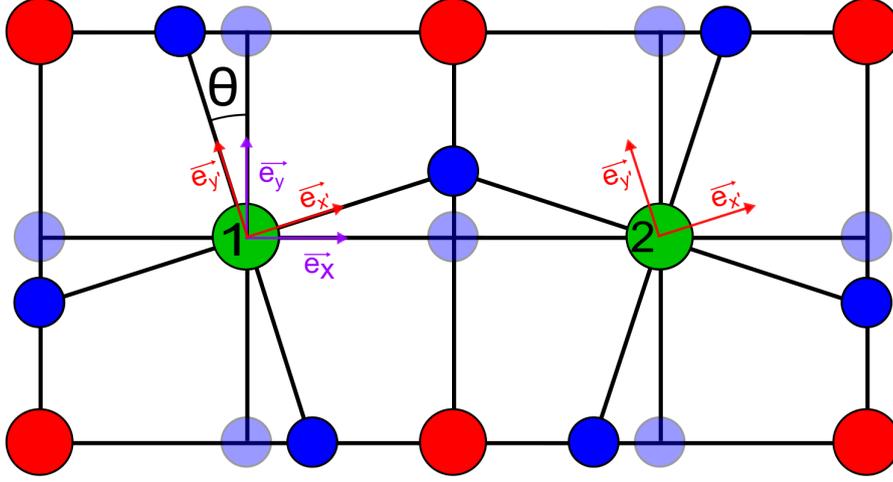


FIGURE 4.5 – Vue en coupe de deux mailles pérovskites avec une rotation dans le plan xy . Les cations A sont en rouge. Les B sont en vert et les oxygènes sont en bleu. La base globale est représentée en mauve tandis que la base locale est en rouge.

Dans ce cas, la somme des $\beta_{\theta}^{j^2}$ et $\beta_{-\theta}^{j^2}$ vaut (preuve en annexe 6.4) :

$$\beta_{\theta}^{j^2} + \beta_{-\theta}^{j^2} = 2 \sum_i \lambda_{ij}^2(\theta) \alpha^{i^2} \quad (4.33)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\beta_{\theta}^{j^2} + \beta_{-\theta}^{j^2}}{2} = \sum_i \lambda_{ij}^2(\theta) \alpha^{i^2} \quad (4.34)$$

$$\Leftrightarrow \overline{\beta^{j^2}} = \sum_i \lambda_{ij}^2(\theta) \alpha^{i^2} \quad (4.35)$$

Dès lors, bien qu'il soit impossible de déterminer chaque $\beta_{\theta}^{j^2}$ individuellement $\forall \theta$, il est possible de calculer à l'aide de la matrice 4.32 un $\overline{\beta^{j^2}}$ moyen entre deux rotations $+\theta$ et $-\theta$. Il suffit pour cela de calculer les DOS dans la base globale et d'y appliquer la matrice à chaque énergie. Cependant, bien que les $\beta_{\theta}^{j^2}$ soient projetés dans la bonne base locale du site 1, les $\beta_{-\theta}^{j^2}$ ne sont pas bien projetés. Les densités d'états électroniques du site 2 sont en effet également projetées sur la base locale du site 1. Mais cette base ne coïncide pas avec les liaisons B-O du site 2.

Il va être possible de déterminer si le second terme présent dans l'équation 4.30 est négligeable ou non. En effet, en observant la différence entre $\overline{\beta^{j^2}}$ et $\beta_{\theta}^{j^2}$, il y a moyen d'accéder à la valeur du second terme.

$$\beta^{j^2} - \overline{\beta^{j^2}} = \sum_i \lambda_{ij}^2 \alpha^{i^2} + 2 \sum_i \sum_{l < i} \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^i \alpha_{m, \mathbf{k}}^l \lambda_{ij} \lambda_{lj} - \sum_i \lambda_{ij}^2 \alpha^{i^2} \quad (4.36)$$

$$= 2 \sum_i \sum_{l < i} \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^i \alpha_{m, \mathbf{k}}^l \lambda_{ij} \lambda_{lj} \quad (4.37)$$

4.3.3 Application au SrTiO₃

Il a été vu précédemment qu'il existait plusieurs approches pour calculer les densités d'états projetées des orbitales d lorsqu'il y avait une rotation des cages d'oxygènes : soit les projeter dans la base globale bien qu'il ne s'agisse pas de la base pertinente, soit négliger un terme dans la transformation des DOS projetées de la base globale à la base locale, soit en alignant les axes directement avec les liaisons. Il va être question ici de regarder quelle approche est la plus pertinente.

Soit dans une maille du SrTiO₃, une condensation du mode AFD correspondant à une rotation des oxygènes d'un angle θ autour de \mathbf{e}_z . Dans les cellules adjacentes à la maille considérée, il apparaît une rotation d'un angle $-\theta$. Soit la base locale, qui est dès lors considérée comme la base pertinente sur laquelle il faut projeter les DOS, la base alignée avec les liaisons B-O d'un site 1 compris dans la maille considérée. Cette base n'est dès lors pas alignée avec les liaisons d'un site 2, correspondant au métal de transition d'une maille voisine dans le plan de rotation. Néanmoins, par symétrie, les DOS dans la base globale sont identiques sur les sites 1 et 2.

Soit le cas pratique d'une rotation d'un angle θ fixé à 12° pour du SrTiO₃. Les orbitales d à considérer pour ce matériau sont les orbitales $3d$. Il est possible en effectuant différents calculs de projections de DOS, d'examiner quelles erreurs sont commises pour les différentes approches.

Dans un premier temps, il est bon de constater que la rotation affecte bel et bien la répartition des DOS projetées. En effectuant un calcul avec les DOS projetées sur la base globale et un second où elles sont projetées sur la base locale, il est possible de comparer les énergies moyennes et de voir que les projections dans la base globale ont tendance à surévaluer l'énergie moyenne de l'orbitale $3d_{xy}$ et sous-évaluer celle de la $3d_{x^2-y^2}$ (voir figure 4.6).

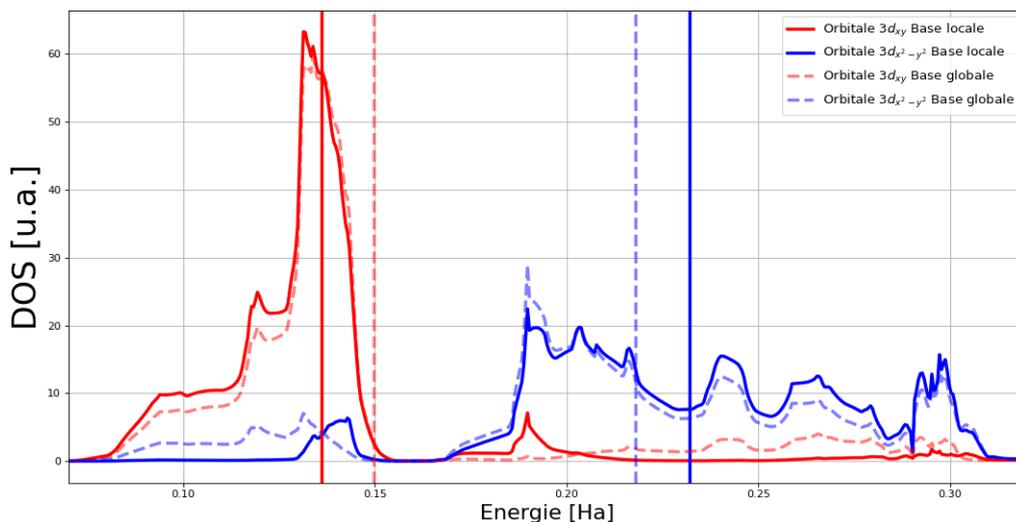


FIGURE 4.6 – Densités d'états électroniques projetées sur les bases globale et locale des orbitales $3d_{xy}$ et $3d_{x^2-y^2}$ du SrTiO₃ en fonction de l'énergie. L'énergie du niveau de Fermi a été placé à 0 Ha. Les barres verticales représentent les énergies moyennes de chaque orbitale.

