



HAL
open science

Étude du couplage magnéto-électrique par des calculs ab initio

Julien Varignon

► **To cite this version:**

Julien Varignon. Étude du couplage magnéto-électrique par des calculs ab initio. Electrons fortement corrélés [cond-mat.str-el]. Université de Caen, 2011. Français. NNT: . tel-00651567

HAL Id: tel-00651567

<https://theses.hal.science/tel-00651567>

Submitted on 13 Dec 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

U.F.R. de SCIENCES
ÉCOLE DOCTORALE SIMEM
(Structure, Information, Matière Et Matériaux)



LABORATOIRE de Cristallographie et Sciences des Matériaux



THÈSE

Présentée par

Monsieur **Julien VARIGNON**

Et soutenue

Le 26 octobre 2011

En vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ de CAEN
spécialité : Milieux denses, matériaux et composants

Arrêté du 07 août 2006

Étude du couplage magnéto-électrique par des calculs *ab initio*

MEMBRES du JURY

M. Philippe Ghosez	Professeur, Liège (rapporteur)
M. Fernand Spiegelman	Directeur de Recherche, Toulouse (rapporteur)
M. Pierre Bordet	Directeur de Recherche, Grenoble
M. Ricardo Lobo	Directeur de Recherche, Paris
M. Alain Gellé	Maître de Conférence, Rennes
M. Wilfrid Prellier	Directeur de Recherche, Caen
Mme Marie-Bernadette Lepetit	Directrice de Recherche, Caen (directrice de thèse)

Résumé

Les matériaux multiferroïques sont des composés qui présentent des propriétés remarquables. En effet, il existe dans ces systèmes un couplage magnéto-électrique, c'est-à-dire un couplage entre leurs propriétés électriques et magnétiques. Il est ainsi possible de contrôler la polarisation électrique par l'application d'un champ magnétique, et inversement il est possible de contrôler l'état magnétique par l'application d'un champ électrique.

Lors de ce travail, nous avons étudié la nature des mécanismes mis en jeu dans le couplage magnéto-électrique dans des composés à base d'atome de manganèse : YMnO_3 , MnWO_4 et MnF_2 . Pour cela, nous avons étudié l'évolution du couplage magnétique, avec et sans couplage spin-orbite, en fonction d'un champ électrique appliqué.

Le composé MnF_2 est un composé uniquement magnétique, présentant une transition de phase antiferromagnétique isostructurale. Ce composé présente un phénomène observé dans des composés multiferroïques, c'est-à-dire une renormalisation de la fréquence des phonons à la transition de phase magnétique. L'étude de ce composé a permis de distinguer les effets purement magnétiques des distortions structurales associées à l'apparition d'une polarisation électrique sur l'évolution des fréquences de vibrations à la transition magnétique.

Le composé YMnO_3 est ferroélectrique à température ambiante, avec une polarisation spontanée suivant l'axe \vec{c} de la maille hexagonale, évaluée $6 \mu\text{C.cm}^2$. Il présente également un ordre antiferromagnétique frustré à $T_N=67$ K pour lequel les moments magnétiques sont orientés les uns par rapport aux autres à 120° dans un plan triangulaire perpendiculaire à l'axe \vec{c} . Ce composé ne présente qu'une seule espèce magnétique et est donc un candidat de choix pour l'étude du couplage magnéto-électrique. Nous avons étudié l'évolution du couplage magnétique sous champ électrique et établi que le couplage spin-orbite joue un rôle mineur dans le couplage magnéto-électrique.

Enfin, nous avons étudié le composé MnWO_4 . Ce composé est antiferromagnétique pour des températures inférieures à la température de Néel de 13.6 K. Comme pour le composé YMnO_3 , les atomes de manganèse sont les seules espèces magnétiques dans ce système. Il possède trois structures magnétiques différentes pour des températures inférieures à T_N . L'une de ces structures magnétiques montre un arrangement des moments en spirale donnant naissance à une polarisation spontanée. Nous avons montré que le cou-

plage magnétique entre sites plus proches voisins subissent une forte variation lorsqu'un champ électrique est appliqué. L'évolution du couplage magnétique en fonction du champ varie très faiblement lorsque l'interaction spin-orbite est considérée. Cependant, nous ne pouvons pas conclure que cette dernière est négligeable, du fait qu'elle est responsable de la multiferroïcité de ce matériau.

Nous avons réussi à déterminer le couplage magnéto-électrique dans deux composés types des matériaux multiferroïques. Dans les deux études, nous observons que le couplage magnéto-électrique semble principalement gouverné par un couplage magnéto-élastique. Néanmoins, l'interaction spin-orbite reste cruciale dans la multiferroïcité des matériaux de type II.

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier ma directrice de thèse, Marie-Bernadette Lepetit, pour l'encadrement, l'encouragement et l'élan donné pendant ces trois années de thèse. Merci pour la qualité des échanges scientifiques. Je tiens également à la remercier pour m'avoir donné l'opportunité et m'avoir fait confiance pour travailler sur ce sujet. Je garderai un très bon souvenir de ces trois années et demie.

Je souhaite remercier M. Antoine Maignan, directeur du laboratoire CRISMAT, de m'avoir accueilli durant cette thèse et permis de préparer mon doctorat dans son laboratoire. Je garderai un excellent souvenir, tant sur le plan scientifique qu'humain des 40 mois que j'y ai passé.

Je remercie MM. Ghosez et Spiegelman pour avoir rapporté le mémoire, ainsi que MM. Bordet, Lobo, Gellé et Prellier pour avoir examiné cette thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Sébastien Petit avec qui j'ai partagé le même bureau pendant plus de deux ans. Merci pour les conseils, l'aide et l'attention portée à mon travail. Merci pour la relecture de mes enseignements et de mon mémoire de thèse. Et merci pour la convivialité et les bons moments ! Merci également d'avoir été mon très bon encadrant de monitorat pendant ces trois années.

Je remercie Charles Simon pour les très bons conseils et les discussions scientifiques, et également pour le travail effectué ensemble.

Je remercie Alain Gellé pour sa gentillesse et sa compétence, sans qui cette thèse n'aurait pu avoir lieu.

Merci à Natalia et Kiran, qui ont également travaillé sur YMnO_3 et qui ont pris le temps de m'expliquer ce composé et leurs résultats !

Je remercie Ricardo Lobo et Renaud Schleck pour la collaboration sur l'étude du composé MnF_2 que nous avons réalisée.

Nous remercions Valérie Vallet pour nous avoir fourni le programme EPCISO, permettant de calculer le couplage spin-orbite.

Concernant mon monitorat, je tiens à remercier Bernard Mercey pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser des cours magistraux au cours des mes trois années de thèse. Je remercie également J. F. Hamet de m'avoir permis d'enseigner durant trois ans à l'ENSI-CAEN.

Je remercie tout particulièrement Anne-Claire pour l'aide sur les cours, les surveillances d'examens conviviales et les discussions du matin qui mettent toujours de bonne humeur, ainsi que Jean-Michel pour avoir été un bon collègue durant le stage de Rennes et un bon collègue tout court ! Et tchuss hein !

Merci à Christophe Goupil de m'avoir fait découvrir les joies des manipulations en salle blanche pendant ma troisième année de thèse. Jamais je n'aurai imaginé prendre « plaisir » à manipuler !

D'un point de vue personnel, il m'est impossible d'oublier les amies et amis doctorants, post-doctorants et chercheurs que j'ai rencontré durant cette thèse. Alors merci Adrian, Cédric, Elise, Victor, François G. et François L., Hélène D. et Hélène R., Laure, Sophie, Angélique et Julien, Julie, Montse, Damien, Vincent et enfin Aymeric avec qui j'ai partagé le même bureau pendant un an. Merci à tous pour la bonne humeur durant ces trois années et les très bonnes et nombreuses bières dégustées ensemble ! Et puis Laure et Vincent, j'ai passé une soirée mémorable qui restera une anecdote que je raconterai toute ma vie !

Plus personnellement, Adrian, Cédric, Olivier, Laure et Sébastien, ça a été quelque chose de particulier de pouvoir discuter en toute confiance et en toute sérénité de tout. Vous avoir rencontrés a été un réel enchantement ! Merci, je ne vous oublierai pas !

Merci au club des sportifs du midi, Olivier, Denis, Wilfrid, Alain, Philippe et Nicolas, qui m'ont initié à la course à pied, et sans qui je n'aurais jamais imaginé courir un marathon et deux semi-marathons ! Et c'est promis, je vais continuer à courir !

Montse, les repas à l'essentiel avec toi vont très certainement me manquer, c'était toujours un plaisir de manger avec toi le midi !

Malgré mon passage éclair chez vous, Mickael, Cédric, Pierre-Matthieu et Christian, ce fut un réel plaisir de vous rencontrer ! Et Mickael, merci pour la découverte des nom-

breuses tables de Caen !

Stéphane et Johnny, ce fut une joie de s'adonner à ma passion avec vous : la musique ! Les deux années à vos côtés ont été pour moi une façon de m'échapper du quotidien. Et les soirées et fêtes passées ensemble resteront pour moi parmi les meilleurs moments que j'ai vécu ! Merci les gars, et j'espère que l'on reprendra là où nous en sommes restés !

Merci aux amis de lycée, Arnaud, Sandrine, Laurence, Adrien, Marie, Anthony, Maureen et Charlotte, avec qui il fait toujours bon vivre ! Même si les études se terminent, gardons le contact comme depuis 8 ans !

Je dédicace ce manuscrit à ma famille. Tout d'abord mes parents qui m'ont permis de faire mes études en toute tranquillité et en toute confiance. Merci à ma soeur Valérie qui m'a aidé durant toute ma scolarité et à mon frère Sylvain. Merci également à Tristan, Louise et Bertille qui apportent toujours de la bonne humeur ! Merci à tous !

Je remercie beaucoup une amie, Patricia, avec qui j'ai pu discuter et qui m'a apporté l'aide et le soutien dont j'avais besoin durant ces deux dernières années. Merci beaucoup !

Pour finir, Nathalie, je te remercie pour ta gentillesse, ton soutien, ta sincérité et ta patience dont tu as fait preuve lors de la rédaction de ma thèse que tu as partagée au quotidien. Les derniers mois auront certainement été assez difficiles et interminables, j'ai sans doute été trop peu disponible mais tu as toujours été présente à mes côtés. Sans toi, je n'aurais pas eu la motivation et la confiance nécessaire pour écrire ce mémoire. Ce manuscrit est aussi un peu le tien. Du fond du cœur, merci ! Et il nous reste encore tant de choses à vivre. . . ce n'est que le début !

Table des matières

Résumé	3
Remerciements	5
Table des matières	1
Introduction	5
1 Généralités sur les multiferroïques	9
1 Définition des ordres ferroïques	10
2 Découverte du couplage magnéto-électrique	11
2.1 De la découverte.	11
2.2 . . . à nos jours	13
2.2.1 Manganites orthorhombiques	13
2.2.2 Pérovskites	14
2.2.3 Manganites hexagonales à base de terre rares	16
3 Couplage magnéto-électrique	17
3.1 Énergie libre d'un composé magnéto-électrique	17
3.2 Restrictions sur les symétries	19
3.3 Coexistence de la ferroélectricité et du magnétisme	20
3.3.1 « Règle d^0 »	21
3.3.2 Rôle des paires libres	21
3.3.3 Interaction de Dzyaloshinskii-Moriya	22
3.3.4 Ferroélectricité induite par l'ordre magnétique	22
3.3.4.a Aspects de symétries	23
3.3.4.b Rôle de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya	24
3.3.4.c Modèle KNB	24
3.3.4.d Annulation des courants électriques	25
3.3.4.e Récapitulatif sur ces différents modèles	27
3.3.5 Ferrotoroïdité	28
4 Solutions proposées pour obtenir de la multiferroïcité	29
4.1 Mélange de systèmes indépendants et substitution ionique	29

4.2	Frustration magnétique	30
4.3	Ferroélectricité induite par un ordre de charge	30
4.4	Films minces	32
4.5	Paires libres	33
5	Applications potentielles	33
2	Méthodologie	35
1	Théorie de la fonctionnelle de la densité	38
1.1	Premier théorème de Hohenberg et Kohn	38
1.2	Second théorème de Hohenberg et Kohn	40
1.3	Principe de Kohn et Sham	41
1.4	Fonctionnelles et bases utilisées	43
1.4.1	LDA	44
1.4.2	Fonctionnelles hybrides	45
1.4.3	Bases utilisées	46
1.5	Propriétés électriques et structurales	47
1.5.1	Calcul de la polarisation : phase de Berry	48
1.5.2	Spectre de phonons	52
1.5.2.a	Approximation harmonique	53
1.5.2.b	Matrice dynamique	54
1.5.3	Charges de Born	56
1.5.4	Susceptibilité électrique	56
2	Calcul de couplage magnétique	59
2.1	Méthode	60
2.2	Méthode CASSCF	61
2.3	Selected Active Space + Single excitations	63
2.4	Couplage spin-orbite	70
3	Calcul du couplage magnéto-électrique	71
3	MnF₂	73
1	Le composé MnF ₂	74
2	Résultats expérimentaux	76
3	Étude par des calculs DFT	78
3.1	Détails techniques	79
3.2	Spectre de phonons	79
4	Analyse des interactions magnétiques	83
4.1	Analyse des interactions magnétiques	84
4.1.1	Paramètres géométriques	84
4.1.2	Recouvrement entre orbitales	86
4.2	Évolution des paramètres de maille	88

4.3	Évolution des modes de phonons infrarouge	91
4.3.1	Mode E_{u1}	91
4.3.2	Mode A_{2u}	94
5	Conclusion	96
4	YMnO₃	99
1	État de l'art	100
1.1	Quelques mots sur les manganites orthorhombiques	100
1.2	Manganites multiferroïques hexagonales	101
1.3	Structure et propriétés du composé YMnO ₃	104
1.4	Couplage magnéto-électrique	108
2	Discussion sur le groupe magnétique du composé YMnO ₃	109
2.1	Analyse de symétrie	111
2.2	Développement de Landau	114
3	Étude du couplage magnéto-électrique	118
3.1	Étude DFT	119
3.1.1	Détails techniques	119
3.1.2	Structures de bandes et densité d'états	122
3.1.3	Optimisations de géométries	123
3.1.4	Polarisation spontanée	127
3.1.5	Spectre de phonons	128
3.1.6	Charges de Born et susceptibilité électrique	139
3.1.7	Récapitulatif	142
3.2	Couplage magnétique	143
3.2.1	Détails techniques	144
3.2.2	Couplage magnétique en champ nul	146
3.2.3	Évolution du couplage magnéto-électrique	147
3.2.4	Influence du couplage spin-orbite en fonction d'un champ électrique	154
3.2.5	Récapitulatif	156
4	Conclusion	157
5	MnWO₄	161
1	État de l'art	162
1.1	Structure cristallographique du composé MnWO ₄	162
1.2	Diagramme de phase du composé MnWO ₄	164
1.2.1	Phase AF1	165
1.2.2	Phase AF2	169
1.2.3	Phase AF3	170
1.3	Couplage magnéto-électrique	170

1.3.1	Existence d'une polarisation spontanée et dépendance au champ magnétique	170
1.3.2	Effet magnéto-électrique mémoire	171
2	Étude du couplage magnéto-électrique	175
2.1	Étude DFT	175
2.1.1	Détails techniques	175
2.1.2	Structure de bandes	177
2.1.3	Optimisations de géométrie	178
2.1.4	Spectre de phonons	180
2.2	Couplage magnétique	187
2.2.1	Détails techniques	188
2.2.2	Couplage magnétique en champ nul	191
2.2.3	Évolution du couplage magnéto-électrique	191
2.2.4	Évolution du couplage spin-orbite	195
3	Conclusion	197
Conclusion		201
Appendices		205
A Bases et pseudopotentiels utilisés		207
1	MnF ₂	208
2	YMnO ₃	210
2.1	Calcul de théorie de la fonctionnelle de la densité	210
2.2	Calcul d'interaction de configurations	216
3	MnWO ₄	218
3.1	Calcul de théorie de la fonctionnelle de la densité	218
3.2	Calcul d'interaction de configurations	222
B Résultats de l'optimisation de géométrie de l'état pseudo antiferromagnétique du composé YMnO₃		223
C Structure de bandes de l'état « antiferromagnétique » du composé MnWO₄		229
Bibliographie		231

Introduction

Les matériaux multiferroïques sont des matériaux présentant des propriétés remarquables. Ces composés possèdent au moins deux ordres ferroïques parmi la ferroélasticité, la ferroélectricité, le ferromagnétisme ou encore la ferrotoroïdité. En plus de posséder au moins deux de ces propriétés, il existe un couplage liant ces propriétés entre elles. Il est ainsi possible de contrôler l'une des propriétés en appliquant le champ extérieur caractéristique de l'autre propriété et inversement. Parmi tous ces matériaux, certains d'entre eux sont particulièrement intéressants : ceux présentant à la fois un ordre magnétique et de la ferroélectricité. Le couplage existant entre ces deux propriétés est le couplage magnéto-électrique. Il est d'usage d'étendre la définition de « matériaux multiferroïques » à tous les systèmes présentant un couplage entre un ordre ferroélectrique et un ordre magnétique, que ce dernier soit ferromagnétique, antiferromagnétique, etc. . . Les matériaux présentant ce couplage magnéto-électrique sont usuellement séparés en deux catégories : la première regroupe les matériaux où les transitions de phases des deux ordres sont indépendantes et la seconde catégorie regroupe les matériaux où la transition de phase ferroélectrique est liée à la mise en ordre magnétique.

La compréhension des mécanismes et de la nature du couplage magnéto-électrique est d'un intérêt majeur. En effet, les applications potentielles de ce couplage sont nombreuses, allant du stockage de données à la microélectronique. Bien que l'existence de ce couplage ait été prédite dès la fin des années 1950 et qu'il fut observé dès le début des années 1960, les mécanismes microscopiques à l'origine du couplage restent méconnus. Malgré l'existence de nombreux modèles (principalement basés sur des constatations expérimentales), ces derniers reposent généralement sur l'interaction de spin-orbite (interaction de Dzyaloshinskii-Moriya) mais malheureusement ne fonctionnent que dans certains cas particuliers. En fait, il n'existe à l'heure actuelle aucun modèle théorique général permettant d'expliquer le fonctionnement du couplage magnéto-électrique dans les composés multiferroïques.

Nous proposons dans ce travail une étude *ab initio* visant à apporter des éléments de compréhension sur la nature et les mécanismes mis en jeu dans le couplage magnéto-électrique. Ce travail a été réalisé en collaboration avec les expérimentateurs du labora-

toire CRISMAT, qui ont effectués de nombreux travaux sur les composés multiferroïques, dont nous utiliserons les résultats. Citons par exemple le travail de thèse de N. Bellido portant sur des « Études magnéto-diélectriques dans des oxydes à magnétisme frustré » [1]. La richesse des données expérimentales disponibles a été un point important pour notre travail, nous donnant des points de comparaison et ainsi nous permettant de valider les méthodes de calculs *ab initio* utilisées.

Les techniques de calculs *ab initio* permettent d'accéder aux propriétés physiques des matériaux tels que leur structure, leurs propriétés électriques et magnétiques, mais aussi nous donnent accès aux aspects microscopiques des mécanismes mis en jeu dans le couplage magnéto-électrique. Les matériaux que nous avons étudiés sont des oxydes et des fluorures de manganèse. Ces systèmes sont connus pour présenter une forte corrélation électronique des électrons proches du niveau de Fermi. Il sera par conséquent indispensable de traiter correctement cette corrélation dès lors que les propriétés étudiées sont dominées par les degrés de libertés au voisinage du niveau de Fermi. Malgré les possibilités offertes par les calculs numériques, ceux-ci sont sujets à de nombreuses limitations. En particulier, il n'est pas possible de traiter un système infini avec toute la complexité de la corrélation électronique. Nous avons donc été amenés à utiliser des techniques de calculs différentes (traitant plus ou moins bien la corrélation électronique) selon le type de propriétés étudiées. Nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité pour toutes les propriétés dépendant de la totalité de la densité électronique et des calculs d'interaction de configurations sur des fragments environnés pour les propriétés dépendant essentiellement des électrons proches du niveau de Fermi.

L'étude du couplage magnéto-électrique a nécessité le développement d'une technique de calcul pour accéder aux couplages magnétiques dans les systèmes avec un grand nombre de couches ouvertes par atome. Nous avons également développé une méthodologie permettant de calculer le couplage magnéto-électrique. Cette méthodologie procède en évaluant l'évolution du couplage magnétique sous l'effet d'un champ électrique. Ces calculs nous ont permis d'évaluer l'importance relative des effets magnétostrictifs et des effets de l'interaction de spin-orbite. La nature des mécanismes dominants gouvernant le couplage magnéto-électrique a ainsi pu être établie pour les composés étudiés.

Cette thèse s'articule en cinq chapitres. Le premier chapitre est dédié à l'état de l'art des recherches sur les matériaux multiferroïques et à un bref historique. Nous nous intéresserons plus spécifiquement aux différentes théories décrivant les mécanismes microscopiques du couplage magnéto-électrique.

Dans le second chapitre, nous exposerons la méthodologie utilisée pour déterminer le couplage magnéto-électrique, ainsi que les techniques de calcul tant pour déterminer les propriétés électriques que magnétiques.

Le troisième chapitre concernera l'étude d'un composé « test », purement magnétique. L'étude de ce composé permettra d'une part de valider les techniques de calcul utilisées sur les composés multiferroïques et d'autre part d'étudier la renormalisation des fréquences de phonons à la transition magnétique, phénomène observé dans les multiferroïques et souvent utilisé comme une signature de la multiferroïcité.

Le chapitre quatre sera consacré à l'étude du composé multiferroïque : YMnO_3 . Dans ce composé la ferroélectricité et les propriétés magnétiques ont des origines différentes (multiferroïque de type I). Nous présenterons une étude des propriétés structurales, électriques et magnétiques, et de leur couplage. Ce composé a été très étudié expérimentalement et constitue un archétype des multiferroïques dits de type I.

Dans le dernier chapitre, nous exposerons les résultats de l'étude sur le composé MnWO_4 . Dans ce composé, la ferroélectricité est induite par la mise en place d'un ordre magnétique (multiferroïque de type II). L'origine magnétique de la polarisation spontanée témoigne d'un fort couplage magnéto-électrique et l'on peut s'attendre à ce que les mécanismes microscopiques à l'origine de ce dernier soient différents de ceux présidant le couplage dans le composé YMnO_3 .

Chapitre 1

Généralités sur les multiferroïques

La définition du multiferroïsme des matériaux, des mécanismes mis en jeu ainsi que le contexte dans lequel se situe ce travail sont présentés dans ce chapitre. Après de nombreuses recherches sur le sujet durant les années 1960, l'étude des matériaux multiferroïques et de leurs propriétés a été quelque peu abandonnée dans les années 1980. Le sujet est redevenu d'intérêt majeur au début du nouveau siècle, comme en témoigne la figure 1.1 représentant le nombre de publications par an contenant le mot multiferroïque. Ce renouveau est lié aux découvertes qui ont été effectuées au début des années 2000 — comme la mise en évidence du contrôle de la polarisation spontanée par un champ magnétique relativement faible dans le composé TbMnO_3 [2] — et aux perspectives technologiques ouvertes par ces découvertes. Ainsi la compréhension des mécanismes responsables de ces effets est devenue d'un intérêt majeur.

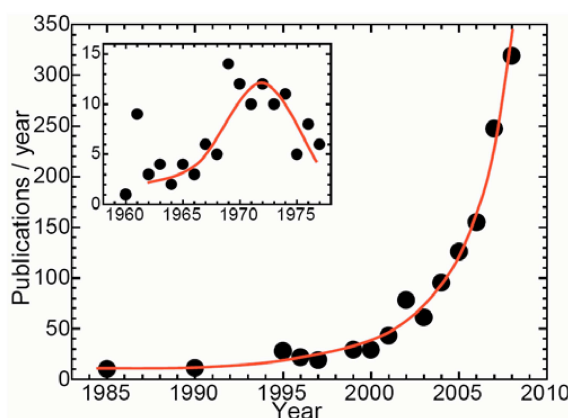


FIGURE 1.1 – Nombre de publications par an contenant le mot multiferroïque. Figure tirée de [3].

Ce chapitre va s'articuler en cinq parties. Dans la première partie, nous définirons les

différents ordres ferroïques, les matériaux multiferroïques et leurs particularités. Dans la seconde partie, nous présenterons un historique de la découverte des matériaux multiferroïques, et plus particulièrement du couplage magnéto-électrique. La troisième partie concernera les fondements théoriques et les mécanismes proposés pour expliquer ce couplage magnéto-électrique. Dans la quatrième partie, nous exposerons les solutions envisagées pour obtenir de la multiferroïcité. Enfin, la dernière partie concernera les applications potentielles de ces matériaux.

1 Définition des ordres ferroïques

Avant de définir un matériau multiferroïque, il convient de définir les différentes propriétés ferroïques observables. Originellement, il existe trois types de propriétés ferroïques :

- la ferroélectricité ;
- le ferromagnétisme ;
- la ferroélasticité.

Un cristal ferroélectrique possède une polarisation électrique spontanée stable et renversible qui se manifeste sous la forme de déplacements atomiques coopératifs. Un cristal ferromagnétique montre une aimantation spontanée stable et renversible due au phénomène quantique d'échange. Un cristal ferroélastique est caractérisé par une déformation que l'on peut retourner par l'application de contraintes sur celui-ci. Enfin, un dernier ordre ferroïque, sujet à débat, a été ajouté récemment aux trois propriétés précédentes : la ferrotoroïdité [4]. Nous reviendrons sur cette dernière propriété plus en détail dans le paragraphe 3.3.5.

Aizu donne la première définition du multiferroïsme en 1970 [5]. *Un cristal est dit multiferroïque lorsqu'il possède deux ou plusieurs états orientés en l'absence de champ extérieur, et que l'on peut passer entre ces états par l'application d'un champ magnétique, d'un champ électrique, de contraintes mécaniques ou toutes combinaisons de ceux-ci.* Néanmoins, les principales recherches s'effectuent sur les matériaux présentant seulement deux des trois propriétés ferroïques, et principalement sur ceux présentant de la ferroélectricité et du ferromagnétisme. Malheureusement, ce type de matériaux est rare. En effet, ces derniers doivent répondre à des conditions de symétries particulières. La définition a été depuis élargie aux matériaux présentant un couplage entre la ferroélectricité et un ordre magnétique, généralement un ordre antiferromagnétique.

Ces matériaux ont été étudiés bien avant la définition de Aizu et étaient appelés *ferroélectroaimants*. Leur intérêt réside dans l'existence d'un couplage entre la ferroélectricité et le magnétisme. Il est ainsi possible de contrôler l'état électrique par l'application d'un champ magnétique et inversement de contrôler l'état magnétique par l'application d'un

champ électrique. Un tel comportement est observé dans le composé TbMnO_3 où la polarisation spontanée peut être renversée par l'application d'un champ magnétique [2]. Le couplage entre les deux paramètres d'ordre est appelé couplage magnéto-électrique, et celui-ci a fait l'objet de nombreuses études, que nous développerons dans les paragraphes suivants.

Les matériaux multiferroïques magnéto-électriques sont usuellement séparés en deux catégories :

- ceux où la ferroélectricité émerge de l'hybridation des orbitales ou d'effets purement structuraux, tels que ceux observés dans BiFeO_3 ou BiMnO_3 [6]. La ferroélectricité et la mise en ordre magnétique ont des origines différentes et des températures de transition différentes. On dit que ces matériaux sont des ferroélectriques magnétiques propres ou encore des multiferroïques de type I.
- ceux où la ferroélectricité est induite par l'ordre magnétique comme observée dans les pérovskites à base de terre rare et de manganèse (TbMnO_3 , DyMnO_3 par exemple). On dit que ces matériaux sont des ferroélectriques magnétiques impropres ou encore des multiferroïques de type II.

2 Découverte du couplage magnéto-électrique

2.1 De la découverte. . .

L'existence d'un effet magnéto-électrique a été pour la première fois évoquée à la fin du 19^{ème} siècle par Curie [7]. À partir d'analyses de symétrie sur les cristaux, il montre qu'une molécule peut se polariser électriquement par l'application d'un champ magnétique, et inversement, qu'elle peut s'aimanter en lui appliquant un champ électrique. Dans son compte rendu de l'académie des sciences en 1926, Bauer évoque également l'existence de ce couplage [8]. À partir de la théorie des milieux diélectriques, il prédit ainsi qu'un champ magnétique parallèle au champ électrique doit augmenter la constante diélectrique dans le cas où le moment électrique et l'axe de la molécule sont confondus. En 1927, bien que des mesures de constantes diélectrique sur des gaz polaires sous champ magnétique ne mettent pas en évidence de couplage magnéto-électrique [9], Van Vleck prédit toujours l'existence de ce couplage qu'il nomme effet magnéto-électrique directionnel et dont les effets sur la constante diélectrique doivent apparaître à fort champ magnétique [10]. Ce n'est qu'en 1956 que Landau et Lifshitz établissent une prédiction théorique de ce couplage à partir de l'analyse thermodynamique d'un système. Ils montrent que le couplage magnéto-électrique doit tenir compte des symétries magnétiques et briser l'inversion temporelle.

En 1957, Dzyaloshinskii démontre théoriquement l'existence de ce couplage dans le composé ferroélectrique et antiferromagnétique Cr_2O_3 par des analyses de symétries magnétiques [11]. Ce couplage est observé expérimentalement et trouvé non nul pour $T \leq T_N=307$ K par Astrov lequel mesure l'évolution de l'aimantation sous champ électrique [12]. Dans ce cas, l'effet magnéto-électrique est généralement noté ME_E . Le couplage magnéto-électrique qui est observé a un comportement linéaire et est noté α . Il a pour valeur $\alpha=4.13$ ps.m⁻¹ pour ce matériau. Rado *et al* complètent ces mesures en observant indépendamment l'effet du champ magnétique sur la constante diélectrique en sus de l'effet précédemment observé, mais également la dépendance en température de ce couplage (voir figure 1.2) [13]. Astrov observe le même comportement dans Ti_2O_3 [14]. Ce couplage est finalement trouvé dans un composé ferromagnétique par Rado sur $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [15]. Au final, ce couplage est observé dans 80 composés, parmi lesquels le composé TbPO_4 montre la plus forte valeur ($\alpha=36.7$ ps.m⁻¹ [16]).

Il faut attendre 1966 et les mesures d'Ascher *et al* sur le composé ferromagnétique-ferroélectrique $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ pour observer le renversement de la polarisation par l'application d'un champ magnétique [17]. En effet, l'application d'un champ magnétique de 6 kOe dans la direction [110] fait passer la polarisation de la direction [001] à $[00\bar{1}]$. Un comportement identique est également observé sur l'aimantation. L'application d'un champ électrique de 5 kV.cm⁻¹ tourne l'aimantation de 90° en passant de la direction [110] à $[1\bar{1}0]$. La figure 1.3 montre l'évolution du signal magnéto-électrique α mesuré par Ascher *et al* reliant la polarisation dans la direction [001] au champ magnétique appliqué dans la direction [110].

Smolenskii et Ioffe mettent en avant les possibilités offertes par la structure pérovskite de formule ABO_3 , dans laquelle peut coexister la ferroélectricité et le magnétisme. En 1961, la première solution polycristalline $((\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3)_{1-x} - (\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3)_x)$ ferroélectrique et antiferromagnétique est synthétisée. Ensuite, la ferroélectricité et l'antiferromagnétisme sont observés dans les manganites hexagonales à base de terre rare, telles que le composé YMnO_3 [18]. Un effet magnéto-électrique colossal est observé dans différents composés, notamment dans les boracites [19], où une renormalisation de 30% de la constante diélectrique est observée sous champ magnétique. Enfin, les composés BiFeO_3 , les boracites ou encore BaMnF_4 montrent une dépendance en température de leur constante diélectrique, où une anomalie sur celle-ci est observée à la température de mise en ordre magnétique, prouvant l'existence d'un couplage magnéto-électrique.

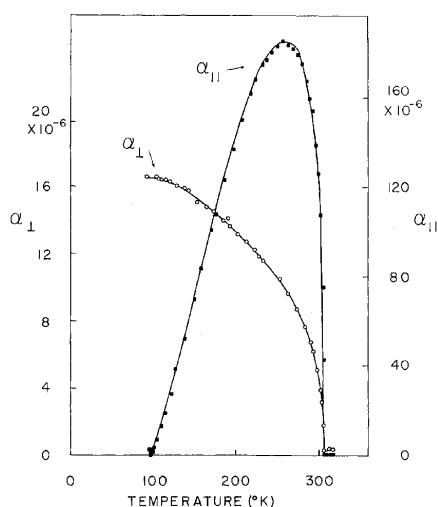


FIGURE 1.2 – Dépendance en température du couplage magnéto-électrique α (sans dimension) dans le composé Cr_2O_3 . Figure tirée de [13].

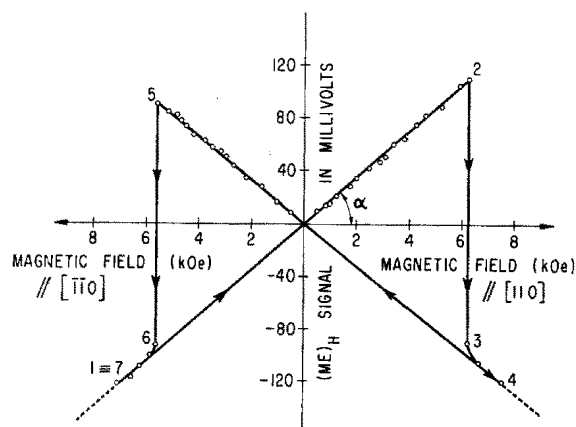


FIGURE 1.3 – Exemple d'un cycle d'hystérésis magnéto-électrique sur $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$. Le coefficient α représente le couplage magnéto-électrique linéaire. Figure tirée de [17].

2.2 ... à nos jours

Après une période très productive au niveau recherche de nouveaux matériaux et compréhension du couplage magnéto-électrique, ce sujet est quelque peu abandonné à partir des années 1980. La difficulté de trouver de nouveaux matériaux et la faiblesse des effets magnéto-électriques mesurés sont en grande partie responsables de cet abandon. Quelques matériaux monophasés ont tout de même été étudiés, comme MnWO_4 [20] ou des pérovskites orthorhombiques comme PrNiO_3 et NdNiO_3 [21]. Le renouveau de l'étude des composés multiferroïques magnéto-électriques a eu lieu au début du nouveau siècle, avec notamment la découverte d'un effet magnéto-électrique colossal dans les composés orthorhombiques à base de manganèse [2]. Cette découverte confirme les applications potentielles de ce couplage. Dans cette partie, nous allons présenter les trois grandes familles de composés multiferroïques les plus couramment étudiées.

2.2.1 Manganites orthorhombiques

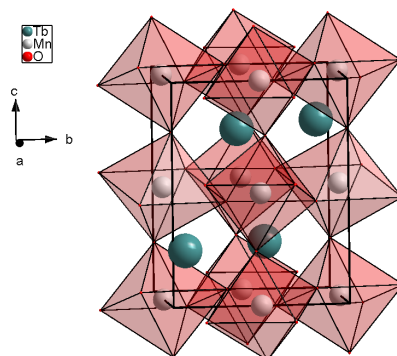
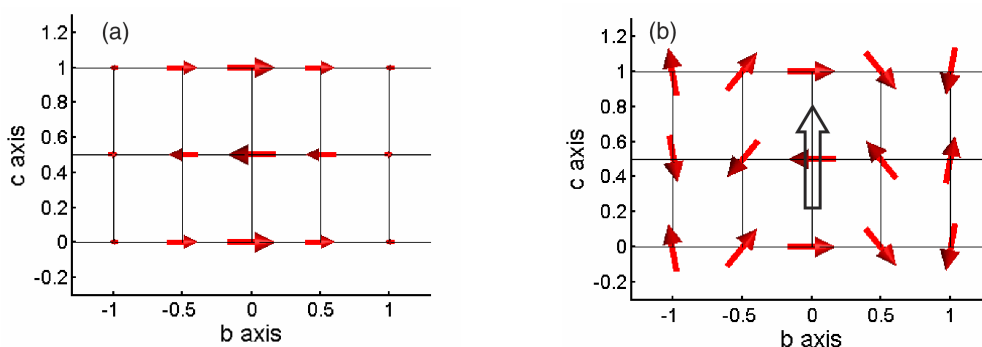
Comme déjà cité, les pérovskites à base d'atomes de manganèse (de formule générale ABO_3 avec $\text{B}=\text{Mn}$) ont fait l'objet d'une découverte importante sur le couplage ma-

gnéto-électrique. En effet, il a été montré qu'il est possible de contrôler la polarisation spontanée par l'application de faibles champs magnétiques sur le composé TbMnO_3 [2]. Pour $27 \text{ K} \leq T \leq 42 \text{ K}$, le composé TbMnO_3 montre un ordre antiferromagnétique incommensurable des moments magnétiques des ions Mn^{3+} . Cet ordre est modulé sinusoidalement (voir figures 1.4 et 1.5) avec un vecteur de modulation \vec{q} de la structure magnétique le long de l'axe \vec{b} . En dessous de $T=27 \text{ K}$, la structure magnétique s'ordonne en spirale avec un vecteur de modulation indépendant de la température. Il y a alors brisure de la symétrie d'inversion, ce qui donne lieu à l'apparition d'une polarisation spontanée selon l'axe \vec{c} évaluée à $P_c \simeq 5 \times 10^{-2} \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'émergence de cette polarisation spontanée due à l'ordre magnétique montre déjà l'existence d'un fort couplage magnéto-électrique. De plus, en appliquant un champ magnétique selon l'axe \vec{b} , il y a réorientation de la polarisation de l'axe \vec{c} à l'axe \vec{b} . Il est également observé une variation de 10% de la constante diélectrique par l'application de faibles champs magnétiques. Le même effet est observé dans d'autres manganites orthorhombiques comme DyMnO_3 [22], TbMn_2O_5 [23] ou DyMn_2O_5 [24]. Enfin, Schmidt *et al* mettent en avant une renormalisation de quelques pourcent de la fréquence des phonons autour de la transition magnétique sur TbMnO_3 [25]. Celle-ci est expliquée comme la conséquence de la mise en ordre magnétique plutôt que liée à l'apparition de la ferroélectricité.

Dans les composés orthorhombiques de formule générale RMn_2O_5 , une autre propriété du couplage magnéto-électrique est observée : les électromagnons. Bien que leur existence soit prédite dès 1969 [27], ce n'est qu'en 2003 que l'étude du composé GdMn_2O_5 par Golovenchits *et al* met en évidence cet effet [28, 29]. GdMn_2O_5 possède des températures de mise en ordre magnétique et ferroélectrique identiques $T_N=T_C=60 \text{ K}$, ce qui est le cas de la plupart des multiferroïques de type II. Son spectre de résonance magnétique a été étudié tant en fréquence qu'en température. Il est caractéristique d'un ordre magnétique à longue portée pour le sous réseau de manganèse antiferromagnétique et le sous réseau de gadolinium, lequel possède un large moment ferromagnétique. Il en a été conclu que le magnétisme provenant des terres rares jouait un rôle important dans les électromagnons. Le rôle des terres rares a aussi été étudié dans les composés YMn_2O_5 et TbMn_2O_5 , où Y^{3+} et Tb^{3+} sont respectivement non magnétique et magnétique. Les spectres des deux composés sont très similaires et les deux composés présentent des électromagnons. Par conséquent, l'origine de ces électromagnons ne peut être attribuée qu'aux atomes de manganèse [30].

2.2.2 Pérovskites

Suite à la découverte d'un fort effet magnéto-électrique dans les pérovskites à base d'atomes de manganèse, de nombreuses études ont été entreprises sur les pérovskites à


 FIGURE 1.4 – Représentation de la structure cristallographique du composé TbMnO_3 .

 FIGURE 1.5 – Représentation schématique de la structure magnétique du composé TbMnO_3 à 35 K (a) et 15 K (b) dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) . Les flèches pleines indiquent la direction et l'ordre de grandeur des moments des atomes de manganèse. La phase modulée sinusoidalement (a) respecte l'inversion de symétrie le long de l'axe \vec{c} . La phase en spirale (b) viole l'inversion de symétrie, autorisant une polarisation spontanée (flèche vide). Figure tirée de [26].

base d'autres atomes magnétiques.

Le matériau le plus étudié est sans doute BiFeO_3 , à cause de ses températures de transition ferroélectrique et magnétique élevées ($T_C=1083$ K et $T_N=643$ K) [31]. Ses températures de mise en ordre élevées font que ce composé est très étudié et utilisé, notamment sous forme de films minces et de solutions solides. En effet, la croissance sous forme de film mince de BiFeO_3 sur un substrat de SrTiO_3 montre une augmentation importante de la polarisation spontanée selon l'orientation de la croissance du film. Ainsi pour la direction de croissance [001], la polarisation spontanée passe d'environ $3 \mu\text{C.cm}^{-2}$ [32] à une valeur d'environ $55 \mu\text{C.cm}^{-2}$, pour la direction [110] à $80 \mu\text{C.cm}^{-2}$, et pour la direction [111] à $100 \mu\text{C.cm}^{-2}$ [33].

Le composé BiMnO_3 fait également parti des structures pérovskites multiferroïques les plus étudiées. En effet, il fait parti des rares matériaux présentant à la fois de la ferroélectricité pour des températures en dessous de 750 K et du ferromagnétisme pour des températures en dessous de 100 K. Ce composé est également très utilisé sous forme de film mince.

2.2.3 Manganites hexagonales à base de terre rares

Les pérovskites à base d'atome de manganèse montrant des propriétés multiferroïques, d'autres systèmes à base de manganèse ont été recherchés. Les composés de formule générale RMnO_3 , où R est une terre rare de faible rayon ionique (R=Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc et In), cristallisent dans une structure hexagonale. La structure est alors non centrosymétrique et autorise une polarisation spontanée. Les températures de mise en ordre antiferromagnétique et ferroélectrique sont bien distinctes ($T_N \simeq 70\text{-}130$ K et $T_C \simeq 570\text{-}1350$ K [34]) faisant de ces matériaux des multiferroïques de type I.

Dans ces composés, les atomes de manganèse reposent au centre de bipyramides formées par les atomes d'oxygène. Ces bipyramides se placent dans des plans perpendiculaires à l'axe \vec{c} de la structure et forment un réseau triangulaire d'atomes de manganèse. Ce réseau triangulaire induit une forte frustration magnétique pour les atomes de manganèse et les moments magnétiques de ces atomes s'arrangent alors dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) à 120° les uns par rapport aux autres. Cette frustration conduit à des propriétés électrique, magnétique et magnéto-électrique différentes de celles observées sur les pérovskites.

Ces composés possèdent différents ordres à longue portée [35] :

- un ordre ferroélectrique ;
- un ordre antiferromagnétique porté par les atomes de manganèse ;
- un ordre magnétique porté par les terres rares, lorsque celles-ci apportent une contribution magnétique.

Un couplage magnéto-électrique a été observé pour la première fois sur le composé YMnO_3 [36], pour lequel un accident à T_N est vu sur l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température. Les mesures de spectroscopie non linéaire de Fiebig *et al* ont ensuite confirmé cette hypothèse [37]. Différentes explications ont été avancées pour expliquer cette anomalie sur la constante diélectrique. Goltsev *et al* ont proposé que l'effet soit dû à l'interaction piezomagnétique entre les domaines ferroélectrique et antiferromagnétique [38]. De leur côté, Hanamura *et al* expliquent ces anomalies par une dépendance des intégrales d'échanges au signe de la polarisation grâce au couplage spin-orbite [39].

Le rôle du sous réseau de terres rares peut être important dans ces systèmes. Il y

a une mise en ordre magnétique à longue portée pour les réseaux de terres rares à des températures plus basses que T_N . Par exemple, dans le composé HoMnO_3 , un ordre antiferromagnétique s'établit pour les ions Ho^{3+} à 40 K, comme mis en évidence par diffusion magnétique résonante de rayons X [40]. Le contrôle de l'ordre magnétique par un champ électrique est observé dans le composé HoMnO_3 [41], dans lequel l'ordre antiferromagnétique des ions Ho^{3+} devient ferromagnétique sous l'application d'un champ électrique.

Il existe donc aujourd'hui de nombreux systèmes montrant un couplage magnéto-électrique et l'existence de celui-ci est bien établi dans différentes structures types. Cependant, les mécanismes qui gouvernent ce dernier ne sont pas établis.

3 Couplage magnéto-électrique

Après avoir présenté la découverte du couplage magnéto-électrique, nous allons dans cette partie aborder les fondements théoriques de l'existence de ce couplage et les différents mécanismes proposés pour l'expliquer.