Ni les DOS projetées des orbitales $3d_{yz}$, ni celles des $3d_{xz}$, ni celles des $3d_{z^2}$ ne sont affectées par des rotations autour de \mathbf{e}_z . La $3d_{z^2}$, c'est dû à son invariance par rotation. Les $3d_{yz}$ et $3d_{xz}$, c'est parce que ce qui est perdu par une est gagné par l'autre, et inversement. Par souci de clarté, ces trois orbitales ne sont donc pas représentées graphiquement.

Les DOS projetées sur la base locale considérée ci-dessus ont été déterminées en modifiant la base de définition du système et en les alignant avec les liaisons B-O sur un site. Il est évident que ces densités d'états ne sont correctement projetées que pour cet atome et uniquement pour ce site puisque les vecteurs de définition ne sont alignés avec les liaisons que sur ce site. Ces DOS correspondent dès lors à celles recherchées au travers d'une transformation des DOS projetées sur la base globale.

Il est à présent opportun de vérifier qu'en appliquant la matrice 4.32 sur les densités d'états projetées sur la base globale, le résultat correspond à la moyenne des DOS du site 1 et du site 2 toutes deux projetées sur la base locale alignée avec les liaisons du site 1.

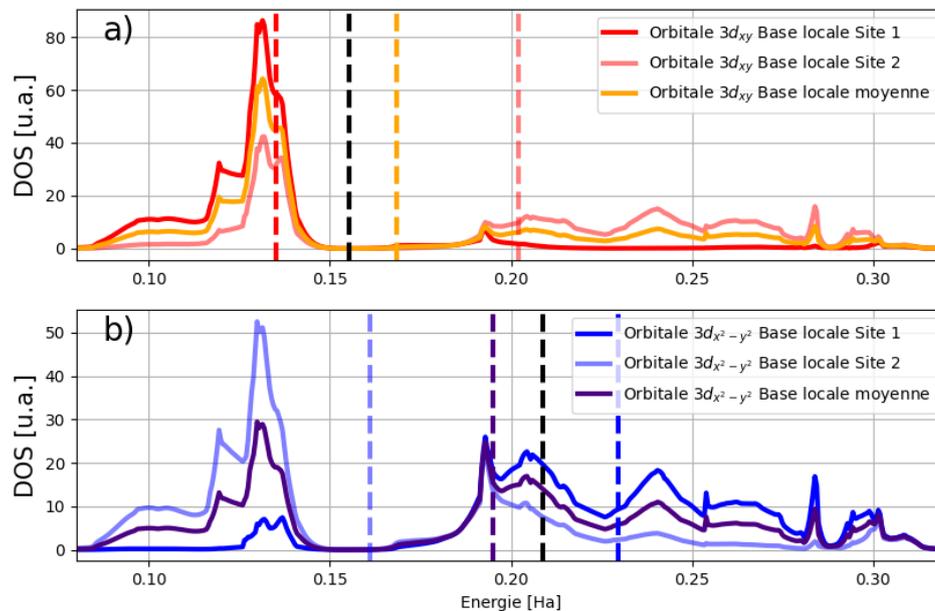


FIGURE 4.7 – Densités d'états électroniques projetées des orbitales a) $3d_{xy}$ b) $3d_{x^2-y^2}$ du titane du SrTiO_3 en fonction de l'énergie pour une rotation de 15 degrés sans application de strain. Les énergies moyennes des orbitales sont représentées par des traits pointillés verticaux. Le trait noir correspond à l'énergie moyenne de l'orbitale dans la base globale.

Comme l'angle entre la base locale, alignée sur les liaisons B-O du site 1, et les liaisons B-O du site 2 correspond à 2θ , plus l'angle de rotation est important et plus les DOS du site 2 vont s'éloigner de celles du site 1 dans la base locale. Dès lors, plus l'angle sera important et plus la correction appliquée sur les DOS de la base globale s'éloignera des DOS correctes. La différence entre la moyenne des DOS projetées sur la base locale et les DOS projetées sur la base locale du site 1 correspond à la contribution du second terme de l'équation 4.30. Comme il est possible de constater en examinant la figure 4.7, la contribution de ce terme n'est pas négligeable. De plus, ces DOS moyennées sont encore

plus éloignées des DOS projetées dans la bonne base que celles projetées sur la base globale.

4.3.4 Conclusions

Lorsqu'un mode AFD est condensé dans une pérovskite, les axes cartésiens globaux ne sont plus alignés avec les liaisons B-O. Dès lors, les projections des densités d'états électroniques sur la base globale ne correspondent plus à la décomposition pertinente.

Bien qu'il soit mathématiquement possible d'effectuer une correction sur les DOS projetées de la base globale afin d'obtenir les DOS correctement projetées dans la base locale, il n'est techniquement pas possible de le faire pour un utilisateur d'*abinit*. Dès lors, différentes approches sont possibles : conserver les DOS de la base globale, effectuer une correction en négligeant le terme inconnu ou alors effectuer un nouveau calcul en alignant la base globale avec la base locale des octaèdres. Cependant, dans le second cas, il a été vu que le terme inconnu n'était pas négligeable. Cette approche n'est donc pas pertinente.

Dès lors, soit l'effet de la rotation de la base est négligé et les DOS projetées dans la base globale sont conservées, soit un nouveau calcul est effectué en alignant la base sur laquelle sont projetées les DOS avec les liaisons B-O.

4.4 Effets des déformations et du strain sur les niveaux d'énergie

Il va donc ici être question d'appliquer ce formalisme au SrTiO_3 pour évaluer l'erreur faite en négligeant la rotation de la base mais également voir l'effet des déformations sur les niveaux d'énergie.

4.4.1 Mode AFD

Bien qu'il ne soit pas possible d'effectuer une correction directement sur les densités d'états projetées sur la base globale afin d'obtenir celles alignées sur les liaisons B-O, il est néanmoins possible de regarder l'effet du mode AFD sur les niveaux d'énergie des orbitales d en effectuant un second calcul.

Il va d'abord être question de regarder l'influence du passage aux projections des DOS sur la base locale à la place de la base globale. Pour cela, le SrTiO_3 va être utilisé comme matériau de référence. Il ne s'agit pas du matériau le plus intéressant à étudier puisque ses états $3d$ sont inoccupés, mais il représente plus un matériau qui va servir de *proof of concept*.

Lorsque le mode AFD et le strain associé sont condensés, l'environnement local de la maille est modifié. Cela risque de modifier l'origine du zéro d'énergie du système calculé par *abinit*. Il faut dès lors réaligner toutes les DOS projetées sur un même zéro afin de pouvoir correctement les comparer. Ce zéro d'énergie a été choisi comme étant l'énergie moyenne de l'orbitale $3s$ du titane. En effet, cette orbitale possède une énergie très localisée et fait partie des couches profondes. Par conséquent, il peut être considéré en très bonne approximation que cette énergie ne varie pas lorsque des déformations sont appliquées sur la matériau. Cette correction n'a pas été appliquée précédemment puisque les DOS comparées correspondaient à un même environnement local.

L'existence d'une mauvaise base sur laquelle sont généralement projetées les densités d'états a été discutée mais il n'a pas encore été observé si l'erreur commise était importante lorsque la base n'était pas modifiée ou si à petits angles de rotations, il est en bonne approximation possible de rester dans la base globale non-alignée avec les liaisons. La première analyse des DOS projetées consiste donc tout d'abord à regarder l'évolution des DOS projetées sur la base globale et sur la base locale en fonction de l'amplitude de condensation du mode AFD et du strain induit (voir figure 4.8).

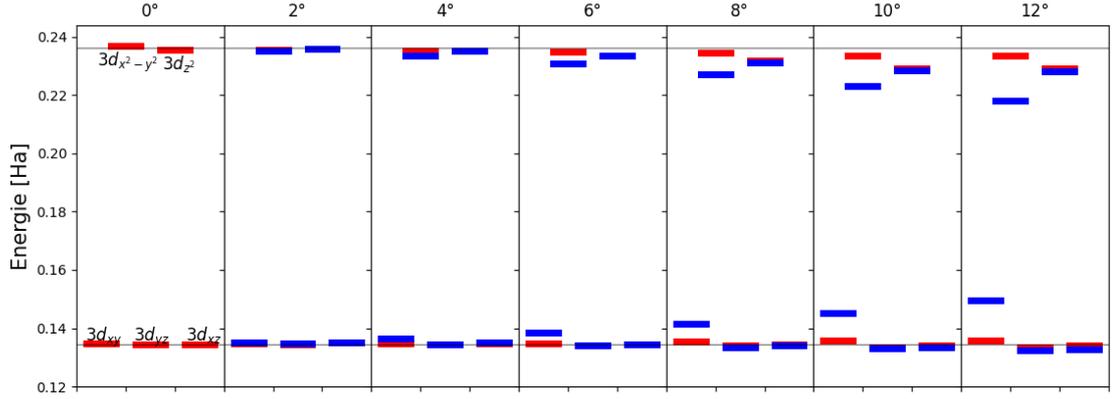


FIGURE 4.8 – Moyenne d'énergie des différentes orbitales 3d du titane dans le SrTiO₃ pour des DOS projetées dans la base locale en rouge et la base globale en bleu, et ce, pour différentes amplitudes de condensation du mode AFD et du strain associé. Les droites horizontales représentent les valeurs moyennes d'énergie des orbitales t_{2g} et e_g de la phase cubique.

Il est bon de rappeler que dû à des erreurs numériques, les DOS projetées de la phase cubique ne sont pas parfaitement dégénérées en orbitales t_{2g} et e_g . En examinant la figure 4.8, il est observé qu'au-delà d'un angle de rotation de l'ordre de 4°, l'erreur commise en projetant sur la mauvaise base dépasse l'effet des erreurs numériques. De plus, les projections sur la base globale tendent à accentuer les levées de dégénérescence des orbitales, et ce, même pour des petits angles de rotation. L'utilisation de la base alignée sur les liaisons B-O est dès lors nécessaire même pour des petits angles pour comprendre ce qu'il se passe au niveau des levées de dégénérescence.

Dans un second temps, il est utile de décomposer la déformation liée à la condensation du mode AFD en une déformation AFD pure et en un strain associé, le mode AFD pur étant un mode qui ne déplace que les atomes d'oxygènes tout en maintenant le paramètre de maille constant. Le mode de strain associé, quant à lui, ne change que la tétragonalité de la maille en modifiant les paramètres de maille. En décomposant la déformation réelle en terme de ces deux sous-déformations, il est possible de déterminer les contributions de chacune à la déformation réelle qui apparaît.

En observant la figure 4.9, il apparaît que comme attendu, les effets de la déformation réelle composée du mode AFD pur et du strain associé correspondent à la somme des contributions de ceux-ci. Il apparaît une levée de dégénérescence des niveaux t_{2g} et e_g . En effet, le niveau $3d_{x^2-y^2}$ acquiert une énergie plus élevée que celle du $3d_{z^2}$. La levée de dégénérescence des états t_{2g} est quant à elle plus légère. Les niveaux $3d_{yz}$ et $3d_{xz}$ ne sont,

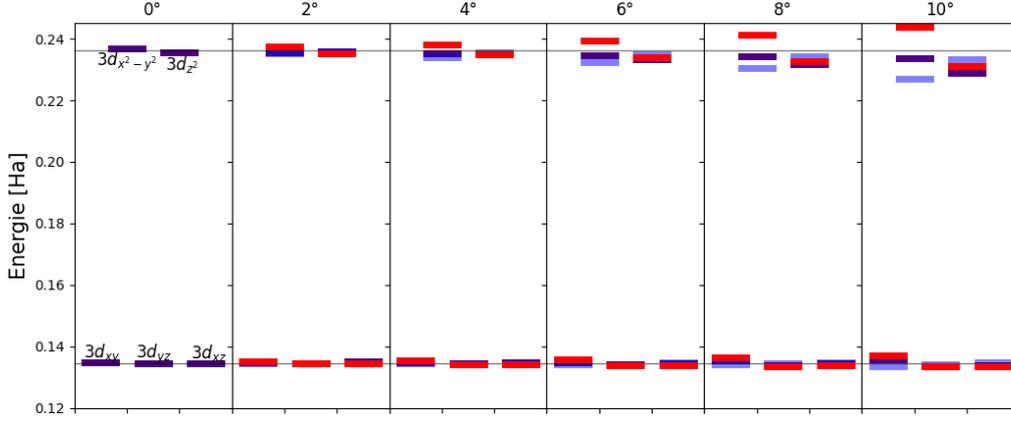


FIGURE 4.9 – Moyenne d'énergie des différentes orbitales $3d$ du titane dans le SrTiO_3 pour des DOS projetées sur la base locale. Les lignes bleues correspondent au cas où seul le mode AFD est condensé, en rouge le cas où seul le strain associé au mode AFD est condensé; et en indigo le cas où le mode AFD et le strain sont condensés. Les droites horizontales représentent les valeurs moyennes d'énergie des orbitales t_{2g} et e_g de la phase cubique.

au delà de l'erreur numérique, pas modifiés par la déformation. En revanche, l'énergie moyenne de l'orbitale $3d_{xy}$ est augmentée.

Les variations d'énergie liées au mode de strain peuvent être perçues de la manière suivante : comme le strain modifie la distance entre les orbitales $3d$ du titane et $2p$ des oxygènes en les rapprochant dans le plan xy , cela a pour effet d'augmenter l'interaction entre ces dernières. Cela augmente donc l'énergie par répulsion coulombienne. L'effet sur l'orbitale $3d_{z^2}$ peut s'expliquer par l'élongation de la liaison et non pas le rétrécissement. Comme les orbitales $3d_{yz}$ et $3d_{xz}$ sont affectées non seulement par le strain dans le plan xy mais aussi par celui dans la direction \mathbf{e}_z , les deux effets sont antagonistes et aucun changement dû au strain n'est observé.

Le mode AFD pur n'a quant à lui aucune incidence sur les orbitales t_{2g} , la levée de dégénérescence observée étant entièrement due au strain. Sur les orbitales e_g , par contre, il a pour effet de diminuer l'énergie moyenne des orbitales. Il est donc possible de remarquer les rôles antagonistes des modes de strains et du mode AFD pur sur l'orbitale $3d_{x^2-y^2}$. En revanche, ces deux modes tendent tous les deux à diminuer l'énergie de l'orbitale $3d_{z^2}$ bien que leurs effets soient moins importants.

4.4.2 Mode Jahn-Teller et mode polaire

Les modes qui seront examinés dans cette sous-section constituent deux modes fréquemment retrouvés dans les matériaux pérovskites : le mode Jahn-Teller et le mode polaire. Par simplicité et pour avoir une base de comparaison, ils seront également condensés dans le SrTiO_3 . Pour ces modes, il n'y a pas de problèmes de projections liés à la rotation des liaisons B-O par rapport à la base globale. Il est donc possible de directement avoir accès à l'évolution des niveaux d'énergie en fonction de l'amplitude de condensation de ces modes.