3.1 Énergie libre d'un composé magnéto-électrique

Landau et Lifshitz sont les premiers à écrire le couplage magnéto-électrique à partir de l'écriture de l'énergie libre \mathcal{F} d'un système [42]. L'énergie libre \mathcal{F} s'écrit de la manière suivante dans une phase ferroélectrique et ordonnée magnétiquement (série de Taylor en fonction des champs extérieurs appliqués sur le système, c'est-à-dire le champ électrique $\vec{\varepsilon}$ et le champ magnétique \vec{H}) :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}(\vec{\varepsilon}, \vec{H}) &= \mathcal{F}_0 \\
 &+ \left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vec{\varepsilon}} \right|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\varepsilon}=\vec{0}}} d\vec{\varepsilon} + \left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vec{H}} \right|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\varepsilon}=\vec{0}}} d\vec{H} \\
 &+ \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \vec{\varepsilon}^2} \right|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\varepsilon}=\vec{0}}} d\vec{\varepsilon}^2 + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \vec{H}^2} \right|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\varepsilon}=\vec{0}}} d\vec{H}^2 + \left. \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \vec{\varepsilon} \partial \vec{H}} \right|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\varepsilon}=\vec{0}}} d\vec{\varepsilon} d\vec{H} \\
 &+ \frac{1}{3!} \left. \frac{\partial^3 \mathcal{F}}{\partial \vec{H}^3} \right|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\varepsilon}=\vec{0}}} d\vec{H}^3 + \frac{1}{3!} \left. \frac{\partial^3 \mathcal{F}}{\partial \vec{\varepsilon}^3} \right|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\varepsilon}=\vec{0}}} d\vec{\varepsilon}^3 \\
 &+ \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^3 \mathcal{F}}{\partial \vec{\varepsilon}^2 \partial \vec{H}} \right|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\varepsilon}=\vec{0}}} d\vec{\varepsilon}^2 d\vec{H} + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^3 \mathcal{F}}{\partial \vec{\varepsilon} \partial \vec{H}^2} \right|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\varepsilon}=\vec{0}}} d\vec{\varepsilon} d\vec{H}^2 \\
 &+ \dots
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

La polarisation du système est définie par la relation $\vec{P} = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vec{\mathcal{E}}}$ et nous avons alors :

$$\begin{aligned} \vec{P} &= -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vec{\mathcal{E}}}\bigg|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\mathcal{E}}=\vec{0}}} - \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \vec{\mathcal{E}} \partial \vec{\mathcal{E}}}\bigg|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\mathcal{E}}=\vec{0}}} d\vec{\mathcal{E}} - \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \vec{\mathcal{E}} \partial \vec{H}}\bigg|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\mathcal{E}}=\vec{0}}} d\vec{H} \\ &\quad - \frac{\partial^3 \mathcal{F}}{\partial \vec{\mathcal{E}} \partial \vec{\mathcal{E}} \partial \vec{H}}\bigg|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\mathcal{E}}=\vec{0}}} d\vec{\mathcal{E}} d\vec{H} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \mathcal{F}}{\partial \vec{\mathcal{E}} \partial \vec{H} \partial \vec{H}}\bigg|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\mathcal{E}}=\vec{0}}} d\vec{H} d\vec{H} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \mathcal{F}}{\partial \vec{\mathcal{E}}^3}\bigg|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\mathcal{E}}=\vec{0}}} d\vec{\mathcal{E}} d\vec{\mathcal{E}} + \dots \\ \vec{P} &= \vec{P}_S + \varepsilon_0 \overline{\overline{\overline{\mathcal{E}}}} d\vec{\mathcal{E}} + \overline{\overline{\overline{\alpha}}} d\vec{H} + \overline{\overline{\overline{\gamma}}} d\vec{\mathcal{E}} d\vec{H} + \frac{1}{2} \overline{\overline{\overline{\beta}}} d\vec{H} d\vec{H} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \mathcal{F}}{\partial \vec{\mathcal{E}}^3}\bigg|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\mathcal{E}}=\vec{0}}} d\vec{\mathcal{E}} d\vec{\mathcal{E}} + \dots \quad (1.2) \end{aligned}$$

Le terme \vec{P}_S correspond à la polarisation spontanée du système, c'est-à-dire à la polarisation mesurée en champs extérieurs nuls, le terme $\varepsilon_0 \overline{\overline{\overline{\mathcal{E}}}}$ correspond au tenseur diélectrique, le terme $\overline{\overline{\overline{\alpha}}}$ correspond au tenseur de couplage magnéto-électrique linéaire, couplant linéairement la polarisation au champ magnétique. Les termes $\overline{\overline{\overline{\beta}}}$ et $\overline{\overline{\overline{\gamma}}}$ sont des tenseurs de rang 3, correspondant à des effets magnéto-électrique de plus haut degré.

On définit également l'aimantation \vec{M} du système par $\vec{M} = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vec{H}}$ et nous avons alors :

$$\begin{aligned} \vec{M} &= -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vec{H}}\bigg|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\mathcal{E}}=\vec{0}}} - \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \vec{H} \partial \vec{\mathcal{E}}}\bigg|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\mathcal{E}}=\vec{0}}} d\vec{\mathcal{E}} - \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \vec{H} \partial \vec{H}}\bigg|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\mathcal{E}}=\vec{0}}} d\vec{H} \\ &\quad - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \mathcal{F}}{\partial \vec{H} \partial \vec{\mathcal{E}} \partial \vec{\mathcal{E}}}\bigg|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\mathcal{E}}=\vec{0}}} d\vec{\mathcal{E}} d\vec{\mathcal{E}} - \frac{\partial^3 \mathcal{F}}{\partial \vec{\mathcal{E}} \partial \vec{H} \partial \vec{H}}\bigg|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\mathcal{E}}=\vec{0}}} d\vec{\mathcal{E}} d\vec{H} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \mathcal{F}}{\partial \vec{H}^3}\bigg|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\mathcal{E}}=\vec{0}}} d\vec{H} d\vec{H} + \dots \\ \vec{M} &= \vec{M}_S + \overline{\overline{\overline{\alpha}}} d\vec{\mathcal{E}} + \mu_0 \overline{\overline{\overline{\mu}}} d\vec{H} + \frac{1}{2} \overline{\overline{\overline{\gamma}}} d\vec{\mathcal{E}} d\vec{\mathcal{E}} + \overline{\overline{\overline{\beta}}} d\vec{\mathcal{E}} d\vec{H} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \mathcal{F}}{\partial \vec{H}^3}\bigg|_{\substack{\vec{H}=\vec{0} \\ \vec{\mathcal{E}}=\vec{0}}} d\vec{H} d\vec{H} + \dots \quad (1.3) \end{aligned}$$

Le terme \vec{M}_S correspond à l'aimantation spontanée du système et $\mu_0 \overline{\overline{\overline{\mu}}}$ correspond au tenseur de susceptibilité magnétique.

L'expression de l'aimantation donnée par la relation 1.3 fait intervenir les mêmes tenseurs que l'expression 1.2. La mesure de la polarisation induite par champ magnétique doit donc donner la même valeur de couplage magnéto-électrique que la mesure de l'aimantation induite par un champ électrique. Cette condition est bien observée expérimentalement dès 1961 sur le composé Cr_2O_3 [13] et se vérifie bien par les deux relations 1.4 et 1.5.

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial \vec{H}} = \overline{\overline{\overline{\alpha}}} + \overline{\overline{\overline{\gamma}}} d\vec{\mathcal{E}} + \overline{\overline{\overline{\beta}}} d\vec{H} \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{\mathcal{E}}} = \overline{\overline{\overline{\alpha}}} + \overline{\overline{\overline{\gamma}}} d\vec{\mathcal{E}} + \overline{\overline{\overline{\beta}}} d\vec{H} \quad (1.5)$$

3.2 Restrictions sur les symétries

L'énergie libre thermodynamique \mathcal{F} d'un système satisfait aux relations de symétrie imposées par le système (car appartient à la représentation irréductible totalement symétrique du système), telles que les rotations, les translations, . . . , mais doit également être invariante par renversement du temps et renversement d'espace. Il en résulte que certains termes sont nuls par symétrie dans l'expression de l'énergie libre 1.1 ou que des restrictions de symétries doivent être imposées sur les tenseurs.

Le champ magnétique est renversé par l'inversion temporelle (que nous noterons τ) et est laissé invariant par renversement d'espace (que nous noterons \mathcal{I}). Par contre, si l'inversion temporelle est appliquée un nombre pair de fois, le champ magnétique est alors invariant. L'aimantation \vec{M} se transforme de la même manière que le champ magnétique.

$$\begin{aligned}\tau^{2n+1}(\vec{H}) &= -\vec{H} & \mathcal{I}^{2n+1}(\vec{H}) &= \vec{H} \\ \tau^{2n}(\vec{H}) &= \vec{H} & \mathcal{I}^{2n}(\vec{H}) &= \vec{H}\end{aligned}\quad (1.6)$$

Le champ électrique est invariant par renversement temporel mais est retourné par l'inversion d'espace. Si le renversement d'espace est appliqué un nombre pair de fois, le champ électrique est alors invariant. La polarisation \vec{P} se transforme de la même manière que le champ électrique.

$$\begin{aligned}\tau^{2n+1}(\vec{\mathcal{E}}) &= \vec{\mathcal{E}} & \mathcal{I}^{2n+1}(\vec{\mathcal{E}}) &= -\vec{\mathcal{E}} \\ \tau^{2n}(\vec{\mathcal{E}}) &= \vec{\mathcal{E}} & \mathcal{I}^{2n}(\vec{\mathcal{E}}) &= \vec{\mathcal{E}}\end{aligned}\quad (1.7)$$

Afin de conserver l'invariance de l'énergie libre thermodynamique \mathcal{F} sous les opérations de symétries, des contraintes doivent être imposées sur les tenseurs $\overline{\overline{\alpha}}, \overline{\overline{\beta}}, \overline{\overline{\gamma}}, \dots$. Par exemple, le terme de couplage magnéto-électrique linéaire $\overline{\overline{\alpha}}$ intervient à travers le terme $\overline{\overline{\alpha}}d\vec{\mathcal{E}}d\vec{H}$ et nous avons

$$\tau(\overline{\overline{\alpha}}\vec{H}) = -\overline{\overline{\alpha}}\vec{H} \quad \mathcal{I}(\overline{\overline{\alpha}}\vec{H}) = -\overline{\overline{\alpha}}\vec{H} \quad (1.8)$$

Le tenseur de couplage magnéto-électrique linéaire $\overline{\overline{\alpha}}$ doit donc briser simultanément l'inversion temporelle et d'espace pour permettre à un effet magnéto-électrique linéaire d'exister

$$\tau(\overline{\overline{\alpha}}) = -\overline{\overline{\alpha}} \quad \mathcal{I}(\overline{\overline{\alpha}}) = -\overline{\overline{\alpha}} \quad (1.9)$$

Afin de prendre en compte l'inversion temporelle, les groupes ponctuels magnétiques ou groupes de Heesch-Shubnikov sont utilisés. Il y a 122 groupes ponctuels magnétiques et 1651 groupes d'espaces magnétiques au total. Ces groupes d'espaces magnétiques sont

constitués des opérations « classiques » de cristallographie auxquelles l'inversion temporelle est combinée à une partie (ou toutes) des opérations de symétries. Pour obtenir une polarisation, il faut que le barycentre des charges positives et négatives ne soient pas confondus. Pour cela, il ne doit pas y avoir de centre d'inversion. Parmi les 122 groupes ponctuels magnétiques, seulement 31 autorisent la ferroélectricité. Pour obtenir une aimantation, il ne faut pas de miroir le long de la direction de l'aimantation. Seuls 31 groupes autorisent une aimantation spontanée. Au final, une polarisation et une aimantation peuvent coexister dans seulement 13 groupes ponctuels (voir figure 1.6). Les 13 groupes ponctuels magnétiques à l'intersection sont : 1, 2, m, 2', m', m'm2', m'm'2, 4, 4m'm', 3, 3m', 6 et 6m'm'. La notation prime correspond à l'inversion temporelle.

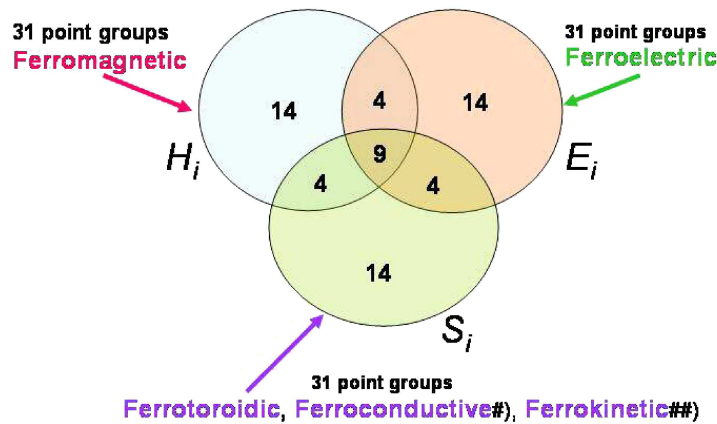


FIGURE 1.6 – Groupes ponctuels magnétiques autorisant la ferroélectricité et/ou le ferromagnétisme et/ou la ferrotoroïdité. Figure tirée de [43].

Nous voyons donc que l'obtention de composé à la fois ferroélectrique et ferromagnétique est rendu difficile par ces restrictions de symétries. Ces composés sont donc rares dans la nature. Dans le cas où l'antiferromagnétisme et la ferroélectricité coexistent, seule la ferroélectricité est un paramètre limitant d'un point de vue des symétries. Le nombre de composés est alors beaucoup plus conséquent.

3.3 Coexistence de la ferroélectricité et du magnétisme : mécanismes mis en jeu

Il existe plusieurs mécanismes proposés pour expliquer et induire la multiferroïcité dans les matériaux. Nous allons les aborder dans cette partie.

3.3.1 « Règle d^0 »

Il est accepté dans la communauté que s'il existe peu de systèmes multiferroïques, c'est à cause de l'incompatibilité entre le magnétisme et la ferroélectricité. Ce principe est la « règle d^0 » proposée par Hill [44]. Cette règle a été établie sur les structures pérovskites et suppose que le magnétisme et la ferroélectricité sont portés par une même entité. Hill considère que la ferroélectricité est liée à une hybridation des orbitales d et à un transfert électronique entre les atomes de ligands (atomes d'oxygène) et les atomes magnétiques. Cette condition nécessite donc que les orbitales d des atomes magnétiques soient vides, ce qui est incompatible avec le magnétisme, qui nécessite des orbitales d remplies. Hill conclue donc à l'incompatibilité entre la ferroélectricité et le magnétisme.

Cette règle n'est cependant pas générique, elle ne s'applique que dans certain cas particulier. En effet, il est tout à fait possible qu'il y ait des orbitales d vides accueillant les transferts d'électrons alors que d'autres orbitales d seraient occupées (atomes en couches $3d^4$ par exemple). Ceci est d'autant plus vrai que les orbitales portant les électrons sont celles de plus basse énergie et que celles pointant dans la direction des anions sont plus hautes en énergie (théorie de champ de ligand). Enfin, il est tout à fait possible que la ferroélectricité soit portée par une autre entité que celle qui porte le magnétisme (par exemple celle en site A dans la structure pérovskite). Cette dernière hypothèse est vérifiée dans le système YMnO_3 dans lequel le magnétisme est porté par les atomes de manganèse et la ferroélectricité due essentiellement à un déplacement de la terre rare Y [45].

3.3.2 Rôle des paires libres

Les structures pérovskites à base d'ions Bi^{3+} dérogent au principe d'exclusion de la ferroélectricité et du magnétisme (« règle d^0 » susmentionnée) : BiCrO_3 , BiFe_3 et BiMnO_3 . En effet, ces trois matériaux présentent des couches partiellement remplies $3d^3$ pour Cr^{3+} , $3d^4$ pour Mn^{3+} et $3d^5$ pour Fe^{3+} . Pour ces composés, un autre mécanisme favorisant la ferroélectricité est mis à l'œuvre : l'existence d'une paire libre ns^2 provenant de l'ion Bi^{3+} qui favorise la brisure du centre d'inversion. En effet, ces paires libres sont instables et préfèrent un mélange de l'état ns^2 et de l'état excité ns^1np^1 (hybridation sp). Selon l'orientation de ces paires libres, des dipôles électriques se forment et conduisent à la perte du centre d'inversion. Les calculs *ab initio* effectués par Seshadri et Hill mettent en évidence ce mécanisme, en effet l'abaissement d'énergie dû à l'hybridation des paires libres va de quelques meV à 1eV [6]. Ce mécanisme offre clairement de grandes possibilités pour le design de matériaux multiferroïques, comme nous le mentionnerons dans le paragraphe 4.

3.3.3 Interaction de Dzyaloshinskii-Moriya

Dans un Hamiltonien non relativiste, il n'existe aucune interaction permettant de coupler le spin avec les degrés de liberté de charge. Le terme le plus évident permettant de coupler ces termes est l'interaction de spin-orbite. L'origine physique du terme du couplage spin-orbite provient du déplacement de l'électron dans le champ magnétique créé par les déplacements des noyaux dans le référentiel de l'électron. Il s'agit d'un terme relativiste [46]. Cette interaction est de la forme suivante

$$\hat{H}_{SO} = -\lambda \vec{L} \cdot \hat{S} \quad (1.10)$$

et fait intervenir le moment cinétique orbitaire \vec{L} , le moment cinétique de spin \vec{S} et un préfacteur λ dépendant du gradient du potentiel électrostatique $v(\vec{r})$ vu par l'électron

$$\lambda = \frac{1}{c^2} \frac{1}{r} \vec{\nabla}_r v(\vec{r}) \quad (1.11)$$

Dès 1957, Dzyaloshinskii met en avant la possibilité qu'un faible ferromagnétisme doit être possible dans les composés antiferromagnétiques tel que Fe_2O_3 et propose l'existence d'un invariant dans l'énergie libre de la forme suivante :

$$E_{DML} = \vec{D} \cdot (\vec{M} \wedge \vec{A}) \quad (1.12)$$

où \vec{D} est un coefficient vectoriel spécifique au matériau, \vec{M} est l'aimantation et \vec{A} le paramètre d'ordre antiferromagnétique. Moriya propose en 1960 une expression microscopique de la relation 1.12 [47] si S_a et S_b sont des spins localisés sur des sites a et b

$$E_{ab}^{DM} = \vec{d}_{ab} \cdot (\vec{S}_a \wedge \vec{S}_b) \quad (1.13)$$

où \vec{d}_{ab} est le facteur de Dzyaloshinskii-Moriya. Cette expression traduit l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya.

Cette dernière interaction étant l'interaction la plus simple permettant de coupler les degrés de liberté d'espace à travers \vec{L} (ou \vec{d}) et de spin \vec{S} . Elle est par conséquent souvent considérée dans la communauté comme l'interaction gouvernant le couplage magnéto-électrique.

3.3.4 Ferroélectricité induite par l'ordre magnétique

Les composés multiferroïques de type II sont ceux présentant l'effet magnéto-électrique le plus intéressant et surtout le plus fort à cause de l'origine magnétique de la ferroélectricité. La polarisation spontanée est induite par un ordre magnétique particulier dans

ces composés, comme observée dans TbMnO_3 [2], TbMn_2O_5 [23], dans $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [48] ou encore dans $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ [49]. Dans ces systèmes, la ferroélectricité n'apparaît que dans un état magnétique ordonné en hélice ou en spirale. Cet ordre magnétique est généralement de période non compatible avec la périodicité du réseau cristallin, et induit la brisure du centre d'inversion. Une polarisation peut alors émerger dans ces systèmes, bien que celle-ci soit relativement peu élevée, de l'ordre de quelques dixièmes de $\mu\text{C.cm}^{-2}$ au plus [50]. Cependant, le couplage magnéto-électrique observé est relativement élevé par rapport aux composés multiferroïques de type I.

Il existe différentes hypothèses dans la littérature pour expliquer l'apparition de la polarisation spontanée dans les matériaux multiferroïques de type II, nous allons décrire les plus utilisés.

3.3.4.a Aspects de symétries

Mostovoy propose une approche phénoménologique de type Ginzburg-Landau pour expliquer la polarisation spontanée [51]. À partir des opérations d'inversion temporelle (τ) et d'espace (\mathcal{I}) sur la polarisation \vec{P} et l'aimantation \vec{M} , Mostovoy considère dans son développement de Landau des termes en M^2 afin de laisser l'énergie libre invariante par rapport à \mathcal{I} et τ . Souhaitant conserver un terme de couplage linéaire entre la polarisation et l'aimantation, il doit faire intervenir un facteur dépendant de la position dans ce terme pour restituer l'invariance de \mathcal{F} par rapport à \mathcal{I} et un second facteur en \vec{M} pour restituer l'invariance par rapport à τ . Il considère alors que la manière la plus simple de coupler linéairement la polarisation avec l'aimantation, et de laisser l'énergie libre invariante par rapport à \mathcal{I} et τ , est de faire intervenir un gradient de l'aimantation. Il propose alors l'expression suivante de l'énergie libre :

$$\mathcal{F} = aP^2 + bM^2 + \gamma\vec{P} \cdot [\vec{M}(\vec{\nabla}_r \cdot \vec{M}) - (\vec{M} \cdot \vec{\nabla}_r)\vec{M} + \dots] \quad (1.14)$$

où a , b et γ sont des termes de couplage invariant sous les opérations τ et \mathcal{I} .

À partir de cette expression, Mostovoy détermine l'expression de la polarisation suivante

$$\vec{P} = \frac{\gamma}{a} [\vec{M}(\vec{\nabla}_r \cdot \vec{M}) - (\vec{M} \cdot \vec{\nabla}_r)\vec{M}] \quad (1.15)$$

Mostovoy décrit ensuite la structure magnétique en spirale de ces matériaux en écrivant que l'aimantation est fonction de la position \vec{r} et du vecteur de modulation \vec{q} définissant la propagation de la spirale

$$\vec{M} = M_1 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r})\vec{e}_1 + M_2 \sin(\vec{q} \cdot \vec{r})\vec{e}_2 + M_3\vec{e}_3 \quad (1.16)$$

où \vec{e}_1 , \vec{e}_2 et \vec{e}_3 décrivent une base orthogonale.

Il arrive alors à la conclusion que la polarisation doit être transverse au vecteur de modulation \vec{q} de la structure magnétique en spirale et au vecteur \vec{e}_3 , avec la relation suivante pour la valeur moyenne de la polarisation

$$\langle \vec{P} \rangle = \frac{1}{V} \int d\vec{r} \vec{P} = \frac{\gamma}{a} M_1 M_2 [\vec{e}_3 \wedge \vec{q}] \quad (1.17)$$

Mostovoy conclut que l'axe de rotation de la spirale (\vec{e}_3) et que la direction de propagation de cette dernière ne doivent pas être confondus. De plus, une structure magnétique modulée sinusoidalement (c'est-à-dire M_1 ou M_2 nul) ne peut induire de polarisation.

3.3.4.b Rôle de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya

Sergienko et Dagotto proposent que dans les structures pérovskites à base de manganèse, la ferroélectricité est induite par l'interaction de spin-orbite [52]. En effet, pour une chaîne d'atome Mn-O-Mn, les auteurs montrent que le mouvement des atomes lors de la distorsion de la structure n'induit pas de polarisation spontanée lorsque seule l'interaction de superéchange est considérée. Lorsque l'interaction de spin-orbite n'est pas négligée, ils montrent que des déplacements atomiques sont favorisés dans une direction perpendiculaire à la chaîne Mn-O-Mn. Une polarisation est alors autorisée dans une direction perpendiculaire au vecteur de propagation de la spirale.

Cette hypothèse est corroborée par des calculs de type Monte-Carlo sur la famille de composés RMnO_3 [52, 53]. La polarisation calculée dans les structures magnétiques en spirale, en prenant en compte l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, reproduit bien les valeurs mesurées expérimentalement. Il est conclu que l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, en compétition avec d'autres interactions d'échange, stabilise l'ordre magnétique en spirale ou en hélice, alors que l'effet displacif de cette dernière induit la ferroélectricité.

3.3.4.c Modèle KNB

Le modèle proposé par Katsura, Nagaosa et Balatsky [54] est celui le plus répandu et le plus simple. Ce modèle repose sur un cluster formé de deux atomes magnétique et d'un atome d'oxygène, pontant les interactions entre atomes magnétiques (voir figure 1.7). Dans ce modèle, la structure magnétique non colinéaire est supposée provenir d'interactions d'échange en compétition.

Pour une chaîne de spins, ils supposent l'existence d'un courant de spin $\vec{j}_{\vec{r}}$ entre les sites magnétiques a et b . Ce courant est proportionnel au produit vectoriel des directions

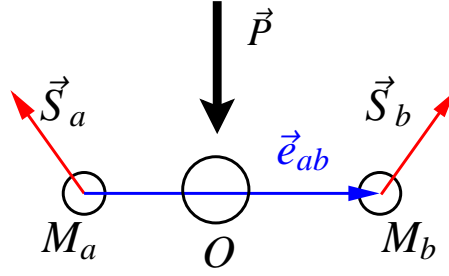


FIGURE 1.7 – Cluster formé de deux atomes magnétiques M_a et M_b de spins \vec{S}_a et \vec{S}_b et d'un atome d'oxygène. Figure adaptée de [54].

non colinéaires des spins \vec{S}_a et \vec{S}_b des deux sites :

$$\vec{j}_s \propto \vec{S}_a \wedge \vec{S}_b \quad (1.18)$$

Ce courant de spin décrit la précession des spins \vec{S}_a dans le champ d'échange créé par le spin \vec{S}_b voisin (voir [46]). Au final, Katsura *et al* montrent que la correction due à l'interaction de spin-orbite aux mécanismes de superéchange et de double échange induit une polarisation électrique entre les deux sites proportionnelle au produit vectoriel du vecteur unitaire \vec{e}_{ab} reliant les deux sites et au courant de spin \vec{j}_s :

$$\vec{P} \propto \vec{e}_{ab} \wedge \vec{j}_s \quad (1.19)$$

Malheureusement, ce modèle ne peut expliquer tous les phénomènes observés comme par exemple dans $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ [55,56]. En effet, ce système présente un réseau triangulaire frustré de moments magnétiques. Sur chacun des triangles, la somme des polarisations induites par le courant de spin est nulle. Ce modèle ne peut également pas expliquer la réorientation de la polarisation dans TbMnO_3 . En effet, il contient quelques restrictions. Il ne prend pas en compte ni la coexistence de plusieurs états magnétiques comme dans TbMnO_3 [57] ni les déplacements du réseau. Il ignore également la symétrie magnétique de la cellule unitaire. Récemment, il a été démontré que la théorie du courant de spin ne mène pas forcément à une polarisation électrique dans les composés à base de cuivre, comme LiCu_2O_2 et LiCuVO_4 [58].

3.3.4.d Annulation des courants électriques

Hu propose dans son article [59] un mécanisme basé sur l'annulation des courants électriques pour expliquer l'apparition de la ferroélectricité dans les composés présentant une structure magnétique en spirale. Il propose que la ferroélectricité soit due à un effet purement électronique, n'ayant lieu que dans les bandes partiellement remplies.

Le point de départ de ce modèle est constitué par les principes fondamentaux de l'électromagnétisme. Les équations de Maxwell montrent qu'un courant électrique peut générer une aimantation. Le processus inverse peut exister, et donc une aimantation peut générer un courant électrique.

L'opérateur de courant \hat{j} des électrons est défini comme la variation du Hamiltonien \hat{H} par rapport au potentiel vecteur \vec{A} du champ électromagnétique :

$$\hat{j} = -c \frac{\delta \hat{H}}{\delta \vec{A}} \quad (1.20)$$

où c est la vitesse de la lumière.

Les auteurs considèrent par simplicité un seul électron dans la structure de bande (le couplage entre électrons est négligé) et l'Hamiltonien de cet électron est écrit de la manière suivante

$$\hat{h} = \underbrace{\frac{(\hat{p} - e(\vec{A}/c))^2}{2m^*}}_{\text{énergie cinétique}} - \underbrace{\mu_B (\hat{\nabla}_{\vec{r}} \wedge \vec{A}) \cdot \hat{s}}_{\text{effet Zeeman}} + \underbrace{\alpha \left(\hat{p} - e \frac{\vec{A}}{c} \right) \cdot \left[\hat{s} \wedge \hat{\nabla}_{\vec{r}} V(\vec{r}) \right]}_{\text{interaction spin-orbite}} \quad (1.21)$$

où m^* est la masse effective de l'électron, α est un paramètre de couplage spin-orbite effectif, μ_B est défini comme $\mu_B = ge/2mc$ (g facteur de Landé) et \vec{s} est le spin de l'électron.

Pour une fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ et en champ électromagnétique externe nul $\vec{A} = \vec{0}$, le courant électrique a la forme suivante :

$$\hat{j} = \underbrace{\hat{j}_0}_{\text{contribution des moments}} + \underbrace{\mu_B c \hat{\nabla}_{\vec{r}} \wedge (\psi^* \hat{s} \psi)}_{\text{Zeeman}} + \underbrace{\alpha e (\psi^* \hat{s} \psi) \wedge \hat{\nabla}_{\vec{r}} V(\vec{r})}_{\text{spin-orbite}} \quad (1.22)$$

avec

$$\hat{j}_0 = \frac{ie\hbar}{2m^*} \left[(\hat{\nabla}_{\vec{r}} \psi^*) \psi - \psi^* (\hat{\nabla}_{\vec{r}} \psi) \right] \quad (1.23)$$

L'équation 1.22 fait intervenir trois contributions aux courants électriques :

- la contribution des moments (\vec{j}_0);
- la contribution des spins (effet Zeeman : \vec{j}_M);
- la contribution du couplage spin-orbite.

En considérant que pour une structure magnétique ordonnée en spirale, l'aimantation peut être mise sous la forme de la relation 1.16, la contribution de l'effet Zeeman au courant électrique, notée \vec{j}_M , induit que ce dernier est orthogonal à la direction de propagation de l'onde.

$$\vec{j}_M = -\mu_B c \vec{\nabla}_{\vec{r}} \wedge \vec{M} \quad (1.24)$$

Le courant électrique en champs extérieurs nuls doit être nul. Pour des raisons de symétries, le courant \vec{j}_0 s'annule et donc la condition de $\vec{j} = \vec{0}$ revient à

$$\vec{j}_M + \alpha e \vec{M} \wedge \vec{\nabla}_{\vec{r}} V(\vec{r}) = 0 \quad (1.25)$$

À partir de cette dernière relation, il est obtenu, en moyennant sur tout l'espace, la relation liant le champ électrique à l'aimantation

$$\frac{\alpha e^2}{\mu_{BC}} \langle \vec{\varepsilon} \rangle = \left\langle \frac{(\vec{M} \cdot \vec{\varepsilon}) \vec{M}}{M^2} \right\rangle + \left\langle \frac{\vec{M} \wedge (\vec{\nabla}_{\vec{r}} \wedge \vec{M})}{M^2} \right\rangle \quad (1.26)$$

L'auteur détermine alors l'expression suivante de la polarisation

$$\vec{P} = \frac{\varepsilon_0 \mu_{BC}}{\alpha e^2} \left\langle \frac{\vec{M} \wedge (\vec{\nabla}_{\vec{r}} \wedge \vec{M})}{M^2} \right\rangle \quad (1.27)$$

La polarisation qui est obtenue par ce modèle est inversement proportionnel au facteur α donné par l'interaction de spin-orbite. Ce résultat est quelque peu inhabituel par rapport aux autres mécanismes.

Avec ce modèle, la ferroélectricité ne peut pas être induite par les bandes remplies, étant donné que les électrons appariés ne participent pas au magnétisme. Cette remarque est importante car ce modèle affirme que les multiferroïques ne peuvent pas être des isolants conventionnels, mais des isolants avec des couches partiellement remplies. L'auteur suppose qu'un couplage inter-électron ou un couplage d'échange peut amener à de telles situations. Pour obtenir une polarisation d'environ $0.1 \mu\text{C.cm}^{-2}$ avec ce modèle, il faut utiliser des énergies de spin-orbite de l'ordre de 0.1 eV, ce qui est beaucoup trop important (l'ordre de grandeur de l'énergie de spin-orbite est d'environ quelques dixième de meV). Une telle condition est impossible, notamment dans les oxydes en couches $3d$ [58].

3.3.4.e Récapitulatif sur ces différents modèles

Bien que les différents mécanismes microscopiques proposés pour expliquer l'origine de la ferroélectricité dans les matériaux ordonnés magnétiquement en hélice ou en spirale soient différents, et que chacun d'entre eux soit nuancé par d'autres travaux, ces modèles arrivent à la conclusion que la polarisation induite par le magnétisme est proportionnelle au produit vectoriel des moments magnétiques et est orthogonale à la direction de propagation de l'hélice. Il est aujourd'hui habituel de dire que dans ces structures, le couplage spin-orbite (via l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya) joue un rôle prépondérant bien que certains travaux stipulent le contraire [58].

Néanmoins, ces modèles ne peuvent expliquer un certain nombre de mesures expérimentales comme la polarisation observée dans $\text{RbFe}(\text{MO}_4)_2$ qui est dans la direction de propagation de la spirale. De plus, Radaelli *et al* montrent à partir d'applications non conventionnelles de la théorie des groupes que la ferroélectricité peut apparaître dans des structures colinéaires, que toutes structures non colinéaires ne présentent pas obligatoirement une polarisation et surtout que dans certain cas, la symétrie autorise des orientations parallèles pour la polarisation et le vecteur propagation de l'hélice [60].

3.3.5 Ferrotoroidicité

La ferrotoroidicité a été ajoutée aux trois autres propriétés ferroïques, bien que ce sujet prête à débat. Les trois premières colonnes du tableau 1.1 résument le résultat de l'application de l'inversion temporelle (τ) et d'espace (\mathcal{I}) sur les trois ordres ferroïques « classiques », c'est-à-dire sur la ferroélasticité (caractérisée par la déformation \mathcal{E}), la ferroélectricité (caractérisée par la polarisation \vec{P}) et le magnétisme (caractérisé par l'aimantation \vec{M}). Nous voyons que ces trois ordres appartiennent à trois des quatre parités possibles de l'application de ces deux opérations de symétries. La ferrotoroidicité permet de compléter le tableau 1.1, le champ caractéristique \vec{T} de cette dernière changeant de signe par les deux opérations de renversement (dernière colonne du tableau 1.1).

opération	\mathcal{E}	\vec{P}	\vec{M}	\vec{T}
τ	+	+	-	-
\mathcal{I}	+	-	+	-

TABLE 1.1 – Tableau résumant l'application des opérations d'inversion temporelle τ et d'espace \mathcal{I} sur la déformation, la polarisation, l'aimantation et le moment torroïdique \vec{T} .

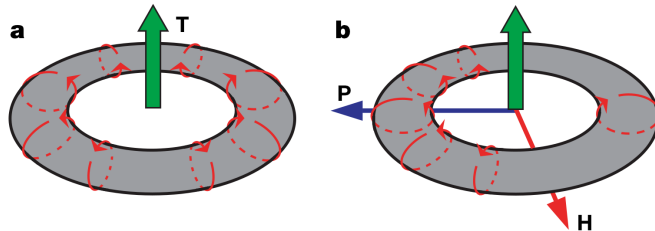


FIGURE 1.8 – a) Génération d'un moment torroïdique \vec{T} (flèche verte) dans une boucle de moment magnétique. b) Application d'un champ magnétique impliquant un assemblage des moments dans une direction pouvant donner naissance à une polarisation spontanée. D'après [61].

D'un point de vue physique, la ferrotoroidicité est générée par un vortex (voir figure 1.8.a) créé par des moments magnétiques, tel que le spin des atomes ou le courant orbitalaire, et est représenté par un vecteur polaire \vec{T} défini comme

$$\vec{T} = \frac{1}{2} \sum_a \vec{r}_a \wedge \vec{S}_a \quad (1.28)$$

où \vec{r}_a est la position du a -ième site de spin \vec{S}_a [62]. Le moment ferrotoroidique est perpendiculaire au plan formé par la boucle de moment magnétique.

Le vecteur \vec{T} peut être utilisé comme paramètre d'ordre pour décrire les phénomènes de couplage entre $\vec{\epsilon}$ et \vec{H} . Par exemple, sur la figure 1.8.b, l'application d'un champ magnétique dans une direction bougent les boucles de courant dans une autre direction et donne naissance à une polarisation. De façon générale, on dit que le moment torroïdique est orthogonal à la polarisation \vec{P} et à l'aimantation \vec{M} avec $\vec{T} \propto \vec{P} \wedge \vec{M}$ [63]. Enfin comme la ferroélasticité est liée à la ferroélectricité via les distorsions structurales, la ferrotorroïdité est généralement liée au magnétisme à cause de son lien avec les vortex.

Les matériaux les plus étudiés présentant cette propriété sont par exemple GaFeO₃ [64, 65], LiCoPO₄ [61] ou encore LiNiPO₄ [66], ces deux derniers matériaux montrant un couplage magnéto-électrique linéaire élevé [67, 68].

4 Solutions proposées pour obtenir de la multiferroïcité

Afin de palier à la rareté des matériaux multiferroïques, à la faiblesse du couplage magnéto-électrique observé dans la plupart d'entre eux et surtout afin de rechercher un fort couplage magnéto-électrique à température ambiante, diverses pistes sont explorées pour obtenir des matériaux multiferroïques.

4.1 Mélange de systèmes indépendants et substitution ionique

La première solution envisagée pour obtenir des matériaux multiferroïques a été de synthétiser des multiferroïques à partir des deux formules unités différentes, une ferroélectrique et une contenant du magnétisme. Dans les années 1960, les chercheurs russes ont travaillé sur la structure pérovskite, en mélangeant des métaux de transition avec des électrons d avec des métaux de transition ferroélectrique en couche d^0 . L'un des composés les plus étudiés pour ce type de synthèse est PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃ dans lequel l'ion Nb⁵⁺ est ferroélectrique et l'ion Fe³⁺ est magnétique. Des mesures sur des films minces montrent une polarisation spontanée de 65 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur ce dernier [69]. Le composé de formule Pb(Fe_{1-x}Ti_x)O₃ est lui ferroélectrique et ferromagnétique à température ambiante ($T_C=690$ K et $T_m=543$ K) [70]. Une augmentation de 12% de l'aimantation est obtenue pour un champ électrique de 10 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. Des substitutions par des ions manganèse ont également été effectuées sur le composé PbTiO₃ [71]. Le composé obtenu présente alors de la ferroélectricité et du ferromagnétisme en dessous de 50 K. Nous pouvons également citer le composé Bi_{0.9-x}Tb_xLa_{0.1}FeO₃ qui présente un couplage magnéto-électrique à température ambiante [72].

Malheureusement cette solution n'est pas si prometteuse. En effet, la séparation des

entités portant la ferroélectricité et le magnétisme induit un faible couplage magnéto-électrique, lié à l'origine différente des ordres électrique et magnétique.

4.2 Frustration magnétique

Les systèmes à magnétisme frustrés apparaissent également comme des systèmes de choix pour l'existence d'un couplage magnéto-électrique. En effet, dans ces systèmes, il existe une multitude d'états magnétiques quasiment dégénérés. Il est raisonnable de penser qu'une perturbation puisse faire passer de l'un de ces états à un autre, et pourquoi pas par l'application d'un champ électrique. Si un couplage magnéto-électrique existe, le champ électrique devrait alors agir fortement sur l'ordre magnétique car l'énergie permettant de passer de l'un des états magnétique à un autre serait faible.

De nombreuses recherches sont donc entreprises sur ce type de matériaux présentant un réseau magnétique frustré comme les manganites hexagonales (YMnO_3 , HoMnO_3 , ...) ou encore ceux présentant un réseau Kagomé ($\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, ...).

4.3 Ferroélectricité induite par un ordre de charge

Le concept d'ordre de charge a également été proposé par Efremov *et al* en 2004 pour obtenir de la multiferroïcité [73, 74]. Le but de cette méthode est de substituer partiellement le cation en site A de la structure pérovskite pour obtenir un ordre de charge. Par exemple pour les manganites, le composé LaMnO_3 présente des ions Mn^{3+} et le composé CaMnO_3 présente des ions Mn^{4+} . La structure pérovskite $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ permet alors de modifier le degré d'oxydation des atomes de manganèse. Les auteurs proposent alors qu'un réseau ordonné d'ions Mn^{3+} et d'ions Mn^{4+} apparaît pour des formulations chimiques où le dopage varie de 0.3 à 0.8.

Pour $x=0.5$, l'ordre de charge est centré sur les sites magnétiques avec une alternance d'un site occupé par un ion Mn^{3+} et d'un site occupé par un ion Mn^{4+} (voir figure 1.9, l'électron supplémentaire se situe sur le site en rond rouge). Cet ordre de charge était déjà établi par Goodenough en 1955 sur le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [75]. Il faut toutefois faire attention au fait qu'il ne s'agit pas de charges exactes situées sur chacun des sites, mais plutôt de charges $\text{Mn}^{(3.5\pm\delta)+}$ avec $\delta \sim 0.1 - 0.2$.

Pour $x > 0.5$, il existe un arrangement différent avec la formation de dimères de manganèse pour lesquels l'électron supplémentaire se situe sur la liaison entre les deux ions, tous les sites étant équivalents (voir figure 1.10).

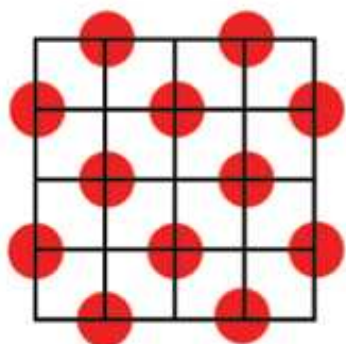


FIGURE 1.9 – Représentation de l'ordre de charge sur site avec alternance d'ions Mn^{4+} et Mn^{3+} pour $x=0.5$. Figure tirée de [73].

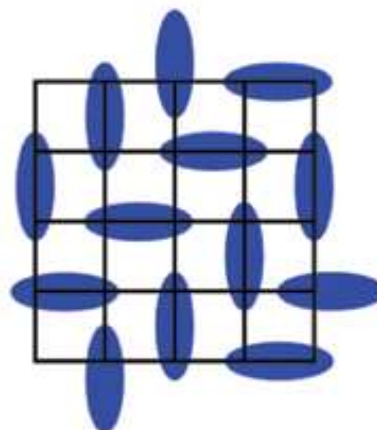


FIGURE 1.10 – Représentation de l'ordre de charge centré sur les liaisons dans le cas $x>0.5$ dans les manganites. L'électron supplémentaire se place sur les liaisons représentées en bleu. Figure tirée de [73].

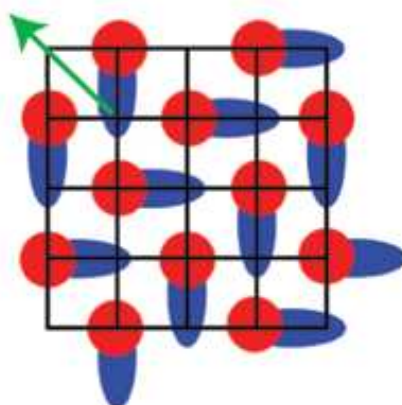


FIGURE 1.11 – Représentation de l'état intermédiaire proposé par Efremov *et al.* Il y a alternance de localisation des ions Mn^{4+} et Mn^{3+} sur les sites et formation de cluster Mn-O-Mn. En vert est représentée la direction de la polarisation. Figure tirée de [73].

Malheureusement dans ces deux cas, le dopage n'introduit pas la formation de dipôle électrique et donc de l'apparition de la ferroélectricité. Efremov *et al* mettent en avant le fait qu'il existe une phase intermédiaire aux deux états mentionnés précédemment dans le cas des manganites dopées $0.4 \leq x \leq 0.5$. L'état proposé brise l'inversion de symétrie et autorise la ferroélectricité et le magnétisme. Ce système est un mélange des ordres centrés sur site et sur les liaisons (voir figure 1.11). L'alternance de sites Mn^{3+} et Mn^{4+}

est superposée à la formation de dimères de manganèse. Une différence de charge au sein de chacun des dimères apparaît, des dipôles électriques apparaissent. Les moments dipolaires s'ajoutant dans les plans, et si ces plans sont en phase, il y a apparition de la ferroélectricité dans les manganites dopées.

Les mesures de constante diélectrique en fonction de la température ont mis en avant un accident sur son évolution survenant à la température de mise en ordre de l'ordre de charge [76], ce qui corrobore le modèle proposé. Ce modèle pour induire de la multiferroïcité est finalement confirmé par les mesures à 4.2 K sous champ électrique et sous champ magnétique de la polarisation spontanée dans la phase ordonnée en charge et antiferromagnétique sur le composé $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ [77]. La polarisation qui est mesurée montre une très forte dépendance au champ magnétique et au champ électrique.

La ferroélectricité induite par un ordre de charge a également été observée dans des systèmes magnétiques à base de fer, tel que LuFe_2O_4 [78] ou Fe_3O_4 , dont le couplage magnéto-électrique est étudié depuis 1977 [79]. Pour LuFe_2O_4 , l'ordre de charge apparaît à cause de la frustration géométrique du composé (réseau triangulaire). Il y a alternance d'un plan contenant deux ions Fe^{3+} et un ion Fe^{2+} avec un plan contenant deux ions Fe^{2+} et un ion Fe^{3+} . Cet arrangement favorise l'apparition de moment dipolaire électrique et donc de la ferroélectricité dans ce composé.

Le concept d'ordre de charge offre clairement de grandes possibilités pour l'élaboration de matériaux multiferroïques.

4.4 Films minces

La technique des couches minces et des matériaux composites est la technique qui doit mener aux applications potentielles les plus nombreuses. La création de matériaux multiferroïques nanocomposites repose sur l'association d'une couche ferroélectrique et d'une couche ferromagnétique. Le couplage magnéto-électrique se manifeste alors par des effets de surface et par l'interaction élastique transmise entre les deux couches de matériaux. Ces interactions sont d'autant plus importantes que les surfaces en contact sont grandes, et donc que l'épaisseur des couches est faible. Généralement, on résume l'effet magnéto-électrique dans ces matériaux par la relation suivante [80] :

$$\text{effet magnéto-électrique} = \frac{\text{effet magnétique}}{\text{effet mécanique}} \times \frac{\text{effet mécanique}}{\text{effet électrique}} \quad (1.29)$$

Malgré l'intérêt croissant de ces techniques, nous ne développerons pas plus en détails ces types de matériaux dans cette thèse, où le couplage magnéto-électrique se fait de façon mécanique et non par des mécanismes microscopique.

4.5 Paires libres

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 3.3.2, les paires libres provenant des ions Bi^{3+} favorisent la ferroélectricité. À partir du rôle de ces paires libres, Spaldin *et al* ont prédit par des calculs *ab initio* la coexistence d'une polarisation spontanée de $80 \mu\text{C.cm}^{-2}$ avec une aimantation de $2 \mu_B$ pour le composé $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ [81]. La synthèse de ce composé a pu être réalisée en film mince [82, 83]. Il montre effectivement un caractère multiferroïque [84] et la valeur de polarisation à température ambiante sur film mince est évaluée entre 55 et $60 \mu\text{C.cm}^{-2}$ [85].

Il existe aujourd'hui de nombreuses pistes pour obtenir de la multiferroïcité, La combinaison de ces possibilités, notamment par celles offertes par la technique des couches minces, laisse présager la synthèse et la découverte de nombreux matériaux multiferroïques

5 Applications potentielles

Les recherches s'effectuent aujourd'hui sur la compréhension des mécanismes microscopiques mis en jeu dans le couplage magnéto-électrique et sur l'élaboration de nouveaux matériaux présentant un fort couplage et dans une gamme de températures raisonnable. En effet, les applications possibles de ces matériaux sont nombreuses, allant de la microélectronique au stockage de données. À l'heure actuelle, les mémoires classiques disponibles dites MRAMs (Magnetic Random Acces Memories) sont de plus en plus miniaturisées et la lecture des données stockées nécessite de forts courants électriques au sein de la mémoire pour créer le champ magnétique nécessaire à la lecture des données. Ces courants font augmenter la température dans les mémoires et diminuent donc leur durée de vie. Les MeRAMs (Magnetoelectric Random Access Memories), basées sur des matériaux multiferroïques, n'auraient pas besoin de créer de forts courants afin de lire les données. La figure 1.12 montre la construction d'une mémoire MeRAM proposée par Bibes *et al* [86].

Ces mémoires sont basées sur l'utilisation d'un matériau multiferroïque présentant un ordre antiferromagnétique de type A (en vert) et de deux matériaux ferromagnétiques (en bleu). Les auteurs énoncent alors le fonctionnement suivant pour ce type de mémoire : l'information est écrite par l'application d'une tension sur la couche multiferroïque. Si l'aimantation de la couche ferromagnétique située juste au dessus de la couche multiferroïque est couplée aux spins de cette dernière et si le couplage magnéto-électrique est suffisamment élevé, le renversement de la polarisation par l'application d'une tension dans la

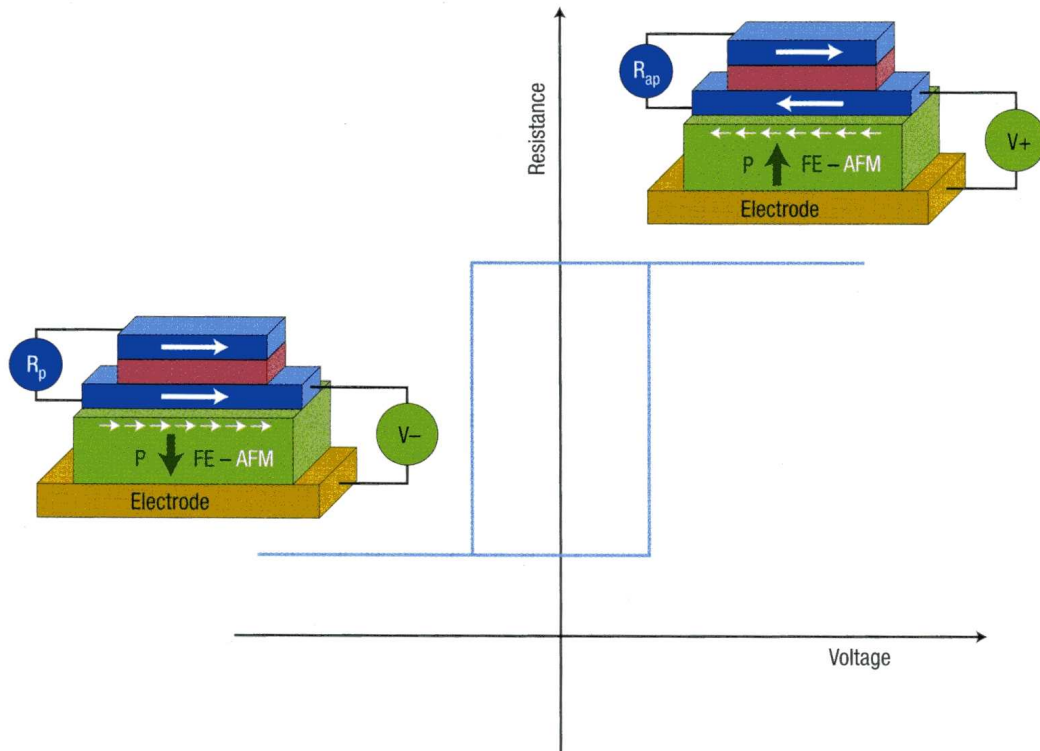


FIGURE 1.12 – Schéma représentant la construction d’une mémoire basée sur l’utilisation de matériaux multiferroïques. Figure tirée de [86].

couche multiferroïque est possible et change alors la configuration magnétique des spins dans cette dernière et dans la couche ferromagnétique. La mesure de la résistance permet ensuite de lire les informations, cette dernière étant couplée à l’orientation des spins dans les deux matériaux ferromagnétiques comme en témoigne son cycle d’hystérésis en fonction de la tension.

D’autres applications possibles sont les transducteurs, transformant un champ électrique en champ magnétique, ou encore l’utilisation de l’échange biais dans des structures composées d’une couche ferroélectrique et d’une couche antiferromagnétique.

Chapitre 2

Méthodologie

Au cours de cette thèse, nous avons étudié des composés à base d'atome de manganèse : MnF_2 , MnWO_4 et YMnO_3 . Il est établi que les oxydes et fluorures de métaux de transition sont des systèmes fortement corrélés. En effet, une analyse de charges formelles sur ces composés nous indique que les atomes de manganèse présentent respectivement 5 électrons sur ses orbitales $3d$ pour les deux premiers composés et 4 électrons pour le dernier. Les orbitales $3d$ étant de relativement faible extension spatiale, la répulsion électronique dans ces orbitales est plus importante que les effets de délocalisation entre elles. Ainsi, les électrons cherchant à s'éviter, ils préfèrent se placer dans les couches ouvertes localisées plutôt que dans des orbitales doublement occupées délocalisées. Nos systèmes présentent donc 5 couches ouvertes par atome de manganèse pour MnF_2 et MnWO_4 et 4 couches ouvertes par atome de manganèse pour YMnO_3 . Les propriétés physiques de ces systèmes sont principalement dues à ce petit nombre d'électrons fortement corrélés situés près du niveau de Fermi. En conséquence, hormis le cas où les spins des électrons sont tous alignés, il n'est pas possible de représenter la fonction d'onde de ces systèmes même en première approximation par un unique déterminant de Slater. Les méthodes basées sur une approche monodéterminantale comme la théorie de la fonctionnelle de la densité ou la méthode Hartree-Fock ne peuvent donc pas décrire correctement la physique des électrons au niveau de Fermi. Parmi toutes les méthodes de calcul *ab initio*, nous allons donc devoir déterminer quelle méthode est la plus adaptée selon la propriété physique que nous souhaitons évaluer.

L'objectif de cette thèse est de déterminer et de comprendre les mécanismes microscopiques mis en jeu dans le couplage magnéto-électrique. Néanmoins, avant de calculer ce couplage, il convient tout d'abord de définir les grandeurs physiques caractéristiques de ces systèmes. Nous allons ainsi étudier leurs propriétés structurales, électriques et magnétiques. Pour les propriétés structurales, nous allons déterminer le spectre de phonons du composé, c'est-à-dire les modes de vibrations des différents atomes. Pour les propriétés

électriques, nous chercherons à déterminer la polarisation ainsi que le tenseur de susceptibilité électrique. Enfin, pour les propriétés magnétiques, nous allons évaluer la valeur du couplage magnétique. Afin d'étudier le couplage magnéto-électrique, nous pourrions regarder soit l'évolution du couplage magnétique en fonction d'un champ électrique appliqué, soit l'évolution de la polarisation électrique en fonction d'un champ magnétique appliqué. À l'heure actuelle, il n'est pas possible d'appliquer simplement un champ magnétique dans les programmes *ab initio*. Durant cette thèse, nous étudierons donc le couplage magnéto-électrique en évaluant l'évolution du couplage magnétique en fonction d'un champ électrique appliqué sur les systèmes.

Les propriétés structurales et électriques dépendent de l'ensemble de la densité électronique du système, et il est raisonnable de penser que les électrons proches du niveau de Fermi, qui ne représentent qu'une toute petite partie des électrons du système, ne vont avoir qu'un faible effet sur ces propriétés. Par contre, il est nécessaire pour étudier ces propriétés de traiter la globalité du système. L'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) semble indiquée pour déterminer ces propriétés physiques. Bien que cette théorie traite l'état fondamental par un unique déterminant de Slater et donc ne traite pas correctement les électrons proches du niveau de Fermi, nous pouvons penser que l'erreur commise ne sera pas trop importante. Nous pouvons penser que le spectre de phonons et la polarisation seront convenablement reproduits. De plus, cette méthode permet de reproduire le système périodique infini dans son intégralité.

Les propriétés magnétiques proviennent des ions ayant des couches ouvertes. Elles sont liées aux interactions d'échange entre sites magnétiques et c'est-à-dire au couplage magnétique. Ces propriétés sont régies par les électrons célibataires présents sur les couches ouvertes près du niveau de Fermi, c'est-à-dire les couches $3d$ des atomes de manganèse pour nos systèmes. Pour évaluer le couplage magnétique, il est nécessaire de traiter correctement les degrés de liberté électroniques dominants les propriétés magnétiques. Hormis le cas où le système est ferromagnétique, une approche monodéterminante ne va pas traiter correctement ces électrons fortement corrélés. Nos systèmes étant antiferromagnétiques, il est nécessaire d'utiliser une approche de type multiréférence pour représenter la fonction d'onde de ces systèmes. Le couplage magnétique étant local, nous pourrions extraire un fragment du système périodique infini contenant la physique nous intéressant. Ce fragment sera entouré de manière à reproduire les effets du reste du système périodique infini sur ces propriétés. Il sera alors possible sur ces systèmes de dimension formellement finie de traiter la corrélation électronique et les effets d'écrantage par des calculs d'interaction de configurations.

Selon le type de propriété recherchée, nous allons donc soit utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité soit utiliser des calculs corrélés sur fragments. Nous allons développer plus en détail ces deux méthodes de calcul dans les paragraphes suivants,

mais il convient de définir tout d'abord les équations mises en jeu dans un système formé de noyaux et d'électrons.

Avant tout, définissons les notations qui seront utilisées dans ce chapitre :

- N est le nombre d'électrons total du système ;
- N_0 est le nombre d'atomes total du système ;
- N_m est le nombre d'atomes par maille ;
- les indices a et b se réfèrent aux noyaux du système ;
- les indices i et j se réfèrent aux électrons du système ;
- \vec{r}_i est la position de l'électron i ;
- \vec{R}_a est la position du noyau a de charge Z_a ;
- u et v se réfèrent aux coordonnées dans la base cristallographique.

Nous nous plaçons dans l'approximation de Born-Oppenheimer où la structure électronique est supposée suivre instantanément les mouvements des noyaux. Dans cette approximation, l'Hamiltonien électronique non relativiste d'un système de N électrons et de N_0 atomes s'écrit de la manière suivante

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_0}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_{\vec{r}_i} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{N_0} \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|} \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Le premier terme de cette relation traduit l'énergie cinétique des électrons, le second terme représente le potentiel d'attraction noyau-électron, le troisième terme traduit la répulsion entre électrons et le dernier terme traduit la répulsion noyau-noyau. L'expression du Hamiltonien électronique donnée par la relation 2.1 fait intervenir de nombreuses constantes, dont il est possible de s'affranchir en utilisant le système d'unités atomiques. Nous adopterons ce système d'unités pour toute la suite de ce manuscrit, sauf indication contraire. Ce système d'unités est défini par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \hbar = 1 \quad 4\pi\epsilon_0 = 1 \quad \frac{\mu_0}{4\pi} = 1 \\ c = 137.0360 \quad e = 1 \quad m_e = 1 \end{aligned} \quad (2.2)$$

Dans ce système d'unités atomiques, l'Hamiltonien électronique a alors l'expression

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_0}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_{\vec{r}_i} - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{N_0} \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|} \\ & + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \end{aligned} \quad (2.3)$$

La relation 2.3 constitue l'équation de Schrödinger pour le problème électronique que nous allons résoudre avec les deux méthodes ci-dessus évoquées.

Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, nous serons amenés à considérer l'interaction de spin-orbite qui est une correction relativiste au Hamiltonien lors de l'étude du couplage magnétique. Nous expliciterons ce terme dans le paragraphe 2.4.

1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité remplace l'équation du Hamiltonien électronique 2.3 qui est une équation à $4N$ degrés de liberté, trois degrés de liberté pour les variables d'espace et un degré de liberté pour la variable de spin pour chacun des électrons, par une théorie visant à remplacer la connaissance de l'état fondamental par la recherche de la densité électronique de l'état fondamental qui est une fonction intégrée sur tous les électrons ne dépendant que de trois degrés de liberté d'espace et éventuellement un degré de liberté de spin.

La quantité principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité est la densité électronique à une particule. Soit $|\Psi(\vec{r}, \vec{\sigma})\rangle$ la fonction d'onde de l'état fondamental associée aux N électrons dépendant des coordonnées spatiales $\vec{r} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ et de spin $\sigma = (\sigma_1, \dots, \sigma_N)$. On définit la densité électronique par la relation :

$$N \left(\iint |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \sigma_1, \dots, \sigma_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N d\sigma_1 \dots d\sigma_N \right) = \rho(\vec{r}_1) \quad (2.4)$$

La densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ est la quantité principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette théorie repose également sur deux éléments clés :

- les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn ;
- le principe de résolution de Kohn-Sham.

Explicitons tout d'abord les deux théorèmes fondateurs de cette technique de résolution de l'équation de Schrödinger.

1.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Nous adopterons dans la suite de ce paragraphe les notations suivantes pour les différents termes apparaissant dans l'expression du Hamiltonien électronique de la relation

2.3

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_{\vec{r}_i} \quad (2.5)$$

$$\hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}_i) = - \sum_{a=1}^{N_0} \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|} \quad (2.6)$$

$$\hat{v}_{\text{ee}} = \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.7)$$

En utilisant ces nouvelles notations, l'Hamiltonien électronique s'écrit sous la forme

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_{i=1}^N \hat{v}_{\text{ext}} + \hat{v}_{\text{ee}} \quad (2.8)$$

Dans cette expression, nous nous affranchissons du potentiel d'interaction entre les noyaux car constant. Ce terme ne va créer qu'un décalage sur les énergies électroniques.

Premier théorème de Hohenberg et Kohn

« Pour un potentiel $\hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r})$ défini à une constante près, il existe une seule densité électronique $\rho(\vec{r})$ associée à ce potentiel. De même si $\rho(\vec{r})$ est la densité d'un système, alors il lui correspond un potentiel externe $\hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r})$ unique défini à une constante près. »

La première partie de ce théorème est immédiate, la seconde se démontre par l'absurde. Considérons deux potentiels externes $\hat{v}_{\text{ext}_1}(\vec{r})$ et $\hat{v}_{\text{ext}_2}(\vec{r})$ provenant de la même densité électronique $\rho(\vec{r})$. Nous avons deux Hamiltoniens \hat{H}_1 et \hat{H}_2 avec la même densité électronique pour l'état fondamental mais avec des fonctions d'ondes différentes $|\Psi_1\rangle$ et $|\Psi_2\rangle$. Le théorème variationnel nous donne

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle &< \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle \\ E_1^0 &< \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle \\ E_1^0 &< E_2^0 + \int \rho(\vec{r}) [\hat{v}_{\text{ext}_1} - \hat{v}_{\text{ext}_2}] d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.9)$$

où E_1^0 et E_2^0 sont les énergies des états fondamentaux des Hamiltoniens \hat{H}_1 et \hat{H}_2 . Effectuons un raisonnement identique sur l'application de \hat{H}_2 sur $|\Psi_1\rangle$ et $|\Psi_2\rangle$.

$$\begin{aligned} \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle &< \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle \\ E_2^0 &< \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 - \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \\ E_2^0 &< E_1^0 + \int \rho(\vec{r}) [\hat{v}_{\text{ext}_2} - \hat{v}_{\text{ext}_1}] d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.10)$$

En sommant les deux relations 2.9 et 2.10, nous trouvons l'inégalité

$$E_1^0 + E_2^0 < E_2^0 + E_1^0 \quad (2.11)$$

Cette relation 2.11 est impossible et donc nous avons une relation biunivoque entre le potentiel externe et la densité. La densité $\rho(\vec{r})$, pourvu qu'elle soit N-représentable car issue d'une fonction d'onde à N électrons, définit donc de manière unique le nombre de particules $N = \int \rho(\vec{r})d\vec{r}$ ainsi que le potentiel externe créé par les noyaux. Il est donc possible d'écrire l'énergie de l'état fondamental du système comme une fonctionnelle de la densité.

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= E[\rho] \\ \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \\ \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= E[\rho] = \int \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho] \end{aligned} \quad (2.12)$$

où $F[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho]$ est une fonctionnelle universelle (ne dépendant pas du système étudié) de la densité $\rho(\vec{r})$. Le problème qui se pose à ce stade est l'incapacité de déterminer cette fonctionnelle $F[\rho]$. Il est nécessaire d'en utiliser des approximations.

1.2 Second théorème de Hohenberg et Kohn

Second théorème de Hohenberg et Kohn

« La densité $\rho(\vec{r})$ associée à l'état fondamental d'un système de N particules est la densité N-représentable qui donne l'énergie minimale. »

Ce théorème se démontre par un principe variationnel. Soit $\rho(\vec{r})$ la densité N-représentable associée à un potentiel extérieur unique $\hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r})$, donc à un Hamiltonien unique \hat{H} et une fonction d'onde unique $|\Psi\rangle$ de l'état fondamental de \hat{H} . Soit $\rho'(\vec{r})$ une autre densité N-représentable et qui est associée à une autre fonction d'onde $|\Psi'\rangle$ et à un potentiel extérieur différent $\hat{v}'_{\text{ext}}(\vec{r})$. Le principe variationnel induit que :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= E[\rho] \\ &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = E[\rho'] \end{aligned} \quad (2.13)$$

Ce principe met en avant que l'obtention de la densité passe par la minimisation de la fonctionnelle $E[\rho]$ par rapport aux variations de la densité, tout en conservant le nombre d'électrons présents dans le système. La minimisation de $E[\rho]$ s'écrit alors comme la minimisation d'un lagrangien \mathcal{L} par rapport à la densité N-représentable $\rho(\vec{r})$ sous contraintes, c'est-à-dire sous la contrainte de la conservation du nombre de particules et de la N-représentabilité de ρ

$$\mathcal{L} = E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \quad (2.14)$$

où μ est le potentiel chimique du système. La minimisation de ce lagrangien s'écrit

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left[E[\rho'] - \mu \left(\int \rho'(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right] = 0 \quad (2.15)$$

où δ signifie la dérivée fonctionnelle.

D'après l'expression 2.12, le potentiel chimique μ est donné par la relation :

$$\mu = v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\delta F}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.16)$$

La relation 2.16 est l'équation d'Euler-Lagrange, qui peut être résolue si la fonctionnelle F est connue exactement. Néanmoins, l'obtention d'une approximation raisonnable de la fonctionnelle $F[\rho]$ est toujours délicate. Bien que l'opérateur d'énergie cinétique \hat{T} soit monoélectronique, son expression en fonction de la densité est difficile. Pour l'opérateur de l'interaction électron-électron \hat{v}_{ee} , celui-ci est multiélectronique et son expression est bien plus compliquée à obtenir.

1.3 Principe de Kohn et Sham

Il n'existe donc aucune manière pratique de déterminer une façon de résoudre exactement le problème électronique, même pour les termes monoélectroniques \hat{T} . Le principe de Kohn-Sham a permis de faire un grand progrès dans la théorie de la fonctionnelle de la densité. En effet, cette approximation permet d'approcher la fonctionnelle correspondant à l'opérateur d'énergie cinétique \hat{T} . Un système fictif d'électrons sans interactions est introduit et il est soumis à un potentiel extérieur $\hat{v}_{\text{eff}}(\vec{r})$ engendrant la même densité que le système d'électrons en interaction. Le système d'électrons non interagissant a une fonction d'onde exprimée par un unique déterminant de Slater

$$|\Psi_{KS}\rangle = \left| \prod_{i=1}^N \Psi_{i,\sigma_i} \right\rangle \quad (2.17)$$

Nous notons $|\phi_i\rangle$ la partie spatiale des spin-orbitales $|\Psi_{i,\sigma_i}\rangle$. Ce déterminant de Slater va permettre de décrire le système d'électrons sans interactions. La densité du système, que ce soit celui réel ou fictif, est donnée par

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \int |\Psi_{i,\sigma_i}(\vec{r}, \sigma)|^2 d\sigma = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.18)$$

La fonctionnelle universelle $F[\rho]$ est ensuite décomposée en plusieurs parties, une partie représentant l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction et une partie modélisant les échanges et la corrélation dans le système

$$F[\rho] = T_{KS}[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.19)$$

Dans cette expression 2.19, le terme $T_{KS}[\rho]$ est l'énergie cinétique associée au système d'électrons sans interaction, dont il est possible de déterminer l'expression non comme

une fonctionnelle de la densité mais comme l'énergie cinétique du déterminant de Slater associé

$$T_{KS}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_{i,\sigma_i} | \Delta_{\vec{r}_i} | \Psi_{i,\sigma_i} \rangle \quad (2.20)$$

Le terme $E_H[\rho]$ représente l'énergie de Hartree, correspondant à la répulsion coulombienne classique de la densité avec elle-même, défini par la relation

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.21)$$

Enfin, le dernier terme E_{XC} représente l'énergie d'échange et de corrélation, décrivant à la fois l'indiscernabilité des électrons (principe de Pauli) et les corrélations de position entre les électrons (fluctuations quantiques). Cette quantité contient également la différence entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système d'électrons non-interagissants. En effet, il n'y a aucune raison que la densité, bien que définie identique pour le système réel et le système d'électrons non interagissants, mène au même opérateur densité exact dans les deux cas, et donc donne la même énergie cinétique. Néanmoins, nous pouvons imaginer que l'énergie cinétique T_{KS} ne soit pas trop éloignée de celle du système réel. Le terme d'échange corrélation contient donc toute la difficulté de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce terme est inconnu, rendant impossible la connaissance de la fonctionnelle $F[\rho]$ et donc la résolution du problème.

Nous allons maintenant remplacer la résolution de l'équation de Schrödinger pour le système de N électrons par la résolution de l'équation associée à un système de N électrons sans interaction menant à la même densité et à la même énergie de l'état fondamental. Il faut alors résoudre l'équation de Schrödinger suivante pour le système fictif

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_{\vec{r}_i} + \sum_{i=1}^N \hat{v}_{\text{eff}}(\vec{r}_i) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_{\vec{r}_i} + \sum_{i=1}^N \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \hat{v}_H(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \hat{v}_{XC}(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (2.22)$$

avec $\hat{v}_H(\vec{r})$ le potentiel de Hartree

$$\hat{v}_H(\vec{r}) = \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}|} d\vec{r}_1 \quad (2.23)$$

et $\hat{v}_{XC}(\vec{r})$ le potentiel d'échange et corrélation

$$\hat{v}_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \mathcal{E}_{XC}[\rho] + \frac{d\mathcal{E}_{XC}[\rho]}{d\rho} \quad (2.24)$$

si nous écrivons E_{XC} de la manière suivante

$$E_{XC}[\rho] = \int \mathcal{E}_{XC}[\rho] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.25)$$

La fonctionnelle de l'énergie a alors pour expression

$$\begin{aligned}
 E[\rho] &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_{i,\sigma_i} | \Delta_{\vec{r}_i} | \Psi_{i,\sigma_i} \rangle + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{\text{ext}} d\vec{r} + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi_{i,\sigma_i}^\dagger(\vec{r}, \sigma) [\Delta_{\vec{r}} \Psi_{i,\sigma_i}(\vec{r}, \sigma)] d\sigma d\vec{r} + \sum_{i=1}^N \int \hat{v}_{\text{eff}}(\vec{r}) |\Psi_{i,\sigma_i}(\vec{r}, \sigma)|^2 d\sigma d\vec{r} \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \hat{v}_{\text{H}}(\vec{r}) |\Psi_{i,\sigma_i}(\vec{r}, \sigma)|^2 d\sigma d\vec{r} + \sum_{i=1}^N \int \mathcal{E}_{\text{XC}}(\rho(\vec{r})) |\Psi_{i,\sigma_i}(\vec{r}, \sigma)|^2 d\sigma d\vec{r} \quad (2.26)
 \end{aligned}$$

La fonctionnelle de l'énergie est constituée d'opérateurs monoélectroniques et nous pouvons trouver les orbitales du déterminant de Kohn-Sham par la résolution de l'équation aux valeurs propres

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_{\vec{r}} + \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \hat{v}_{\text{H}}(\vec{r}) + \hat{v}_{\text{XC}}(\vec{r}) \right) |\Psi_{i,\sigma}(\vec{r}, \sigma)\rangle = \varepsilon_i |\Psi_{i,\sigma}(\vec{r}, \sigma)\rangle \quad (2.27)$$

où ε_i est l'énergie de la spin-orbitale $|\Psi_{i,\sigma_i}(\vec{r}, \sigma)\rangle$.

L'introduction du système de N électrons sans interaction permet de résoudre le problème électronique d'un système de N électrons réels en considérant la fonction d'onde comme un unique déterminant de Slater. Néanmoins, toute la difficulté du problème se retrouve cachée dans le potentiel d'échange et corrélation \hat{v}_{XC} . En effet, il n'existe aucune méthode permettant d'approcher ce potentiel de manière systématique. Ainsi si ce potentiel d'échange et de corrélation était connu, et que la densité du problème à N corps pouvait être obtenue en résolvant les équations de Kohn-Sham pour des systèmes indépendants, alors l'énergie de l'état fondamental serait connue exactement. Malheureusement, cette fonctionnelle est inconnue et il est nécessaire d'utiliser des approximations. Différents travaux ont été effectués pour trouver des fonctionnelles approchées permettant de résoudre l'équation donnée par le Hamiltonien monoélectronique 2.27. Nous explicitons en détails les différentes fonctionnelles que nous avons utilisé dans le paragraphe 1.4. Une fois la fonctionnelle choisie, un processus itératif est utilisé pour minimiser l'énergie électronique donnée par l'équation 2.26. À partir d'une densité de départ, le potentiel effectif est déterminé. Les équations de Kohn-Sham sont résolues (équation 2.27) et une nouvelle densité électronique est calculée. Le processus est réitéré jusqu'à convergence de la densité.

1.4 Fonctionnelles et bases utilisées

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, il est nécessaire d'utiliser des approximations pour le terme d'échange et de corrélation. Nous allons ici expliciter les

différentes fonctionnelles que nous avons utilisé : la fonctionnelle LDA et trois fonctionnelles hybrides B3LYP, B1PW et B1WC.

1.4.1 LDA

La fonctionnelle LDA pour Local Density Approximation est la fonctionnelle la plus couramment utilisée en théorie de la fonctionnelle de la densité, notamment dans la communauté des physiciens. Le point de départ de cette approximation est un système modèle, le gaz homogène et uniforme d'électrons. Dans un gaz uniforme et homogène, toutes les quantités physiques ne dépendent que d'un seul paramètre : la densité $\rho_0 = \rho(\vec{r})$ identique en tout point \vec{r} . C'est donc aussi le cas de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})] = E_{XC}[\rho_0] = f(\rho_0)$. On peut donc déduire de la connaissance de l'énergie d'un gaz uniforme et homogène de densité ρ_0 la partie correspondant à l'échange et corrélation. On fait alors l'approximation que $f(\rho_0)$ pourra être utilisée localement pour un système non uniforme. On peut alors exprimer l'énergie d'échange et de corrélation sous forme d'une fonctionnelle dépendant localement de la densité

$$E_{XC}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \quad (2.28)$$

La fonction $f(\rho(\vec{r}))$ est déterminée de la manière suivante.

Considérons un nombre $N \gg 1$ d'électrons dans un cube de volume V^3 . La densité électronique est constante partout et est contrebalancée par un ensemble de charges positives homogènes et uniformes. L'énergie de l'état fondamental électronique correspond à

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + \int \rho(\vec{r})\hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r})d\vec{r} + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_b \quad (2.29)$$

Le terme E_b apparaissant dans cette équation correspond à l'énergie de répulsion des charges positives. En utilisant le fait que dans un système électrostatiquement neutre, la densité de charges positives $n(\vec{r})$ est égale à la densité de charges électroniques au signe près $n(\vec{r}) = -\rho(\vec{r})$, l'énergie électronique se réduit alors à la somme

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_{KS}[\rho] + E_{XC}[\rho] \\ &= T_{KS}[\rho] + E_X[\rho] + E_C[\rho] \end{aligned} \quad (2.30)$$

avec E_X l'énergie d'échange et E_C l'énergie de corrélation.

L'énergie d'échange par unité de volume est obtenue à partir de la densité à une particule en considérant que dans ce système, l'échange se fait de manière locale

$$E_X[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{5}{3}} \int \rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.31)$$

L'énergie cinétique a pour expression

$$T_{KS}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.32)$$

Le terme de corrélation est lui fitté par une fonction analytique sur des courbes obtenues sur la simulation d'un gaz d'électrons uniforme par des méthodes de Monte-Carlo quantique [87]. Les formulations les plus couramment utilisées de ce terme de corrélation sont celles proposées par Vosko *et al* [88] (formulation appelée VWN) et par Perdew et Zunger [89].

La fonctionnelle LDA montre des résultats généralement en bon accord avec l'expérience pour les électrons de valence des métaux, car la densité électronique fluctue très peu. Cette fonctionnelle est donc très répandue dans la communauté de la physique du solide, mais l'est beaucoup moins dans celle des chimistes. En effet, les liaisons des molécules sont significativement surestimées avec cette fonctionnelle.

L'implémentation du spin dans cette fonctionnelle a également été effectuée et porte le nom de Local Spin Density Approximation (LSDA). On sépare la densité électronique en deux parties : une densité ρ_α et une densité ρ_β pour chaque état de spin possible. Les expressions de l'énergie d'échange et de l'énergie cinétique sont semblables.

$$E_X[\rho_\alpha, \rho_\beta] = -2^{1/3} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho_\alpha^{4/3}(\vec{r}) + \rho_\beta^{4/3}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.33)$$

$$T_{KS}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = 2^{2/3} \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int [\rho_\alpha^{5/3} + \rho_\beta^{5/3}] d\vec{r} \quad (2.34)$$

1.4.2 Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides, introduites au début des années 1990, sont couramment utilisées dans les calculs de chimie quantique et commencent à l'être par les physiciens. Ces fonctionnelles, contrairement à l'approximation locale de la densité, contiennent une partie d'échange exact. En effet, le terme d'échange en un point \vec{r} de l'espace dépend de ce qu'il se passe autour de lui jusqu'à l'infini. Des approches semi-locales ont été tout d'abord proposées pour corriger le terme d'échange et corrélation en introduisant un terme de gradient de la densité. Les fonctionnelles de type GGA pour Generalized Gradient Approximation ont été mises en place. L'énergie d'échange et de corrélation se met sous la forme

$$E_{XC} = \int f(\rho, \vec{\nabla}\rho) d\vec{r} \quad (2.35)$$

Parmi les fonctionnelles de ce type, les plus connues sont celles de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [90] et Perdew-Wang (PW91) [91].

Les fonctionnelles hybrides sont des combinaisons des termes d'échange et de corrélation de type LDA et GGA, mais prennent en compte une partie du potentiel d'échange exact pour corriger les effets de non localité de l'échange et l'erreur sur les effets de compensation entre l'échange et la corrélation (erreur de self énergie).

On résume ces combinaisons de fonctionnelles sous la forme

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + a_0 (E_X^0 - E_X^{LDA}) + a_X (E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_C (E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (2.36)$$

Cette combinaison fait intervenir différents termes

- E_{XC}^{LDA} fonctionnelle d'échange et corrélation définie en LDA ;
- E_X^0 fonctionnelle d'échange exact pour le système d'électron non interagissants ;
- E_X^{LDA} fonctionnelle d'échange de type LDA ;
- E_X^{GGA} fonctionnelle d'échange de type GGA ;
- E_C^{GGA} fonctionnelle de corrélation de type GGA ;
- E_C^{LDA} fonctionnelle de corrélation de type LDA.

On définit ainsi différentes fonctionnelles en optimisant les coefficients a_0 , a_X , et a_C pour différentes fonctionnelles d'échange et différentes fonctionnelles de corrélation de type GGA sur des systèmes types.

La fonctionnelle B3LYP est la plus répandue. Elle utilise la fonctionnelle GGA d'échange de Becke [92] et la fonctionnelle GGA de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP) [93]. Les trois coefficients de cette fonctionnelle sont

$$a_0 = 0.20 \quad a_X = 0.72 \quad a_C = 0.81$$

Les fonctionnelles B1PW et B1WC correspondent à l'optimisation du seul coefficient d'échange exact. Les deux autres coefficients sont imposés $a_C = 1$ et $a_X = 1 - a_0$. Bilc *et al* ont proposé le coefficient d'échange exact a_0 égale à 0.16 pour la fonctionnelle B1WC [94], avec la fonctionnelle GGA d'échange de Wu et Cohen (WC) [95]. La fonctionnelle B1PW correspond aux mêmes coefficients mais en utilisant la fonctionnelle d'échange de Perdew et Wang (PW) [96].

Ces fonctionnelles sont répandues, car contrairement à la fonctionnelle LDA, elles donnent une bonne évaluation du gap, notamment sur les isolants et les métaux de transition.

1.4.3 Bases utilisées

Le choix de la base en calcul de la théorie de la fonctionnelle de la densité est un critère aussi important que le choix de la fonctionnelle utilisée. Pour résoudre le Hamiltonien

de Kohn-Sham (relation 2.27), il faut utiliser un espace de dimension fini. Différents types de bases sont possibles. Généralement, les calculs sur des systèmes de taille finie se font par la méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) en utilisant des orbitales gaussiennes. Pour les systèmes infinis périodiques, les ondes planes sont le plus couramment utilisées, bien que certains programmes utilisent une méthode LCAO. C'est le cas du programme CRYSTAL [97], que nous avons utilisé durant cette thèse. Nous avons choisi d'utiliser des orbitales de type gaussien pour les calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux que nous obtiendrons par les calculs d'interaction de configurations sur fragments, également effectués en orbitales gaussiennes. L'utilisation d'une base en orbitales gaussiennes présente certains avantages par rapport aux ondes planes :

- les fortes variations de densité électronique dans le cœur des atomes sont mieux reproduites ;
- la taille du calcul augmente linéairement avec la taille du système, la base est ainsi réduite, il faut beaucoup moins de fonction de base ;
- l'énergie d'échange exact se détermine plus facilement, par contre l'énergie cinétique est légèrement plus compliquée à calculer ;
- les interactions entre les électrons $3d$ situés dans nos systèmes autour du niveau de Fermi sont plus facilement représentées avec des orbitales atomiques qu'avec des ondes planes.

Nous représentons les orbitales atomiques de chaque type d'atomes par une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes

$$\chi(r, \theta, \phi) = \left(\sum_j C_j e^{-\alpha_j r^2} \right) \left[r^l Y_{lm}(\theta, \phi) \right] \quad (2.37)$$

où α_j sont les exposants et C_j sont les coefficients des parties radiales des orbitales atomiques.

Pour les éléments lourds, comme les métaux de transition, nous utilisons généralement un pseudopotentiel pour représenter les électrons des couches internes. L'utilisation des pseudopotentiels permet de s'affranchir des effets relativistes des électrons de cœur et des fortes variations de la densité électronique des électrons des couches internes. Nous expliciterons les bases et pseudopotentiels utilisés sur chacun des composés étudiés dans les chapitres correspondants.

1.5 Propriétés électriques et structurales

Nous allons maintenant aborder les différentes propriétés pour lesquelles nous utilisons la théorie de la fonctionnelle de la densité, telle que la polarisation spontanée et le

spectre de phonons, et leurs méthodes de calcul par cette théorie. La DFT permet de modéliser la totalité du système périodique infini, et donc de reproduire les effets de longue portée. Le spectre de vibrations ainsi que la polarisation d'un cristal sont des propriétés globales du système périodique infini et dépendent de sa densité électronique totale ; sauf cas particulier ils dépendent peu des interactions entre les électrons des couches ouvertes puisqu'il ne représente qu'une faible partie de la densité électronique. La théorie de la fonctionnelle de la densité est indiquée pour décrire ces deux propriétés. Comme nous allons le voir dans le paragraphe 1.5.2, la détermination du spectre de vibrations nécessite de se situer dans un état d'équilibre. Nous effectuerons donc des optimisations de géométrie, sur les positions atomiques et les paramètres de maille, nécessaire à la recherche de la position d'équilibre des structures pour une fonctionnelle et une base donnée.

1.5.1 Calcul de la polarisation : phase de Berry

Note : Dans tout ce paragraphe, nous ne nous placerons pas dans le système d'unités atomiques défini en introduction de ce chapitre.

La détermination de la polarisation nécessite une méthode particulière de calcul par la théorie de la fonctionnelle de la densité. En effet, il n'est pas possible de déterminer la polarisation du système en utilisant la relation classique

$$\vec{P} = \frac{1}{\Omega} \left(e \sum_{a=1}^{N_m} Z_a \vec{R}_a - \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) \vec{r} d\vec{r} \right) \quad (2.38)$$

où la somme sur a couvre la totalité des atomes de charge Z_a situés à la position \vec{R}_a dans la maille élémentaire du cristal de volume Ω et de nombre d'atome N_m . Cette relation dépend de la définition de la cellule élémentaire et du choix des bords de celle-ci, il est par conséquent nécessaire d'utiliser une méthode s'affranchissant de ce problème.

La méthode de la phase de Berry [98] a permis l'établissement d'un mécanisme microscopique, basée sur la phase des fonctions de Bloch, pour déterminer la polarisation d'un cristal diélectrique. Cette méthode a notamment été développée par Resta, King-Smith et Vanderbilt [99–102]. Cette théorie, très générale, s'applique dans le cas des matériaux où la polarisation n'est pas induite par un champ électrique. C'est le cas notamment pour les matériaux piezoélectriques et les matériaux ferroélectriques. La condition du champ électrique nul est absolument nécessaire pour assurer la périodicité du Hamiltonien électronique décrivant le système et donc pour que les fonctions propres du Hamiltonien soient des fonctions de Bloch.

Décrivons maintenant la méthode de la phase de Berry dans le cadre général. L'Hamiltonien du système est supposé paramétrisé par un paramètre λ et l'équation de Schrö-

dingier à résoudre est la suivante

$$\hat{H}(\lambda) |\Psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\Psi(\lambda)\rangle \quad (2.39)$$

où les fonctions $|\Psi(\lambda)\rangle$ sont supposées être l'état fondamental non dégénéré du système quelque soit le paramètre λ . Le paramètre λ est sans dimension et correspond à une transformation adiabatique entre deux états du système. Ce paramètre peut correspondre à diverses applications sur le système, comme des déplacements atomiques ou des contraintes. Il est alors possible d'introduire la différence de phase $\Delta\varphi$ entre deux états propres fondamentaux correspondant à λ_1 et λ_2 respectivement. Celle-ci s'exprime par la relation

$$e^{-i\Delta\varphi_{12}} = \frac{\langle \Psi(\lambda_1) | \Psi(\lambda_2) \rangle}{|\langle \Psi(\lambda_1) | \Psi(\lambda_2) \rangle|} \quad (2.40)$$

soit

$$\Delta\varphi_{12} = -\text{Im} \{ \text{Log} [\langle \Psi(\lambda_1) | \Psi(\lambda_2) \rangle] \} \quad (2.41)$$

où Im signifie que l'on ne garde que la partie imaginaire de la fonction. Dans le cas de la limite continue, cette différence de phase $\Delta\varphi$ a pour expression

$$-i\Delta\varphi \simeq \langle \Psi(\lambda) | \vec{\nabla}_\lambda | \Psi(\lambda) \rangle \cdot \delta\lambda \quad (2.42)$$

et on introduit alors la phase de Berry γ correspondant à la différence de phase totale du système sur un chemin fermé par la relation

$$\gamma = i \oint_C \langle \Psi(\lambda) | \vec{\nabla}_\lambda | \Psi(\lambda) \rangle \cdot d\lambda \quad (2.43)$$

Nous pouvons appliquer cette méthode pour déterminer la polarisation spontanée d'un système ferroélectrique. King-Smith et Vanderbilt ont tout d'abord développé une théorie pour évaluer la polarisation à partir de la phase de Berry [102] et Resta l'a généralisé [99–101]. Le point de départ est la paramétrisation de la polarisation en fonction de λ . La polarisation est calculée comme une variation entre deux états λ différents

$$\Delta\vec{P} = \int_0^1 d\lambda \frac{d\vec{P}(\lambda)}{d\lambda} \quad (2.44)$$

Les valeurs $\lambda = 0$ ou $\lambda = 1$ correspondent généralement aux états initiaux et finaux de notre système. La relation 2.44 est établie en analogie avec la mesure expérimentale de la polarisation par l'évaluation du flux de courant traversant l'échantillon durant un temps Δt , donnée par les relations :

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = \vec{j}(t) \quad \text{et} \quad \Delta\vec{P} = \vec{P}(\Delta t) - \vec{P}(0) = \int_0^{\Delta t} dt \vec{j}(t) \quad (2.45)$$

avec $\vec{j}(t)$ la densité de courant.

La relation 2.44 présente l'avantage de s'affranchir de la définition de la cellule unitaire en calculant une différence de polarisation. La valeur ainsi calculée est bien une propriété intrinsèque du système.