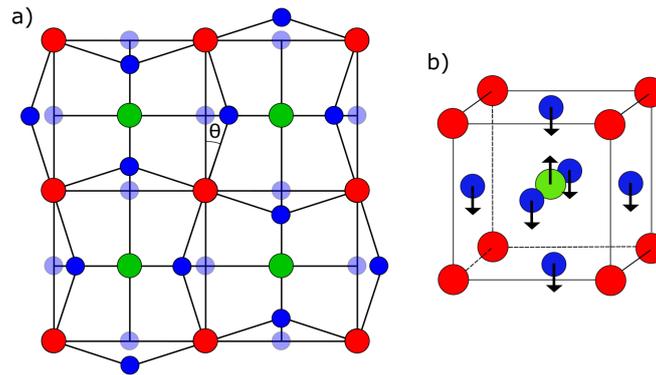


FIGURE 4.10 – a) Mode Jahn-Teller dans le plan xy b) Mode polaire selon \mathbf{e}_z . Par souci de clarté, certains anions ne sont pas représentés. Les cations A sont en rouge, les cations B en vert et les oxygènes sont en bleu. Les positions anioniques avant déplacement sont en bleu transparent.

Le mode Jahn-Teller (JT) est un mode de phonons de haute énergie qui peut également être vu comme une rotation des atomes d'oxygène autour des cations A. Contrairement au mode AFD, les déplacements des oxygènes se font dans les directions de liaisons B-O, ce qui les rapprochent ou les éloignent du métal de transition. Cela a pour effet de fortement distordre la cage d'oxygènes. La relation reliant l'angle de rotation autour de A à l'amplitude de condensation du mode est similaire à celle déterminée pour le mode AFD :

$$dx = \frac{a}{2} \operatorname{tg} \theta \quad (4.38)$$

où dx est l'amplitude de déplacement de l'atome d'oxygène, a le paramètre de maille et θ l'angle de rotation autour du cation A.

Dès lors, pour un angle donné, l'amplitude de déplacement des oxygènes sera égale pour les modes JT et AFD et seule la direction différera. Il sera donc possible d'aisément comparer ces deux modes. En revanche, comme il s'agit d'un mode de haute énergie qui rapproche fortement les atomes d'oxygène vers le métal de transition B, les angles de rotations seront moindres que lorsque le mode AFD était considéré. Le mode JT considéré dans la suite sera un mode nommé M_2^+ , qui correspond à un mode situé en M déplaçant deux atomes d'oxygène dans le plan xy et ne modifiant pas la position du dernier atome d'oxygène.

Le mode polaire considéré dans ce chapitre consiste en un déplacement du métal de transition le long de la direction \mathbf{e}_z et de la cage d'oxygènes dans le sens opposé. Comme la cage est constituée d'anions possédant une charge négative, et que le métal de transition est quant à lui chargé positivement, ces déplacements créent une polarisation dans le matériau. L'amplitude de condensation du mode peut donc être quantifiée grâce à cette polarisation.

Dans un premier temps, il est utile d'observer la modification des paramètres de maille du système en fonction de l'amplitude de condensation de ces modes.

Il est intéressant de constater, en observant la figure 4.11, que comme pour le mode AFD, les condensations des modes Jahn-Teller et polaire induisent des strains dans le matériau. Les effets du mode polaire sont similaires à celui du mode AFD puisqu'il allonge

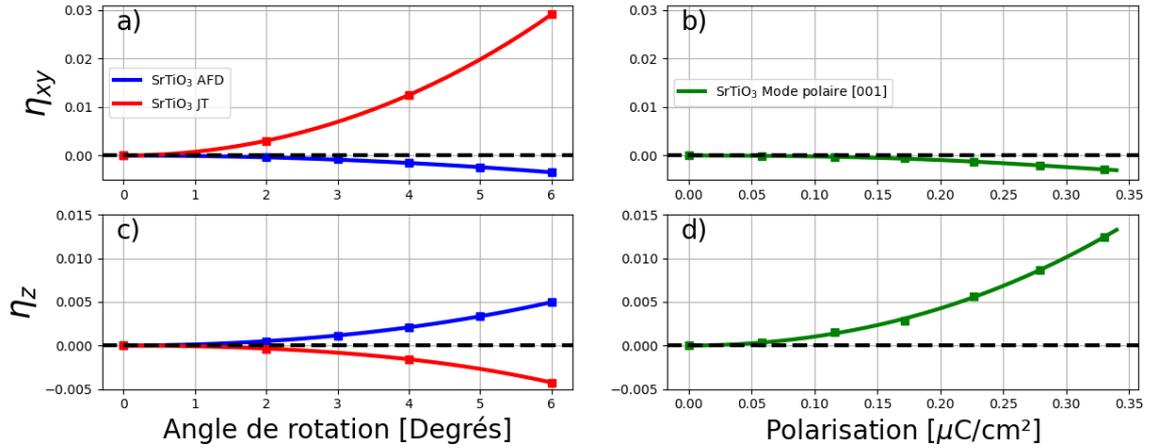


FIGURE 4.11 – a) Strain dans le plan xy pour les modes AFD en bleu et JT en rouge en fonction des angles de rotation autour des cations respectivement B et A. b) Strain dans le plan xy pour le mode polaire en vert en fonction de la polarisation. c) Strain selon \mathbf{e}_z pour les modes AFD en bleu et JT en rouge en fonction des angles de rotation autour des cations respectivement B et A. d) Strain selon \mathbf{e}_z pour le mode polaire en vert en fonction de la polarisation.

le paramètre de maille selon \mathbf{e}_z et les réduit dans le plan xy . En revanche, le mode Jahn-Teller produit des strains inverses : un strain positif et assez important dans le plan xy , et un négatif dans la direction \mathbf{e}_z .

Comme la condensation de ces modes JT et polaire induisent également de manière impropre un strain, il est à nouveau possible de décomposer les condensations de ceux-ci selon un mode pur JT ou polaire et un mode lié au strain.

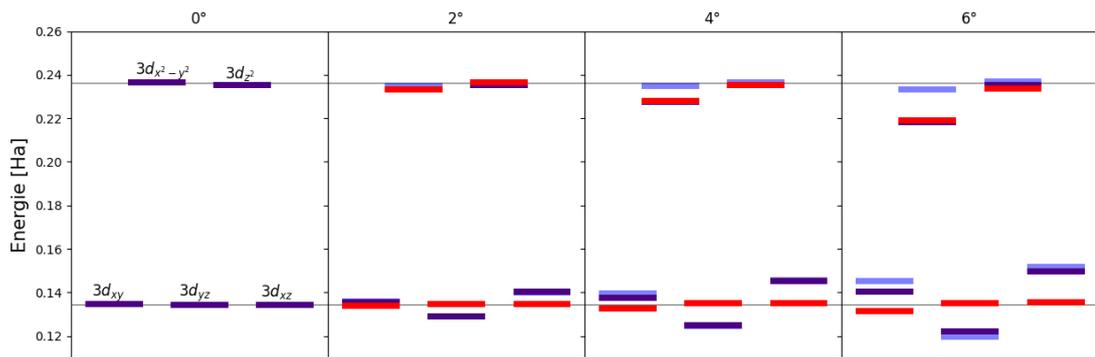


FIGURE 4.12 – Moyenne d'énergie des différentes orbitales 3d du titane dans le SrTiO₃. Les lignes bleues correspondent au cas où seul le mode JT est condensé, en rouge le cas où seul le strain associé au mode JT est condensé ; et en indigo le cas où le mode JT et le strain sont condensés. Les droites horizontales représentent les valeurs moyennes d'énergie des orbitales t_{2g} et e_g de la phase cubique.

Dans le cas du mode JT, il existe cependant une subtilité qui va empêcher de directe-

ment pouvoir analyser les énergies moyennes des orbitales $3d_{yz}$ et $3d_{xz}$. En effet, comme dans le cas du mode AFD, il existe deux sites de cations B qui obtiendront des projections d'orbitales différentes. C'est parce que pour un site les oxygènes sont rapprochés selon une direction e_x et éloignés selon e_y et que dans la cellule adjacente, c'est l'inverse. En observant la figure 4.12, il est observé qu'il existe une différence entre ces deux orbitales $3d_{yz}$ et $3d_{xz}$, il s'agit en fait d'un biais dû à la projection. La véritable position des énergies de ces deux orbitales se situe en réalité à l'énergie moyenne de celles-ci, ce qui correspond à la valeur moyenne des énergies des orbitales t_{2g} . L'effet du strain sur le matériau diminue les énergies des orbitales $3d_{xy}$ et $3d_{x^2-y^2}$ puisque le strain dans le plan va augmenter la distance entre le métal de transition et les oxygènes. Le mode JT pur va, de son côté, principalement affecter l'orbitale $3d_{xy}$ en augmentant son énergie. Dès lors, dans le cas où le mode JT et le strain associé sont condensés, il va à nouveau apparaître une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie t_{2g} et e_g , le strain étant la cause principale de la levée de dégénérescence des orbitales e_g .

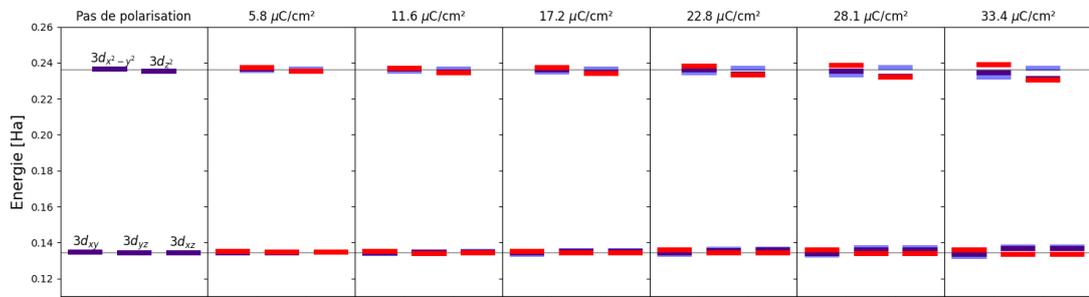


FIGURE 4.13 – Moyenne d'énergie des différentes orbitales $3d$ du titane dans le SrTiO_3 . Les lignes bleues correspondent au cas où seul le mode polaire est condensé, en rouge le cas où seul le strain associé au mode polaire est condensé ; et en indigo le cas où le mode polaire et le strain sont condensés. Les droites horizontales représentent les valeurs moyennes d'énergie des orbitales t_{2g} et e_g de la phase cubique.

La condensation du mode polaire, dont le strain est similaire à celui lié à la condensation d'un mode AFD, va elle aussi générer une levée de dégénérescence au sein des niveaux t_{2g} et e_g du SrTiO_3 . Le strain a un comportement antagoniste vis-à-vis du mode polaire pur pour les orbitales $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{xy}$, le strain augmentant l'énergie moyenne de ces orbitales tandis que le mode polaire pur les diminue. Seul le strain possède une influence sur le niveau d'énergie de l'orbitale $3d_{z^2}$. En revanche, il n'a aucun effet sur les deux dernières orbitales $3d_{yz}$ et $3d_{xz}$ et seul le mode polaire a un effet sur celles-ci.

4.5 Conclusions

Pour conclure ce chapitre, il est intéressant de se rappeler de la motivation initiale : observer l'influence de la condensation du mode AFD sur les niveaux d'énergie des orbitales d . Pour arriver à faire cela, il a tout d'abord été question d'effectuer en *postprocessing* une correction depuis les densités d'états projetées sur une base qui n'est pas alignée avec les liaisons.

Cette correction, dont la forme est désormais connue, est nécessaire pour éviter de surévaluer la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie. Cependant, bien que mathématiquement possible, il n'est pas techniquement possible de l'utiliser puisqu'elle requiert d'avoir accès à des données non accessibles en tant qu'utilisateur du programme *abinit*.

De plus, il a été observé qu'il était possible d'appliquer une autre correction sur les densités d'états projetées dans la base non-alignée avec les liaisons, le résultat obtenu consistant en une moyenne sur deux sites des densités d'états projetées, avec un site correctement aligné et un second mal aligné. Cette correction est au final inutile et il vaut mieux ne pas l'appliquer puisqu'elle a tendance à faire pire que lorsqu'aucune correction n'est appliquée.

Afin de répondre à l'interrogation initiale, il a finalement été question d'aligner manuellement la base de projection avec les liaisons, et ce, pour un cas pratique : le SrTiO_3 . Il a ainsi été observé que la condensation du mode AFD induit une levée de dégénérescence au sein des états t_{2g} et e_g . Comme il a été discuté au chapitre précédent, la condensation du mode AFD peut se décomposer en un mode AFD pur lié au déplacement des oxygènes le long des faces de la maille, et en un mode de strain couplé de manière impropre à celui-ci. Ces deux modes contribuent sur les niveaux d'énergie soit de manière antagoniste, par exemple sur les niveaux $3d_{xy}$ et $3d_{x^2-y^2}$, soit de manière coopérative comme sur le niveau $3d_{z^2}$.

Ces effets ont ensuite été comparés avec des condensations d'autres modes instables également présents dans les pérovskites. Il a ainsi été vu que la condensation du mode AFD produisait des effets similaires à la condensation d'un mode polaire selon \mathbf{e}_z .

Conclusions

Le but de ce travail était d'observer dans les pérovskites ABO_3 les différents effets que produisent les rotations des cages d'oxygènes sur le réseau ainsi que sur les différents niveaux d'énergies d du métal de transition B. Ces niveaux d sont les premiers niveaux inoccupés des pérovskites de type d^0 et la relation directe avec différentes propriétés.

Dans un premier temps, il est intéressant de rappeler la difficulté qui existe pour passer d'une méthode de quantification de l'amplitude de condensation du mode à une autre. En effet, même si la condensation du mode AFD trouve son origine dans des déplacements atomiques, il est plus intuitif de se représenter cette condensation en termes d'angles de rotation. Les expérimentateurs quant à eux préfèrent utiliser les angles de liaisons B-O-B pour caractériser la rotation. Il a donc pu être mis en évidence que le passage de ces angles de liaisons aux angles de rotation autour des axes cartésiens n'était pas évident et qu'il fallait prendre garde en comparant les différents angles présents dans la littérature, les articles ne précisant pas la manière dont ils ont été déduits.

Il est ensuite important de mettre en évidence le couplage existant entre le strain et le mode AFD. En effet, lorsque le mode AFD est condensé, le résultat n'est pas uniquement un déplacement atomique le long des faces. Il s'agit en réalité d'un déplacement des oxygènes et d'une variation des paramètres de maille de la cellule. Il est donc nécessaire lorsque le mode AFD est examiné de prendre en compte ce couplage impropre.

Après l'étude purement liée au réseau, l'effet d'une rotation sur les niveaux d'énergie d du cation B a été examiné. Il a été vu que, contrairement à ce qui est généralement fait, il n'est pas raisonnable de projeter les densités d'états dans une base non-alignée avec les liaisons B-O. Cette mauvaise projection a tendance à surévaluer les effets liés au mode AFD pur.