Définissons l'équation de Schrödinger à un électron pour un système périodique

$$\hat{H}|\Psi_{n\vec{k}}\rangle = \left(\frac{(\hat{\vec{p}})^2}{2m_e} + \hat{V} \right) |\Psi_{n\vec{k}}\rangle \quad (2.46)$$

Dans cette équation, nous faisons intervenir l'énergie cinétique des électrons (premier terme) et un potentiel $\hat{V}(\vec{r})$ auquel on impose la périodicité du réseau. L'indice n fait référence à une bande du système et \vec{k} est un vecteur du réseau réciproque. Les fonctions propres $|\Psi_{n\vec{k}}\rangle$ sont les fonctions de Bloch de la forme

$$|\Psi_{n\vec{k}}\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} |u_{n\vec{k}}\rangle \quad (2.47)$$

avec $|u_{n\vec{k}}\rangle$ une fonction périodique du réseau cristallin. Nous pouvons réécrire l'équation aux valeurs propres de la manière suivante

$$\hat{H}_{\vec{k}} |u_{n\vec{k}}\rangle = \left(\frac{(\vec{p} + \hbar\vec{k})^2}{2m_e} + \hat{V} \right) |u_{n\vec{k}}\rangle \quad (2.48)$$

Les fonctions propres $|u_{n\vec{k}}\rangle$ et le potentiel périodique \hat{V} dépendent du paramètre λ . Ce paramètre λ étant supposé varier lentement au cours du temps, les fonctions de Bloch admettent alors une correction au premier ordre en perturbation de la forme suivante

$$\frac{d}{dt} |\Psi_{n\vec{k}}\rangle = -i\hbar \frac{\partial \lambda}{\partial t} \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_{m\vec{k}} | \frac{\partial \hat{V}}{\partial \lambda} | \Psi_{n\vec{k}} \rangle}{E_{n\vec{k}} - E_{m\vec{k}}} |\Psi_{m\vec{k}}\rangle \quad (2.49)$$

Le courant de probabilité \vec{j} associé à une bande n a pour expression

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2im} \left(\langle \Psi_{n\vec{k}} | \vec{\nabla} | \Psi_{n\vec{k}} \rangle - | \Psi_{n\vec{k}} \rangle \vec{\nabla} \langle \Psi_{n\vec{k}} | \right) \quad (2.50)$$

soit en réinjectant l'opérateur impulsion $\hat{\vec{p}}$

$$\vec{j} = \frac{1}{2m} \left(\langle \Psi_{n\vec{k}} | \hat{\vec{p}} | \Psi_{n\vec{k}} \rangle - | \Psi_{n\vec{k}} \rangle \hat{\vec{p}} \langle \Psi_{n\vec{k}} | \right) \quad (2.51)$$

Il est alors possible de déterminer le courant électrique \vec{j}_n associé à la totalité d'une bande n au premier ordre en utilisant les relations 2.49 et 2.51

$$\vec{j}_n = \frac{\partial \vec{P}_n}{\partial t} = -\frac{i\hbar e}{(2\pi)^3 m_e} \frac{\partial \lambda}{\partial t} \sum_{m \neq n} \int d^3k \frac{\langle \Psi_{n\vec{k}} | \hat{\vec{p}} | \Psi_{m\vec{k}} \rangle \langle \Psi_{m\vec{k}} | \frac{\partial \hat{V}}{\partial \lambda} | \Psi_{n\vec{k}} \rangle}{E_{n\vec{k}} - E_{m\vec{k}}} + c.c. \quad (2.52)$$

Dans cette relation, *c.c.* correspond au complexe conjugué de la première partie de l'équation. Il est possible de supprimer la dépendance en temps de cette relation pour obtenir la relation sur la variation de polarisation en fonction du paramètre λ

$$\frac{\partial \vec{P}_n}{\partial \lambda} = -\frac{i\hbar e}{(2\pi)^3 m_e} \sum_{m \neq n} \int d^3k \frac{\langle \Psi_{n\vec{k}} | \hat{p} | \Psi_{m\vec{k}} \rangle \langle \Psi_{m\vec{k}} | \frac{\partial \hat{V}}{\partial \lambda} | \Psi_{n\vec{k}} \rangle}{E_{n\vec{k}} - E_{m\vec{k}}} + c.c. \quad (2.53)$$

King-Smith et Vanderbilt montrent dans leur papier [102], à partir des deux relations suivantes

$$\langle \Psi_{n\vec{k}} | \hat{p} | \Psi_{m\vec{k}} \rangle = \frac{m_e}{\hbar} \langle u_{n\vec{k}} | [\vec{\nabla}_{\vec{k}}, \hat{H}_{\vec{k}}] | u_{m\vec{k}} \rangle \quad (2.54)$$

$$\langle \Psi_{n\vec{k}} | \frac{\partial V}{\partial \lambda} | \Psi_{m\vec{k}} \rangle = \langle u_{n\vec{k}} | \left[\frac{\partial}{\partial \lambda}, \hat{H}_{\vec{k}} \right] | u_{m\vec{k}} \rangle \quad (2.55)$$

que la variation de polarisation par rapport au paramètre λ peut se mettre sous la forme

$$\frac{d\vec{P}_n}{d\lambda} = -\frac{ie}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d^3\vec{k} \left\{ (\vec{\nabla}_{\vec{k}} \langle u_{n\vec{k}} |) \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} | u_{n\vec{k}} \rangle \right) - \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle u_{n\vec{k}} | \right) (\vec{\nabla}_{\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle) \right\} \quad (2.56)$$

Après intégration sur λ et en sommant sur toutes les bandes occupées, la contribution électronique à la polarisation a pour expression

$$\vec{P}_{el} = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \text{Im} \left(\sum_n \int_{ZB} d^3k \langle u_{n\vec{k}} | \nabla_{\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle \right) \quad (2.57)$$

Nous avons une expression donnant la contribution électronique à la polarisation. Il reste à lui ajouter la contribution ionique \vec{P}_{ion} de valeur

$$\vec{P}_{ion} = \frac{e}{\Omega} \sum_{a=1}^{N_m} Z_a \vec{R}_a \quad (2.58)$$

pour obtenir la polarisation totale du système. Celle-ci vaut alors

$$\vec{P}_{tot} = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \text{Im} \left(\sum_n \int_{ZB} d^3k \langle u_{n\vec{k}} | \nabla_{\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle \right) + \frac{e}{\Omega} \sum_{a=1}^{N_m} Z_a \vec{R}_a \quad (2.59)$$

Les relations établies précédemment dépendent toutes du vecteur du réseau réciproque \vec{k} . Pour les calculs numériques, il est nécessaire de discrétiser la zone de Brillouin. L'opérateur $\nabla_{\vec{k}}$ va alors coupler des points k voisins de l'espace réciproque. Soit $\varphi_{n,\vec{u}}$ la phase de Berry associée à la bande n dans la direction \vec{u} définie par la relation

$$\varphi_{n,\vec{u}} = \frac{\Omega}{e} \vec{G}_{\vec{u}} \cdot \vec{P}_n \quad (2.60)$$

où \vec{P}_n est la polarisation électronique provenant de la bande n (relation 2.57) et $\vec{G}_{\vec{u}}$ est un vecteur du réseau réciproque dans la direction \vec{u} . Par identification avec la relation

2.57, nous obtenons que la phase de Berry pour une bande n dans la direction \vec{u} a pour expression

$$\varphi_{n,\vec{u}} = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \text{Im} \left(\int_{ZB} d^3k \langle u_{n\vec{k}} | \vec{G}_u \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle \right) \quad (2.61)$$

En introduisant $\vec{R}_{\vec{u}}$ le vecteur du réseau direct dans la direction \vec{u} correspondant au vecteur $\vec{G}_{\vec{u}}$ du réseau réciproque ($\vec{R}_{\vec{u}} \cdot \vec{G}_{\vec{u}} = 1$), la partie électronique de la polarisation de la bande n s'exprime par

$$\vec{P}_{el,n} = \frac{1}{2\pi} \frac{e}{\Omega} \sum_{\vec{u}} \varphi_{n,\vec{u}} \vec{R}_{\vec{u}} \quad (2.62)$$

La plupart des codes de calcul de structure électronique évalue la polarisation selon la relation 2.62, ce qui est le cas du code CRYSTAL que nous avons utilisé.

La méthode de la phase de Berry permet de calculer la différence de polarisation entre plusieurs états représentés par le paramètre λ . Pour calculer la polarisation spontanée d'un système ferroélectrique, nous allons considérer deux états :

- un premier état ($\lambda = 1$) correspondant à la structure dont nous souhaitons évaluer la polarisation spontanée ;
- un second état ($\lambda = 0$) correspondant à la structure de plus haute symétrie que la structure $\lambda = 1$ pour laquelle la polarisation est nulle (par symétrie) et qui est la plus proche de la structure $\lambda = 1$.

Le paramètre λ va correspondre dans nos calculs à des déplacements atomiques. Il nous faut donc introduire une maille fictive pour $\lambda = 0$, de même paramètre de maille que $\lambda = 1$, mais dont les positions atomiques vont être replacées de manière à ce que la maille présente une polarisation nulle. Néanmoins, la méthode des phases de Berry doit satisfaire à deux conditions :

- les états correspondant aux différents paramètres λ doivent être isolants pour assurer que le système reste adiabatique sous ces transformations ;
- la valeur de la polarisation évaluée doit être inférieure au quanta de polarisation.

Le quanta de polarisation, de valeur

$$\frac{e\vec{R}}{\Omega} \quad (2.63)$$

avec \vec{R} un vecteur du réseau de Bravais, provient de la périodicité du réseau. En effet, la polarisation électronique donnée par la relation 2.62, dépendant des fonctions de Bloch, n'est définie que modulo ce quanta de polarisation.

1.5.2 Spectre de phonons

Note : Dans tout ce paragraphe, nous ne nous placerons pas dans le système d'unités atomiques défini en introduction de ce chapitre.

Nous pouvons également déterminer le spectre de phonons par la théorie de la fonctionnelle de la densité. La détermination du spectre de phonons va nous permettre, en plus d'obtenir les modes de vibration, de déterminer certaines grandeurs caractéristiques de nos systèmes qui nous seront utiles par la suite, telles que la matrice Hessienne et les charges de Born. Ces deux grandeurs seront détaillées dans la suite de ce chapitre.

Définissons tout d'abord les notations utilisées dans cette partie. Nous noterons l'indice de la maille considérée par α et β . Les composantes x , y et z sont repérées par les indices u et v dans la base cristallographique. Nous repèrerons les atomes d'une maille par les indices a et b . Le nombre d'atomes par maille est noté N_m . Nous noterons $\vec{R}_{\alpha a}^{eq}$ la position d'équilibre de l'atome a situé dans la maille α . Le déplacement de cet atome par rapport à sa position d'équilibre est noté $\vec{u}_{\alpha a}$. La nouvelle position $\vec{R}_{\alpha a}$ de l'atome est alors

$$\vec{R}_{\alpha a} = \vec{R}_{\alpha a}^{eq} + \vec{u}_{\alpha a} \quad (2.64)$$

Définissons maintenant les équations mises en jeu dans la détermination du spectre de phonons. Introduisons l'Hamiltonien du réseau

$$\hat{H}_R = \sum_{\alpha} \sum_{a=1}^{N_m} \frac{\vec{p}_{\alpha a}^2}{2M_a} + E_{el}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m) \quad (2.65)$$

où le premier terme correspond à l'énergie cinétique des noyaux du cristal, et E_{el} est l'énergie de l'état fondamental électronique défini en début de chapitre par la relation 2.3.

1.5.2.a Approximation harmonique

L'énergie électronique du cristal dépend des positions $\vec{R}_{\alpha a}$ des atomes dans la maille. Nous pouvons effectuer un développement en série de Taylor de cette énergie en fonction des déplacements des atomes autour de leur position d'équilibre :

$$\begin{aligned} E_{el}(\vec{R}) &= E_{el}(\vec{R}^{eq}) + \sum_{\alpha, a} \left(\frac{\partial E_{el}}{\partial \vec{R}_{\alpha a}} \right) \Big|_{\vec{R}=\vec{R}^{eq}} \vec{u}_{\alpha a} \\ &+ \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, a} \sum_{\beta, b} \left(\frac{\partial^2 E_{el}}{\partial \vec{R}_{\alpha a} \partial \vec{R}_{\beta b}} \right) \Big|_{\vec{R}=\vec{R}^{eq}} : \vec{u}_{\alpha a} \otimes \vec{u}_{\beta b} \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_{\alpha, a} \sum_{\beta, b} \sum_{\gamma, c} \left(\frac{\partial^3 E_{el}}{\partial \vec{R}_{\alpha a} \partial \vec{R}_{\beta b} \partial \vec{R}_{\gamma c}} \right) \Big|_{\vec{R}=\vec{R}^{eq}} : \vec{u}_{\alpha a} \otimes \vec{u}_{\beta b} \otimes \vec{u}_{\gamma c} \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (2.66)$$

avec \vec{R} le vecteur représentant les positions des noyaux du système. Si nous considérons le cas où les déplacements atomiques $\vec{u}_{\alpha a}$ sont faibles par rapport aux distances interatomiques, le développement peut être limité aux termes à l'ordre 2. C'est l'approximation

harmonique. Le gradient de l'énergie potentielle est proportionnel à la force exercée sur l'atome a de la maille α . En position d'équilibre, ce gradient du potentiel est nul

$$\forall \alpha, \forall a \quad \left(\frac{\partial E_{el}}{\partial \vec{R}_{\alpha a}} \right) \Big|_{\vec{R}=\vec{R}^{eq}} = \vec{0} \quad (2.67)$$

Les dérivées secondes de l'énergie électronique par rapport aux déplacements

$$\left(\frac{\partial^2 E_{el}}{\partial \vec{R}_{\alpha a} \partial \vec{R}_{\beta b}} \right) \Big|_{\vec{R}=\vec{R}^{eq}} \quad (2.68)$$

correspondent aux constantes de forces de Born-von Karman [103] formant une matrice $3N_m \times 3N_m$ appelée matrice Hessienne et notée \mathcal{H} . Nous pouvons choisir l'origine des énergies électroniques en 0. Nous pouvons donc réécrire la relation 2.66 en fonction des déplacements $\vec{u}_{\alpha a}$ autour de la position d'équilibre

$$E_{el}(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, a} \sum_{\beta, b} \left(\frac{\partial^2 E_{el}}{\partial \vec{R}_{\alpha a} \partial \vec{R}_{\beta b}} \right) \Big|_{\vec{R}=\vec{R}^{eq}} : \vec{u}_{\alpha a} \otimes \vec{u}_{\beta b} + \dots \quad (2.69)$$

Le Hamiltonien du réseau peut s'écrire au 2^{ème} ordre en fonction des déplacements atomiques comme

$$\hat{H}_R = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, a} \sum_{\beta, b} \left(\frac{\partial^2 E_{el}}{\partial \vec{R}_{\alpha a} \partial \vec{R}_{\beta b}} \right) \Big|_{\vec{R}=\vec{R}^{eq}} : \vec{u}_{\alpha a} \otimes \vec{u}_{\beta b} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, a} M_{\alpha a} \left(\frac{d\vec{u}_{\alpha a}}{dt} \right)^2 \quad (2.70)$$

L'équation du mouvement des atomes dans le cristal est donnée par la dérivée de l'énergie totale du système par rapport aux déplacements atomiques. L'équation du mouvement des atomes du cristal est alors définie par le système d'équations suivant

$$M_{\alpha a} \frac{d^2 u_{\alpha a u}}{dt^2} = - \sum_{\beta b v} \left(\frac{\partial^2 E_{el}}{\partial R_{\alpha a u} \partial R_{\beta b v}} \right) \Big|_{\vec{R}=\vec{R}^{eq}} u_{\beta b v} \quad (2.71)$$

Nous pouvons dès à présent définir les coefficients $\mathcal{H}_{\alpha\beta abuv}$ formant un tenseur dont les composantes correspondent à la dérivée seconde de l'énergie électronique par rapport aux déplacements

$$\mathcal{H}_{\alpha\beta abuv} = \left(\frac{\partial^2 E_{el}}{\partial R_{\alpha a u} \partial R_{\beta b v}} \right) \Big|_{\vec{R}=\vec{R}^{eq}} \quad (2.72)$$

1.5.2.b Matrice dynamique

L'équation du mouvement ne change pas si nous changeons de maille, elle est invariante par translation. Nous pouvons donc chercher les déplacements atomiques sous la

forme d'une fonction appartenant aux représentations irréductibles du groupe de translation

$$\vec{u}_{\alpha a} = \frac{\vec{U}_a(\vec{q})}{\sqrt{M_a}} e^{-i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{R}_\alpha)} \quad (2.73)$$

où \vec{q} est le vecteur d'onde qui est un vecteur de l'espace réciproque, $\vec{U}_a(\vec{q})$ est l'amplitude de déplacement indépendant de la cellule élémentaire α dans laquelle se trouve le noyau et ω est la fréquence associée au déplacement.

Reportons cette expression dans l'équation du mouvement 2.71 et nous obtenons

$$\omega^2 \sqrt{M_a} U_{au}(\vec{q}) e^{-i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{R}_\alpha)} = \sum_{\beta, b} \sum_v \frac{U_{bv}(\vec{q})}{\sqrt{M_b}} e^{-i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{R}_\beta)} \mathcal{H}_{\alpha\beta abuv} \quad (2.74)$$

soit

$$\omega^2 U_{au}(\vec{q}) = \sum_{\beta, b} \sum_v \frac{U_{bv}(\vec{q})}{\sqrt{M_a M_b}} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_\beta - \vec{R}_\alpha)} \mathcal{H}_{\alpha\beta abuv} \quad (2.75)$$

Introduisons la transformée de Fourier pondérée par les masses du tenseur des dérivées secondes de l'énergie électronique $\overline{\overline{\mathcal{H}}}$. Cette transformée est possible grâce à la périodicité du réseau. Ce nouveau tenseur forme la matrice dynamique du système que nous notons $\overline{\overline{\mathcal{D}}}$ qui est diagonale par blocs associés aux vecteurs \vec{q} du réseau réciproque, un bloc étant

$$\overline{\overline{\mathcal{D}}}_{ab}(\vec{q}) = \sum_{\alpha, \beta} \frac{\overline{\overline{\mathcal{H}}}_{\alpha\beta ab}}{\sqrt{M_a M_b}} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)} \quad (2.76)$$

Les coefficients du tenseur dynamique $\overline{\overline{\mathcal{D}}}$ sont homogènes à des constantes de forces divisées par une masse, c'est-à-dire homogène au carré d'une pulsation. De plus, cette matrice est hermitique.

Nous pouvons réintroduire l'expression de la matrice dynamique dans l'équation 2.75, et nous aboutissons alors à l'équation

$$\omega^2(\vec{q}) \vec{U}_a(\vec{q}) = \sum_b \overline{\overline{\mathcal{D}}}_{ab}(\vec{q}) \vec{U}_b(\vec{q}) \quad (2.77)$$

Nous avons donc un système de $3N_m$ équations à résoudre. Les équations sont résolues pour une maille, et les solutions pour les autres mailles se déduisent grâce à l'invariance par translation.

Le système d'équations données par la relation 2.77 est un système d'équations aux valeurs propres où les vecteurs $\vec{U}_a(\vec{q})$ sont les vecteurs propres et $\omega^2(\vec{q})$ les valeurs propres.

Nous allons donc déterminer les fréquences de vibrations ainsi que les modes propres associés par les calculs de théorie de fonctionnelle de la densité. Nous avons vu que les fréquences et vecteurs propres dépendent du vecteur \vec{q} du réseau réciproque considéré.

Il faudrait donc déterminer le spectre de phonons pour différents vecteurs \vec{q} . Néanmoins, le code CRYSTAL que nous avons utilisé ne permet de déterminer les fréquences de vibration qu'au point central de la zone irréductible de Brillouin du système, c'est-à-dire au point Γ , point autour duquel sont déterminés les spectres infrarouge et Raman.

1.5.3 Charges de Born

Le calcul du spectre de vibrations permet également de déterminer le tenseur des charges de Born, noté \overline{Z}_a^* , où l'indice a fait référence à l'un des atomes de la maille. Les charges de Born mesurent le couplage du champ électrique macroscopique avec les déplacements des atomes du réseau. On les appelle également charges dynamiques ou encore charges infrarouges. Il existe deux définitions pour ces charges. La première définition stipule que les charges de Born correspondent à la composante linéaire de la variation de la polarisation dans la direction \vec{u} induite par un déplacement du réseau atomique dans une direction \vec{v} en champ électrique $\vec{\epsilon}$ nul. Nous pouvons traduire cette définition par la relation mathématique

$$Z_{a,uv}^* = \left. \frac{\partial P_u}{\partial R_{av}} \right|_{\vec{\epsilon}=\vec{0}} \quad (2.78)$$

La seconde définition énonce que les charges de Born mesurent la force \vec{F} linéairement induite dans la direction \vec{u} par le a -ième noyau et par un champ électrique $\vec{\epsilon}$ dans la direction \vec{v} . Nous pouvons traduire cette définition par la relation mathématique

$$F_{a,u} = \sum_v Z_{a,uv}^* \epsilon_v \quad (2.79)$$

Le tenseur de charges de Born possède également une autre propriété. Une translation rigide de tout le réseau selon un vecteur du réseau de Bravais n'induisant pas de polarisation macroscopique, nous avons

$$\sum_{a=1}^{N_m} Z_{a,uv}^* = 0 \quad (2.80)$$

Les charges de Born vont permettre d'étudier la réponse du système cristallin à l'application d'un champ électrique sur notre matériau, notamment sur les positions atomiques. Nous verrons l'importance de celles-ci dans le paragraphe 1.5.4 et le paragraphe 3.

1.5.4 Susceptibilité électrique

À partir de la matrice hessienne du système et des charges de Born, nous pouvons déterminer la contribution ionique à la susceptibilité électrique à partir d'une méthode

proposée par Iñiguez [104]. Introduisons tout d'abord les notations utilisées dans ce paragraphe :

- C_η est la η -ième valeur propre de la matrice hessienne \mathcal{H} possédant $3N_m$ valeurs propres ;
- $\vec{\zeta}_\eta$ est le η -ième vecteur propre de la matrice hessienne ;
- u et v correspondent aux directions cristallographiques.

Les vecteurs propres $\vec{\zeta}$ obtenus par diagonalisation de la matrice hessienne s'expriment comme une combinaison linéaire de déplacements atomiques \vec{u}_a

$$\zeta_{\eta,u} = \sum_{a=1}^{N_m} Q_{\eta,au} u_{au} \quad (2.81)$$

où $Q_{\eta,at}$ est la matrice exprimant les vecteurs propres ζ de la matrice hessienne de chaque mode de vibration sur la base des déplacements atomiques. En inversant cette dernière relation, nous pouvons exprimer les déplacements atomiques sur la base des vecteurs propres de la matrice Hessienne

$$u_{au} = \sum_{\eta=1}^{3N_m} Q_{\eta,au}^{-1} \zeta_{\eta,u} \quad (2.82)$$

Perturbons le système par l'application d'une force extérieure provoquée par un champ électrique $\vec{\varepsilon}$. Le système se trouve alors dans une nouvelle position d'équilibre donnée par $\vec{\varepsilon}$. De manière analogue à la relation 2.69, nous pouvons écrire l'énergie de cet équilibre en fonction des déplacements atomiques engendrés par $\vec{\varepsilon}$

$$E(\vec{\varepsilon}) = E_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,a} \sum_{\beta,b} \left(\frac{\partial^2 E_{el}}{\partial \vec{R}_{\alpha a} \partial \vec{R}_{\beta b}} \right) \Big|_{eq} : \vec{u}_{\alpha a}(\vec{\varepsilon}) \otimes \vec{u}_{\beta b}(\vec{\varepsilon}) + \dots \quad (2.83)$$

Il est alors possible de déterminer la force de rappel s'exerçant sur l'atome a de la part des autres atomes. Cette force est donnée par la relation suivante

$$\vec{F}_a = -\vec{\nabla}_{\vec{R}} E(\vec{\varepsilon}) \quad (2.84)$$

soit

$$F_{au} = - \sum_{b=1}^{N_m} \sum_v \left(\frac{\partial^2 E_{el}}{\partial R_{au} \partial R_{bv}} \right) \Big|_{eq} u_{bv}(\vec{\varepsilon}) \quad (2.85)$$

Cette force de rappel dépend directement de la matrice hessienne \mathcal{H} déterminée lors du calcul du spectre de vibration.

Sachant que l'application du champ électrique $\vec{\varepsilon}$ exerce une force sur chacun des atomes de la maille donnée par la relation

$$F_{\vec{\varepsilon},au} = \sum_v Z_{a,uv}^* \varepsilon_v \quad (2.86)$$

et que le système est en position d'équilibre sous champ électrique, la relation fondamentale de la dynamique implique la relation suivante

$$-\sum_{b=1}^{N_m} \sum_v \left(\frac{\partial^2 E_{el}}{\partial R_{au} \partial R_{bv}} \right) \Big|_{eq} u_{bv} + \sum_v Z_{a,uv}^* \varepsilon_v = 0 \quad (2.87)$$

En réinjectant l'expression des déplacements atomiques obtenus par diagonalisation de la matrice hessienne (équation 2.82), nous obtenons une relation liant les valeurs et vecteurs propres de \mathcal{H} au champ électrique et aux charges de Born

$$C_\eta \zeta_{\eta,u} = \sum_{a=1}^{N_m} \sum_v Q_{\eta,au} Z_{a,uv}^* \varepsilon_v \quad (2.88)$$

Posons \vec{p}_η la polarité associée au η -ième vecteur propre de \mathcal{H} , que nous définissons par la relation

$$p_{\eta,u} = \sum_{a=1}^{N_m} \sum_v Q_{\eta,au} Z_{a,uv}^* \quad (2.89)$$

Nous pouvons déduire l'amplitude de déplacement comme

$$\zeta_{\eta,u} = \frac{p_{\eta,u} \varepsilon_u}{C_\eta} \quad (2.90)$$

À partir de la méthode définie par Iñiguez [104], nous pouvons définir la variation de polarisation du réseau par la relation

$$\Delta P_u = \frac{1}{\Omega} \sum_{\eta=1}^{3N_m} \sum_v \frac{p_{\eta,u} p_{\eta,v} \varepsilon_v}{C_\eta} \quad (2.91)$$

Sachant que l'expression classique de la polarisation dans la direction u vaut en fonction du tenseur de susceptibilité électrique $\overline{\chi}$

$$\Delta P_u = \varepsilon_0 \sum_v \chi_{uv} \varepsilon_v \quad (2.92)$$

avec ε_0 la permittivité du vide. En inversant la relation 2.92, nous obtenons l'expression des composantes du tenseur de susceptibilité électrique

$$\chi_{uv} = \frac{1}{\varepsilon_0 \Omega} \sum_{\eta=1}^{3N_m} \frac{p_{\eta,v} p_{\eta,u}}{C_\eta} \quad (2.93)$$

Il est donc possible à partir de la matrice Hessienne et du calcul de ses valeurs et vecteurs propres de déterminer la contribution inionique au tenseur de susceptibilité électrique.

2 Calcul de couplage magnétique

Le magnétisme dans nos systèmes fortement corrélés provient des électrons situés dans les couches ouvertes près du niveau de Fermi, c'est-à-dire dans les orbitales $3d$ des atomes de manganèse. Afin de décrire les propriétés magnétiques, il est donc nécessaire de traiter correctement les degrés de liberté de ces électrons. Le caractère fortement corrélé de ces électrons ne pouvant être décrit par les méthodes de fonctionnelle de la densité, nous devons donc utiliser d'autres méthodes plus adaptées pour tout ce qui concerne le magnétisme.

Dans les composés que nous avons étudiés, les ions magnétiques sont séparés par des ions non magnétiques fluor ou oxygène. Les ions magnétiques sont suffisamment éloignés pour que l'interaction d'échange directe soit faible entre leurs orbitales $3d$. Les interactions d'échange ont alors lieu dans ces systèmes principalement par l'intermédiaire des ions non magnétiques. Il y a alors recouvrement entre les orbitales magnétiques et les orbitales du ligand et il peut y avoir échange de spins. Le principal mécanisme mis en jeu dans les oxydes et fluorures de manganèse est le mécanisme de superéchange. La figure 2.1 schématise le mécanisme pour deux orbitales d simplement occupées de deux atomes magnétiques et une orbitale p , par exemple, pontant l'interaction entre ces deux atomes.

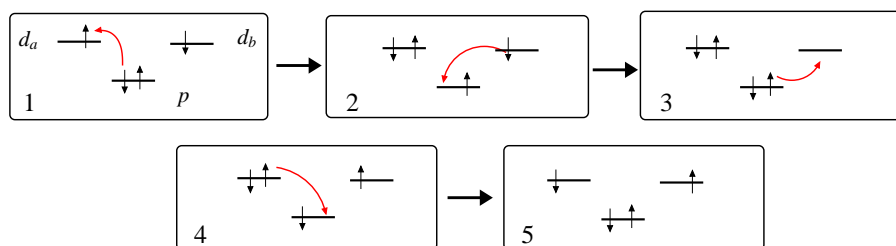


FIGURE 2.1 – Figure représentant le mécanisme de superéchange entre deux orbitales d de deux atomes magnétiques. L'interaction est pontée par une orbitale p par exemple d'un atome ligand.

L'échange de deux spins entre les atomes magnétiques se fait alors par les orbitales des anions pontant les interactions. L'Hamiltonien modélisant ce type d'interaction magnétique est celui proposé par Heisenberg [105]

$$\hat{H}_{\text{Heisenberg}} = - \sum_{\langle a,b \rangle} J_{ab} \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \quad (2.94)$$

où la somme couvre la totalité des paires de sites magnétiques a et b plus proches voisins, J_{ab} est le couplage magnétique entre les atomes magnétiques a et b et \hat{S}_a et \hat{S}_b sont leur spin respectif. Dans la suite de cette thèse, nous assumerons que J est négatif pour un système antiferromagnétique.

Le mécanisme de superéchange étant local, c'est-à-dire essentiellement entre sites magnétiques voisins, il suffit pour étudier le couplage magnétique J de travailler sur des systèmes de taille réduite contenant la physique nous intéressant. Nous extrayons donc un fragment du cristal et celui-ci est environné pour reproduire les principaux effets du reste du système périodique infini sur le fragment. Il est alors possible sur ces systèmes de dimension formellement finie de traiter la corrélation électronique des couches $3d$ des ions magnétiques ainsi que de traiter les effets d'écrantage par des calculs d'interaction de configurations. Nous expliciterons les principes et méthodes de ces différentes étapes dans la suite de cette partie.

En calculant le spectre énergétique de ce système (fragment + environnement) pour différentes excitations de spin, il est alors possible de déterminer la valeur du couplage magnétique, sachant que la différence d'énergie entre deux excitations de spin est proportionnelle à J . Une méthode d'interaction de configurations a été développée au laboratoire CRISMAT permettant d'évaluer les couplages magnétiques sur des atomes à nombreuses couches ouvertes [106]. Nous expliciterons cette méthode dans le paragraphe 2.3.

2.1 Méthode

Les calculs d'interaction de configurations s'effectuent sur des systèmes de dimension finie, nous extrayons donc un fragment du système périodique infini, contenant les deux atomes magnétiques impliqués dans l'interaction recherchée, leurs premières couches de coordination et si nécessaire les entités chimiques qui vont ponter les interactions magnétiques. Il contient ainsi la physique qui nous intéresse : les ions magnétiques portant les orbitales $3d$ et les ligands non magnétiques qui médient les interactions entre sites magnétiques. Néanmoins, il reste à reproduire les principaux effets du reste du système périodique infini sur le fragment. Pour cela nous environnons le fragment par des couches de pseudopotentiels d'ions totaux et par un bain de charges ponctuelles. L'environnement du fragment vise à reproduire les deux effets les plus importants du reste du système périodique infini sur le fragment : les effets électrostatiques et les effets d'exclusion.

– Effets électrostatiques

Dans un cristal ionique, le potentiel de Madelung est un effet à longue distance du reste du cristal sur le fragment et il se manifeste par un potentiel électrostatique. Pour calculer ce potentiel, on considère que les charges au voisinage des atomes sont sphériques. À partir du théorème de Gauss, le potentiel créé par ces charges est équivalent au potentiel créé par une charge ponctuelle égale à la somme de la distribution de charges. On modélise donc ce potentiel électrostatique en plaçant un bain de charges ponctuelles localisées sur les positions atomiques autour du

fragment. Néanmoins, les méthodes directes de calcul du potentiel de Madelung posent des problèmes de convergence. Nous utilisons la méthode développée par Gellé *et al* [107] qui permet de faire converger cette somme exponentiellement en fonction de la taille de l'environnement.

– Effets d'exclusion

Lorsque nous déterminons les différents états du fragment, nous ne considérons que les électrons de celui-ci. Hormis les effets électrostatiques, rien n'empêche les électrons de se délocaliser hors du fragment. En effet, nous ne traitons pas explicitement les électrons des atomes voisins du fragment qui devraient empêcher cette délocalisation. Nous devons donc traiter les effets d'exclusion de ces électrons. Pour cela, nous plaçons sur les atomes voisins du fragment des pseudopotentiels d'ions totaux [108]. Les électrons du fragment sont alors contraints de rester dans l'espace du fragment. Dans la pratique, ces effets d'exclusion sont rapidement reproduits en plaçant une ou deux couches de pseudopotentiels autour de la partie quantique.

Les figures 2.2, 2.3 et 2.4 représentent un dimère Mn_2O_9 (2.2) extrait du composé YMnO_3 environné des pseudopotentiels d'ions totaux (2.3) et par un bain de charges ponctuelles (2.4).

2.2 La méthode CASSCF

Il existe plusieurs méthodes pour construire le jeu d'orbitales du fragment. La méthode Hartree-Fock est une méthode champ moyen et repose sur l'écriture de la fonction d'onde comme un seul déterminant de Slater et la recherche des orbitales qui vont minimiser l'énergie de ce déterminant

$$|\Psi_{HF}\rangle = \left| \prod_{i=1}^N \Psi_{i,\sigma_i} \right\rangle \quad (2.95)$$

L'approche monodéterminantale de cette méthode champ moyen ne permet pas de traiter la corrélation électronique provenant des électrons situés près du niveau de Fermi. Il nous faut donc utiliser une méthode différente.

La méthode CASSCF est une généralisation de la méthode Hartree-Fock permettant de traiter explicitement la corrélation des électrons situés près du niveau de Fermi. Pour cela, nous séparons les orbitales du système en trois sous-ensemble différents :

- les orbitales dites « inactives », doublement occupées, dont les occupations ne vont pas fluctuer et dont les électrons sont traités en champ moyen ;
- les orbitales dites « actives », généralement les orbitales simplement occupées et celles dont les occupations vont fluctuer ; dans cet espace la totalité des configurations en occupation et en spin est générée et la corrélation électronique ainsi expli-

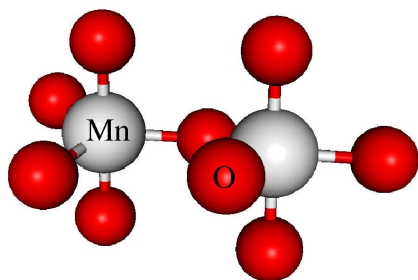


FIGURE 2.2 – Fragment Mn_2O_9 constituant la partie quantique du système.

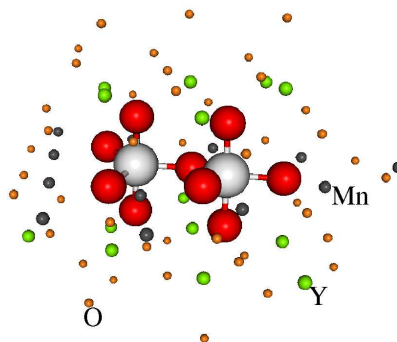


FIGURE 2.3 – Fragment Mn_2O_9 environné par les pseudopotentiels d'ions totaux.

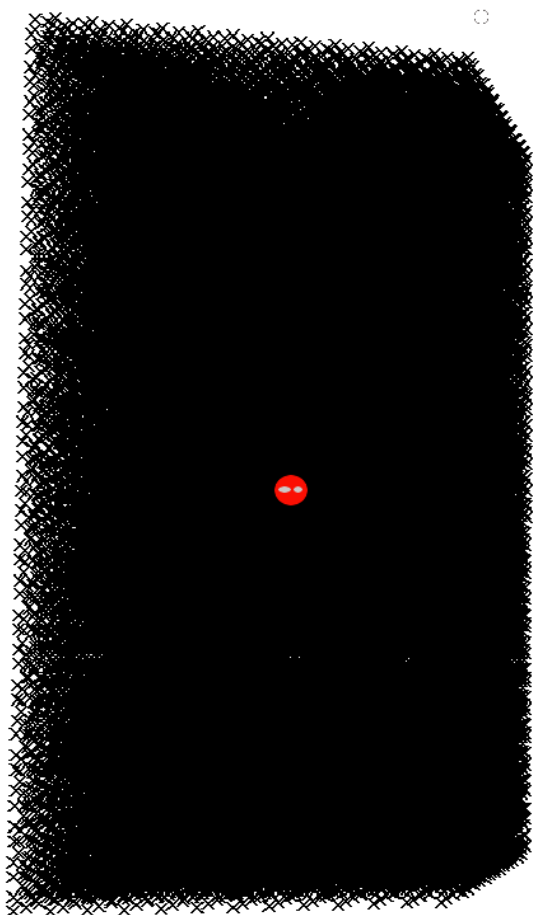


FIGURE 2.4 – Bain de charge ponctuelles environnant un fragment Mn_2O_9 et ses pseudopotentiels d'ions totaux.

citement traitée ;

– les orbitales « virtuelles » qui sont toujours inoccupées.

La fonction d'onde CASSCF est alors la combinaison linéaire d'un petit nombre de déterminants, couvrant la totalité des configurations possibles en occupation et en spin sur l'espace des orbitales actives. Chaque déterminant est pondéré par un coefficient dont il faut calculer la valeur. La fonction d'onde recherchée s'exprime alors

$$|\Psi_{CAS}\rangle = \sum_I C_I \left| \prod_{o \in \text{occupées}} \Psi_o \bar{\Psi}_o \prod_{a_I \in \text{actives}} \Psi_{a_I}^{\sigma_I} \right\rangle \quad (2.96)$$

Cette expression de la fonction d'onde permet de couvrir tous les déterminants pouvant être construits pour N électrons actifs dans N_a orbitales actives. Les coefficients C_I et les orbitales sont optimisés simultanément au cours du processus autocohérent. Nous obtenons ainsi une fonction d'onde d'ordre zéro du fragment environné, incluant la corrélation électronique pour les électrons actifs (dans nos systèmes les électrons $3d$ des atomes de manganèse). Nous utilisons la suite de programme MOLCAS [109] pour calculer les intégrales électroniques et construire le jeu d'orbitales atomiques.

2.3 Interaction de configurations : méthode SAS+S [106]

La méthode CASSCF permet de traiter la corrélation électronique des orbitales actives, qui correspondront aux orbitales d portant le magnétisme dans nos systèmes. Cependant il reste à traiter deux effets physiques importants pour la détermination précise du couplage magnétique. En effet, dans nos oxydes et fluorure de manganèse, le mécanisme de superéchange domine les interactions magnétiques. L'échange entre sites magnétiques a lieu par l'intermédiaire des orbitales des ligands médiant les interactions magnétiques. Il est alors crucial de prendre en compte les transferts de charge ligand-métal impliqué dans le mécanisme (voir figure 2.1). Enfin, il reste à traiter les effets d'écrantage, qui vont modifier les interactions entre les électrons, sur l'espace des configurations de référence et les différents transferts de charge. Il est donc nécessaire d'aller au-delà de la méthode CASSCF afin de traiter les effets mentionnés précédemment. Nous utilisons pour cela des calculs d'interaction de configurations. Présentons les méthodes existantes permettant de traiter ces effets physiques.

La première méthode est celle appelée CAS+DDCI [110–112]. Cette méthode permet de prendre en compte les monoexcitations, parmi lesquelles nous avons les transferts de charge ligand-métal, et les di-excitations qui permettent d'obtenir les effets d'écrantage tant sur l'espace de référence (orbitales d ici) ainsi que sur les transferts de charges médiant le superéchange. La totalité des effets mentionnés précédemment est ainsi contenue dans le calcul. Cette méthode donne de très bons résultats par rapport à l'expérience lors de l'évaluation du couplage magnétique. Cette méthode d'évaluation des couplages magnétiques s'est montrée fiable sur les oxydes de cuivre supraconducteur [113, 114].

Par exemple, pour le composé Nd_2CuO_4 , cette méthode évalue le couplage magnétique à -126.4 meV pour une valeur de 126 ± 5 meV expérimentalement. Pour le composé $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, la valeur de J est calculée à -119.5 meV pour une valeur mesurée expérimentalement à -125 meV [114]. Cependant, cette méthode génère un espace de déterminants trop important ne pouvant être diagonalisé dans les composés à nombreuses couches ouvertes par site magnétique. Cette méthode ne peut être appliquée dans nos oxydes de manganèse.

La seconde méthode permettant de traiter les effets physiques importants est la méthode appelée LCAS+S [115,116]. Cette méthode consiste à étendre l'espace des orbitales « actives » que constitue les orbitales magnétiques aux orbitales médiant les interactions magnétiques. La prise en compte de la totalité des configurations en occupation et en spin au sein de ce nouvel espace « actif » permet de prendre en compte la corrélation électronique des orbitales d et les transferts de charge ligand-métal. Il ne reste plus qu'à prendre l'ensemble des monoexcitations pour obtenir les effets d'écrantage sur les configurations de l'espace de référence et les transferts de charge. Cette méthode permet de réduire la taille de l'espace de déterminants à diagonaliser. En effet, un facteur 25 est gagné pour le composé KNiF_3 entre la méthode CAS+DDCI et LCAS+S. De plus, les résultats obtenus pour ce calcul de couplage magnétique sur ce dernier composé avec la méthode LCAS+S (6.71 meV [106]) est très comparable avec la valeur obtenue par la méthode CAS+DDCI (6.98 meV). Cette méthode montre également des résultats fiables sur les oxydes de cuivre [115, 116] pour les couplages magnétiques par rapport à la méthode DDCI et par rapport aux mesures expérimentales.

Malgré le bon accord de ces deux méthodes entre elles, et surtout avec les valeurs expérimentales, ces deux techniques ne peuvent pas être appliquées dans nos systèmes présentant 4 électrons célibataires par site magnétique, pour le composé YMnO_3 , et 5 électrons célibataires par site magnétique, pour les composés MnF_2 et MnWO_4 . Bien que la méthode LCAS+S vise à réduire la taille des espaces de déterminants par rapport à la méthode CAS+DDCI tout en conservant les effets physiques importants, cette dernière engendre tout de même des espaces de tailles prohibitives pour être diagonalisés dans nos systèmes. La taille des espaces de déterminants générés par ces deux méthodes sur des systèmes présentant 2, 3 et 4 couches ouvertes par site magnétique est donnée dans le tableau 2.1. Il est par conséquent nécessaire d'utiliser une autre méthode de calcul pour le couplage magnétique pour les systèmes à nombreuses couches ouvertes.

Nous avons alors développé une méthode, appelée SAS+S (Selected Active Space +Single excitations) permettant d'accéder au couplage magnétique dans les systèmes à nombreuses couches ouvertes par atome [106]. Cette méthode est dérivée de la méthode LCAS+S. Le point de départ est une analyse des effets physiques importants à prendre en compte pour le calcul du couplage magnétique.

	2 e- célibataires/atome	3 e- célibataires/atome	4 e- célibataires/atome
$N_{conf}(CAS+DDCI)$	28×10^6	750×10^6	60×10^9
$N_{conf}(LCAS+S)$	1.1×10^6	224×10^6	10×10^9
$N_{conf}(SAS+S)$	0.8×10^6	10×10^6	18×10^6

TABLE 2.1 – Nombre de configurations générées par les différentes méthodes de calcul de couplage magnétique en fonction du nombre d'électrons célibataires par atome magnétique. Le cluster est formé de deux atomes magnétiques et de leurs anions plus proches voisins.

Dans l'espace de référence défini par le CAS, certaines configurations ont un poids négligeable dans la fonction d'onde recherchée. En effet, prenons le cas de deux ions Mn^{3+} haut spin, les configurations $Mn^{7+}Mn^{-}$ auront un poids négligeable dans les états recherchés pour la détermination du couplage magnétique. Nous décidons alors de ne conserver de l'espace CAS que les configurations qui auront un poids non négligeable dans la fonction d'onde recherchée. Nous définissons ainsi un espace d'ordre zéro ou encore l'espace référence 0.

Le second effet physique à prendre en compte sont les différents transferts de charge. Nous étendons donc l'espace de référence aux transferts de charge ligand-métal et métal-métal. Cependant, nous limitons les transferts de charge aux simples transferts métal-métal et ligand-métal. Nous appelons ainsi l'espace formé par ces transferts de charge l'espace de référence 1.

Nous ajoutons ensuite les monoexcitations sur l'ensemble des références (référence 0 + référence 1) pour obtenir les effets d'écrantage sur les configurations d'ordre zéro et sur les transferts de charge. La totalité des effets physiques importants à la détermination du couplage magnétique sont pris en compte, c'est-à-dire :

- la corrélation des orbitales magnétiques (référence 0) et les transferts métal-métal(référence 1) ;
- les transferts de charge ligand-métal (référence 1) ;
- les effets d'écrantage.

Ainsi, les fonctions d'onde des états recherchés peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$|\Psi\rangle = \underbrace{\sum_i C_i^0 |\Psi_i^0\rangle}_{\text{ordre zéro-Réf 0}} + \underbrace{\sum_j C_j |\Psi_j\rangle}_{\text{transfert de charge-Réf 1}} + \underbrace{\sum_{j^*} C_{j^*} |\Psi_{j^*}\rangle}_{\text{effets d'écrantage}} \quad (2.97)$$

La limitation des différents transferts de charge et des configurations d'ordre zéro per-

met de s'affranchir de nombreuses configurations de poids très faibles dans la fonction d'onde recherchée (configurations générées par les méthodes LCAS+S et CAS+DDCI). L'espace de déterminants générés est fortement réduit et la diagonalisation devient possible pour des systèmes présentant de nombreuses couches ouvertes (voir tableau 2.1). Il reste néanmoins à comparer les résultats obtenus avec la méthode SAS+S par rapport aux méthodes CAS+DDCI et LCAS+S.

Des calculs tests de couplages magnétiques ont été réalisés sur trois composés différents : KNiF_3 , Ba_2CoS_3 et YMnO_3 présentant 2, 3 et 4 couches ouvertes par site magnétique. Pour le composé KNiF_3 , le calcul du couplage magnétique à l'aide des méthodes CAS+DDCI et LCAS+S est possible. Malheureusement, pour effectuer ces calculs tests sur les composés Ba_2CoS_3 et YMnO_3 , il a été nécessaire de geler environ deux tiers des orbitales de ces deux systèmes afin de pouvoir effectuer un calcul de couplage magnétique à l'aide de ces deux méthodes. Malgré ce gel des orbitales, la méthode LCAS+S est inaccessible pour le composé YMnO_3 . Enfin, pour des raisons évidentes de comparaison, les calculs par la méthode SAS+S sont réalisés dans les mêmes conditions que les calculs de couplage magnétique à l'aide des deux autres méthodes sur chacun des composés. Nous avons déterminé les différentes valeurs de couplage magnétique, lorsque le calcul est possible, à partir de différentes excitations de spin. Nous notons J_{ij} la valeur de couplage magnétique déterminée par l'écart énergétique entre l'état de spin $S = i$ et $S = j$. Les valeurs calculées sont données dans le tableau 2.2. Dans ce tableau nous donnons le pourcentage d'erreur relative sur la valeur du couplage magnétique des méthodes LCAS+S et SAS+S par rapport à la méthode de référence CAS+DDCI.

Les résultats de calcul du couplage magnétique par la méthode SAS+S sur ces trois composés donnent des résultats très comparables aux méthodes LCAS+S et surtout CAS + DDCI. Nous notons ainsi un écart d'environ 0.2 meV au plus sur les valeurs de J calculées par la méthode SAS+S par rapport à la méthode CAS+DDCI, ce qui représente une erreur relative d'au plus 13%. Cependant, il reste à valider la méthode en effectuant un calcul du couplage magnétique par cette nouvelle méthode d'interaction de configurations sur un système « complet », c'est-à-dire sans avoir recourt au gel des orbitales, et de comparer la valeur obtenue à celles déterminées expérimentalement. Nous avons donc réalisé ces calculs sur nos trois composés tests KNiF_3 , Ba_2CoS_3 et YMnO_3 . Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau 2.3. Sur les trois composés, nous obtenons une valeur du couplage magnétique en très bon accord avec les valeurs expérimentales, nos valeurs étant bien situées dans la barre d'erreur des mesures expérimentales. La méthode SAS+S est validée pour l'étude du couplage magnétique dans les composés présentant de nombreuses couches ouvertes par atome magnétique et donc pour l'étude de nos oxydes de manganèse YMnO_3 et MnWO_4 .

L'utilisation de la méthode SAS+S nécessite de réaliser un calcul d'interaction de

	Méthode	CAS+DDCI	LCAS+S	SAS+S
KNiF ₃ 2 e ⁻ célibataires/atome	N _{conf}	28 × 10 ⁶	1.1 × 10 ⁶	0.8 × 10 ⁶
	J ₀₁ (meV)	6.89	6.71 (3%)	6.68 (3%)
	J ₁₂ (meV)	7.06	6.82 (3%)	6.79 (4%)
Ba ₂ CoS ₃ 3 e ⁻ célibataires/atome	N _{conf}	34 × 10 ⁶	211 × 10 ⁶	2.3 × 10 ⁶
	J ₀₁ (meV)	1.86	1.73 (7%)	1.62 (13%)
	J ₁₂ (meV)	1.85	1.72 (7%)	1.62 (12%)
YMnO ₃ 4 e ⁻ célibataires/atome	J ₂₃ (meV)	1.84	1.71 (7%)	1.61 (13%)
	N _{conf}	35 × 10 ⁶	415 × 10 ⁶	1.5 × 10 ⁶
	J ₃₄ (meV)	1.51	-	1.36 (13%)

TABLE 2.2 – Valeurs de couplage magnétique J_{ij} déterminées à l’aide des méthodes CAS+DDCI, LCAS+S et SAS+S par différence d’énergie entre des états de spin $S = i$ et $S = j$. Pour les systèmes à plus de deux couches ouvertes, l’espace des déterminants est réduit en gelant deux tiers des orbitales pour pouvoir effectuer la diagonalisation de l’espace par les trois méthodes. Néanmoins, la méthode LCAS+S n’est tout de même pas possible pour quatre couches ouvertes. Les erreurs relatives en % sont déterminées par rapport à la méthode de référence CAS+DDCI. Tableau adapté de [106].

Composé	SAS+S	Expérimentale
KNiF ₃ (2 e- célibataires / at)	6.74 meV	7.7 ± 0.4meV [117]
Ba ₂ CoS ₃ (3 e-célibataires / at)	3.07 meV	3.19 ± 0.2 meV [118]
YMnO ₃ (4 e-célibataires / at)	2.80 meV	~2.4 meV [119] - ~3.8 meV [120]

TABLE 2.3 – Valeurs des couplages magnétiques déterminées par un calcul d’interaction de configurations à l’aide de la méthode SAS+S sur les composés KNiF₃, Ba₂CoS₃ et YMnO₃. Valeurs de couplage magnétique tirées de [106].

configurations préparatoire visant à permettre l’extraction des orbitales de ligands médiant les interactions magnétiques de l’ensemble des orbitales occupées. Pour cela, nous réalisons un calcul préparatoire de type CAS+S (en gelant une partie des orbitales) sur les états $S_z = 0$, pour lesquels les états $|S; S_z = 0\rangle$ sont recherchés. L’obtention de la matrice densité pour chacun de ces états fournit l’occupation des orbitales et la fluctuation d’occupation entre les différents états nous permet d’identifier les orbitales recherchées. Nous réalisons ensuite une diagonalisation conjointe des matrices densité, ce qui nous permet de déterminer les orbitales dont les occupations fluctuent le plus dans la totalité des états du calcul préparatoire. Ces orbitales sont alors celles médiant les échanges de spins.

Ce calcul préparatoire est mis en œuvre en déterminant les états propres avec $S_z = 0$ des fragments par un calcul CAS+S, prenant en compte la corrélation électronique des orbitales magnétiques (espace actif/CAS) et les effets de transferts ligand-métal inclus dans les monoexcitations sur cet espace actif. Ce calcul préparatoire est très coûteux en temps et en taille. La taille des espaces de déterminants des oxydes de manganèse que nous étudions sont très gros, et il est alors nécessaire pour réaliser ce calcul de geler une partie des orbitales occupées et de supprimer des orbitales virtuelles pour rendre la diagonalisation possible. Nous expliciterons sur chacun des composés étudiés le nombre d'orbitales gelées et supprimées. La suite de programme casdi est utilisée pour diagonaliser l'espace de déterminant.

La figure 2.5 résume les excitations prises en compte par les différentes méthodes d'interaction de configurations que nous venons de décrire.

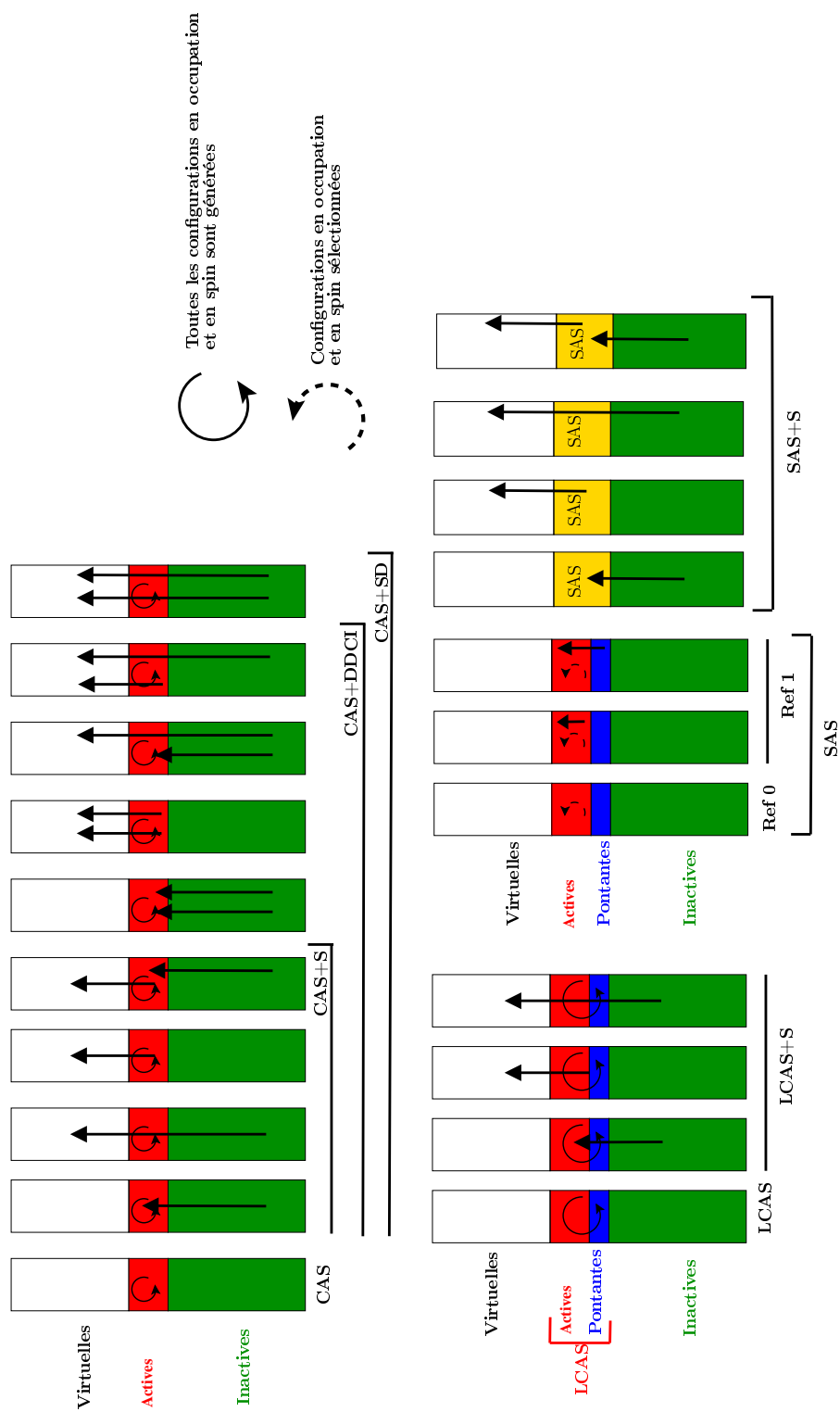


FIGURE 2.5 – Excitations générées par les différentes méthodes d’interaction de configurations sur les espaces de référence.

2.4 Couplage spin-orbite

La méthode SAS+S permet de calculer précisément le spectre de basse énergie du Hamiltonien électronique pour des systèmes à nombreuses couches ouvertes ainsi que leurs fonctions propres. Néanmoins, nous ne tenons pas compte du couplage spin-orbite lors de ces calculs. Pour cela, nous devons rajouter à l'Hamiltonien électronique la correction de spin-orbite :

$$\hat{H}_{SO} = -\lambda \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 paragraphe 3.3.3, l'Hamiltonien de spin-orbite fait intervenir le moment cinétique orbitaire \vec{L} , le moment cinétique de spin \vec{S} et un préfacteur λ dépendant du gradient du potentiel électrostatique $v(\vec{r})$ vu par l'électron

$$\lambda = \frac{1}{c^2} \frac{1}{r} \vec{\nabla}_{\vec{r}} v(\vec{r}) \quad (2.98)$$

Le cas idéal pour l'étude pour nos oxydes de manganèse serait d'effectuer un calcul de couplage magnétique prenant en compte la corrélation électronique du système, les transferts de charge, le couplage spin-orbite, et les effets d'écrantage sur ces trois points. Cependant, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.3, le calcul avec la corrélation électronique et les effets d'écrantage est déjà très compliqué à mettre en oeuvre sur nos systèmes. Il ne nous est pas possible d'effectuer une diagonalisation de l'ensemble des configurations nécessaires pour prendre en compte les quatre effets.

Nous avons donc choisi une méthode alternative. Nous traitons le couplage spin-orbite séparément des autres effets. Ce calcul est effectué à posteriori. Les configurations générées par l'interaction de spin-orbite ne sont construites que sur les configurations de référence du calcul de couplage magnétique. Les effets d'écrantage sont alors pris en compte de manière effective par un habillage de l'espace des références de manière à recalculer les énergies propres de ce dernier sur les résultats des calculs avec écrantage.

L'interaction de spin-orbite couple toutes les configurations de moment cinétique et de moment magnétique de spin. Cependant, nos systèmes étant trop gros, il n'est pas possible de calculer tous les états propres nécessaires à l'habillage de l'espace des références. Nous extrapolons par conséquent les énergies des états propres de spin les plus bas en supposant que le spectre des excitations de spin suit le spectre de l'Hamiltonien de Heisenberg. Ce choix se justifie bien en général sur les oxydes et autres composés de métaux de transition, comme par exemple pour le composé KNiF_3 (voir tableau 2.2). Il reste maintenant à traiter les effets d'écrantage sur l'espace des configurations générées par l'interaction de spin-orbite. Une fois de plus, ces effets sont trop nombreux pour permettre une diagonalisation totale. Nous traitons donc ces effets en deux parties : les configurations qui ont un poids important dans la fonction d'onde recherchée sont traitées variationnellement tandis que celles qui ont un poids plus faible sont traitées de manière perturbative.

Au final, nous traitons tous les effets physiques importants pour évaluer précisément le couplage magnétique incluant le spin-orbite :

- la corrélation électronique des couches $3d$ et les transferts de charge métal-métal et ligand-métal constituant l'espace de référence
- les effets d'écrantage sur l'espace de référence
- l'interaction de spin-orbite sur l'espace de référence
- les effets d'écrantage sur l'interaction de spin-orbite

Afin d'évaluer la valeur et le rôle du couplage spin-orbite dans nos oxydes de manganèse, nous avons utilisé le programme EPCISO développé par Vallet *et al* [121]. Nous tenons à remercier Valérie Vallet pour nous avoir fourni le programme EPCISO.

3 Calcul du couplage magnéto-électrique

Nous avons deux techniques de calcul pour déterminer les propriétés électriques et structurales (DFT) et le couplage magnétique (méthode d'interaction de configurations). Afin de déterminer le comportement du couplage magnéto-électrique, nous allons étudier l'évolution du couplage magnétique lorsqu'un champ électrique est appliqué sur le système.

L'application d'un champ électrique se manifeste principalement par les déplacements atomiques qu'il engendre comme proposée par Iñiguez [104]. Une fois les nouvelles positions atomiques déterminées pour différentes valeurs de champs électriques appliqués, nous pourrions déterminer le nouveau couplage magnétique et donc obtenir son évolution en fonction du champ électrique.

Pour déterminer les déplacements atomiques induits par un champ électrique, le point de départ de la modélisation est le développement de l'énergie E perturbée par l'application du champ électrique $\vec{\varepsilon}$ donnée par la relation 2.83. À partir de cette relation 2.83, nous obtenons la force de rappel qui s'exerce sur l'atome a de la part des autres atomes de la maille (relation 2.85).

L'application d'un champ électrique sur un système d'atomes se manifestant par une force $\vec{F}_{\vec{\varepsilon}}$ donnée par la relation 2.86 et le système étant dans un état d'équilibre, la relation fondamentale de la dynamique conduit à la relation 2.87, qui pour rappel est

$$-\sum_{b=1}^{N_m} \sum_v \left(\frac{\partial^2 E_{el}}{\partial R_{av} \partial R_{bv}} \right) \Big|_{eq} u_{bv} + \sum_v Z_{iv}^* \varepsilon_v = 0$$

Cette relation fondamentale de la dynamique dépend de la dérivée seconde de l'éner-

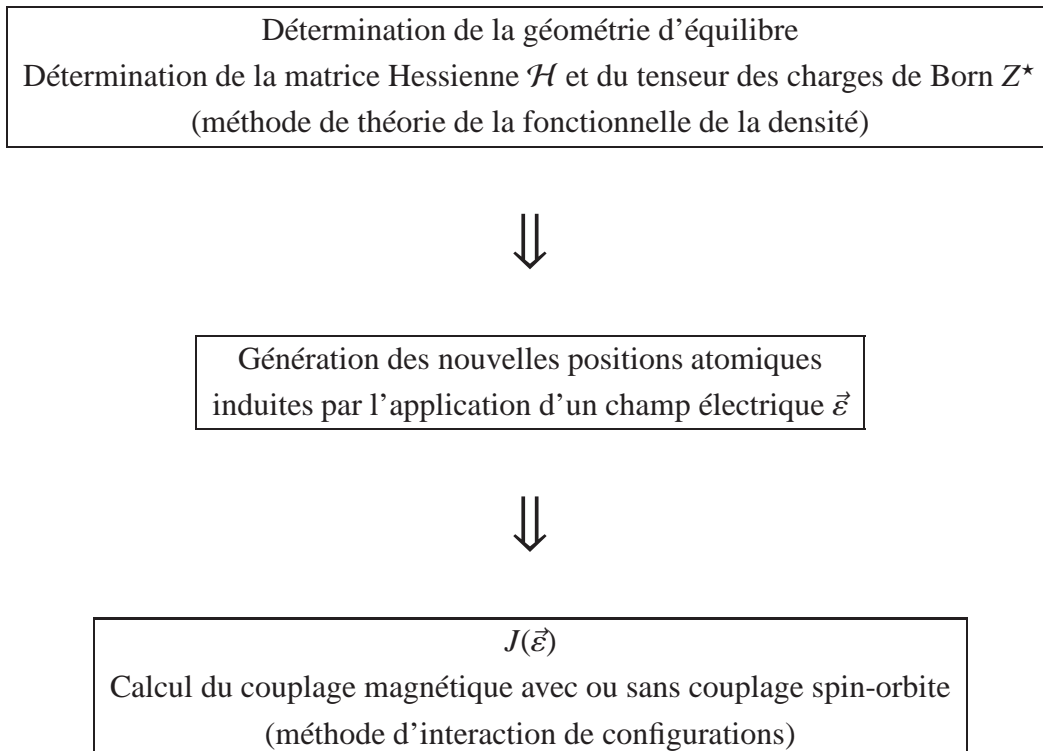
gie électronique par rapport à des déplacements atomiques lorsque le système est non perturbé par le champ électrique, ce qui correspond à la matrice hessienne \mathcal{H} du système. Cette relation fait également intervenir les charges de Born des atomes. Ces deux dernières grandeurs sont déterminées lors des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité.

À partir de la relation fondamentale de la dynamique, nous pouvons déterminer la valeur des déplacements atomiques engendrés par l'application du champ électrique $\vec{\varepsilon}$. Ces déplacements sont donnés par la relation :

$$u_{au} = \sum_{b=1}^{N_m} \sum_v \mathcal{H}_{abuv}^{-1} Z_{a,uv}^* \varepsilon_v \quad (2.99)$$

L'inversion de la matrice hessienne permet d'obtenir le déplacement de chaque atome en fonction du champ électrique $\vec{\varepsilon}$ appliqué sur le système. Nous aurons donc de nouvelles positions cristallographiques pour chaque atome dans la maille. Il ne reste plus qu'à évaluer la valeur du couplage magnétique et du couplage spin-orbite du système avec ces nouvelles positions.

La méthode de calcul du couplage magnéto-électrique se résume ainsi



Chapitre 3

Un composé test : MnF_2

Dans les matériaux multiferroïques, selon l'origine et la force du couplage liant le magnétisme et la ferroélectricité, ces composés sont divisés en deux catégories [122] (voir chapitre 1 paragraphe 1). Pour les matériaux multiferroïques de la seconde catégorie, la ferroélectricité est une conséquence de l'ordre magnétique et en conséquence il existe un fort couplage magnéto-électrique. Le composé TbMnO_3 constitue le meilleur exemple de ce type de matériau où la polarisation électrique est contrôlée par un champ magnétique [2]. Dans ces composés, l'interaction entre l'ordre magnétique et le réseau mène à des distorsions structurales qui permettent l'émergence d'une polarisation électrique. Schmidt *et al* ont montré que dans TbMnO_3 les fréquences de phonons sont renormalisées de 1 à 2% à la mise en ordre magnétique [25]. L'apparition d'un dipôle électrique semble avoir des conséquences sur le spectre de phonons des composés multiferroïques de type II. On considère alors que la renormalisation de la fréquence des phonons est la signature de la multiferroïcité de ces matériaux. Cette renormalisation à T_N a également été observée dans des composés antiferromagnétiques tels que MnO [123] et CoO [124]. Néanmoins, ces deux composés présentent une transition de phase structurale à la mise en ordre magnétique.

Afin de comprendre le lien entre cette renormalisation des fréquences des phonons à la transition magnétique et la ferroélectricité, il est nécessaire de déterminer les poids relatifs de la mise en ordre magnétique et des distorsions structurales ferroélectriques sur cette renormalisation. Nous proposons l'étude d'un composé simple pour rationaliser ces deux effets : le composé MnF_2 . Ce composé apparaît comme un système de choix car il devrait permettre de séparer les effets du magnétisme de ceux de la ferroélectricité sur le système de phonons. En effet, il n'est pas ferroélectrique et de plus sa transition de phase magnétique est isostructurale lors du passage d'un état paramagnétique à un état antiferromagnétique à $T_N=68$ K [125]. Seul l'effet du magnétisme sur le spectre de phonons est ainsi clairement observé. De plus, les composés de la même famille, c'est-à-

dire FeF_2 , ZnF_2 et NiF_2 , présentent tous une renormalisation des paramètres des phonons à la transition magnétique [126–128]. L'étude expérimentale des paramètres de mailles et du spectre de phonons infrarouge en fonction de la température permet d'observer l'influence du magnétisme sur ces derniers. Ces mesures ont été effectuées par R. Schleck *et al.* Nous avons déterminé par calculs *ab initio* le spectre de phonons de ce composé pour les deux états magnétiques. Les résultats expérimentaux et théoriques vont ainsi pouvoir être confrontés. L'étude de ce composé va également permettre de valider l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour l'étude des propriétés structurales et électriques des composés multiferroïques.

1 Le composé MnF_2

Le composé MnF_2 cristallise à température ambiante dans une structure de type rutile selon le groupe d'espace $P4_2/mnm$ (# 136). Le composé est formé de deux atomes de manganèse situés à l'origine et au centre de la cellule unitaire. Ces atomes de manganèse sont chacun entourés par six atomes de fluor formant un octaèdre MnF_6 . Ces octaèdres sont distordus. En effet, les liaisons $\text{Mn-F}_{\text{apical}}$ (notées d_l) sont plus longues que les liaisons $\text{Mn-F}_{\text{équatorial}}$ (notées d_c). Les octaèdres selon l'axe \vec{c} partagent entre eux une arête et les octaèdres situés à l'origine et au centre de la maille partagent un atome de fluor et sont tournés de 90° les uns par rapport aux autres. La figure 3.1 représente la maille élémentaire du composé MnF_2 avec ses octaèdres.

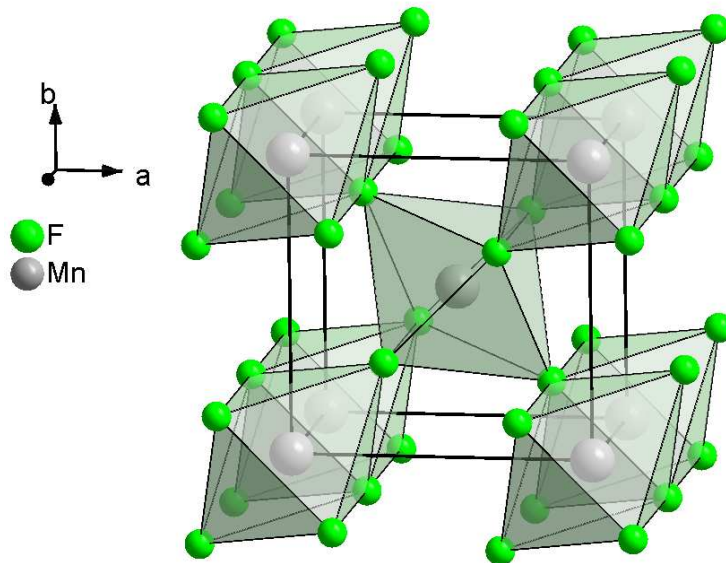


FIGURE 3.1 – Figure représentant le composé MnF_2 et les orientations des différents octaèdres MnF_6 .

Les paramètres de maille et les positions atomiques que nous avons utilisés comme point de départ pour nos calculs *ab initio* sont issus de la référence [129] et sont récapitulés dans le tableau 3.1. Nous noterons dans toute la suite de ce chapitre x_F la coordonnée fractionnaire selon l'axe \vec{a} et l'axe \vec{b} de l'atome de fluor dans la maille élémentaire.

paramètres		$a = 4.8734 \text{ \AA}$	$b = 4.8734 \text{ \AA}$	$c = 3.3099 \text{ \AA}$
atome	site de Wyckoff	x/a	y/b	z/c
Mn	2a	0.0	0.0	0.0
F	4f	$x_F = 0.31$	$x_F = 0.31$	0.0

TABLE 3.1 – Tableau récapitulant les données cristallographiques du composé MnF₂. Données cristallographique tirées de [129].

Une analyse de charges formelles sur ce composé nous indique que les atomes de manganèse présentent un degré d'oxydation de +2. Ces atomes présentent donc cinq électrons célibataires sur les orbitales d des atomes de manganèse. L'effet du champ cristallin lève la dégénérescence de ces orbitales. De plus, l'élongation des octaèdres dans la direction Mn-F_{apical} entraîne une stabilisation supplémentaire des orbitales magnétiques pointant dans cette direction. Le groupe de symétrie local est alors D_{4h} . Les orbitales sont séparées en quatre groupes

- les orbitales d_{xz} et d_{yz} de symétrie E_g ;
- l'orbitale d_{xy} de symétrie B_{2g} ;
- l'orbitale d_{z^2} de symétrie A_{1g} ;
- l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ de symétrie B_{1g} .

Néanmoins, la levée de dégénérescence due au champ cristallin n'est pas suffisante pour contrebalancer l'échange de Hund, MnF₂ est alors dans un état haut spin avec $S = \frac{5}{2}$. La figure 3.2 représente la levée de dégénérescence et le remplissage des orbitales d des atomes de manganèse. MnF₂ est dans une phase paramagnétique pour une température T supérieure à $T_N = 68 \text{ K}$ et est dans une phase antiferromagnétique pour une température inférieure à T_N . Dans cette phase les spins sont antialignés dans la direction de l'axe de symétrie D_4 (selon \vec{c}) du système.

La théorie des groupes dans ce composé prédit qu'il existe :

- quatre modes actifs infrarouge, trois modes E_u chacun dégénéré deux fois et correspondant à des mouvements atomiques dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) , et un mode A_{2u} non dégénéré correspondant à des mouvements atomiques dans la direction \vec{c} ;
- quatre modes actifs Raman (A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et E_g) ;
- cinq modes inactifs (A_{2g} , A_{2u} , $2B_{1u}$ et E_u).

La structure étant centrosymétrique, les modes actifs infrarouge et Raman sont différents.

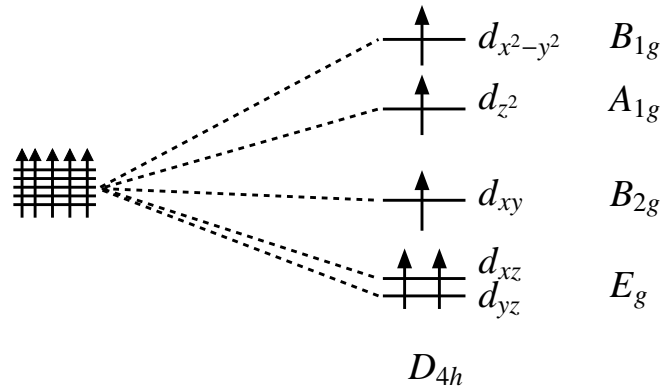


FIGURE 3.2 – Figure représentant l'éclatement des orbitales $3d$ des atomes de manganèse dans l'environnement octaédrique du composé MnF_2 .

Le spectre Raman en fonction de la température sur ce composé a également montré des instabilités sur les fréquences de phonons à T_N [130].

2 Résultats expérimentaux

Pour observer expérimentalement l'effet du magnétisme sur le spectre de phonons, les modes de phonons infrarouge ont été mesurés par R. Schleck *et al* en fonction de la température, pour une gamme de température variant de 4 à 300 K. Les courbes de la figure 3.3 représentent l'évolution de la fréquence des modes de phonons infrarouge en fonction de la température.

Lorsque la température diminue, la fréquence de vibration du mode E_{u1} décroît dans la phase paramagnétique et croît dans la phase antiferromagnétique. La fréquence du mode E_{u3} croît quand la température décroît et la fréquence augmente sensiblement pour des températures inférieures à T_N . Par contre, le mode de vibration E_{u2} ne présente pas d'anomalie à T_N . Le mode de vibration A_{2u} présente une anomalie à T_N sur l'évolution de sa fréquence en fonction de la température. Lorsque la température diminue dans la phase paramagnétique, la fréquence du mode augmente et décroît dans la phase antiferromagnétique.

En comparant les valeurs de fréquences déterminées expérimentalement et les valeurs qui seraient attendues s'il n'y avait aucune transition magnétique (courbes en pointillé), nous observons que trois des quatre modes de phonons présentent une anomalie dans l'évolution de leur fréquence de vibration, en montrant des variations de l'ordre de 1.5 cm^{-1} à 3.5 cm^{-1} par rapport aux valeurs attendues. La mise en ordre magnétique semble avoir un rôle important sur les fréquences de vibration des modes infrarouge. Nous

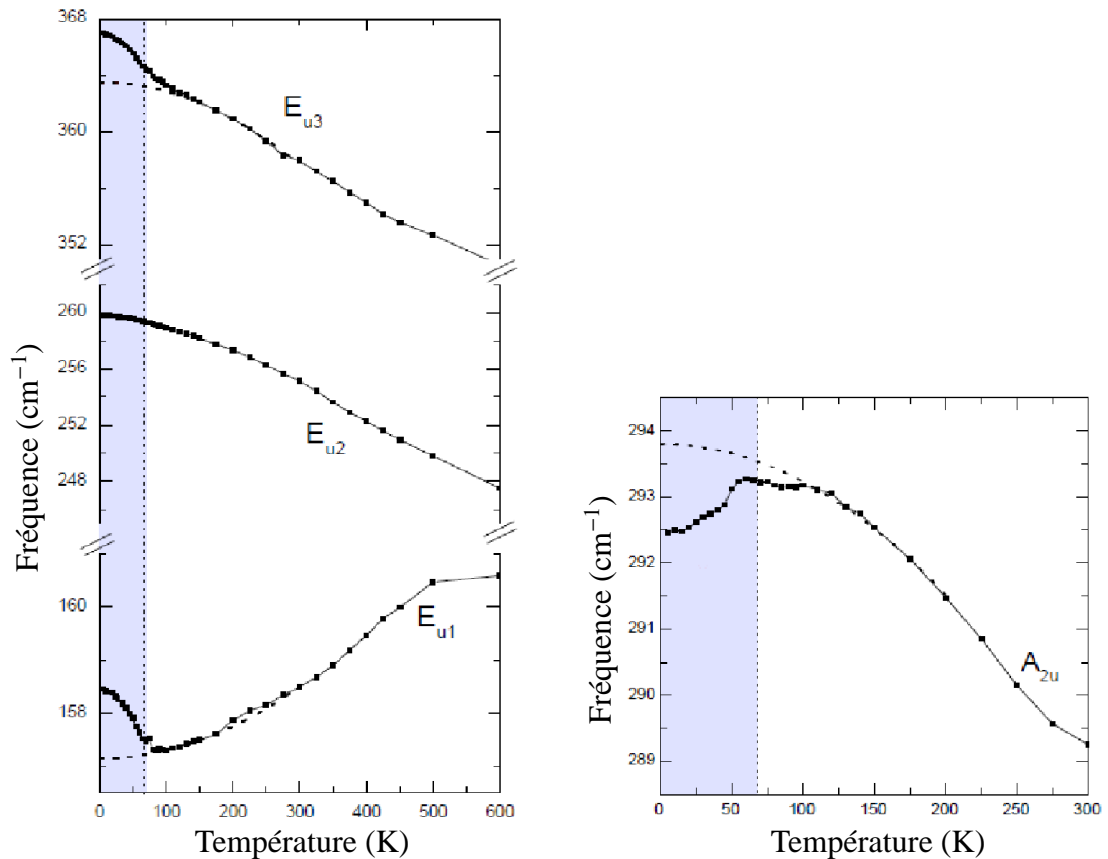


FIGURE 3.3 – Figure représentant l'évolution de la fréquence de vibration des trois modes infrarouge E_u (courbes de gauche) et du mode infrarouge A_{2u} (courbe de droite) en fonction de la température. Les carrés correspondent aux valeurs de fréquence mesurées expérimentalement, la courbe en pointillé correspond au comportement attendu de la fréquence s'il n'y avait pas de mise en ordre magnétique (extrapolation à partir de la phase paramagnétique).

observons un phénomène similaire que dans les matériaux multiferroïques dits de type II comme TbMnO₃ [25].

Ces mesures de fréquences de phonons ont été complétées par des mesures de diffraction par rayons X en fonction de la température, effectuées par Y. Nahas. La figure 3.4 représente la variation relative des paramètres de maille en fonction de la température entre 4 K et 300 K.

L'évolution des paramètres de maille en fonction de la température montre plusieurs anomalies. En effet, si le paramètre c décroît lorsque la température décroît dans la phase paramagnétique, il décroît plus fortement dès lors que la mise en ordre magnétique a lieu. Le paramètre de maille a montre un comportement tout à fait anormal. Il augmente légèrement lorsque la température diminue, ce qui est contraire au comportement classique

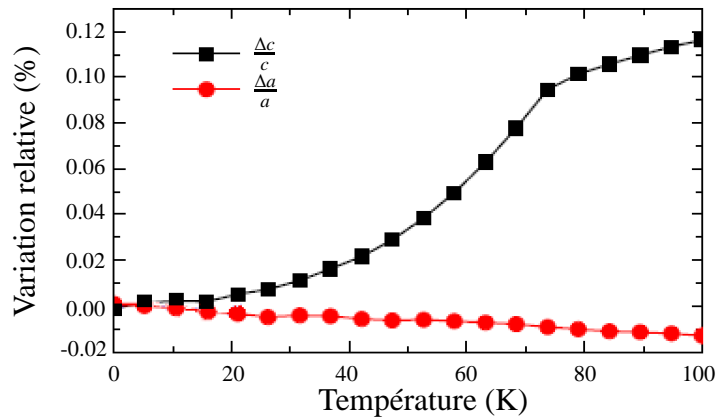


FIGURE 3.4 – Figure traçant la variation des paramètres de mailles a (rond) et c (carré) du composé MnF_2 en fonction de la température.

où le réseau se contracte lorsque la température diminue. De plus, il ne présente aucune anomalie à la transition magnétique.

Les études expérimentales du spectre de phonons infrarouge et des paramètres de mailles par diffraction de rayons X mettent en avant plusieurs anomalies à la transition magnétique. Afin de comprendre ces phénomènes expérimentaux, nous avons effectué des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité pour reproduire le spectre de phonons de ce composé, et ainsi essayer d'expliquer l'évolution des modes de phonons à la transition magnétique.

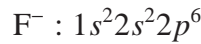
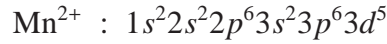
3 Étude par des calculs DFT

Nous avons calculé le spectre de phonons au point Γ . Ces calculs sont effectués pour les états antiferromagnétique et paramagnétique afin d'observer le rôle du magnétisme sur les fréquences de vibration. Le calcul du spectre de vibration permet également d'obtenir les vecteurs propres associés à chaque mode, et donc d'obtenir les déplacements de chaque atome. À partir des déplacements atomiques induits par chaque vibration et d'une analyse des interactions mises en jeu dans ce composé, nous allons essayer de fournir une explication à l'évolution des paramètres de maille et des fréquences de vibration lors de la mise en ordre magnétique.

3.1 Détails techniques

Pour déterminer le spectre de phonons, nous avons utilisé trois fonctionnelles différentes : la fonctionnelle LDA et deux fonctionnelles hybrides B3LYP et B1PW.

Nos calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité sont effectués en bases gaussiennes. Les ions de notre système présentent les configurations électroniques suivantes :



Nous avons utilisé pour l'ion Mn^{2+} un pseudopotentiel relativiste représentant les électrons de cœur [$1s^2 2s^2 2p^6$] [131]. La base associée est de qualité 2ζ [132]. Pour les ions F^- , nous avons utilisé une base tous électrons de qualité 3ζ [133]. Nous donnons explicitement les bases utilisées lors de ces calculs en annexe à ce manuscrit.

Afin d'étudier l'influence du magnétisme sur les fréquences de vibration, nous avons fait des calculs pour deux états magnétiques différents :

- un état ferromagnétique (FM) où les spins sont tous alignés ;
- un « pseudo » état antiferromagnétique (AFM) où les spins plus proches voisins sont antialignés.

L'état antiferromagnétique que nous définissons n'est pas un vrai état antiferromagnétique. La phase paramagnétique n'est également pas accessible en DFT. Nous définissons alors les fréquences de chaque mode de vibration dans cette phase comme la moyenne des fréquences calculées avec l'état ferromagnétique et antiferromagnétique.

3.2 Spectre de phonons

Le spectre de phonons devant être évalué au point d'équilibre des structures, il est nécessaire d'effectuer une optimisation de géométrie du composé MnF_2 pour chacune des fonctionnelles. Cette optimisation de géométrie porte à la fois sur les paramètres de maille et les positions atomiques, tout en conservant le groupe d'espace. Les résultats de ces optimisations sont récapitulés dans les tableaux 3.2, 3.3 et 3.4. Nous donnons également dans ce tableau l'erreur sur les positions atomiques notées \mathcal{L}

$$\mathcal{L} = \sum_a^{N_m} |\vec{r}_a^{\text{opt}} - \vec{r}_a^{\text{exp}}|^2 \quad (3.1)$$

La fonctionnelle LDA sous-estime les paramètres de maille de quelques pourcents ($\approx 6.1\%$) tandis les deux fonctionnelles hybrides les surestiment très légèrement avec tout au

LDA	Ferromagnétique			Antiferromagnétique		
	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
	4.7574	4.7574	3.2913	4.7515	4.7515	3.2614
écart à l'exp.	6.1%	6.1%	0.06%	2.5%	2.5%	1.6%
Atome	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Mn	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
F	0.30571	0.30571	0.0	0.30370	0.30370	0.0
\mathcal{L}	0.001072			0.001553		

TABLE 3.2 – Tableau récapitulant les résultats d'optimisation de géométrie dans les deux configurations de spins pour la fonctionnelle LDA. L'écart relatif est donné par rapport aux paramètres de maille de la structure expérimentale (T=298 K) [129].

B3LYP	Ferromagnétique			Antiferromagnétique		
	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
	4.9164	4.9164	3.3588	4.9125	4.9125	3.3494
écart à l'exp.	0.9%	0.9%	1.4%	0.8%	0.8%	1.2%
Atome	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Mn	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
F	0.30528	0.30528	0.0	0.30459	0.30459	0.0
\mathcal{L}	0.000032			0.000069		

TABLE 3.3 – Tableau récapitulant les résultats d'optimisation de géométrie dans les deux configurations de spins pour la fonctionnelle B3LYP. L'écart relatif est donné par rapport aux paramètres de maille de la structure expérimentale (T=298 K) [129].

B1PW	Ferromagnétique			Antiferromagnétique		
	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
	4.8873	4.8873	3.35189	4.8832	4.8832	3.34207
écart à l'exp.	0.3%	0.3%	1.2%	0.2%	0.2%	1.0%
Atome	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Mn	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
F	0.30541	0.30541	0.0	0.30474	0.30474	0.0
\mathcal{L}	0.000109			0.000171		

TABLE 3.4 – Tableau récapitulant les résultats d'optimisation de géométrie dans les deux configurations de spins pour la fonctionnelle B1PW. L'écart relatif est donné par rapport aux paramètres de maille de la structure expérimentale (T=298 K) [129].

plus 1.4% d'écart relatif par rapport aux paramètres expérimentaux, et ceci dans les deux configurations de spin.

Les spectres de phonons pour chacune des fonctionnelles et des configurations magnétiques sont récapitulés dans le tableau 3.5. Le tableau donne également les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. Nous déterminons également l'erreur moyenne sur les fréquences de vibration calculées dans la phase antiferromagnétique et celle disponible expérimentalement dans la littérature par la relation suivante

$$\text{écart} = \left(\sum_{a \in IR, Raman} (\omega_{exp}^a - \omega_{calc}^a)^2 \right)^{1/2} / (\text{nombre de modes}) \quad (3.2)$$

où ω est la fréquence de vibration.

Les résultats de calcul de fréquence de vibration sont en bon accord avec les données expérimentales infrarouge et Raman mesurées à 5K. En effet, l'écart type sur les valeurs de fréquence calculées par rapport aux données expérimentales n'excède pas 14 cm^{-1} pour les fonctionnelles hybrides. Ces valeurs obtenues par calcul *ab initio* sont situées dans la barre d'erreur classique de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui surestime généralement les fréquences de phonons d'environ 20 cm^{-1} . Les meilleurs résultats sont obtenues pour la fonctionnelle B1PW, nous ferons référence à cette fonctionnelle dans la suite de ce chapitre.

Nous pouvons maintenant regarder l'effet du magnétisme sur les valeurs des fréquences de vibration des modes actifs infrarouge. Nous déterminons le sens et la norme de l'évolution de la fréquence à la mise en ordre magnétique en évaluant la différence entre la fréquence de vibration dans l'état antiferromagnétique et dans l'état paramagnétique. Nos calculs étant tous effectués à 0 K, nous comparons ces valeurs avec pour la phase antiferromagnétique, les valeurs expérimentales à 5 K, et pour la phase paramagnétique l'extrapolation des fréquences à basse température montrée en pointillés sur les figures 3.3 et 3.4. Le tableau 3.6 récapitule les valeurs des renormalisations, notées $\Delta\omega$, des modes infrarouge calculés et expérimentaux par le magnétisme.

Les calculs *ab initio* reproduisent de façon précise le sens et la norme de l'évolution des fréquences de vibration infrarouge lors de la mise en ordre magnétique. Les calculs par théorie de la fonctionnelle de la densité sont tous effectués à 0 K, seul l'ordre magnétique diffère entre eux. Cet accord entre les résultats théoriques et expérimentaux permet d'attribuer la renormalisation des fréquences des phonons à la seule mise en ordre magnétique. D'un point de vue technique, cet accord permet de valider l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour déterminer les propriétés structurales et électriques de nos composés multiferroïques.

Nos spectres de phonons *ab initio* reproduisent les résultats expérimentaux mais ne

Symétrie	Activité	LDA			B3LYP			B1PW			Expérimentale	
		FM	AFM	PM	FM	AFM	PM	FM	AFM	PM	IR 5K [134]	Raman 4K [130]
B_{1g}	Raman	49	54	51	111	112	112	96	98	97	56	-
B_{1u}		111	112	111	144	145	144	136	136	136	-	-
E_u	IR	131	140	136	190	193	191	175	178	177	158	-
A_{2g}		174	183	178	250	253	251	239	241	240	-	-
E_g	Raman	256	253	255	270	269	270	258	257	257	-	247
E_u	IR	263	263	263	271	271	271	265	265	265	260	-
A_{2u}	IR	328	317	322	329	324	326	315	311	313	293	-
B_{1u}		361	355	358	358	355	356	347	344	346	-	-
A_{1g}	Raman	368	379	374	367	372	370	366	372	369	-	347
E_u	IR	406	424	415	392	398	395	388	395	391	367	-
B_{2g}	Raman	502	489	195	495	494	495	491	492	491	-	481
écart (cm^{-1})		23.2			14.02			11.53				

TABLE 3.5 – Fréquences de phonons pour chaque état magnétique et chaque fonctionnelle utilisée. Les fréquences de phonons sont exprimées en cm^{-1} . Les valeurs de fréquences pour l'état paramagnétique sont égales à la moyenne de la valeur de fréquence ferromagnétique et antiferromagnétique. Les résultats de calcul pour l'état antiferromagnétique sont comparés avec les mesures expérimentales infrarouge et Raman dans cette phase disponibles dans la littérature (dernière colonne). La dernière ligne correspond à l'écart en cm^{-1} entre les valeurs de fréquence de phonons déterminées par les calculs DFT et les données expérimentales disponibles pour la phase antiferromagnétique.

	$\Delta\omega$ (cm^{-1})	$\Delta\omega$ (cm^{-1})
	B1PW (0 K)	expérimentale (5 K) [134]
E_{u3}	1.46	1.30
E_{u2}	0.05	0.00
E_{u1}	3.43	3.50
A_{2u}	-2.02	-1.50

TABLE 3.6 – Tableau récapitulant les valeurs ($\Delta\omega$) et le sens de l'évolution des fréquences de vibration infrarouge dues à la mise en ordre magnétique.

permettent pas d'expliquer les phénomènes observés dans le composé MnF_2 , à savoir les évolutions anormales des paramètres de maille et des modes de phonons infrarouge à la mise en ordre magnétique. Nous allons maintenant essayer de les expliquer à partir d'une analyse qualitative des interactions mises en jeu dans ce composé.

4 Analyse des interactions magnétiques : explication des phénomènes

Dans leur revue de 1968 [135], Baltensperger *et al* expliquent l'influence d'une mise en ordre magnétique sur les fréquences de vibration. L'idée maîtresse pour expliquer l'influence du magnétisme sur les phonons est la minimisation de l'énergie libre \mathcal{F} quelque soit la phase et la température considérées. L'énergie libre dans ces systèmes dépend principalement de trois termes : l'énergie magnétique \mathcal{E}_M , l'énergie élastique \mathcal{E}_e et le terme associé à l'entropie S :

$$\mathcal{F} = \mathcal{E}_M + \mathcal{E}_e - TS \quad (3.3)$$

Afin de regarder l'effet du magnétisme sur l'énergie libre \mathcal{F} , nous nous plaçons à des températures au dessus et au dessous de la température de Néel T_N . Dans ces deux phases, l'énergie est alors dominée par des termes différents.