Il a également été vu que théoriquement, il est possible de corriger les DOS projetées sur une mauvaise base afin d'obtenir les bonnes projections vis-à-vis des liaisons B-O. Cependant, il n'est pas possible en tant qu'utilisateur d'*abinit* d'effectuer la correction. De nouveaux calculs doivent donc être effectués en alignant les axes cartésiens globaux avec les liaisons.

Finalement, les effets de la condensation du mode AFD ont pu être observés : des comportements antagonistes pour les orbitales $3d_{xy}$ et $3d_{x^2-y^2}$ et un comportement coopératif pour l'orbitale $3d_{z^2}$ du mode pur et du strain associé ont pu être mis en évidence. La condensation du mode AFD provoque également des levées de dégénérescence au sein des niveaux t_{2g} et e_g . D'autres comportements antagonistes et coopératifs entre le strain et les modes polaires (et Jahn-Teller) ont également été mis en exergue.

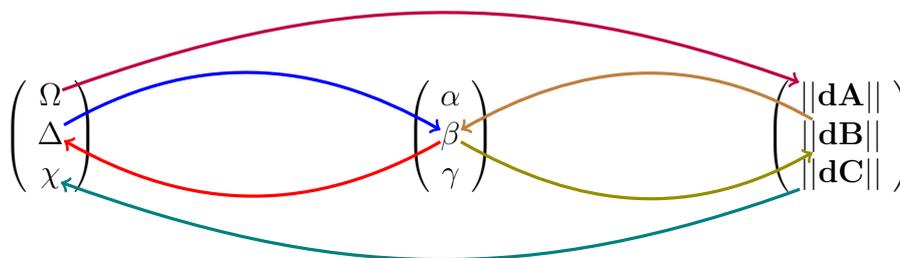
Le cas typique qui a été étudié dans ce manuscrit est le SrTiO_3 . Bien que l'étude de ce matériau fut intéressante dans le sens où elle a permis de mettre en évidence l'importance de projeter dans la bonne base, il ne s'agit sans doute pas du matériau le plus intéressant en terme de couplage électron-phonon puisque ses orbitales $3d$ sont inoccupées. Il serait donc pertinent de s'attarder sur des matériaux avec des orbitales d occupées, voire de s'attarder sur des cas à plusieurs rotations. Ce manuscrit constitue en ce sens une introduction à l'étude des effets du mode AFD sur les niveaux d'énergie.

6.1 Formulaire

Angles expérimentaux

Angles de rotation dans le plan

Déplacements



$$\begin{cases} \cos \Omega = \cos^2 \beta (\sin^2 \alpha - \cos^2 \alpha) + \sin^2 \beta \\ \cos \Delta = \cos^2 \alpha (\sin^2 \gamma - \cos^2 \gamma) + \sin^2 \alpha \\ \cos \chi = \cos^2 \gamma (\sin^2 \beta - \cos^2 \beta) + \sin^2 \gamma \end{cases} \quad (6.1)$$

$$\begin{pmatrix} \alpha^2 \\ \beta^2 \\ \gamma^2 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 & -0.5 \\ 0.5 & -0.5 & 0.5 \\ -0.5 & 0.5 & 0.5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 + \cos \Omega \\ 1 + \cos \Delta \\ 1 + \cos \chi \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{2}{a} \|dA\|\right)^2 \\ \left(\frac{2}{b} \|dB\|\right)^2 \\ \left(\frac{2}{c} \|dC\|\right)^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{tg}^2 \alpha \\ \text{tg}^2 \beta \\ \text{tg}^2 \gamma \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

$$\begin{pmatrix} \text{tg}^2 \alpha \\ \text{tg}^2 \beta \\ \text{tg}^2 \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 & -0.5 \\ 0.5 & -0.5 & 0.5 \\ -0.5 & 0.5 & 0.5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left(\frac{2}{a} \|dA\|\right)^2 \\ \left(\frac{2}{b} \|dB\|\right)^2 \\ \left(\frac{2}{c} \|dC\|\right)^2 \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

$$\begin{cases} \Omega = 2 \arctg \left(\frac{2 \|dA\|}{a} \right) \\ \Delta = 2 \arctg \left(\frac{2 \|dB\|}{b} \right) \\ \chi = 2 \arctg \left(\frac{2 \|dC\|}{c} \right) \end{cases} \quad (6.5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \|dA\| = \frac{s}{2} \cotg \frac{\Omega}{2} \\ \|dB\| = \frac{s}{2} \cotg \frac{\Delta}{2} \\ \|dC\| = \frac{s}{2} \cotg \frac{\chi}{2} \end{array} \right. \quad (6.6)$$

6.2 Cas pratique : résolution numérique

En réalisant un calcul analogue à celui présent dans le corpus principal, c'est-à-dire en partant des angles de liaisons mesurés et en tentant de revenir aux angles de rotation dans le plan initiaux, il est possible de tracer le graphique suivant. Cette fois-ci, le calcul a été résolu numériquement en utilisant le système 3.32.

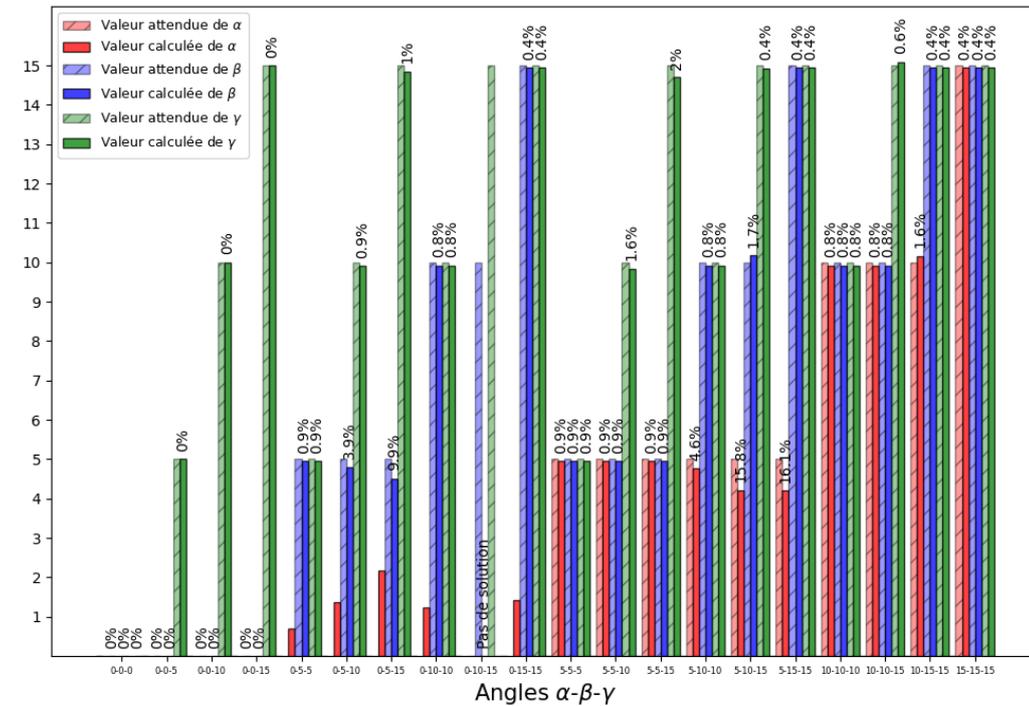


FIGURE 6.1 – Comparaison des valeurs calculées pour les angles de rotation dans le plan avec celles utilisées pour la génération de la structure, celles-ci étant en transparent. Les valeurs des angles α, β, γ utilisés pour la génération de la structure sont en abscisses. L'erreur relative entre la valeur calculée et initiale, lorsqu'il est possible de la calculer, est située au dessus des deux barres associées.

Bien qu'une solution ne soit pas toujours déterminable et qu'il arrive quelquefois qu'un angle théoriquement nul soit non-nul, la résolution de ce système donne de bien meilleurs résultats que lorsque les approximations sont utilisées.

6.3 Graphes supplémentaires

Il est également possible d'observer la variation de volume, la tétragonalité de la maille ainsi que l'évolution de la longueur de liaison à partir des nouveaux paramètres de maille. Pour rappel, si la longueur de liaison est constante dans les trois directions et que la rotation se déroule dans le plan xy , la variation de volume normalisée se traduit par :

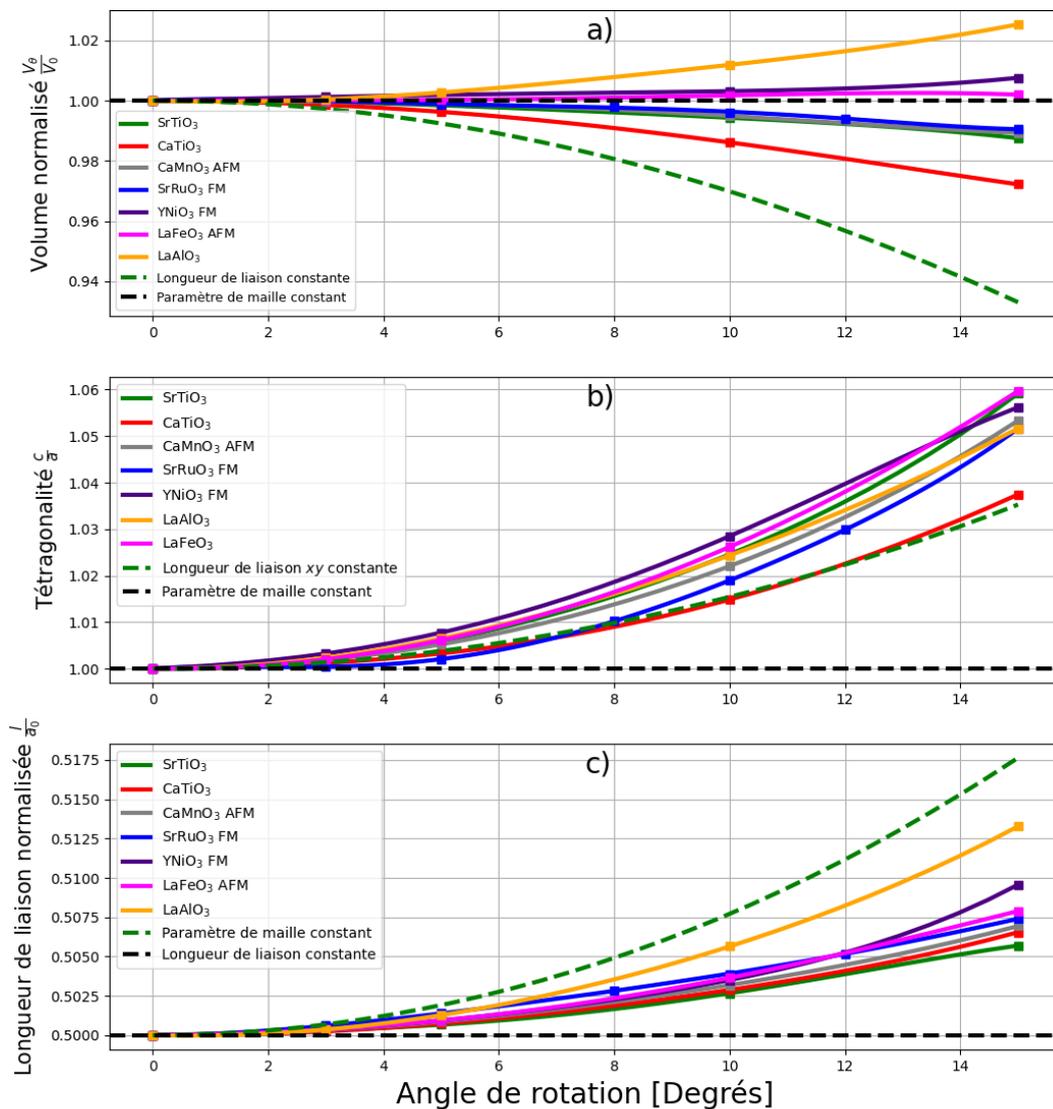
$$\frac{V_\theta}{V_0} = \cos^2\theta$$


FIGURE 6.2 – a) Evolution du volume normalisé b) Evolution de la tétragonalité de la maille c) Evolution de la longueur de liaison normalisée par rapport à l'angle de rotation appliqué.

6.4 Preuve de la relation 4.35

La somme des $\beta_\theta^{j^2}$ et $\beta_{-\theta}^{j^2}$ vaut :

$$\beta_\theta^{j^2} + \beta_{-\theta}^{j^2} = \sum_i \lambda_{ij}^2(\theta) \alpha^{i^2} + 2 \sum_i \sum_{l < i} \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^i \alpha_{m, \mathbf{k}}^l \lambda_{ij}(\theta) \lambda_{lj}(\theta) \quad (6.7)$$

$$+ \sum_i \lambda_{ij}^2(-\theta) \alpha^{i^2} + 2 \sum_i \sum_{l < i} \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^i \alpha_{m, \mathbf{k}}^l \lambda_{ij}(-\theta) \lambda_{lj}(-\theta) \quad (6.8)$$

$$= 2 \sum_i \lambda_{ij}^2(\theta) \alpha^{i^2} + 2 \sum_i \sum_{l < i} \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^i \alpha_{m, \mathbf{k}}^l (\lambda_{ij}(\theta) \lambda_{lj}(\theta) + \lambda_{ij}(-\theta) \lambda_{lj}(-\theta)) \quad (6.9)$$

où la propriété $\lambda_{ij}^2(\theta) = \lambda_{ij}^2(-\theta)$ a été utilisée afin de déterminer l'expression 6.9.

Il convient dès lors d'examiner chaque j individuellement :

Orbitale d_{z^2} ($j = 1$)

$$\beta_\theta^{1^2} + \beta_{-\theta}^{1^2} = 2 \sum_i \lambda_{i1}^2(\theta) \alpha^{i^2} + 2 \sum_i \sum_{l < i} \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^i \alpha_{m, \mathbf{k}}^l (\lambda_{i1}(\theta) \lambda_{l1}(\theta) + \lambda_{i1}(-\theta) \lambda_{l1}(-\theta)) \quad (6.10)$$

$$= 2 \sum_i \lambda_{i1}^2(\theta) \alpha^{i^2} \quad (6.11)$$

Orbitale $d_{x^2-y^2}$ ($j = 2$)

$$\beta_\theta^{2^2} + \beta_{-\theta}^{2^2} = 2 \sum_i \lambda_{i2}^2(\theta) \alpha^{i^2} + 2 \sum_i \sum_{l < i} \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^i \alpha_{m, \mathbf{k}}^l (\lambda_{i2}(\theta) \lambda_{l2}(\theta) + \lambda_{i2}(-\theta) \lambda_{l2}(-\theta)) \quad (6.12)$$

$$= 2 \sum_i \lambda_{i2}^2(\theta) \alpha^{i^2} + 2 \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^3 \alpha_{m, \mathbf{k}}^2 (\lambda_{32}(\theta) \lambda_{22}(\theta) + \lambda_{32}(-\theta) \lambda_{22}(-\theta)) \quad (6.13)$$

$$= 2 \sum_i \lambda_{i2}^2(\theta) \alpha^{i^2} + 2 \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^3 \alpha_{m, \mathbf{k}}^2 (-\sin(2\theta) \cos(2\theta) + \sin(2\theta) \cos(2\theta)) \quad (6.14)$$