Dans la phase antiferromagnétique, l'ordre magnétique domine sur l'entropie, celle-ci devenant un terme négligeable. L'énergie magnétique par maille élémentaire a pour expression

$$\mathcal{E}_M = -8J \langle \vec{s}_{Mn_1} \cdot \vec{s}_{Mn_2} \rangle \quad (3.4)$$

avec J la valeur du couplage magnétique, et \vec{s}_{Mn_1} et \vec{s}_{Mn_2} les spins associés aux atomes de manganèse, situés respectivement à l'origine et au centre de la maille. L'énergie magnétique fait intervenir un facteur huit provenant du fait qu'il y a huit couplages magnétiques équivalents par maille unitaire dans le composé MnF₂. L'énergie élastique \mathcal{E}_e a l'expression classique suivante [135]

$$\mathcal{E}_e = \frac{V}{2\kappa} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 \quad (3.5)$$

où κ est le module de compressibilité du réseau et vaut 0.94 Mbar dans ce composé [136].

Dans la phase paramagnétique, le terme entropique devient dominant et l'énergie magnétique \mathcal{E}_M est nulle (tous les états sont équiprobables). L'énergie élastique conserve la même expression 3.5 que dans la phase antiferromagnétique.

Nous pouvons résumer l'expression des termes dominants dans l'énergie libre \mathcal{F} par les deux relations suivantes :

$$\text{pour } T < T_N \quad \mathcal{F} \simeq -8J \langle \vec{s}_{Mn_1} \cdot \vec{s}_{Mn_2} \rangle + \frac{V}{2\kappa} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 \quad (3.6)$$

$$\text{pour } T > T_N \quad \mathcal{F} \simeq \frac{V}{2\kappa} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 - TS \quad (3.7)$$

Afin de regarder l'évolution de l'énergie libre selon la phase magnétique dans laquelle

nous nous plaçons, il est nécessaire de déterminer l'expression du couplage magnétique J intervenant dans le composé. Nous allons regarder comment il se modifie lors des déplacements atomiques induits par les différents modes de vibration. Nous devons donc déterminer une expression analytique de J faisant intervenir les paramètres géométriques du système.

4.1 Analyse des interactions magnétiques

Le mécanisme de superéchange domine les interactions magnétiques dans ce composé. Les interactions entre sites magnétiques sont pontées par les atomes de fluor. Nous avons identifié les contributions les plus importantes de ce mécanisme dans le composé MnF_2 . Ces contributions peuvent être déterminées en perturbation selon le mécanisme schématisé sur la figure 2.1. Elles sont médiées par les orbitales p des atomes du fluor. Les expressions sont écrites au 4^{ème} ordre de perturbation de la manière suivante

$$J = - \sum \frac{|\langle d_{Mn_1} | \hat{F} | p_F \rangle|^2 |\langle p_F | \hat{F} | d_{Mn_2} \rangle|^2}{\Delta E} \quad (3.8)$$

où les intégrales de transfert $\langle d_{Mn_1} | \hat{F} | p_{Mn} \rangle$ varient comme les intégrales de recouvrement correspondant entre chaque orbitales (\hat{F} opérateur de Fock). Le couplage magnétique varie donc en fonction des paramètres géométriques comme

$$J \sim - \sum_{i, k \in \text{mag.}} \sum_{j \in \text{pontante}} |\langle d_{i, Mn_1} | p_{j, F} \rangle|^2 |\langle p_{j, F} | d_{k, Mn_2} \rangle|^2 \quad (3.9)$$

Ces contributions sont assimilées au recouvrement entre les orbitales magnétiques et les orbitales p des atomes pontant les interactions. Il est ainsi possible d'obtenir analytiquement l'expression des recouvrements entre orbitales en fonction des paramètres géométriques caractéristiques du composé, c'est-à-dire les deux distances Mn-F ainsi que l'angle α formé par la liaison $\text{Mn}_1\text{-F-Mn}_2$. Nous exprimons ces interactions entre les atomes de manganèse situés à l'origine (Mn_1 en $(0, 0, 0)$ en coordonnées fractionnaires) et au centre (Mn_2 en $(1/2, 1/2, 1/2)$ en coordonnées fractionnaires) de la maille et l'atome de fluor (situé en $(x_F, x_F, 0)$ en coordonnées fractionnaires). Enfin les orbitales atomiques sont représentées par des orbitales gaussiennes de manière à avoir un calcul totalement analytique.

4.1.1 Paramètres géométriques

L'étude des recouvrements entre orbitales fait intervenir les paramètres géométriques du système :

- les deux distances Mn-F : d_l (distance Mn-F_{apical}) et d_c (distance Mn-F_{équatorial}) ;
- l'angle α formé par la liaison Mn₁-F-Mn₂.

La figure 3.5 récapitule ces différents paramètres géométriques.

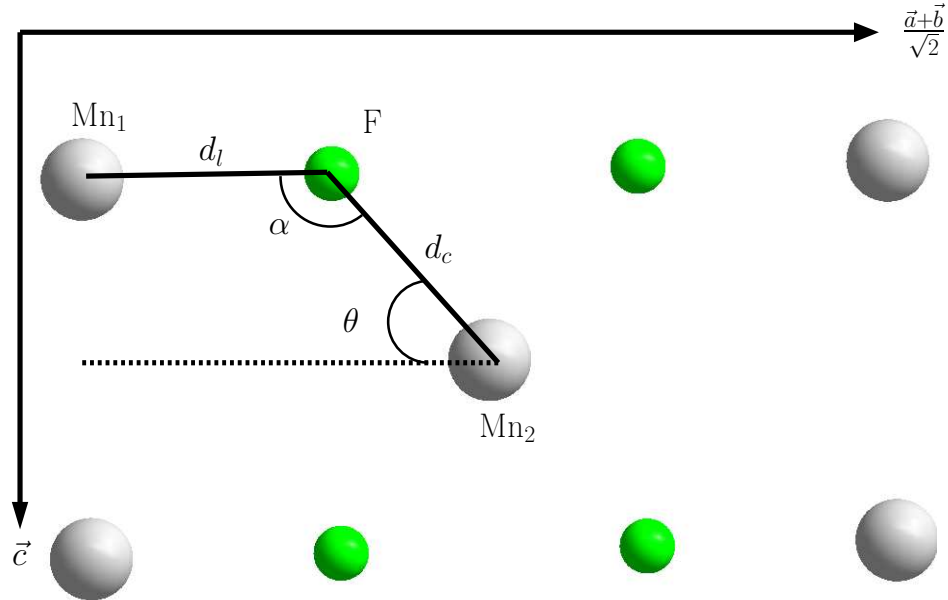


FIGURE 3.5 – Représentation du composé MnF_2 dans le plan $(\vec{a} + \vec{b}, \vec{c})$. Définition des différents paramètres géométriques. d_l : distance Mn-F_{apical}, d_c : distance Mn-F_{équatorial}.

À partir des coordonnées géométriques données dans le tableau 3.1, ces différentes grandeurs ont pour expression analytique :

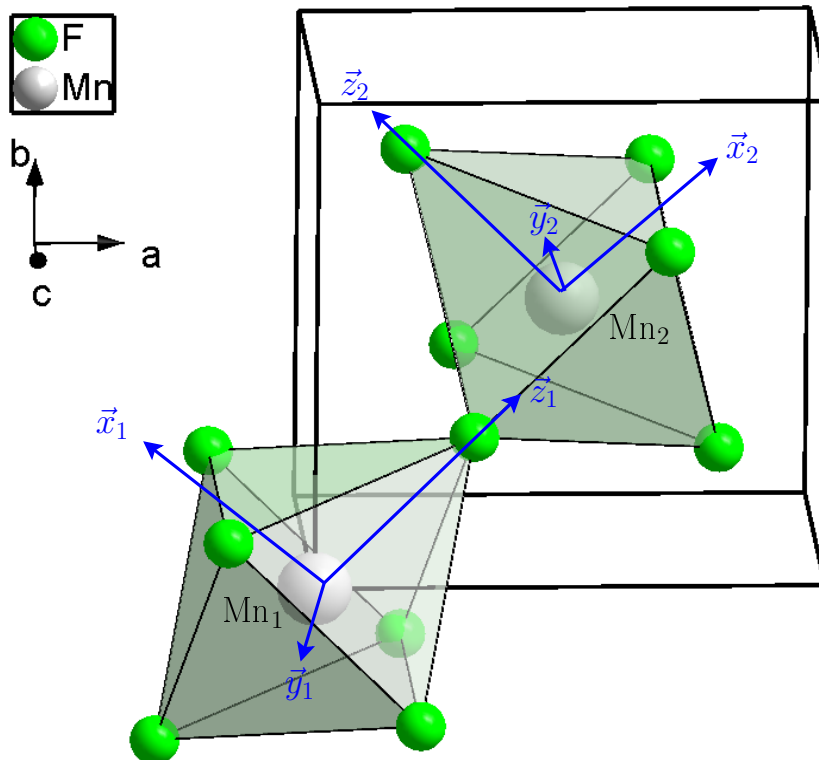
$$\begin{aligned}
 d_l &= \sqrt{2}ax_F \\
 d_c &= \sqrt{2a^2\left(x_F - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(-\frac{c}{2}\right)^2} \\
 \cos \alpha &= \frac{\sqrt{2}a\left(x_F - \frac{1}{2}\right)}{\sqrt{2a^2\left(x_F - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(-\frac{c}{2}\right)^2}} \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

où (a,b,c) sont les paramètres de maille du composé MnF_2 avec a=b.

Afin de décrire les orbitales magnétiques, il est nécessaire d'introduire un jeu d'axes locaux pour chaque environnement octaédrique. La direction z est prise dans la direction Mn-F_{apical} dans les deux cas. Les directions x et y sont prises dans les directions pointant entre les anions dans le plan équatorial de l'octaèdre. La figure 3.6 et le tableau 3.7 récapitulent ces différents axes.

Direction dans la cellule unitaire		
axe locaux	Mn ₁ (0,0,0)	Mn ₂ (1/2, 1/2, 1/2)
\vec{x}	$(-\vec{a} + \vec{b}) / \sqrt{2}$	$(\vec{a} + \vec{b}) / \sqrt{2}$
\vec{y}	\vec{c}	$-\vec{c}$
\vec{z}	$(\vec{a} + \vec{b}) / \sqrt{2}$	$(-\vec{a} + \vec{b}) / \sqrt{2}$

TABLE 3.7 – Axes locaux exprimés dans la base des vecteurs de la cellule élémentaire.


 FIGURE 3.6 – Figure représentant les axes locaux \vec{x} , \vec{y} , \vec{z} pour les atomes de manganèse situés à l'origine et au centre de la maille.

4.1.2 Recouvrement entre orbitales

Nous allons maintenant déterminer les différents recouvrements entre orbitales magnétiques et pontantes. Les orbitales pontantes sont exprimées dans la base des axes locaux du manganèse situé au centre de la maille.

Le tableau 3.8 récapitule les recouvrements non nuls entre les orbitales d de l'atome de manganèse situé à l'origine de la maille et les orbitales p de l'atome de fluor situé en $(x_F, x_F, 0)$. Les orbitales magnétiques sont représentées par une fonction gaussienne

du type $e^{-\gamma r^2} r^2 Y_{2,m}(\theta, \phi)$ et les orbitales p des ligands sont représentées par une fonction gaussienne de la forme $e^{-\zeta r^2} r Y_{1,m}(\theta, \phi)$. Le paramètre λ correspond à $\frac{\gamma\zeta}{\gamma+\zeta}$. Enfin, les différents termes $s_0, s_\pi, \sigma_0, \sigma_\pi, s_z, s_2, \sigma_z$ et σ_2 intervenant dans les expressions des recouvrements correspondent à des constantes provenant des intégrales de recouvrement dont il est possible de déterminer les valeurs.

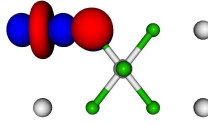
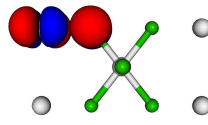
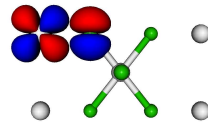
Recouvrement	Expression analytique
	$\langle d_{z^2} p_x \rangle = e^{-\lambda d_l} s_0$
	$\langle d_{xz} p_z \rangle = -e^{-\lambda d_l} s_\pi$
	$\langle d_{yz} p_y \rangle = e^{-\lambda d_l} s_\pi$

TABLE 3.8 – Expression des recouvrements non nuls entre les orbitales magnétiques de l'atome de manganèse situé à l'origine de la maille et les orbitales p de l'atome de fluor situé en $(x_F, x_F, 0)$.

Le tableau 3.9 récapitule les recouvrements non nuls entre les orbitales magnétiques de l'atome de manganèse situé au centre de la maille et les orbitales p de l'atome de fluor situé en $(x_F, x_F, 0)$.

Au final, nous avons identifié huit chemins de superéchange entre les deux atomes de manganèse. Ces différentes combinaisons entre les orbitales magnétiques et les orbitales des atomes de fluor sont récapitulées dans le tableau 3.10.

Ayant déterminé les différents chemins de superéchange et leur contribution à J en fonction des paramètres géométriques, nous déterminons l'expression de J en fonction de ces paramètres. Nous obtenons que le couplage magnétique est une fonction des puissances paires du cosinus de l'angle $\text{Mn}_1\text{-F-Mn}_2$ et est fonction exponentielle des deux distances Mn-F

$$J = -e^{-2\lambda(d_l+d_c)} \times (A_0 + A_2 \cos^2 \alpha + A_4 \cos^4 \alpha + A_6 \cos^6 \alpha) \quad (3.11)$$

avec A_0, A_2, A_4 et A_6 des termes qui peuvent être déterminés à partir des paramètres $s_0, s_\pi, s_2, s_z, \sigma_0, \sigma_\pi, \sigma_2$ et σ_z .

Connaissant l'expression analytique en fonction des paramètres géométriques, nous allons essayer de déterminer les variations de l'énergie libre \mathcal{F} et donc d'expliquer le

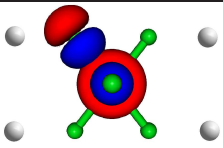
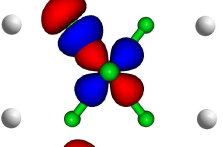
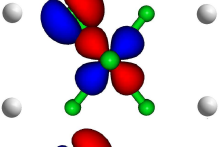
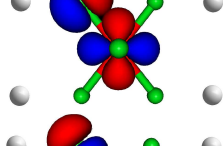
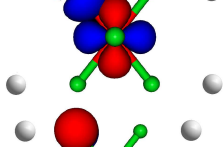
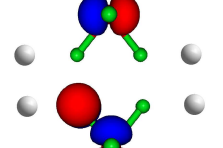
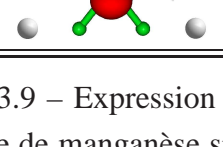
Recouvrement	Expression analytique
	$\langle d_{z^2} -\cos \alpha p_x - \sin \alpha p_y \rangle = e^{-\lambda d_c} (s_0 - \sigma_0)$
	$\langle d_{xy} -\cos \alpha p_x - \sin \alpha p_y \rangle = -e^{-\lambda d_c} \sin 2\alpha (s_\pi - \sigma_\pi)$
	$\langle d_{xy} -\sin \alpha p_x + \cos \alpha p_y \rangle = e^{-\lambda d_c} \cos 2\alpha s_\pi$
	$\langle d_{x^2-y^2} -\sin \alpha p_x + \cos \alpha p_y \rangle = e^{-\lambda d_c} \sin 2\alpha s_2$
	$\langle d_{x^2-y^2} -\cos \alpha p_x - \sin \alpha p_y \rangle = -e^{-\lambda d_c} \cos 2\alpha (s_2 - \sigma_2)$
	$\langle d_{xz} p_z \rangle = -e^{-\lambda d_c} \cos \alpha s_\pi$
	$\langle d_{yz} p_z \rangle = -e^{-\lambda d_c} \sin \alpha s_\pi$

TABLE 3.9 – Expression des recouvrements non nuls entre les orbitales magnétiques de l'atome de manganèse situé en $(1/2, 1/2, 1/2)$ et les orbitales p de l'atome de fluor situé en $(x_F, x_F, 0)$.

comportement des paramètres de maille et de la fréquence des phonons lors de la mise en ordre magnétique.

4.2 Évolution des paramètres de maille

L'objectif de cette partie est de déterminer l'ordre de grandeur de la variation relative des paramètres de maille lors de la mise en ordre magnétique. Réalisons un développement de l'énergie libre \mathcal{F} dans la phase antiferromagnétique en fonction des paramètres de maille a et c autour des valeurs d'équilibre a_N et c_N des paramètres de maille dans cette

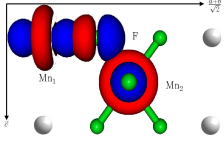
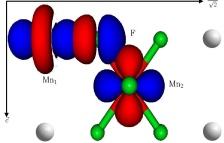
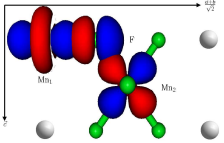
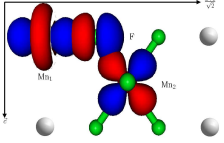
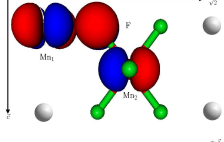
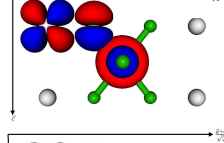
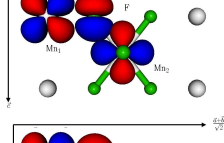
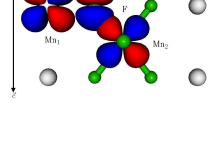
Mécanisme de superéchange	Contribution au 4 ^{ème} ordre de perturbation
	$-\langle \text{Mn}_1 3d_{z^2} \text{F } 2p_x \rangle^2 \times \langle \text{F } 2p_x \text{Mn}_2 3d_{z^2} \rangle^2$
	$-\langle \text{Mn}_1 3d_{z^2} \text{F } 2p_x \rangle^2 \times \langle \text{F } 2p_x \text{Mn}_2 3d_{x^2-y^2} \rangle^2$
	$-\langle \text{Mn}_1 3d_{z^2} \text{F } 2p_x \rangle^2 \times \langle \text{F } 2p_x \text{Mn}_2 3d_{xz} \rangle^2$
	$-\langle \text{Mn}_1 3d_{xz} \text{F } 2p_z \rangle^2 \times \langle \text{F } 2p_z \text{Mn}_2 3d_{xz} \rangle^2$
	$-\langle \text{Mn}_1 3d_{xz} \text{F } 2p_z \rangle^2 \times \langle \text{F } 2p_z \text{Mn}_2 3d_{yz} \rangle^2$
	$-\langle \text{Mn}_1 3d_{yz} \text{F } 2p_y \rangle^2 \times \langle \text{F } 2p_y \text{Mn}_2 3d_{z^2} \rangle^2$
	$-\langle \text{Mn}_1 3d_{yz} \text{F } 2p_y \rangle^2 \times \langle \text{F } 2p_y \text{Mn}_2 3d_{x^2-y^2} \rangle^2$
	$-\langle \text{Mn}_1 3d_{yz} \text{F } 2p_y \rangle^2 \times \langle \text{F } 2p_y \text{Mn}_2 3d_{xy} \rangle^2$

TABLE 3.10 – Tableau résumant les différents chemins de superéchange entre orbitales magnétiques via les orbitales p .

phase

$$\mathcal{F}(a, c) = \mathcal{E}(a, c) = \mathcal{E}_M(a, c) + \mathcal{E}_e(a, c) \quad (3.12)$$

$$= \mathcal{E}(a_N, c_N) + \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a} \right|_{(a_N, c_N)} da + \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c} \right|_{(a_N, c_N)} dc + \dots \quad (3.13)$$

De plus, comme a_N et c_N correspondent à la position d'équilibre dans la phase antiferromagnétique, nous avons

$$\left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a} \right|_{(a_N, c_N)} = 0 \quad (3.14)$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c} \right|_{(a_N, c_N)} = 0 \quad (3.15)$$

Introduisons une phase « hypothétique » paramagnétique pour $T < T_N$ dans laquelle le comportement des paramètres de maille à basse température est extrapolé à partir de la phase paramagnétique. Notons par a_0 et c_0 les valeurs de ces « pseudos » paramètres de maille paramagnétiques à basse température. Nous pouvons exprimer les dérivées premières de l'énergie \mathcal{E} en fonction de ces paramètres par un développement limité

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a} \right|_{(a_N, c_N)} = 0 &= \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a} \right|_{(a_0, c_0)} + \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial a^2} \right|_{(a_0, c_0)} \Delta a + \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial a \partial c} \right|_{(a_0, c_0)} \Delta c \\ \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c} \right|_{(a_N, c_N)} = 0 &= \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c} \right|_{(a_0, c_0)} + \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial a \partial c} \right|_{(a_0, c_0)} \Delta a + \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial c^2} \right|_{(a_0, c_0)} \Delta c \end{aligned} \quad (3.16)$$

où Δa et Δc sont les écarts entre la valeur du paramètre de maille mesurée expérimentalement (a_N, c_N) et celle attendue s'il n'y avait pas de mise en ordre magnétique (a_0, c_0) . Ce système de deux équations à deux inconnues permet d'obtenir les expressions de Δa et Δc .

Nous déduisons alors les expressions de Δa et Δc en fonction des dérivées premières et secondes de l'énergie \mathcal{E} par rapport aux paramètres de mailles

$$\Delta a = a_N - a_0 = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial c^2} - \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial a \partial c} \right) \Big|_{(a_0, c_0)} \Big/ \left(\left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial a \partial c} \right)^2 - \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial a^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial c^2} \right) \Big|_{(a_0, c_0)} \quad (3.17)$$

$$\Delta c = c_N - c_0 = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial a^2} - \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial a \partial c} \right) \Big|_{(a_0, c_0)} \Big/ \left(\left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial a \partial c} \right)^2 - \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial a^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial c^2} \right) \Big|_{(a_0, c_0)} \quad (3.18)$$

L'énergie élastique dépend directement des paramètres de maille a et c et ses dérivées premières et secondes sont aisément accessibles. En effet, la compressibilité est connue ($\kappa=0.94$ Mbar [136]) et l'évaluation numérique de ce terme et de ses dérivées est simple. L'énergie magnétique dépend du couplage magnétique J . La connaissance de l'expression du couplage magnétique, donnée par la relation 3.11 permet de déterminer les variations de l'énergie magnétique par rapport aux paramètres de maille.

Bien que les valeurs absolues des différents termes soient compliquées à obtenir, nous pouvons déterminer leurs ordres de grandeurs relatifs par estimations analytiques des intégrales de recouvrement. Nous trouvons ainsi

$$A_4 \simeq -A_6 \simeq 10^2 A_2 \simeq 10^3 A_0 \quad (3.19)$$

Il en résulte que

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a} \simeq \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c} \quad (3.20)$$

et

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial c^2} \simeq \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial a \partial c} \ll -\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial a^2} \quad (3.21)$$

Après application numérique, nous déterminons l'ordre de grandeur de la variation des deux paramètres de maille lors de la transition magnétique

$$\frac{\Delta a}{a} = -0.006 \quad (3.22)$$

$$\frac{\Delta c}{c} = 0.3 \quad (3.23)$$

Les variations relatives des paramètres que nous calculons reproduisent bien l'évolution des paramètres de maille déterminée expérimentalement par diffraction de rayons X en fonction de la température (voir figure 3.4). Nous pouvons également noter que c'est une sensibilité accrue de l'énergie par rapport au paramètre a qui entraîne une forte variation du paramètre de maille c (relation 3.21).

4.3 Évolution des modes de phonons infrarouge

Note : dans tout ce paragraphe 4.3, nous utiliserons les résultats de calcul de fréquence obtenus en fonctionnelle BIPW et dans la configuration ferromagnétique.

En suivant les travaux de Baltensperger *et al*, les déplacements atomiques modifient les interactions magnétiques. Nous allons déterminer les nouvelles expressions du couplage magnétique induites par les vibrations atomiques et regarder comment se modifie l'énergie libre pour chaque mode de vibration. Les vecteurs propres associés à chacun des modes de phonons, déterminés lors du calcul de fréquence, permettent de remonter aux déplacements de chaque atome autour de sa position d'équilibre.

4.3.1 Mode E_{u1}

Le mode E_{u1} présente un comportement tout à fait anormal (voir paragraphe 2). Lorsque la température diminue, la fréquence décroît dans la phase paramagnétique puis croît dans la phase antiferromagnétique.

Les différents déplacements atomiques provoqués par cette vibration sont récapitulés dans le tableau 3.11. Les déplacements sont exprimés dans la base cristallographique.

Nous pouvons exprimer les nouvelles coordonnées que prennent les atomes lors de la vibration à partir des amplitudes de déplacement que nous avons établies par DFT et données dans le tableau 3.11. Ces coordonnées sont récapitulées dans le tableau 3.12.

Atome	coord.	vecteurs propres			
		\vec{e}_1	\vec{e}_2	$\frac{1}{\sqrt{2}}\vec{e}_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\vec{e}_2$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\vec{e}_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\vec{e}_2$
Mn (0, 0, 0)	x	0.0202	0.0360	$u_1=0.039739$	$-u_2=-0.011172$
	y	-0.0360	-0.0202	$-u_1=-0.039739$	$-u_2=-0.011172$
	z	0.0000	0.0000	0.00000	0.00000
Mn (1/2, 1/2, 1/2)	x	-0.0202	0.0360	$u_2=0.011172$	$-u_1=-0.039739$
	y	-0.0360	0.0202	$-u_2=-0.011172$	$-u_1=-0.039739$
	z	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
F ($x_F, x_F, 0$)	x	-0.0623	-0.0520	$-u_3=-0.080822$	$-u_4=-0.007283$
	y	0.0520	0.0623	$u_3=0.080822$	$-u_4=-0.007283$
	z	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
F ($-x_F, -x_F, 0$)	x	-0.0623	-0.0520	$-u_3=-0.080822$	$-u_4=-0.007283$
	y	0.0520	0.0623	$u_3=0.080822$	$-u_4=-0.007283$
	z	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
F ($x_F-1/2, x_F-1/2, 1/2$)	x	0.0623	-0.0520	$u_4=0.007283$	$u_3=0.080822$
	y	0.0520	-0.0623	$u_4=-0.007283$	$u_3=0.080822$
	z	0.0000	0.0000	0.00000	0.00000
F ($1/2-x_F, 1/2-x_F, 1/2$)	x	0.0623	-0.0520	$u_4=0.007283$	$u_3=0.080822$
	y	0.0520	-0.0623	$u_4=-0.007283$	$u_3=0.080822$
	z	0.0000	0.0000	0.00000	0.00000

TABLE 3.11 – Tableau récapitulant les vecteurs propres associés au mode de vibration E_{u1} (calcul DFT). Ce mode est dégénéré deux fois. Les vecteurs propres sont exprimés dans la base cristallographique.

Atome	position équilibre	x/a	y/b	z/c
Mn	(1/2, 1/2, 1/2)	$1/2+u_1$	$1/2+u_1$	1/2
Mn	(0, 0, 0)	u_2	u_2	0
F	($x_F, x_F, 0$)	x_F+u_4	x_F+u_4	0
F	($-x_F, -x_F, 0$)	$-x_F+u_4$	$-x_F+u_4$	0
F	($x_F-1/2, 1/2-x_F, 1/2$)	$x_F-1/2-u_3$	$1/2-x_F-u_3$	1/2
F	($1/2-x_F, x_F-1/2, 1/2$)	$1/2-x_F-u_3$	$x_F-1/2-u_3$	1/2

TABLE 3.12 – Nouvelles positions atomiques engendrées par la vibration du mode E_{u1}

Certaines distances Mn-F deviennent inéquivalentes au cours de la vibration et les couplages magnétiques J associés à l'interaction de superéchange deviennent alors différents. Les huit couplages magnétiques $J(0)$ obtenus lorsque le système est en équilibre se séparent de la manière suivante :

- deux couplages magnétiques notés $J_{\vec{0}}$ correspondant au couplage magnétique entre l'atome de manganèse central et celui situé à l'origine, ainsi que son translaté suivant \vec{c} ;
- deux couplages magnétiques notés $J_{\vec{a}+\vec{b}}$ correspondant au couplage entre l'atome de manganèse central et celui situé en (1, 1, 0) et son translaté suivant \vec{c} ;
- quatre couplages magnétiques notés $J_{\vec{a}}$ correspondant au couplage magnétique entre l'atome de manganèse central et celui situé en (1, 0, 0) et également en (0, 1, 0) ainsi qu'à leur translatés suivant \vec{c} .

L'énergie magnétique dépend maintenant de l'amplitude de déplacement associée à la vibration. Le mode E_{u1} modifie l'énergie magnétique \mathcal{E} de la manière suivante

$$\mathcal{E}_M = - \left[2 J_{\vec{0}}(u) + 2 J_{\vec{a}+\vec{b}}(u) + 4 J_{\vec{a}}(u) \right] \langle \vec{s}_{Mn_1} \cdot \vec{s}_{Mn_2} \rangle \quad (3.24)$$

Il est alors possible de développer l'énergie magnétique en fonction de l'amplitude de déplacement u

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_M = & - \left\{ 8 J(0) + 2 \left. \frac{\partial J_{\vec{0}}}{\partial u} \right|_{u=0} u + 2 \left. \frac{\partial J_{\vec{a}+\vec{b}}}{\partial u} \right|_{u=0} u + 4 \left. \frac{\partial J_{\vec{a}}}{\partial u} \right|_{u=0} u \right. \\ & \left. + \left. \frac{\partial^2 J_{\vec{0}}}{\partial u^2} \right|_{u=0} u^2 + \left. \frac{\partial^2 J_{\vec{a}+\vec{b}}}{\partial u^2} \right|_{u=0} u^2 + 2 \left. \frac{\partial^2 J_{\vec{a}}}{\partial u^2} \right|_{u=0} u^2 \right\} \langle \vec{s}_{Mn_1} \cdot \vec{s}_{Mn_2} \rangle \end{aligned} \quad (3.25)$$

où $J(0)$ est la valeur du couplage magnétique lorsque la géométrie est en position d'équilibre.

Connaissant l'expression analytique du couplage magnétique J donnée par la relation 3.11, les modifications provoquées par les déplacements du mode E_{u1} se déterminent aisément. Au final, nous obtenons les relations suivantes pour les dérivées premières et secondes des couplages magnétiques par rapport à l'amplitude de déplacement u

$$\begin{aligned} J_{\vec{a}} & : \text{indépendant de } u \\ \frac{\partial J_{\vec{0}}}{\partial u} & = - \frac{\partial J_{\vec{a}+\vec{b}}}{\partial u} \\ \frac{\partial^2 J_{\vec{0}}}{\partial u^2} & = \frac{\partial^2 J_{\vec{a}+\vec{b}}}{\partial u^2} \end{aligned} \quad (3.26)$$

L'énergie magnétique se met sous la forme

$$\mathcal{E}_M = - \left[8 J(0) + 2 \left. \frac{\partial^2 J_{\vec{0}}}{\partial u^2} \right|_{u=0} u^2 \right] \langle \vec{s}_{Mn_1} \cdot \vec{s}_{Mn_2} \rangle \quad (3.27)$$

Dans la phase antiferromagnétique, le couplage magnétique à l'équilibre $J(0)$ et le produit scalaire des spins des atomes de manganèse sont tous deux négatifs. Nous trouvons que

sous la vibration E_{u1} , la dérivée seconde du couplage magnétique est positive. Nous avons donc deux termes en compétition dans l'expression de l'énergie magnétique.

Dans la phase antiferromagnétique, la minimisation de l'énergie libre passe essentiellement par la minimisation de l'énergie magnétique. Cette minimisation nécessite que l'amplitude de déplacement u soit minimale, et cette condition nécessite un durcissement de la fréquence de vibration du mode E_{u1} .

Dans la phase paramagnétique, l'énergie libre est dominée par l'entropie. Il faut donc maximiser l'entropie S dans cette phase. Cette maximisation nécessite la réduction de la largeur du spectre magnétique afin de rendre les états équiprobables. Il faut donc minimiser la valeur absolue du terme en préfacteur dans l'expression 3.27. Il est alors nécessaire de maximiser l'amplitude de déplacement u associée au mode E_{u1} dans la phase paramagnétique, et cette condition passe par un ramollissement de la fréquence de vibration. Ces résultats expliquent les variations anormales observées sur le spectre de phonons E_{u1} (voir figure 3.4).

4.3.2 Mode A_{2u}

De la même manière que pour le mode de phonon E_{u1} , nous allons essayer d'expliquer le comportement anormal de ce mode, dont la fréquence augmente de quelques cm^{-1} dans la phase paramagnétique quand la température décroît et diminue sensiblement dans la phase antiferromagnétique. Les déplacements atomiques calculés lors de la détermination du spectre de phonons pour le mode de vibration A_{2u} sont récapitulés dans le tableau 3.13. Ce mode de vibration représente la seule vibration du système dans la direction \vec{c} de la maille cristalline.

Cette vibration engendre une modification des positions atomiques, que nous exprimons en fonction des amplitudes de déplacement v_i de cette vibration (voir tableau 3.14)

De façon analogue au mode E_{u1} , la modification des déplacements atomiques par cette vibration engendre une inéquivalence des couplages magnétiques dans la maille unitaire. Les huit couplages magnétiques $J(0)$ à l'équilibre du système se décomposent alors en deux parties :

- quatre couplages magnétiques notés $J_{\vec{0}}$ correspondant au couplage entre l'atome de manganèse central et celui situé à l'origine, ainsi que ceux obtenus par translation dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) ;
- quatre couplages magnétiques notés $J_{\vec{c}}$ entre l'atome de manganèse central et celui situé en $(0, 0, 1)$ ainsi que ses trois translatés suivant dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

Atomes	coord.	vecteur propre \vec{e}
Mn (0, 0, 0)	x	0.00000
	y	0.00000
	z	$-v_1 = -0.03770$
Mn (1/2, 1/2, 1/2)	x	0.00000
	y	0.00000
	z	$-v_1 = -0.03770$
F (x_F , x_F , 0)	x	0.00000
	y	0.00000
	z	$v_2 = 0.05450$
F ($-x_F$, $-x_F$, 0)	x	0.00000
	y	0.00000
	z	$v_2 = 0.05450$
F ($x_F - 1/2$, $1/2 - x_F$, $1/2$)	x	0.00000
	y	0.00000
	z	$v_2 = 0.05450$
F ($1/2 - x_F$, $x_F - 1/2$, $1/2$)	x	0.00000
	y	0.00000
	z	$v_2 = 0.05450$

TABLE 3.13 – Tableau résumant le vecteur propre associé au mode de vibration A_{2u} . Le vecteur propre est exprimé dans la base des axes cristallographiques (v est l'amplitude de la vibration).

Atome	position équilibre	x/a	y/b	z/c
Mn	(1/2, 1/2, 1/2)	1/2	1/2	$1/2 - v_1$
Mn	(0, 0, 0)	0	0	$-v_1$
F	(x_F , x_F , 0)	x_F	x_F	v_2
F	($-x_F$, $-x_F$, 0)	$-x_F$	$-x_F$	v_2
F	($x_F - 1/2$, $1/2 - x_F$, $1/2$)	$x_F - 1/2$	$1/2 - x_F$	$1/2 + v_2$
F	($1/2 - x_F$, $x_F - 1/2$, $1/2$)	$1/2 - x_F$	$x_F - 1/2$	$1/2 + v_2$

TABLE 3.14 – Tableau résumant les modifications des positions atomiques engendrées par le mode de vibration A_{2u} .

L'énergie magnétique se met alors sous la forme suivante

$$\mathcal{E}_M = -4 \left\{ J_0^z(v) + J_c^z(v) \right\} \langle \vec{s}_{Mn_1} \cdot \vec{s}_{Mn_2} \rangle \quad (3.28)$$

où v est l'amplitude de déplacement associée au mode A_{2u} .

Nous réalisons un développement de l'énergie magnétique en fonction de v

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_M = & - \left\{ 8 J(0) + 4 \left. \frac{\partial J_{\vec{0}}}{\partial v} \right|_{v=0} v + 4 \left. \frac{\partial J_{\vec{c}}}{\partial v} \right|_{v=0} v \right. \\ & \left. + 2 \left. \frac{\partial^2 J_{\vec{0}}}{\partial v^2} \right|_{v=0} v^2 + 2 \left. \frac{\partial^2 J_{\vec{c}}}{\partial v^2} \right|_{v=0} v^2 \right\} \langle \vec{s}_{Mn_1} \cdot \vec{s}_{Mn_2} \rangle \end{aligned} \quad (3.29)$$

Identiquement au mode E_{u1} , en évaluant l'expression du couplage magnétique en fonction des nouvelles positions, nous déterminons les relations suivantes pour les dérivées successives des couplages magnétiques

$$\begin{aligned} \frac{\partial J_{\vec{0}}}{\partial v} &= - \frac{\partial J_{\vec{c}}}{\partial v} \\ \frac{\partial^2 J_{\vec{c}}}{\partial v^2} &= \frac{\partial^2 J_{\vec{c}}}{\partial v^2} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Au final, l'énergie magnétique se met sous la forme suivante

$$\mathcal{E}_M = - \left\{ 8 J(0) + 4 \left. \frac{\partial^2 J_{\vec{0}}}{\partial v^2} \right|_{v=0} v^2 \right\} \langle \vec{s}_{Mn_1} \cdot \vec{s}_{Mn_2} \rangle \quad (3.31)$$

Après calcul, la dérivée seconde du couplage magnétique par rapport à l'amplitude v de déplacement est trouvée négative. Les deux termes en préfacteur dans la relation 3.31 sont de même signe et s'additionnent.

Dans la phase antiferromagnétique, la minimisation de l'énergie libre \mathcal{F} est équivalente à la minimisation de l'énergie magnétique. Il faut donc minimiser le préfacteur de la relation 3.31 ce qui nécessite la maximisation de l'amplitude de déplacement v . Cette condition est réalisée si la fréquence du mode de phonon A_{2u} est ramollie à la transition magnétique.

Dans la phase paramagnétique, la condition d'avoir des états aussi équiprobables que possible nécessite de réduire en valeur absolue le préfacteur de la relation 3.31. Il faut alors minimiser l'amplitude de déplacement v de la vibration. Cette condition nécessite un durcissement de la fréquence du phonon dans la phase paramagnétique. Ces résultats expliquent l'évolution de la fréquence du mode A_{2u} en fonction de la température mesurée par mesures infrarouge (voir figure 3.4).

5 Conclusion

Nos calculs de spectres de phonons par la théorie de la fonctionnelle de la densité permettent de reproduire convenablement le spectre de phonons du composé MnF₂. En effet,

les fréquences de vibration obtenues pour les fonctionnelles hybrides B1WC et B1PW, dans les configurations ferromagnétique ou « pseudo » antiferromagnétique, sont situées dans la barre d'erreur donnée classiquement par la DFT pour les fréquences de vibrations lorsque nous comparons nos résultats aux données expérimentales. De plus, les calculs du spectre de phonons infrarouge dans les deux configurations magnétiques (PM et AFM) permettent de reproduire le bon ordre de grandeur et le signe de la renormalisation de la fréquence de ces phonons à la transition magnétique. Les calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité étant effectués à 0 K, ils nous permettent de déduire que seule la mise en ordre magnétique influe sur la renormalisation du spectre de phonons infrarouge.

En s'inspirant des travaux de Baltensperger *et al* [135], nous avons pu expliquer le comportement des paramètres de maille et la renormalisation des modes de phonons lors de la mise en ordre magnétique à partir d'un modèle simple considérant qu'à toute température, le système cherche à minimiser son énergie libre \mathcal{F} . La détermination des vecteurs propres et donc des déplacements atomiques engendrés par la vibration lors du calcul du spectre de phonons et l'analyse qualitative des interactions magnétiques mises en jeu dans le composé MnF_2 permettent de fournir une explication au comportement anormal des fréquences de vibration des mode actifs infrarouge.

Cette étude ne permet cependant pas d'apporter une réponse catégorique sur le fait que la renormalisation des paramètres de phonons à la transition magnétique est un bon indice de la multiferroïcité. En effet dans le composé MnF_2 , qui ne présente qu'une transition de phase magnétique isostructurale, nous observons des phénomènes de renormalisation de la fréquence des phonons du même ordre de grandeur que dans les multiferroïques de type II. Seule une analyse des interactions magnétiques et de leur évolution au cours des vibrations peut permettre de déterminer l'origine de la renormalisation de la fréquence des phonons dans les matériaux multiferroïques.

D'un point de vue technique, ce travail valide l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour déterminer les propriétés structurales et électriques. Les grandeurs déterminées au cours du calcul de vibration telles que la matrice hessienne et les charges de Born ont une évaluation convenables. Leur utilisation pour l'étude du couplage magnéto-électrique que nous proposons pour les composés YMnO_3 et MnWO_4 est validée.

Chapitre 4

Un composé multiferroïque de type I : YMnO_3

Le composé YMnO_3 est un composé multiferroïque de type I présentant à la fois de la ferroélectricité et de l'antiferromagnétisme dans une même phase, la ferroélectricité existant à plus haute température que l'ordre antiferromagnétique. L'existence d'un couplage magnéto-électrique dans ce composé n'est bien établie que depuis 1997 [36], ceci bien que les études sur ce composé aient commencées dans les années 1960 ; nous pouvons citer par exemple les différents travaux de Bertaut *et al* [18, 137]. Il existe donc de nombreuses données sur ce composé dans la littérature, c'est une des raisons qui nous ont poussé à le choisir pour l'étude ci-après. De plus, YMnO_3 a été, et est étudié, par les expérimentateurs du laboratoire CRISMAT [1], avec qui nous collaborons. Enfin, dans ce composé, une analyse de charges formelles nous indique que les atomes de manganèse sont les seules espèces magnétiques. Il n'existe donc qu'un seul réseau magnétique dans la phase antiferromagnétique et ferroélectrique ce qui simplifie la compréhension du couplage magnéto-électrique, la structure magnétique étant de plus commensurable. Toutes ces raisons font du composé YMnO_3 un excellent candidat à l'étude du couplage magnéto-électrique.

Ce chapitre va se décomposer en trois grandes parties. La première partie va être consacrée à la présentation du composé YMnO_3 ; structure cristallographique, propriétés électriques, propriétés magnétiques et leur couplage. Dans la seconde partie, nous effectuerons une analyse de symétrie ainsi qu'un développement de Landau. Enfin, la dernière partie sera consacrée aux résultats des calculs *ab initio*. Cette partie sera décomposée en deux sections. La première concernera l'étude du composé par des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité tandis que la seconde sera consacrée à l'étude de l'évolution du couplage magnétique sous l'application d'un champ électrique.

1 État de l'art

Le composé YMnO₃ appartient à la famille des manganites de formule générale RMnO₃. Selon la nature de la terre rare R, ces systèmes cristallisent à température ambiante dans deux structures différentes et ont des propriétés différentes. Les composés à base de Eu, Gd, Tb ou Dy, c'est-à-dire avec une terre rare de grand rayon ionique, cristallisent dans une maille orthorhombique. Les composés à base de Ho, Er, Yb, Lu ou Y, c'est-à-dire avec une terre rare de faible rayon ionique, cristallisent dans une maille hexagonale.

1.1 Quelques mots sur les manganites orthorhombiques

Les manganites orthorhombiques cristallisent à température ambiante dans une structure pérovskite selon le groupe d'espace *Pbnm*. Cette structure est composée de 4 atomes de manganèse par maille élémentaire. La structure est formée à partir d'octaèdres MnO₆ partageant un atome d'oxygène avec les octaèdres plus proches voisins. Dans la direction \vec{c} les octaèdres partagent entre eux un atome d'oxygène apical (distance Mn-O dirigée suivant \vec{c}) et dans les directions \vec{a} et \vec{b} un atome d'oxygène équatorial. La terre rare s'intercale au centre de la cage formé par les plans d'octaèdres. La structure du composé DyMnO₃ est présentée sur les figures 4.1, 4.2 et 4.3 à titre d'exemple. Cette structure est centrosymétrique et n'autorise donc pas l'émergence d'une la polarisation spontanée.

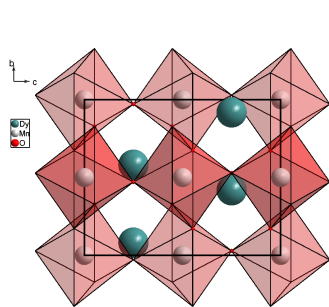


FIGURE 4.1 – Représentation du composé DyMnO₃ vue dans la direction \vec{a} .

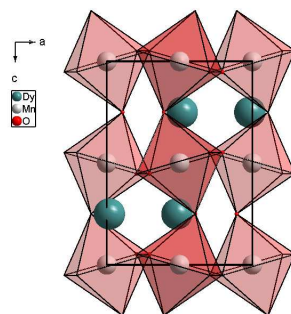


FIGURE 4.2 – Représentation du composé DyMnO₃ vue dans la direction \vec{b} .

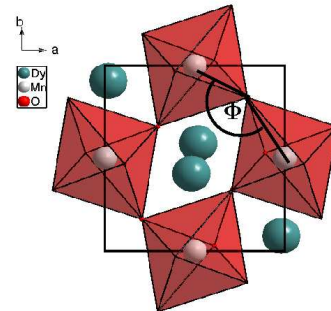


FIGURE 4.3 – Représentation du composé DyMnO₃ vue dans la direction \vec{c} .

Le diagramme de phases de cette famille de composés est représenté sur la figure 4.4 en fonction de l'angle Mn-O-Mn noté Φ (voir figure 4.3).

Ces composés montrent une transition de phase de l'état paramagnétique à un état antiferromagnétique entre 50-90 K. Ils montrent également une structure magnétique incommensurable avec un arrangement en spirale des moments magnétiques (voir chapitre

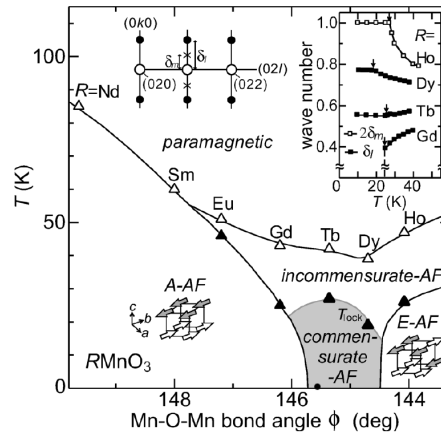


FIGURE 4.4 – Diagramme de phases magnétique pour la famille de composés orthorhombiques RMnO_3 en fonction de l'angle Mn-O-Mn (voir figure 4.3). Les triangles vides et triangles pleins correspondent respectivement à la température de Néel et à la température de transition d'un état magnétique commensurable à un état magnétique incommensurable. Cette figure est tirée de [22].

1 paragraphe 2.2.1). Cette structure magnétique particulière permet l'apparition d'une polarisation spontanée. La valeur de cette polarisation est relativement faible, de l'ordre de quelques centièmes de $\mu\text{C.cm}^{-2}$ (en comparaison avec la polarisation spontanée du ferroélectrique BaTiO_3 d'environ $80 \mu\text{C.cm}^{-2}$). Cependant, l'origine magnétique de la polarisation spontanée dans ces matériaux multiferroïques de type II mène à de forts couplages magnéto-électriques. Ainsi, le composé TbMnO_3 montre une variation d'environ 10% de sa polarisation spontanée sous un champ magnétique de quelques Teslas, ainsi qu'un changement d'axe de cette dernière [2].

1.2 Manganites multiferroïques hexagonales

Les manganites à base de terres rares de faible rayon ionique (dont YMnO_3) cristallisent à température ambiante dans une structure hexagonale selon le groupe d'espace $P6_3cm$. Ce groupe d'espace qui est non centrosymétrique permet l'apparition d'une polarisation spontanée. L'apparition de cette polarisation a lieu à plus haute température que la transition de phase magnétique. Les transitions de phases magnétique et ferroélectrique étant décorréélées, ces composés sont des multiferroïques de type I.

La brique de base de ces composés est une bipyramide à base triangulaire MnO_5 (voir figure 4.5). Ces bipyramides s'organisent dans des plans perpendiculaires à l'axe \vec{c} , situés en $z \sim 0$ et $z \sim 1/2$. Elles forment un réseau triangulaire dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) (voir figure 4.6). Finalement, ces composés sont constitués d'une alternance de plans de

bipyramide MnO₅ et de plans de terre rare. Nous présentons la maille cristalline pour le cas du composé à l'yttrium sur la figure 4.7.

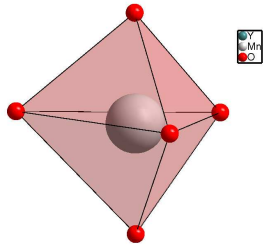


FIGURE 4.5 – Brique de base des composés RMnO₃ hexagonaux.

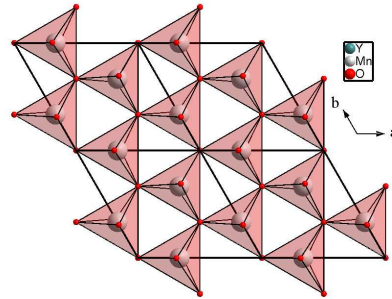


FIGURE 4.6 – Organisation triangulaire des bipyramides MnO₅ dans un plan perpendiculaire à l'axe \vec{c} de la maille hexagonale.

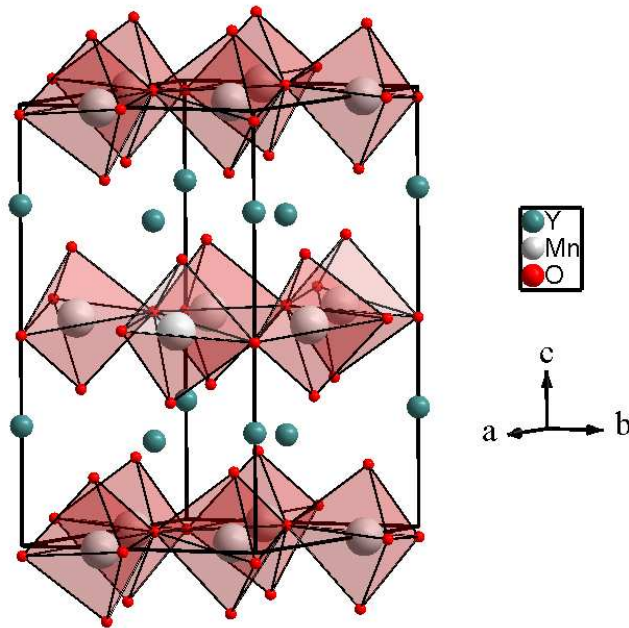


FIGURE 4.7 – Représentation de la maille hexagonale des composés RMnO₃ : cas du composé YMnO₃.

Ces composés sont ferroélectriques avec une température de transition paraélectrique-ferroélectrique située entre 550-1350 K et subissent une transition de phase paramagnétique-antiferromagnétique située entre 70-130 K [34]. Les moments magnétiques des atomes de manganèse reposent dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . L'arrangement triangulaire des atomes de manganèse induit une forte frustration magnétique, les moments magnétiques s'arrangent alors à 120° les uns des autres dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . La structure magnétique de cette

famille de composés a été établie par des mesures d'optique par génération d'harmonique du second ordre [138]. Cette structure magnétique générique est présentée sur la figure 4.8. Les atomes de manganèse situés en $z = 0$ sont représentés par des ronds et ceux situés en $z = 1/2$ sont représentés par des disques. Le cas α correspond à un couplage magnétique interplan ferromagnétique et les cas β a un couplage interplan antiferromagnétique. Selon la nature de la terre rare, l'angle φ que forme le moment magnétique d'un atome de manganèse par rapport à la composante dans le plan (\vec{a} , \vec{b}) de son vecteur position varie.

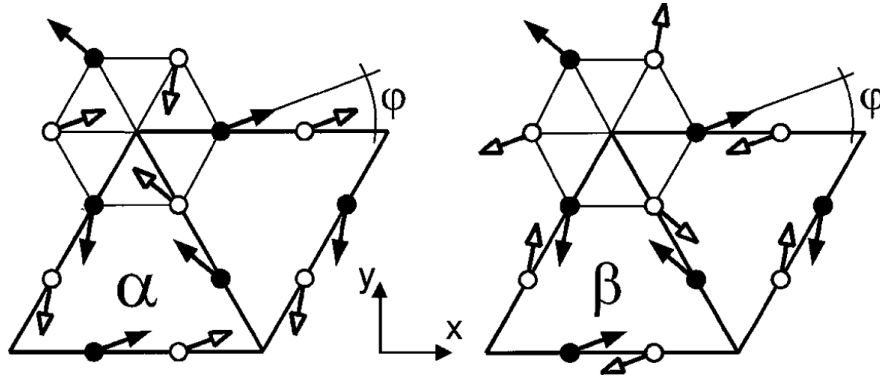


FIGURE 4.8 – Structure magnétique des composés RMnO₃ hexagonaux déterminée par mesures d'optiques par génération d'harmonique du second ordre. Les flèches pleines représentent les moments magnétiques des atomes de manganèse situés dans le plan en $z \sim 0$ et les flèches ouvertes représentent les moments magnétiques des atomes situés dans le plan en $z \sim c/2$. Le modèle α représente le cas d'un couplage interplan ferromagnétique et la solution β le cas d'un couplage interplan antiferromagnétique. Cette figure est tirée de [138].

En plus du réseau magnétique formé par les ions manganèse, il existe dans la plupart des composés de cette famille une seconde transition magnétique à plus basse température que T_N , lorsque la contribution magnétique provenant des terres rares entre en jeu. C'est le cas par exemple du composé HoMnO₃ pour lequel les spins des atomes de manganèse s'ordonnent à $T_N=75$ K et les spins des atomes d'holmium s'ordonnent à $T=40$ K. Par diffusion magnétique résonnante des rayons X, Nandi *et al* établissent une mise en ordre antiferromagnétique du réseau d'ions Ho³⁺ avec une orientation des moments magnétiques de ces ions dans la direction \vec{c} de la structure hexagonale. Ils déterminent également une seconde transition magnétique associée aux terres rares qui est observée en dessous de 4.5 K [40].

L'existence d'un couplage magnéto-électrique est bien établie dans ces composés. La figure 4.9 représente l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour les composés YMnO₃ et LuMnO₃ [139]. Ces mesures montrent une anomalie sur l'évolution de la constante diélectrique à la température de mise en ordre magnétique.

Cette anomalie est reliée à une dépendance de la constante diélectrique à l'ordre magnétique. Les auteurs démontrent donc l'existence d'un couplage magnéto-électrique.

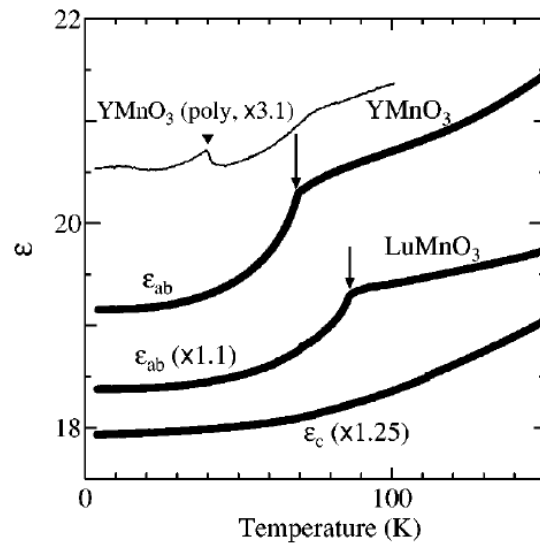


FIGURE 4.9 – Évolution de la composante dans le plan (\vec{a} , \vec{b}) de la constante diélectrique \mathcal{E} dans le composé YMnO₃ et LuMnO₃. Les flèches indiquent la température de mise en ordre magnétique. Par souci de clarté, les auteurs ont appliqué un facteur multiplicatif aux courbes. La figure est tirée de [139].

Enfin, le contrôle de l'ordre magnétique par un champ électrique est également observé dans ces composés. Par exemple, dans le composé HoMnO₃, l'ordre magnétique peut être modifié par l'application d'un champ électrique [41].

1.3 Structure et propriétés du composé YMnO₃

À température ambiante, le composé YMnO₃ cristallise dans une maille hexagonale selon le groupe d'espace P6₃cm (# 185). La structure cristallographique du composé YMnO₃ est identique à celle décrite dans le paragraphe précédent (voir figure 4.7). Dans ce composé, les bipyramides MnO₅ sont distordues, la distance Mn-O_{apical} (selon l'axe \vec{c}) étant contractée par rapport aux distances Mn-O_{équatorial} (dans le plan (\vec{a} , \vec{b})).

Une analyse de charges formelles nous indique que les atomes de manganèse présentent le degré d'oxydation de +3. Les atomes de manganèse sont donc les seules espèces magnétiques dans ce composé avec 4 électrons célibataires sur les orbitales 3d de chaque atome de manganèse. L'environnement bipyramidal permet de lever la dégénérescence des orbitales 3d par l'effet du champ cristallin (voir figure 4.10). De plus, la

contraction des polyèdres MnO₅ dans la direction \vec{c} induit une déstabilisation supplémentaire des orbitales pointant dans cette direction. Au final, la symétrie locale D_{3h} lève la dégénérescence des orbitales 3d en les séparant en trois groupes :

- deux orbitales ($d_{x^2-y^2}$ et d_{xy}) appartenant à la symétrie E' ;
- deux orbitales (d_{xz} et d_{yz}) appartenant à la symétrie E'' ;
- une orbitale (d_{z^2}) appartenant à la symétrie A₁ située plus haute en énergie.

Cette levée de dégénérescence des orbitales 3d n'est cependant pas suffisante pour contrebalancer l'échange de Hund. Les atomes de manganèse sont haut spin avec $S = 2$.

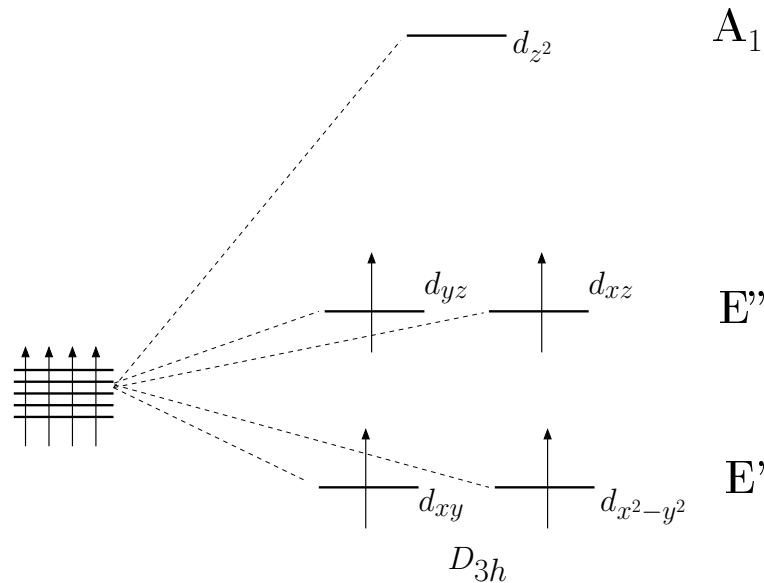


FIGURE 4.10 – Levée de dégénérescence des orbitales 3d des atomes de manganèse dans le composé YMnO₃.

Le diagramme de phase du composé YMnO₃ est présenté sur la figure 4.11.

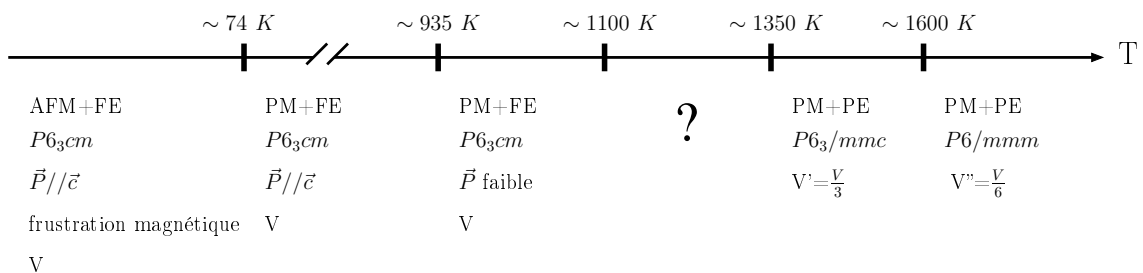


FIGURE 4.11 – Différentes phases et propriétés du composé YMnO₃.

À température ambiante, YMnO₃ est dans une phase paramagnétique et ferroélectrique. La polarisation spontanée est dirigée selon l'axe \vec{c} de la maille hexagonale et est évaluée à $4.5 \mu C.cm^{-2}$ [140]. Initialement attribuée à un mouvement des ions manganèse

du centre de la bipyramide MnO₅ par Bertaut *et al* [18] ou encore à une hybridation de l'orbitale d_{z^2} induisant une distorsion ferroélectrique par Filipetti *et al* [141], l'origine de la polarisation a été récemment attribuée à l'aide de calcul DFT et de mesures par diffraction de rayons X à un déplacement des ions yttrium combiné à une rotation des bipyramides MnO₅ [45].

À haute température, le composé YMnO₃ subit une transition de phase de l'état ferroélectrique vers l'état paraélectrique. Cette transition de phase est sujette à débat. Dans la littérature, cette transition de phase ferroélectrique-paraélectrique a été tout d'abord située autour de 935 K [142], Ismailzade *et al* ayant observé des anomalies sur l'évolution des paramètres de mailles en fonction de la température autour de 935 K, anomalies confirmées par les mesures de Lukaszewicz *et al* [143]. Lonkaï *et al*, à partir d'une analyse de théorie des groupes sur le passage du groupe de haute symétrie $P6_3/mmc$ au groupe à température ambiante $P6_3cm$ proposent que ces anomalies soient liées à une transition isostructurale et non à la transition ferroélectrique mais avec des déplacements réduisant fortement la polarisation spontanée [144]. Cette transition isostructurale semble aujourd'hui bien établie par diffraction haute résolution de neutrons [145] et par diffraction synchrotron [146].

Nénert *et al* observent deux températures distinctes de transition ferroélectrique-paraélectrique situées autour de 1100 K et 1350 K en mesurant des variations d'entropie et en mesurant l'évolution des paramètres de mailles par diffraction synchrotron [146]. Par diffraction haute résolution de neutrons, Gibbs *et al* n'observent qu'une seule température de transition à 1350 K [145]. Il n'existe aucune données expérimentales disponibles sur la résolution de la structure pour des températures entre 1100 K et 1350 K, permettant ainsi de confirmer l'existence d'une transition de phase à 1100 K. Cependant, il est bien établie qu'à $T > 1350$ K, le composé YMnO₃ est dans une phase paraélectrique et paramagnétique. Dans cette phase, YMnO₃ cristallise selon le groupe d'espace $P6_3/mmc$ (# 194). Ce groupe est centrosymétrique et ne permet pas l'existence d'une polarisation spontanée. La cellule élémentaire dans cette phase possède un volume trois fois moindre que la structure à température ambiante, les axes \vec{a} et \vec{b} étant réduit d'un facteur $\sqrt{3}$.

À la température de Néel de 74 K, le composé YMnO₃ subit une transition de phase isostructurale le faisant passer d'un état ferroélectrique et paramagnétique à un état ferroélectrique et antiferromagnétique [18]. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.2, dans cette phase les moments magnétiques des atomes de manganèse s'organisent dans un réseau triangulaire dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) à 120° les uns des autres. La température antiferromagnétique de Curie est évaluée autour de $\theta = -600$ K, ce qui amène à un paramètre de frustration $\left| \frac{\theta}{T_N} \right|$ d'environ 8, signifiant une forte frustration magnétique. La structure magnétique a été déterminée par Bertaut *et al* par diffraction de neutrons à 4.2 K [18, 137]

et plus récemment par Muñoz *et al* [147]. Cette structure correspond au cas β avec un angle $\varphi = \frac{\pi}{2}$ de la figure 4.8. Dans cette structure, les moments magnétiques des atomes de manganèse s'orientent dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) en formant un angle de $\frac{\pi}{2}$ avec la composante dans ce plan du vecteur position de l'atome de manganèse. La structure magnétique dans le cas du composé YMnO₃ est présentée sur la figure 4.12. Sur cette figure, les atomes de manganèse situés dans le plan $z \sim 0$ sont représentés par des ronds pleins et ceux du plan $z \sim 1/2 c$ en ronds vides.

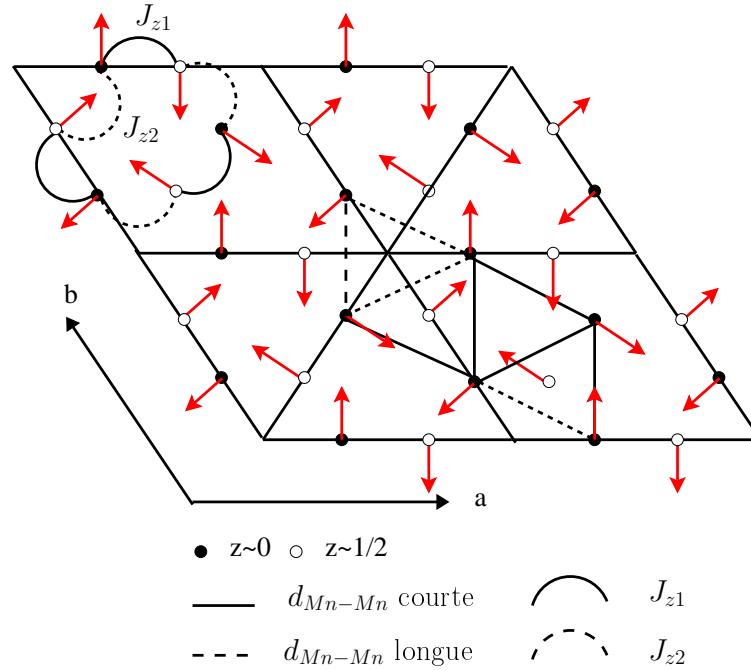


FIGURE 4.12 – Ordre magnétique du composé YMnO₃ dans la phase antiferromagnétique. Figure adaptée de [147].

Le groupe magnétique proposé par Bertaut *et al* et Muñoz *et al* pour ce composé est le même que le groupe ponctuel : $P6_3cm$. Ceci bien que les auteurs n'aient pas pu indexer certaines raies observées dans le spectre de neutrons. Cependant, par diffraction de neutrons polarisés et une analyse de théorie des groupes, Brown et Chatterji affirment que seuls les groupes magnétiques $P6_3$ ou $P6'_3$ sont possibles.

Bien qu'il y ait compétition entre une interaction d'échange direct et le superéchange, dans la phase antiferromagnétique, les interactions magnétiques intraplan sont principalement liées au mécanisme de superéchange. Les atomes de manganèse n'étant pas situés en position idéale de $1/3$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) de la structure, le réseau triangulaire n'est pas idéal et conduit à deux interactions magnétiques différentes dans ce plan correspondant aux deux distances Mn-Mn différentes (voir figure 4.12). L'interaction magnétique moyenne est évaluée dans la littérature à -3.8 meV [148] et -2.3 meV [119] par diffusion

inélastique de neutrons.

Le couplage interplan entre les atomes de manganèse, dû au mécanisme de super-superéchange à travers les oxygènes apicaux, est montré très dépendant de la position de l'atome de manganèse dans le plan (\vec{a} , \vec{b}) et de son écart par rapport à la position idéale de 1/3 [149]. Dans le cas du composé YMnO₃, le couplage interplan est déterminé antiferromagnétique avec deux valeurs J_z différentes évaluées par diffraction de neutrons à $J_{z1} = -0.025$ meV pour la distance Mn-Mn interplan la plus courte et à $J_{z2} = -0.016$ meV pour la distance Mn-Mn interplan la plus longue [119] (voir figure 4.12).

La transition de phase magnétique, bien qu'isostructurale, s'accompagne de très forts déplacements atomiques comme l'ont montré les mesures de diffraction haute résolution de neutrons, sur poudre et en fonction de la température, effectuées par Lee *et al* [150]. La transition magnétique s'accompagne de déplacements atomiques allant jusqu'à environ 0.1 Å, ce qui est considérable. Ces déplacements atomiques doivent provoquer une très forte modification de la polarisation spontanée. En effet, K. Singh et Ch. Simon ont mesuré la polarisation à 20 K à environ $2 \mu\text{C.cm}^{-2}$ [151] ce qui sera corroborer par nos calculs DFT sur ce composé comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre.

1.4 Couplage magnéto-électrique

Comme déjà mentionné en introduction de ce chapitre, l'existence du couplage magnéto-électrique n'a été déterminée qu'en 1997 par Huang *et al* [36]. Les auteurs ont mesuré la constante diélectrique en fonction de la température autour de la transition antiferromagnétique. L'évolution de la constante diélectrique présente une anomalie à la température de transition magnétique. Les auteurs mettent ainsi en évidence l'existence d'un effet magnéto-électrique dans ce composé. Cet effet est confirmé par le même type de mesures effectuées par Katsufuji *et al* sur les composés LuMnO₃ et YMnO₃ (voir figure 4.9) [139] ou encore les mesures de constante diélectrique effectuées au laboratoire CRISMAT par N. Bellido (voir figure 4.13) [1].

Les mesures d'optique par génération d'harmonique du second ordre permettent d'observer la coexistence de domaines ferroélectrique et antiferromagnétique dans le composé YMnO₃. Selon la polarisation de la lumière, il est possible d'observer les domaines ferroélectriques, magnétiques ou les deux à la fois. L'observation de ces domaines dans ce composé a été effectuée par Fiebig *et al* [37]. Ils sont représentés sur la figure 4.14. Cette figure montre à la fois des domaines ferroélectriques, antiferromagnétiques, mais surtout des domaines à la fois ferroélectrique et antiferromagnétique. Cette observation confirme le caractère multiferroïque d'YMnO₃ et l'existence d'un couplage magnéto-électrique.

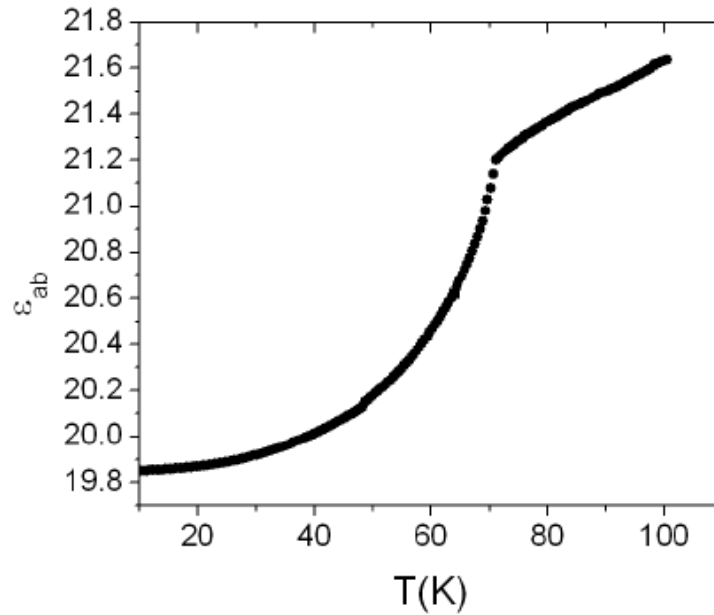


FIGURE 4.13 – Évolution de la composante dans le plan (\vec{a} , \vec{b}) de la constante diélectrique du composé YMnO₃ en fonction de la température. Cette figure est tirée de [1].

Enfin, dans leur papier de 2008, Lee *et al* ont observé, comme déjà mentionné, un très fort déplacement de l'atome de manganèse lors de la mise en ordre magnétique, allant jusqu'à 0.1 Å, ce qui est environ deux ordres de grandeurs plus important que dans d'autres matériaux magnétiques. Combiné aux observations effectuées dans leur papier de 2005 [152], où les auteurs établissent que la polarisation spontanée suit une évolution similaire au moment magnétique de l'atome de manganèse et à la distance Mn-O_{équatorial} dans la phase antiferromagnétique en fonction de la température (voir figure 4.15), ce résultat permet aux auteurs de conclure qu'un fort effet magnéto-élastique domine l'effet magnéto-électrique dans les manganites multiferroïques hexagonales.

2 Discussion sur le groupe magnétique du composé YMnO₃

Nous allons réaliser dans cette partie une étude des symétries et une analyse de Landau de la phase antiferromagnétique du composé YMnO₃.

Dans le paragraphe 1.3, nous avons vu que la transition de phase antiferromagnétique est isostructurale et que le groupe ponctuel magnétique associé à la structure magnétique est identique au groupe d'espace, c'est-à-dire $P6_3cm$ [18, 137, 147, 150]. Seul Brown *et al* affirment que les seuls groupes magnétiques compatibles avec leurs mesures sont $P6_3$ ou $P6'_3$ [153].

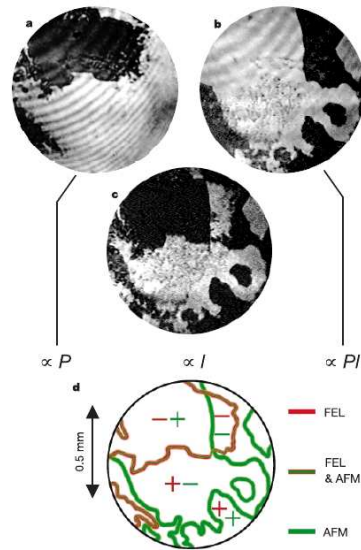


FIGURE 4.14 – Figure représentant les domaines ferroélectriques et/ou antiferromagnétiques du composé YMnO_3 observés par des mesures d’optique par génération d’harmonique du second ordre [37]. La figure *a* correspond aux domaines ferroélectriques. Les régions sombres et claires correspondent à des domaines ferroélectriques opposés. La figure *b* correspond à l’observation des domaines ferroélectriques et antiferromagnétiques. La figure *c* correspond à l’observation des domaines magnétiques. Les régions sombres et claires correspondent à des domaines antiferromagnétiques opposés. La figure *d* correspond finalement à la décomposition des domaines ferroélectriques et/ou antiferromagnétiques.

Nos collaborateurs du CRISMAT ont montré récemment [151] l’existence d’une composante ferromagnétique parallèle à \vec{c} . Cette composante a été déterminée en mesurant l’aimantation en fonction de la température sous champ magnétique et sans champ magnétique. La différence entre ces deux mesures permet d’accéder à la composante ferromagnétique. La courbe expérimentale de cette mesure est présentée sur la figure 4.16. Notons que l’existence d’une possible composante ferromagnétique fut déjà suggérée par Bertaut en 1963, pour expliquer certaines faibles intensités observées sur le spectre de diffraction de neutrons [137].

La preuve expérimentale de l’existence d’une composante ferromagnétique hors du plan (\vec{a}, \vec{b}) remet en question la compatibilité du groupe magnétique $P6_3cm$ avec la structure magnétique du composé.

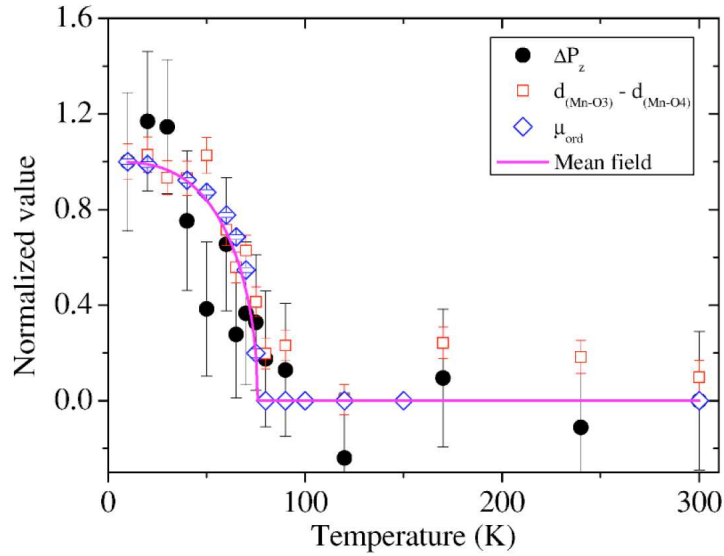


FIGURE 4.15 – Évolution des distances Mn-O_{équatorial}, de la polarisation spontanée (évaluée comme $\sum_i Q_i \vec{R}_i$ où Q_i est la charge formelle des ions et \vec{R}_i les coordonnées atomiques issues des mesures de diffraction par rayons X) et du moment magnétique de l'atome de manganèse en fonction de la température. Figure tirée de [152].

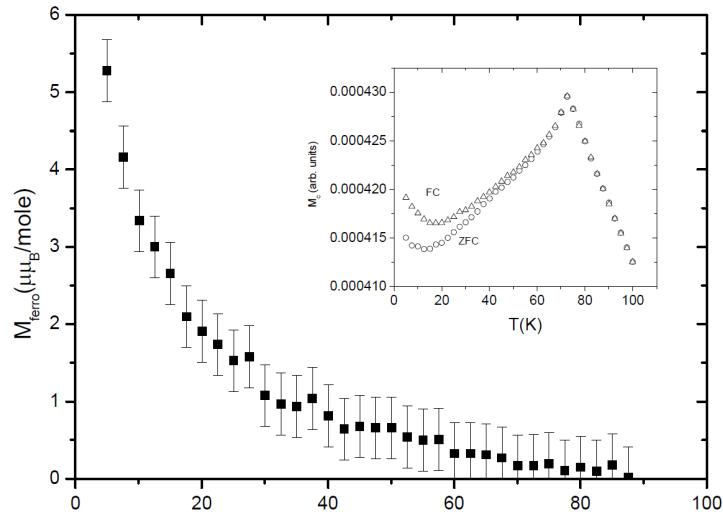


FIGURE 4.16 – Mesure expérimentale de la composante ferromagnétique en fonction de la température. Mesure effectuée par Ch. Simon et K. Singh (article en préparation).

2.1 Analyse de symétrie

Bertaut *et al* et Muñoz *et al* affirment que l'ordre des spins appartient à la représentation irréductible Γ_1 totalement symétrique du groupe $P6_3cm$ (voir figure 4.12). Or cette représentation irréductible n'est représentée qu'une seule fois pour le spin des atomes de

manganèse, le vecteur associé correspondant à l'ordre antiferromagnétique donné dans la figure 4.12. Elle est donc incompatible avec l'existence d'une composante ferromagnétique. Redémontrons ce résultat. Soit $\vec{\mu}_c$ la composante ferromagnétique d'un atome de manganèse situé en $(x_{Mn}, 0)$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . En notant $\{R\}(\vec{r}, \vec{\mu}_c)$ l'application d'une opération de symétrie R sur cet atome de position \vec{r} possédant une composante de spin $\vec{\mu}_c = \mu_c \vec{c}$, les opérations de symétrie du groupe $P6_3cm$ transforment cet atome et cette composante de la manière suivante :

$$\{1\}(x_{Mn}\vec{a}, \vec{\mu}_c) = (x_{Mn}\vec{a}, \vec{\mu}_c) \quad (4.1)$$

$$\{3^+ \ 0, 0, z\}(x_{Mn}\vec{a}, \vec{\mu}_c) = (x_{Mn}\vec{b}, \vec{\mu}_c) \quad (4.2)$$

$$\{3^- \ 0, 0, z\}(x_{Mn}\vec{a}, \vec{\mu}_c) = (-x_{Mn}\vec{a} - x_{Mn}\vec{b}, \vec{\mu}_c) \quad (4.3)$$

$$\{2(0, 0, 1/2) \ 0, 0, z\}(x_{Mn}\vec{a}, \vec{\mu}_c) = (-x_{Mn}\vec{a} + \vec{c}/2, \vec{\mu}_c) \quad (4.4)$$

$$\{6^-(0, 0, 1/2) \ 0, 0, z\}(x_{Mn}\vec{a}, \vec{\mu}_c) = (-x_{Mn}\vec{b} + \vec{c}/2, \vec{\mu}_c) \quad (4.5)$$

$$\{6^+(0, 0, 1/2) \ 0, 0, z\}(x_{Mn}\vec{a}, \vec{\mu}_c) = (x_{Mn}\vec{a} + x_{Mn}\vec{b} + \vec{c}/2, \vec{\mu}_c) \quad (4.6)$$

$$\{c \ x, \bar{x}, z\}(x_{Mn}\vec{a}, \vec{\mu}_c) = (-x_{Mn}\vec{b} + \vec{c}/2, -\vec{\mu}_c) \quad (4.7)$$

$$\{c \ 2x, x, z\}(x_{Mn}\vec{a}, \vec{\mu}_c) = (x_{Mn}\vec{a} + x_{Mn}\vec{b} + \vec{c}/2, -\vec{\mu}_c) \quad (4.8)$$

$$\{c \ x, 2x, z\}(x_{Mn}\vec{a}, \vec{\mu}_c) = (-x_{Mn}\vec{a} + \vec{c}/2, -\vec{\mu}_c) \quad (4.9)$$

$$\{m \ x, x, z\}(x_{Mn}\vec{a}, \vec{\mu}_c) = (x_{Mn}\vec{b}, -\vec{\mu}_c) \quad (4.10)$$

$$\{m \ 0, y, z\}(x_{Mn}\vec{a}, \vec{\mu}_c) = (-x_{Mn}\vec{a} - x_{Mn}\vec{b}, -\vec{\mu}_c) \quad (4.11)$$

$$\{m \ x, 0, z\}(x_{Mn}\vec{a}, \vec{\mu}_c) = (x_{Mn}\vec{a}, -\vec{\mu}_c) \quad (4.12)$$

Ainsi, chaque atome de manganèse de la maille élémentaire est obtenue par les opérations de symétries avec un moment magnétique $\vec{\mu}_c$ et $-\vec{\mu}_c$. Il ne peut donc y avoir de composante ferromagnétique pour le moment magnétique des atomes de manganèse dans ce groupe magnétique. La seule représentation irréductible autorisant une composante ferromagnétique selon l'axe \vec{c} est Γ_2 . Cependant, cette représentation n'est pas compatible avec les résultats de diffraction de Bertaut *et al* [18] et Muñoz *et al* [147]. Pour expliquer l'observation de la composante ferromagnétique, il est donc nécessaire de changer de groupe magnétique et d'abaisser la symétrie.

Le sous groupe maximal permettant simultanément l'arrangement des spins dans le plan trouvé par diffraction de neutrons et une composante ferromagnétique selon \vec{c} sont les groupes magnétique $P6_3$ (# 173) et $P6'_3$, groupes proposés par Brown *et al* [153]. Ces groupes de symétrie perdent la totalité des miroirs par rapport au groupe $P6_3cm$ mais conservent les symétries de rotation.

Appelons τ l'opération d'inversion de spin. Le groupe $P6_3$ est un groupe blanc, c'est-à-dire que le groupe magnétique possède absolument les mêmes opérations de symétrie

que le groupe ponctuel. Le groupe $P6'_3$ est un groupe noir et blanc, c'est-à-dire que $P6'_3$ est un groupe de même ordre que le groupe $P6_3$ et que son groupe ponctuel est tel qu'il existe \mathcal{H} un sous groupe non trivial du groupe ponctuel \mathcal{G} de $P6_3$ tel que le groupe ponctuel de $P6'_3$ soit

$$\mathcal{G}_m = \mathcal{H} + \tau \circ (\mathcal{G} - \mathcal{H}) \quad (4.13)$$

Les opérations de symétries du groupe magnétique \mathcal{G}_m sont alors

$$1, \tau \circ \{2(0, 0, 1/2) \ 0, 0, z\}, \quad 3^+ \ 0, 0, z, \quad 3^- \ 0, 0, z$$

$$\tau \circ \{6^+(0, 0, 1/2) \ 0, 0, z\}, \quad \tau \circ \{6^-(0, 0, 1/2) \ 0, 0, z\}$$

Dans ce cas, les opérations de symétries des deux groupes magnétiques possibles sont récapitulées dans le tableau 4.1.

$P6_3$	$P6'_3$
1	1
$2(0, 0, 1/2) \ 0, 0, z$	$\tau \circ \{2(0, 0, 1/2) \ 0, 0, z\}$
$3^+ \ 0, 0, z$	$3^+ \ 0, 0, z$
$3^- \ 0, 0, z$	$3^- \ 0, 0, z$
$6^+(0, 0, 1/2) \ 0, 0, z$	$\tau \circ \{6^+(0, 0, 1/2) \ 0, 0, z\}$
$6^-(0, 0, 1/2) \ 0, 0, z$	$\tau \circ \{6^-(0, 0, 1/2) \ 0, 0, z\}$

TABLE 4.1 – Opérations de symétries des deux groupes magnétiques $P6_3$ et $P6'_3$. L'opération τ correspond à l'inversion de spin.

Dans ces groupes magnétiques, les représentations irréductibles Γ_1 de $P6_3$ et Γ_4 de $P6'_3$ sont représentés trois fois et permettent simultanément l'arrangement des spins dans le plan déterminé par diffraction de neutrons et une composante de spin selon l'axe \vec{c} . Les vecteurs de symétries associés à ces deux représentations irréductible sont représentés sur les figures 4.17 et 4.18.

Les vecteurs \vec{V}_3 de $P6_3$ (Γ_1) et de $P6'_3$ (Γ_4) correspondent à une composante ferro-magnétique et les vecteurs \vec{V}_1 à l'ordre dans le plan mesuré expérimentalement. Afin de satisfaire aux données magnétiques, il est nécessaire de travailler dans ces groupes magnétiques.

Les représentations Γ_1 de $P6_3$ et Γ_4 de $P6'_3$ correspondent bien aux structures magnétiques déterminées expérimentalement par Muñoz *et al* [147] pour le groupe magnétique $P6_3cm$. Il reste maintenant à faire la distinction entre les deux groupes magnétiques.

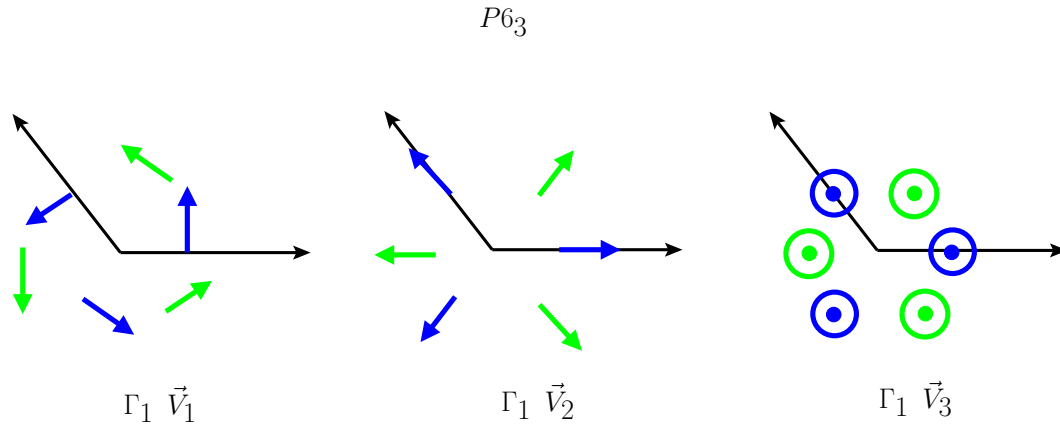


FIGURE 4.17 – Vecteurs associés à la représentation irréductible Γ_1 du groupe magnétique $P6_3$.

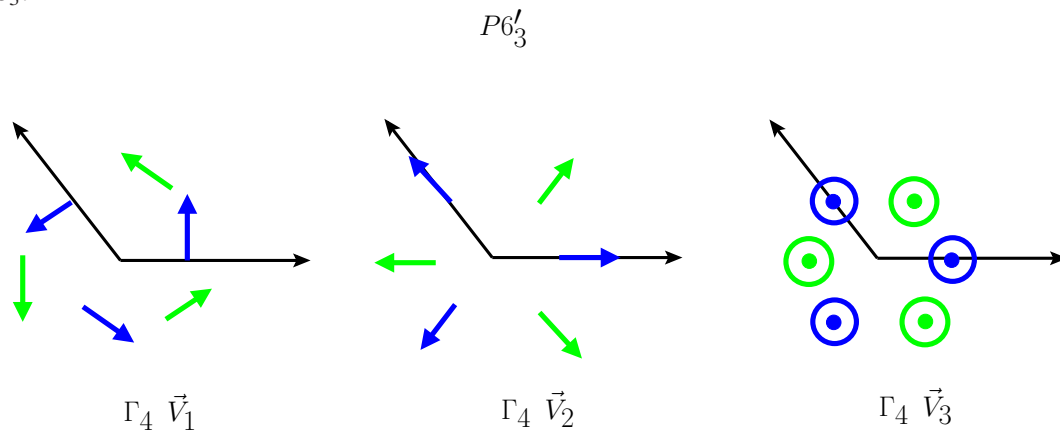


FIGURE 4.18 – Vecteurs associés à la représentation irréductible Γ_4 du groupe magnétique $P6'_3$.

2.2 Développement de Landau

Réalisons maintenant un développement de Landau de l'énergie libre \mathcal{F} dans la phase antiferromagnétique. Introduisons tout d'abord les notations utilisées pour décrire les trois paramètres d'ordre associés à \vec{V}_1 , \vec{V}_2 et \vec{V}_3 . Le vecteur \vec{V}_1 peut être associé à un paramètre vectoriel mesurant le rotationnel des spins des atomes de manganèse dans le plan (\vec{a}, \vec{b})

$$\vec{A} = \frac{1}{6} \sum_{at=1}^6 \frac{\vec{r}_{at}}{|\vec{r}_{at}|} \wedge \vec{S}_{at}^{\prime\prime} = A\vec{c} \quad (4.14)$$

Le vecteur \vec{V}_2 peut être associé à un paramètre scalaire mesurant la divergence des spins des atomes de manganèse dans le plan (\vec{a}, \vec{b})

$$B = \frac{1}{6} \sum_{at=1}^6 \frac{\vec{r}_{at}}{|\vec{r}_{at}|} \cdot \vec{S}_{at}^{\prime\prime} = B\vec{c} \quad (4.15)$$

Enfin, le vecteur \vec{V}_3 peut être associé à un paramètre vectoriel mesurant la composante ferromagnétique des atomes de manganèse selon l'axe \vec{c}

$$\vec{M} = \frac{1}{6} \sum_{at=1}^6 \vec{S}_{at} = M\vec{c} = \frac{1}{6} \sum_{at=1}^6 \vec{S}_{at}^{\perp} \quad (4.16)$$

Dans les trois précédentes relations, la somme sur at couvre la totalité des atomes de manganèse de la maille élémentaire de position \vec{r}_{at} . La composante du spin d'un atome de manganèse dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) est notée $\vec{S}_{at}^{//}$ et celle perpendiculaire à ce plan est notée \vec{S}_{at}^{\perp} .