$$= 2 \sum_i \lambda_{i2}^2(\theta) \alpha^{i^2} \quad (6.15)$$

Orbitale d_{xy} ($j = 3$)

$$\beta_\theta^{3^2} + \beta_{-\theta}^{3^2} = 2 \sum_i \lambda_{i3}^2(\theta) \alpha^{i^2} + 2 \sum_i \sum_{l < i} \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^i \alpha_{m, \mathbf{k}}^l (\lambda_{i3}(\theta) \lambda_{l3}(\theta) + \lambda_{i3}(-\theta) \lambda_{l3}(-\theta)) \quad (6.16)$$

$$= 2 \sum_i \lambda_{i3}^2(\theta) \alpha^{i^2} + 2 \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^3 \alpha_{m, \mathbf{k}}^2 (\lambda_{33}(\theta) \lambda_{23}(\theta) + \lambda_{33}(-\theta) \lambda_{23}(-\theta)) \quad (6.17)$$

$$= 2 \sum_i \lambda_{i3}^2(\theta) \alpha^{i^2} + 2 \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^3 \alpha_{m, \mathbf{k}}^2 (\sin(2\theta) \cos(2\theta) - \sin(2\theta) \cos(2\theta)) \quad (6.18)$$

$$= 2 \sum_i \lambda_{i3}^2(\theta) \alpha^{i^2} \quad (6.19)$$

Orbitale d_{yz} ($j = 4$)

$$\beta_{\theta}^{4^2} + \beta_{-\theta}^{4^2} = 2 \sum_i \lambda_{i4}^2(\theta) \alpha^{i^2} + 2 \sum_i \sum_{l < i} \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^i \alpha_{m, \mathbf{k}}^l (\lambda_{i4}(\theta) \lambda_{l4}(\theta) + \lambda_{i4}(-\theta) \lambda_{l4}(-\theta)) \quad (6.20)$$

$$= 2 \sum_i \lambda_{i4}^2(\theta) \alpha^{i^2} + 2 \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^5 \alpha_{m, \mathbf{k}}^4 (\lambda_{54}(\theta) \lambda_{44}(\theta) + \lambda_{54}(-\theta) \lambda_{44}(-\theta)) \quad (6.21)$$

$$= 2 \sum_i \lambda_{i4}^2(\theta) \alpha^{i^2} + 2 \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^5 \alpha_{m, \mathbf{k}}^4 (\sin(\theta) \cos(\theta) - \sin(\theta) \cos(\theta)) \quad (6.22)$$

$$= 2 \sum_i \lambda_{i4}^2(\theta) \alpha^{i^2} \quad (6.23)$$

Orbitale d_{xz} ($j = 5$)

$$\beta_{\theta}^{5^2} + \beta_{-\theta}^{5^2} = 2 \sum_i \lambda_{i5}^2(\theta) \alpha^{i^2} + 2 \sum_i \sum_{l < i} \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^i \alpha_{m, \mathbf{k}}^l (\lambda_{i5}(\theta) \lambda_{l5}(\theta) + \lambda_{i5}(-\theta) \lambda_{l5}(-\theta)) \quad (6.24)$$

$$= 2 \sum_i \lambda_{i5}^2(\theta) \alpha^{i^2} + 2 \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^5 \alpha_{m, \mathbf{k}}^4 (\lambda_{55}(\theta) \lambda_{45}(\theta) + \lambda_{55}(-\theta) \lambda_{45}(-\theta)) \quad (6.25)$$

$$= 2 \sum_i \lambda_{i5}^2(\theta) \alpha^{i^2} + 2 \sum_{m, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{m, \mathbf{k}} - \epsilon_0) \alpha_{m, \mathbf{k}}^5 \alpha_{m, \mathbf{k}}^4 (-\sin(\theta) \cos(\theta) + \sin(\theta) \cos(\theta)) \quad (6.26)$$

$$= 2 \sum_i \lambda_{i5}^2(\theta) \alpha^{i^2} \quad (6.27)$$

A partir des équations 6.11, 6.15, 6.19, 6.23 et 6.27, il est possible de généraliser le cas pour tout i :

$$\beta_{\theta}^{j^2} + \beta_{-\theta}^{j^2} = 2 \sum_i \lambda_{ij}^2(\theta) \alpha^{i^2} \quad (6.28)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\beta_{\theta}^{j^2} + \beta_{-\theta}^{j^2}}{2} = \sum_i \lambda_{ij}^2(\theta) \alpha^{i^2} \quad (6.29)$$

$$\Leftrightarrow \overline{\beta^{j^2}} = \sum_i \lambda_{ij}^2(\theta) \alpha^{i^2} \quad (6.30)$$

Bibliographie

- [1] J. P. Attfield, P. Lightfoot et R. Morris, *Perovskites*, Dalton Transactions, **44**, 10541-10542, (2015)
- [2] N-G Park, *Perovskite solar cells : an emerging photovoltaic technology*, Materials Today, Volume 18, Issue 2, (2015)
- [3] M.I Asghar, J. Zhang, H. Wang et P.D. Lund, *Device stability of perovskite solar cells - A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 77, (2017)
- [4] I. Mesquita, L. Andrade et A. Mendes, *Perovskite solar cells : Materials, configurations and stability*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 82, (2018)
- [5] Y. Bai, T. Siponkoski, J. Peränte, H. Jantunen et J. Juuti, *Ferroelectric, pyroelectric, and piezoelectric properties of a photovoltaic perovskite oxide*, Appl. Phys. Lett. **110**, 063903, (2017)
- [6] Y. Fu et D. Singh, *Thermal conductivity of perovskite $KTaO_3$ and $PbTiO_3$ from first principles*, Phys. Rev. Materials **2**, 094408, (2018).
- [7] S Piskunov, E Heifets, R.I Eglitis et G Borstel, *Bulk properties and electronic structure of $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ perovskites : an ab initio HF/DFT study*, Computational Materials Science, Volume 29, (2004)
- [8] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht et R. Kunze, *Perovskite $CaTiO_3$ as an incipient ferroelectric*, Solid State Communications, Volume 110, (1999)
- [9] A. Mercy, J. Bieder, J. Íñiguez et P. Ghosez, *Structurally triggered metal-insulator transition in rare-earth nickelates*, Nat. Commun. **8**, 1677 (2017)
- [10] V. Goldschmidt, *Die Gesetze der Krystallochemie*, Naturwissenschaften, **14**, (1926)
- [11] A. M. Glazer, *Simple ways of determining perovskite structures*, Acta Cryst., **A31**, (1975)
- [12] M. M. Schmitt, Y. Zhang, A. Mercy et P. Ghosez, *Electron-lattice interplay in $LaMnO_3$ from canonical Jahn-Teller distortion notations*, Phys. Rev. B **101**, 214304, (2020)
- [13] <https://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s27-05-crystal-field-theory.html>, consulté le 12 juillet 2021.
- [14] P. Hohenberg et W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).

- [15] W. Kohn et L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [16] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou et Kieron Burke, *Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **100**, (2008)
- [17] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-_The_Central_Science_\(Brown_et_al.\)/06._Electronic_Structure_of_Atoms/6.6%3A_3D_Representation_of_Orbitals](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-_The_Central_Science_(Brown_et_al.)/06._Electronic_Structure_of_Atoms/6.6%3A_3D_Representation_of_Orbitals), consulté le 9 juillet 2021.
- [18] J. Varignon, N. Bristowe, E. Bousquet, et P. Ghosez, *Coupling and electrical control of structural, orbital and magnetic orders in perovskites*, Sci Rep **5**, 15364 (2015)
- [19] T. Mellan, F. Corà, R. Grau-Crespo et S. Ismail-Beigi, *Importance of anisotropic Coulomb interaction in LaMnO₃*, Phys. Rev. **B92**, 085151 (2015).