Les données expérimentales permettent d'établir les ordres de grandeurs des différents termes associés aux paramètres d'ordre : l'ordre antiferromagnétique domine sur la polarisation qui elle-même domine sur l'aimantation. Nous pouvons traduire cette donnée expérimentale de la manière suivante :

$$\begin{aligned} S^{//} &\sim (T - T_N)^{n_1} \\ P - P_0 &\sim (T - T_N)^{n_2} \\ M &\sim (T - T_N)^{n_3} \end{aligned} \quad (4.17)$$

$$(4.18)$$

avec $n_1 < n_2 < n_3$. Dans le développement de Landau, la polarisation appartient toujours à la représentation irréductible Γ_1 . Afin d'autoriser des termes de couplage linéaire avec la polarisation, les paramètres d'ordre magnétiques doivent donc appartenir à la représentation irréductible Γ_1 de $P6_3$. Or expérimentalement, il est observé que ces paramètres ne sont pas couplés linéairement car l'aimantation et la polarisation n'ont pas la même évolution en fonction de la température (voir figures 4.19 et 4.20)

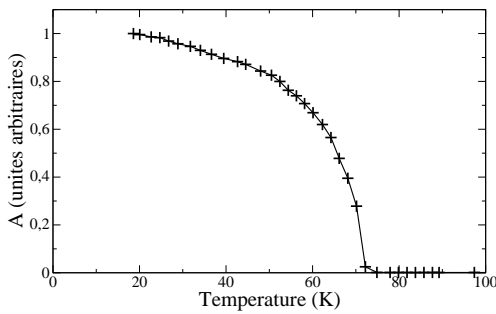


FIGURE 4.19 – Évolution du paramètre d'ordre antiferromagnétique en fonction de la température. Figure tirée de [151].

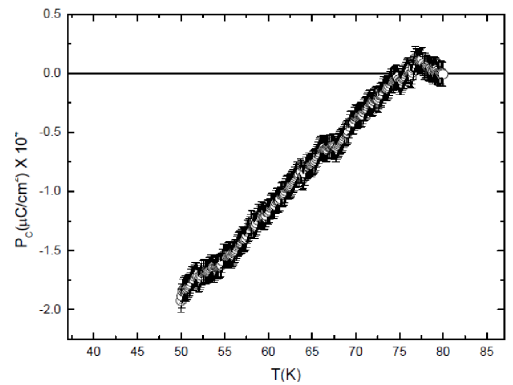


FIGURE 4.20 – Évolution de la polarisation en fonction de la température. Figure tirée de [151]

L'inexistence d'un terme de couplage linéaire entre la polarisation et le paramètre d'ordre antiferromagnétique élimine le groupe magnétique $P6_3$. Le groupe magnétique

$P6'_3$ est donc le groupe magnétique et donc le développement de Landau ne fait donc intervenir que des puissances paires des paramètres d'ordre magnétiques.

Appelons \mathcal{F}_0 l'énergie libre dans la phase paramagnétique à $T=T_N$ et \mathcal{F} l'énergie libre dans la phase antiferromagnétique, \vec{P} la polarisation et \vec{P}_0 la polarisation dans la phase paramagnétique à T_N . Le développement de Landau s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F} - \mathcal{F}_0 &= \overbrace{-\alpha_2(T - T_N)(A^2 + B^2) + \alpha_4(A^2 + B^2)^2}^{\text{Énergie AFM}} \\
 &\quad \overbrace{-\beta_2(P^2 - P_0^2) + \beta_4(P^4 - P_0^4)}^{\text{Énergie FE}} \\
 &\quad \overbrace{+\gamma(P^2 - P_0^2)(A^2 + B^2)}^{\text{Couplage AFM/FE}} \\
 &\quad \overbrace{-\delta_2 M^2}^{\text{Énergie FM}} \\
 &\quad \overbrace{+\varepsilon \vec{A} \cdot \vec{M}(P^2 - P_0^2)}^{\text{Couplage FM/AFM : DM}} \\
 &= -\alpha_2(T - T_N) S'^2 + \alpha_4 S'^4 \\
 &\quad -\beta_2(P^2 - P_0^2) + \beta_4(P^4 - P_0^4) \\
 &\quad + \gamma(P^2 - P_0^2) S'^2 \\
 &\quad - \delta_2 M^2 + \varepsilon \sin \varphi S' M(P^2 - P_0^2)
 \end{aligned}$$

Nous considérons des termes à l'ordre 4 pour les paramètres concernant l'ordre antiferromagnétique et ferroélectrique car ce sont les termes dominants dans l'énergie libre. Nous nous limitons à des termes d'ordre 2 pour traduire l'effet de la composante ferromagnétique et le terme de couplage ferromagnétique/antiferromagnétique car ces effets sont relativement faibles. On note φ l'angle formé entre la composante dans le plan (\vec{a} , \vec{b}) du vecteur position de l'atome de manganèse et leur moment magnétique dans ce même plan. Ces termes sont les seuls compatibles avec les ordres de grandeurs relatifs des paramètres d'ordres antiferromagnétique, ferroélectrique et ferromagnétique.

Plaçons nous dans la phase antiferromagnétique et déterminons les minimums de l'énergie libre en fonction de chaque paramètre, à savoir l'angle φ , la polarisation \vec{P} , l'aimantation \vec{M} et la norme de la composante de spin S' dans le plan (\vec{a} , \vec{b}).

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial(\mathcal{F} - \mathcal{F}_0)}{\partial S'} &= -2\alpha_2(T - T_N) S' + 4\alpha_4 S'^3 \\
 &\quad + 2\gamma(P^2 - P_0^2) S' + \varepsilon \sin \varphi M(P^2 - P_0^2) \\
 &= 2 \left[-\alpha_2(T - T_N) + 2\alpha_4 S'^2 + \gamma(P^2 - P_0^2) \right] S' \\
 &\quad + \varepsilon \sin \varphi M(P^2 - P_0^2) \tag{4.19}
 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial(\mathcal{F} - \mathcal{F}_0)}{\partial \varphi} = \varepsilon \cos \varphi M(P^2 - P_0^2) \tag{4.20}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\mathcal{F} - \mathcal{F}_0)}{\partial \vec{P}} &= -2\beta_2 \vec{P} + 4\beta_4 P^2 \vec{P} + 2\gamma S_{//}^2 \vec{P} \\ &\quad + 2\varepsilon \sin \varphi S_{//} M \vec{P} \\ &= 2 \left[-\beta_2 + 2\beta_4 P^2 + \gamma S_{//}^2 + \varepsilon \sin \varphi S_{//} M \right] \vec{P}\end{aligned}\quad (4.21)$$

$$\frac{\partial(\mathcal{F} - \mathcal{F}_0)}{\partial \vec{M}} = -2\delta_2 \vec{M} + \varepsilon \sin \varphi S_{//} (P^2 - P_0^2) \vec{c} \quad (4.22)$$

Connaissant les ordres de grandeurs de $S_{//}$, de $P - P_0$ et de M , en ne conservant que les termes les plus importants dans les équations 4.19, 4.20, 4.21 et 4.22 et sachant que $d(\mathcal{F} - \mathcal{F}_0) = 0$, il vient de 4.19

$$-\alpha_2 (T - T_N) + 2\alpha_4 S_{//}^2 + \gamma(P^2 - P_0^2) = 0 \quad (4.23)$$

Nous avons de même pour la polarisation (relation 4.21)

$$-\beta_2 + 2\beta_4 P_0^2 = 0 \quad \text{et} \quad 2\beta_4 (P^2 - P_0^2) + \gamma S_{//}^2 = 0 \quad (4.24)$$

Nous en déduisons les trois relations suivantes au premier ordre non nul en $T - T_N$

$$P_0^2 = \frac{\beta_2}{2\beta_4} \quad (4.25)$$

$$S_{//} = \left(\frac{2\alpha_2 \beta_4}{2\alpha_4 \beta_4 - \gamma^2} \right)^{1/2} (T - T_N)^{1/2} \quad (4.26)$$

$$P - P_0 = -P_0 \frac{\alpha_2 \beta_4 \gamma}{\beta_2 (2\alpha_4 \beta_4 - \gamma^2)} (T - T_N) \quad (4.27)$$

Les relations d'ordre supérieur 4.20 et 4.22 donnent les informations sur l'angle φ

$$\cos \varphi = 0 \quad (4.28)$$

et sur l'aimantation M

$$M = \frac{\varepsilon}{2\delta_2} \sin \varphi S_{//} (P^2 - P_0^2) \quad (4.29)$$

Au final, nous avons pour ces deux grandeurs

$$\varphi = \frac{\pi}{2} \quad (4.30)$$

$$M = -\frac{\varepsilon}{2\delta_2} \left(\frac{2\alpha_2 \beta_4}{2\alpha_4 \beta_4 - \gamma^2} \right)^{1/2} \frac{\alpha_2 \gamma}{2\alpha_4 \beta_4 - \gamma^2} (T - T_N)^{3/2} \quad (4.31)$$

La condition $\varphi = \frac{\pi}{2}$ implique que le paramètre scalaire B mesurant la divergence des moments magnétiques dans le plan est nul. Ce résultat implique que seuls \vec{V}_1 et \vec{V}_3 sont représentés. Il est utile de noter que \vec{V}_1 est identique au vecteur Γ_1 du groupe $P6_3cm$. Ce

développement de Landau permet donc de concilier les différents résultats expérimentaux sur la structure magnétique du composé YMnO₃.

La relation $\vec{M} = \frac{\varepsilon}{2\delta_2} (P^2 - P_0^2) \vec{A}$ (voir relation 4.29) traduit le fait que retournement de l'aimantation ne peut se faire sans retourner le sens de rotation des spins dans le plan. Or cette barrière est de l'ordre de grandeur de l'énergie associée à l'ordre antiferromagnétique. Cette condition explique le fait qu'il n'est pas possible de retourner l'aimantation dans ce composé. De plus, le fait que seul A^2 et $P^2 - P_0^2$ soient couplés indique que la direction de la polarisation est indépendante du sens de rotation des spins, et donc du sens de l'aimantation. Enfin, les ordres de grandeurs relatifs des exposants critiques n_1 , n_2 et n_3 des différents paramètres d'ordre des grandeurs physiques, pour rappel \vec{A} , \vec{P} et \vec{M} , sont conformes aux résultats expérimentaux et expliquent entre autre la faiblesse de la composante ferromagnétique.

Nous pouvons conclure que le groupe $P6'_3$ doit être le seul groupe magnétique compatible pour la phase antiferromagnétique du composé YMnO₃. En effet, dans ce groupe, les paramètres d'ordre magnétique sont dans la représentation Γ_4 et doivent donc apparaître en puissance paires uniquement. C'est ce qui est trouvé pour obtenir un développement de Landau compatible avec les informations expérimentales. Si le groupe magnétique était $P6_3$, alors des termes linéaires $\vec{A} \cdot \vec{P}$ ou $\vec{M} \cdot \vec{P}$ seraient autorisés, or ceux-ci ne sont pas compatibles avec les résultats expérimentaux. Le seul groupe $P6'_3$ permet à la fois de concilier les différentes mesures neutrons effectuées précédemment, mais également d'expliquer l'observation d'une faible composante ferromagnétique dans ce composé.

3 Étude du couplage magnéto-électrique

Nous allons dans cette partie aborder les différents résultats obtenus lors de l'étude de ce composé par des calculs *ab initio*. Comme expliqué dans le chapitre 2, afin d'étudier le couplage magnéto-électrique, il est nécessaire de déterminer préalablement deux grandeurs caractéristiques du composé : la matrice hessienne \mathcal{H} et les tenseurs de charge de Born. Nous débutons donc l'étude *ab initio* de ce composé par des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité. En plus de ces deux grandeurs, nous déterminerons à l'aide de cette méthode la polarisation spontanée de nos systèmes, le spectre de phonons ainsi que le tenseur de susceptibilité électrique. L'étude du composé pour des structures établies à différentes températures permet de regarder l'évolution de la polarisation avec la température. Nous étudierons ensuite le couplage magnétique par des calculs d'interaction de configurations sur fragment. Nous nous intéresserons à son évolution en fonction d'un champ électrique appliqué. Enfin, l'influence du couplage spin-orbite dans le couplage magnéto-électrique sera déterminée.

3.1 Étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité

Avant de détailler les résultats obtenus avec cette méthode de calcul, il convient d'introduire les conditions dans lesquelles les calculs ont été effectués.

3.1.1 Détails techniques

Nous avons utilisé différentes structures cristallographiques établie à différentes températures lors de nos calculs de polarisation spontanée. Nous avons utilisé une structure à 10 K [150], 300 K [150] et une à 180 K [154]. Les positions atomiques et les paramètres de maille de ces structures sont récapitulés dans le tableau 4.2.

	10 K [150]			180 K [154]			300 K [150]		
	paramètres de maille			paramètres de maille			paramètres de maille		
	$a=6.12049 \text{ \AA}$	$c=11.40756 \text{ \AA}$		$a=6.1277 \text{ \AA}$	$c=11.411 \text{ \AA}$		$a=6.13838 \text{ \AA}$	$c=11.39623 \text{ \AA}$	
Atome	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Y ₁	0.0	0.0	0.27730	0.0	0.0	0.27175	0.0	0.0	0.27270
Y ₂	1/3	2/3	0.23180	1/3	2/3	0.222989	1/3	2/3	0.23200
Mn	0.34230	0.0	0.0	0.33440	0.0	-0.03120	0.33300	0.0	0.0
O ₁	0.30070	0.0	0.16060	0.30900	0.0	0.15960	0.30760	0.00000	0.16250
O ₂	0.36010	0.0	-0.16610	0.36100	0.0	-0.16600	0.35860	0.0	-0.16400
O ₃	0.0	0.0	-0.01960	0.0	0.0	-0.02360	0.0	0.0	-0.02460
O ₄	1/3	2/3	0.01930	1/3	2/3	0.01680	1/3	2/3	0.01630

TABLE 4.2 – Paramètres de maille et positions atomiques établis par Lee *et al* à 10 K et 300 K [150] et par Van Aken à 180 K [154].

L'évaluation de la polarisation spontanée par la méthode de la phase de Berry s'effectue en déterminant la différence de polarisation entre deux mailles (voir chapitre 2 paragraphe 1.5.1). Afin d'évaluer la polarisation de la maille étudiée, nous devons donc utiliser comme référence une maille de même paramètre de maille que la structure réelle mais dont les positions atomiques n'induisent pas de dipôles électriques. Pour cela, il est nécessaire de replacer les atomes en des positions telles que la polarisation soit nulle dans cette « maille de référence » ou maille « non distordue ».

Les analyses de symétrie nous indiquent que le groupe d'espace $P6_3/mcm$ correspond au changement de structure le plus faible par rapport à $P6_3cm$ et qui annule la polarisation. Ce groupe d'espace est centrosymétrique et donc les positions atomiques de ce groupe ponctuel n'induisent pas de polarisation spontanée. Ce changement de groupe d'espace s'accompagne d'un décalage de $+\frac{\vec{c}}{4}$ de l'origine de la maille. Il reste à transformer les positions génératrices du groupe $P6_3/mcm$ dans le groupe $P6_3cm$. Les sites de Wyckoff et les positions génératrices se séparent de la manière décrite dans le tableau 4.3 lors du passage entre les groupes d'espace (entre parenthèse est écrite la valeur à retrancher selon

l'axe \vec{c} à cause du décalage de $\frac{\vec{c}}{4}$ de l'origine de la maille $P6_3/mcm$).

$P6_3/mcm$					$P6_3cm$				
Atome	site	position de Wyckoff			Atome	site	position de Wyckoff		
Y ₁	2a	0	0	1/2 (-1/4)	Y ₁	2a	0	0	z_{Y_1}
Y ₂	4d	1/3	2/3	1/2 (-1/4)	Y ₂	4b	1/3	2/3	z_{Y_2}
Mn	6g	x	0	1/4 (-1/4)	Mn	6c	x_{Mn}	0	z_{Mn}
O ₁ & O ₂	12k	x	0	z (-1/4)	O ₁	6c	x_{O_1}	0	z_{O_1}
					O ₂	6c	x_{O_2}	0	z_{O_2}
O ₃	2a	0	0	1/4 (-1/4)	O ₃	2a	0	0	z_{O_3}
O ₄	4c	1/3	2/3	1/4 (-1/4)	O ₄	4b	1/3	2/3	z_{O_4}

TABLE 4.3 – Séparation des sites de Wyckoff lors du passage du groupe $P6_3/mcm$ au groupe $P6_3cm$ en ayant soustrait le shift de l'origine de $\frac{\vec{c}}{4}$.

Lors de la séparation des positions de Wyckoff entre le groupe d'espace $P6_3/mcm$ et $P6_3cm$, des degrés de libertés pour certains sites ne sont plus fixés (sites 2a, 4d et 4c du groupe $P6_3/mcm$). Afin de resymétriser la maille à température ambiante, nous refixons le degré de liberté selon l'axe \vec{c} des atomes d'yttrium et des atomes d'oxygène 3 et 4 à la position fixée par la symétrie $P6_3/mcm$. Les atomes de manganèse conservent leur degrés de liberté selon l'axe \vec{a} mais pas selon l'axe \vec{c} . Par contre, les atomes d'oxygène en site 6c dans la maille $P6_3cm$ proviennent du même site 12k de la maille $P6_3/mcm$. Afin de conserver la symétrie de cette dernière maille, les positions de ces deux atomes dans le groupe $P6_3cm$ sont moyennées selon les trois directions cristallographiques. Il est important de noter tout de même que pour déterminer les positions atomiques de ces deux atomes, x_{O_1} et x_{O_2} sont tous deux pris positifs, z_{O_1} est pris positif et z_{O_2} est pris négatif. Finalement, les relations donnant les positions génératrices de la maille non distordue associée à la maille étudiée sont données dans le tableau 4.4.

Le programme CRYSTAL utilise une base d'orbitales gaussiennes pour décrire les orbitales atomiques. Les atomes d'oxygène sont décrits par une base tous électron de qualité 2ζ adaptée de la référence [155]. Les électrons de cœur des atomes de manganèse et d'yttrium sont représentés par des pseudopotentiels de Hay-Wadt. Ils représentent les électrons mentionnés entre crochets des expressions suivantes :

$$\begin{aligned}
 Mn^{3+} & : \left[1s^2 2s^2 2p^6 \right] 3s^2 3p^6 3d^4 \\
 Y^{3+} & : \left[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \right] 4s^2 4p^6
 \end{aligned}$$

Une base de valence formée de trois contractions sp et de deux contractions d est utilisée pour l'atome de manganèse [156]. Une base de valence formée de deux contractions sp est utilisée pour l'atome d'yttrium, une orbitale de polarisation d a été ajoutée [157].

Maille non distordue				
Atome	site	x/a	y/b	z/c
Y ₁	2a	0	0	1/4
Y ₂	4b	1/3	2/3	1/4
Mn	6c	x_{Mn}	0	0
O ₁	6c	$(x_{O_1} + x_{O_2})/2$	0	$(z_{O_1} - z_{O_2})/2$
O ₂	6c	$(x_{O_1} + x_{O_2})/2$	0	$-(z_{O_1} - z_{O_2})/2$
O ₃	2a	0	0	0
O ₄	4b	1/3	2/3	0

TABLE 4.4 – Tableau récapitulant les positions génératrices de la maille de polarisation nulle à partir des positions de la maille expérimentale. Les positions notées x_{at} , y_{at} et z_{at} font références aux coordonnées de la maille de polarisation non nulle.

Nous utilisons des orbitales de moments orbitales $l + 1$ pour cet atome afin de rajouter de la flexibilité à la base, sachant que cet atome est en partie responsable de la polarisation spontanée dans le composé YMnO₃ [45]. Une base plus importante pour l'atome d'yttrium a également été utilisée pour voir l'influence de la taille de la base sur les résultats. Cette base de valence est adaptée de [158] et est formée de trois contractions s , deux contractions p et deux contractions d . Nous donnons explicitement les bases utilisées au cours de cette thèse dans la partie annexe de ce manuscrit.

Hormis les cas où les systèmes sont ferromagnétiques, il n'est pas possible de traiter correctement les états magnétiques des composés comme YMnO₃ qui sont antiferromagnétiques frustrés en théorie de la fonctionnelle de la densité. Cependant, il est nécessaire de représenter correctement l'état haut spin atomique (grandes énergies d'échange), nous utilisons donc une représentation ferromagnétique avec des moments des atomes de manganèse $S = 2$. Néanmoins, afin d'essayer d'observer les effets du magnétisme sur le spectre de phonons, nous avons essayé une solution « pseudo antiferromagnétique ». Pour retrouver un nombre pair d'atomes de manganèse par plan (\vec{a}, \vec{b}) , et aussi pour essayer de respecter au mieux les interactions magnétiques, nous avons doublé la maille cristallographique dans les directions \vec{a} et \vec{b} . Nous imposons alors un spin +2 ou -2 aux atomes de manganèse. Malheureusement, il n'est tout de même pas possible de respecter la totalité des couplages antiferromagnétiques dans un plan de ces atomes, un couplage sur trois n'est alors pas respecté. L'ordre magnétique que nous avons imposé dans les deux plans (\vec{a}, \vec{b}) est présenté sur les figures 4.21 et 4.22. Nous verrons plus loin que le fait d'avoir des liaisons ferromagnétiques et antiferromagnétiques induit des distorsions structurales non physiques, les liaisons antiferromagnétiques devenant plus courtes que les liaisons ferromagnétiques lors d'une optimisation de géométrie. De plus, le fait d'imposer un spin

différent aux atomes de manganèse nous fait perdre les opérations de symétrie lors de l'optimisation de géométrie. Le calcul du spectre de phonons sur cette maille quadruplée a duré plus de onze mois !

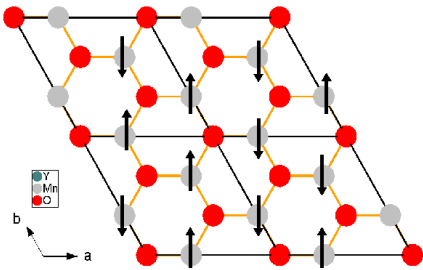


FIGURE 4.21 – Figure représentant l'arrangement de spin dans le plan $z = 0$ pour la configuration « pseudo antiferromagnétique ».

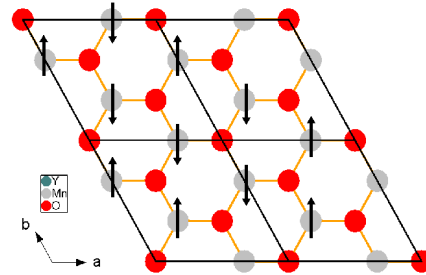


FIGURE 4.22 – Figure représentant l'arrangement de spin dans le plan $z = 1/2$ pour la configuration « pseudo antiferromagnétique ».

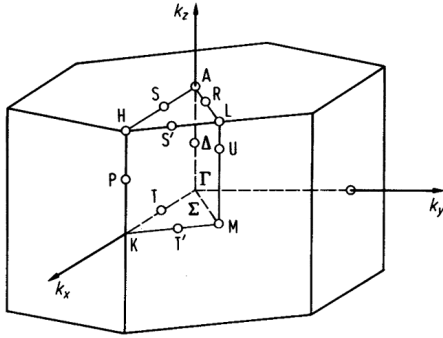
Nous avons effectué les calculs pour trois fonctionnelles hybrides : B3LYP [92], B1PW et B1WC [94]. Le nombre de points k échantillonnant la zone de Brillouin est choisi de telle sorte que nous ayons une répartition uniforme de ceux-ci sur les trois axes du réseau réciproque. Nous trouvons que l'énergie des cycles autocohérents est stable dès 24 points k dans le réseau réciproque.

3.1.2 Structures de bandes et densité d'états

Nous avons tout d'abord déterminé les structures de bandes et densités d'états associées à la géométrie de Van Aken à 180 K. La structure de bandes est tracée selon un chemin parcourant la première zone irréductible de Brillouin de la maille hexagonale (voir figures 4.23 et 4.24).

La figure 4.26 représente la structure de bandes de la structure de Van Aken à 180 K pour la fonctionnelle B1PW dans la configuration ferromagnétique. La structure de bandes est tracée pour les cas des spins majoritaires (spin $+\frac{1}{2}$) et spins minoritaires (spin $-\frac{1}{2}$). Ces deux tracés permettent de déterminer une valeur de bande interdite d'environ 1.5 eV. Cette largeur de bande interdite est du même ordre de grandeur que celle évaluée par Qian *et al* par des calculs en fonctionnelle d'approximation LDA+U [159]. Remarquons que les orbitales proches du niveau de Fermi ($E=0$ eV sur la figure 4.26) ne dispersent pas dans la direction c^* (KH, LM et HL).

Nous avons également tracé la densité d'états projetée sur chacune des orbitales $3d$ des 6 atomes de manganèse en fonctionnelle B1PW pour la configuration ferromagnétique.

FIGURE 4.23 – 1^{re} zone de Brillouin irréductible de la maille hexagonale.

$$\begin{aligned} \Gamma &\rightarrow K \rightarrow H \rightarrow A \rightarrow L \\ L &\rightarrow M \rightarrow \Gamma \rightarrow A \rightarrow H \\ H &\rightarrow L \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma \end{aligned}$$

FIGURE 4.24 – Chemin parcouru dans la zone irréductible de Brillouin.

Ces densités d'états pour les spins $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ sont tracées sur la figure 4.27. Ce tracé confirme la levée de dégénérescence provoquée par le champ cristallin. Nous avons bien deux orbitales de plus basse énergie ($d_{x^2-y^2}$ et d_{xy}), puis deux autres orbitales (d_{xz} et d_{yz}). Enfin, l'orbitale d_z^2 est bien située plus haute en énergie et est inoccupée. Nous obtenons des tracés tout à fait similaires pour les autres fonctionnelles.

3.1.3 Optimisations de géométries

Avant d'étudier les propriétés électriques et structurales, regardons tout d'abord les résultats d'optimisation de géométrie pour les différentes fonctionnelles dans la configuration ferromagnétique et pour les deux bases. L'optimisation porte sur les positions atomiques et les paramètres de mailles du système et les résultats sont récapitulés dans les tableaux 4.5, 4.6, 4.7 et 4.8. Dans ces tableaux sont reportées les erreurs relatives sur les paramètres de maille par rapport à la géométrie expérimentale de Van Aken et également l'erreur totale sur les positions atomiques \mathcal{L} évaluée de la même manière que pour le composé MnF₂ (relation 3.1), qui pour rappel est

$$\mathcal{L} = \sum_{at} |\vec{r}_{at}^{exp} - \vec{r}_{at}^{opt}|^2$$

où la somme sur at couvre la totalité des atomes de la maille de position.

La structure « pseudo antiferromagnétique » a également été optimisée. Nous ne donnons pas les résultats de cette optimisation dans ce manuscrit mais en annexe. En effet, comme annoncé dans le paragraphe 3.1.1, la structure magnétique imposée au cours du calcul d'optimisation fait perdre la totalité de la symétrie du système. L'optimisation est effectuée dans le groupe P_1 et la maille étant quadruplée, nous obtenons 120 positions atomiques distinctes. Néanmoins, nous observons une distorsion de la structure associée au fait que la liaison Mn-Mn est ferromagnétique ou antiferromagnétique. L'erreur \mathcal{L} pro-

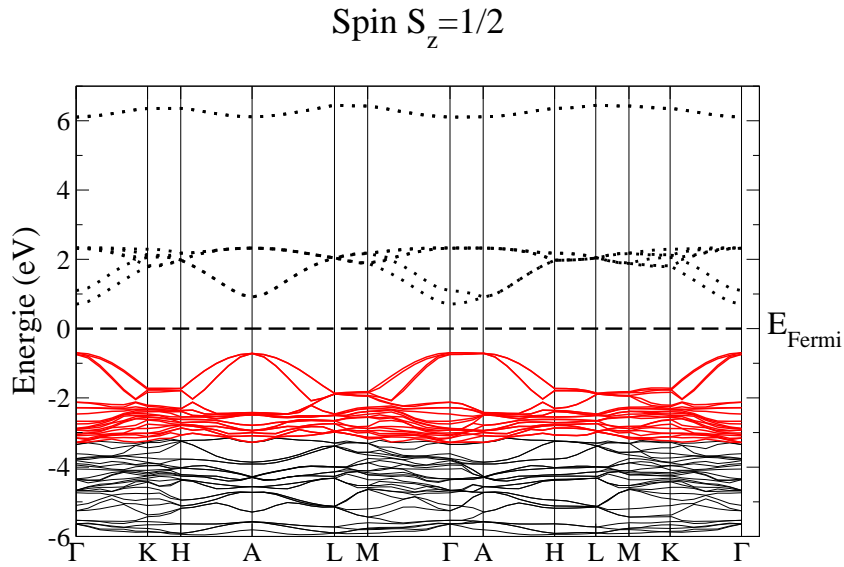


FIGURE 4.25 – Structure de bandes en fonctionnelle B1PW dans le cas ferromagnétique pour les spins $+\frac{1}{2}$ pour la structure de Van Aken à 180 K. Les courbes noires correspondent aux bandes doublement occupées, les rouges aux simplement occupées et celles en pointillés aux inoccupées.

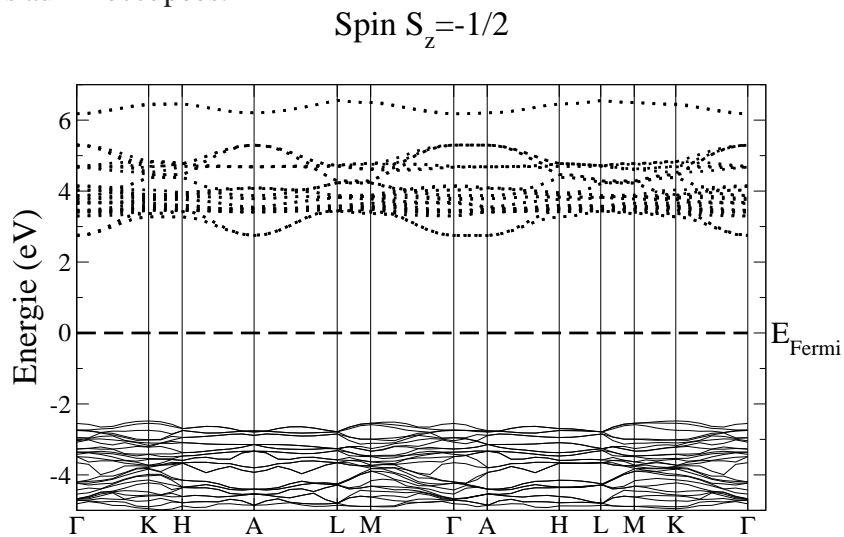


FIGURE 4.26 – Structure de bandes en fonctionnelle B1PW dans le cas ferromagnétique pour les spins $-\frac{1}{2}$ pour la structure de Van Aken à 180 K. Les courbes noires correspondent aux bandes doublement occupées, les rouges aux simplement occupées et celles en pointillés aux inoccupées.

duite sur les positions atomiques est d'environ 0.061 \AA^2 , ce qui est un ordre de grandeur supérieur aux erreurs obtenues sur les calculs en configuration ferromagnétique.

Les trois fonctionnelles hybrides donnent des résultats très proches. La fonctionnelle B3LYP augmente un peu le volume de la maille élémentaire tandis que les deux fonc-

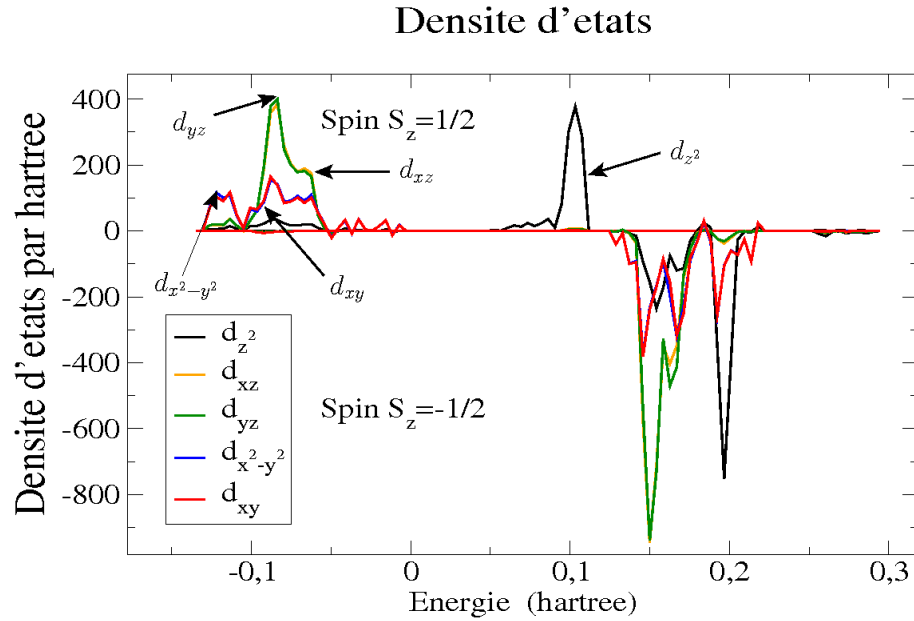


FIGURE 4.27 – Densité d'état projetée sur chacune des orbitales $3d$ des 6 atomes de manganèse. En noire est tracée la densité d'état des orbitales d_z^2 .

B3LYP	c/a	a (Å)	b (Å)	c (Å)
	1.859	6.14706107	6.14706107	11.42829883
écart relatif	-0.172 %	0.316 %	0.316 %	0.152 %
Atome	site	x/a	y/b	z/c
Y ₁	2a	0.0	0.0	0.26870
Y ₂	4b	1/3	2/3	0.23125
Mn	6c	0.33354	0.0	-0.27382
O ₁	6c	0.30931	0.0	0.16061
O ₂	6c	0.35793	0.0	-0.16573
O ₃	2a	0.0	0.0	-0.27320
O ₄	4b	1/3	2/3	0.01632
$\mathcal{L} = \sum_{at} \vec{r}_{at}^{exp} - \vec{r}_{at}^{opt} ^2 = 0.00977 \text{ \AA}^2$				

TABLE 4.5 – Optimisation de géométrie pour la fonctionnelle B3LYP. Les écarts relatifs sont donnés par rapport à la maille établie par Van Aken à 180 K.

tionnelles B1 contractent légèrement le réseau. Les meilleurs résultats sont obtenus avec la fonctionnelle B1PW qui donnent le meilleur compromis sur les paramètres de mailles et les positions atomiques. Nous avons également effectué un calcul avec une base plus étendue pour l'atome d'yttrium en fonctionnelle B1PW (voir tableau 4.8). L'augmenta-

B1PW	c/a	a (Å)	b (Å)	c (Å)
	1,858	6.11077695	6.11077695	11.35516733
écart relatif	-0.225 %	-0.276 %	-0.276 %	-0.489 %
Atome	site	x/a	y/b	z/c
Y ₁	2a	0.0	0.0	0.26891
Y ₂	4b	1/3	2/3	0.23105
Mn	6c	0.33327	0.0	-0.27279
O ₁	6c	0.30913	0.0	0.16084
O ₂	6c	0.35795	0.0	-0.16605
O ₃	2a	0.0	0.0	-0.27164
O ₄	4b	1/3	2/3	0.01645
$\mathcal{L} = \sum_{at} \vec{r}_{at}^{exp} - \vec{r}_{at}^{opt} ^2 = 0.008735 \text{ \AA}^2$				

TABLE 4.6 – Optimisation de géométrie pour la fonctionnelle B1PW. Les écarts relatifs sont donnés par rapport à la maille établie par Van Aken à 180 K.

B1WC	c/a	a (Å)	b (Å)	c (Å)
	1,861	6.06644684	6.06644684	11.28759438
écart relatif	-0.084 %	-1.00 %	-1.00 %	-1.08 %
Atome	site	x/a	y/b	z/c
Y ₁	2a	0.0	0.0	0.26922
Y ₂	4b	1/3	2/3	0.23090
Mn	6c	0.33322	0.0	-0.27756
O ₁	6c	0.30869	0.0	0.16078
O ₂	6c	0.35824	0.0	-0.16604
O ₃	2a	0.0	0.0	-0.26907
O ₄	4b	1/3	2/3	0.01641
$\mathcal{L} = \sum_{at} \vec{r}_{at}^{exp} - \vec{r}_{at}^{opt} ^2 = 0.022968 \text{ \AA}^2$				

TABLE 4.7 – Optimisation de géométrie pour la fonctionnelle B1WC. Les écarts relatifs sont donnés par rapport à la maille établie par Van Aken à 180 K.

tion de la base pour l'atome d'yttrium modifie légèrement la géométrie. Les paramètres de mailles \vec{a} et \vec{b} augmentent sensiblement tandis que le paramètre \vec{c} diminue légèrement. Nous notons également une légère diminution du lagrangien \mathcal{L} évaluant la différence de distance entre la géométrie expérimentale de Van Aken et la géométrie optimisée.

Les résultats pour les trois fonctionnelles hybrides et les deux bases différentes sont en bon accord avec la géométrie expérimentale de Van Aken. Cette structure expérimentale

B1PW	c/a	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Grande base	1.854	6.14383464	6.14383464	11.39318201
écart relatif	-0.124 %	+0.263%	+0.263%	-0.156%
Atome	site	x/a	y/b	z/c
Y ₁	2a	0.0	0.0	0.26975
Y ₂	4b	1/3	2/3	0.22904
Mn	6c	0.33342	0.0	-0.00356
O ₁	6c	0.30800	0.0	0.15942
O ₂	6c	0.35862	0.0	-0.16652
O ₃	2a	0.0	0.0	-0.27180
O ₄	4b	1/3	2/3	0.01526
$\mathcal{L} = \sum_{at} \vec{r}_{at}^{exp} - \vec{r}_{at}^{opt} ^2 = 0.0004788 \text{ \AA}^2$				

TABLE 4.8 – Optimisation de géométrie pour la fonctionnelle B1PW avec une base étendue pour l'atome d'yttrium. Les écarts relatifs sont donnés par rapport à la maille établie par Van Aken à 180 K.

tale est la structure expérimentale déterminée à la température la plus proche de T_N dans la phase paramagnétique disponible dans la littérature. L'état ferromagnétique que nous utilisons dans nos calculs est géométriquement proche de l'état paramagnétique. Pour le calcul sur notre maille « pseudo antiferromagnétique », des distorsions purement arbitraires sont induites par le fait d'imposer un spin différent aux atomes de manganèse. Cette structure n'est donc pas représentative d'un vrai état physique et aucune conclusion ne peut être tirée de la géométrie obtenue.

3.1.4 Évaluation de la polarisation spontanée

La polarisation constitue la propriété électrique principale du composé YMnO₃. Nous avons étudié cette propriété pour différentes structures expérimentales disponibles à différentes températures, c'est-à-dire autant dans la phase paramagnétique que dans la phase antiferromagnétique. Nos calculs sont effectués dans une représentation ferromagnétique et à 0 K, par contre les structures utilisées correspondent à des géométries expérimentales à différentes températures. Les différentes valeurs de polarisation spontanées sont récapitulées dans le tableau 4.9.

Tout d'abord, l'évaluation de la polarisation spontanée que nous obtenons pour toutes les fonctionnelles et sur les géométries expérimentales sont en très bon accord avec les valeurs mesurées expérimentalement. La valeur de P calculée pour les géométries optimisées sont également du même ordre de grandeur que celle évaluée par Van Aken [45]. Ce

structure	Polarisation spontanée P_S ($\mu C.cm^2$)			
	10 K [150]	180 K [154]	300 K [150]	optimisée 0 K (FM)
expérimentale	~ 1 [151]	6.2 [45]	4.5 [140]	
B3LYP	-	6.3	-	6.5
B1PW	1.0	6.3	4.9	6.6
B1WC	-	6.3	-	6.6
B1PW-Base étendue	1.1	6.2	4.9	6.5

TABLE 4.9 – Tableau résumant les valeurs de polarisation spontanée pour les différentes fonctionnelles en configuration ferromagnétique et pour les deux bases. Ces calculs ont été effectués sur les trois géométries expérimentales à 10 K, 180 K et 300 K, ainsi que les géométries que nous avons optimisées. Il est important de noter que la valeur de polarisation de référence à 180 K a été déterminée par des calculs DFT [45].

dernier résultat confirme ceux obtenus sur l'optimisation de géométrie laquelle est proche de la structure expérimentale à 180 K.

Ces calculs de polarisation permettent également d'observer que le magnétisme influe peu sur la valeur de P . En effet, bien que les calculs soient tous effectués dans une configuration ferromagnétique, nous reproduisons tout de même les valeurs de polarisation obtenues expérimentalement. Seule la prise en compte des positions atomiques et des paramètres de maille semblent nécessaire à la reproduction de cette propriété. L'évolution de la polarisation qui est évaluée comme $\sum_i Q_i \vec{r}_i$ avec Q_i la charge formelle d'un atome de position \vec{r}_i déterminé par des mesures de diffraction par rayons X [152] est provoquée par les modifications structurales induites par la mise en ordre magnétique. Ces résultats montrent que le couplage magnéto-électrique se manifeste par l'intermédiaire un couplage magnéto-élastique.

Nous n'avons pas effectué de calcul sur une structure « pseudo antiferromagnétique » car l'imposition des spins fait non seulement perdre la symétrie, mais provoque surtout des distorsions structurales supplémentaires et non physiques. En effet, ces distorsions purement arbitraires vont créer des dipôles électriques non pertinents et ne vont pas être représentatif de l'évolution de \vec{P} avec le magnétisme.

3.1.5 Spectre de phonons

Nos optimisations de géométrie étant effectuées, nous réalisons un calcul de fréquence de vibrations pour déterminer les différents modes de phonons dans ce composé. Ce cal-

cul a plusieurs objectifs. Tout d'abord, il permet de vérifier la stabilité de la géométrie optimisée. La matrice hessienne $\overline{\mathcal{H}}$ qui est déterminée l'est donc convenablement dans ce cas. Nous évaluons également les tenseurs de charges de Born au cours de ce calcul. Enfin, les différents modes de vibrations et les vecteurs propres de déplacement sont obtenus au cours de ce calcul.

Dans ce composé, la théorie des groupes prédit la décomposition suivante en représentation irréductible au point Γ des $3N_0 = 90$ modes de vibrations :

$$10A_1 + 5A_2 + 5B_1 + 10B_2 + 15E_1 + 15E_2 \quad (4.32)$$

Les modes E_1 et E_2 sont doublement dégénérés. Parmi tous ces modes, 1 mode A_1 et 1 mode E_1 sont les modes de vibration acoustique. 38 modes optiques sont actifs Raman ($9A_1 + 14E_1 + 15E_2$) et 23 sont actifs infrarouge ($9A_1 + 14E_1$). Les modes A_2 , B_1 et B_2 sont inactifs tant en Raman qu'en infrarouge. Nous avons tout d'abord déterminé le spectre de phonons au point Γ de la zone de Brillouin pour les trois fonctionnelles dans la représentation ferromagnétique et également pour la fonctionnelle B1PW en base étendue. Nous avons déterminé pour les modes actifs infrarouge les fréquences transverses et longitudinales hormis pour la base plus étendue, à cause du coût du calcul. De plus, nos calculs permettent de déterminer l'intensité des différents modes actifs infrarouge. Ces intensités permettent de nous guider pour l'attribution des modes calculés par rapport aux modes mesurés expérimentalement lorsque nous confrontons nos résultats à ceux disponibles dans la littérature. Nous avons pour cela utilisé :

- les mesures infrarouges et Raman effectuées par Iliev *et al* à température ambiante [160]. Ces mesures ont été effectuées sur poudre. Les symétries des fréquences sont attribuées sur la base de calcul de dynamique de réseau. Lorsque nous comparons ces résultats à nos calculs, nous pensons que certaines symétries peuvent très bien ne pas avoir été correctement attribuées. Les symétries originellement attribuées par les auteurs sont écrites entre parenthèses lorsque nous les changeons.
- les mesures Raman de Fukumura *et al* effectuées à 15 K sur poudre [161]. Nous pensons que ces mesures n'ont pas également la bonne attribution de symétrie pour certains modes.
- les mesures infrarouge effectuées par Zaghrioui *et al* à 10 K et 300 K [162]. Ces mesures ont été effectuées sur un monocristal et ont donc une attribution fiable de leur symétrie.
- les mesures Raman effectuées par Prikockyte à 150 K et 295 K [163]. Les symétries des modes sont fiables.

Les modes de phonons calculés sont récapitulés dans les tableaux 4.10, 4.11, 4.12 et

4.13. Nous reportons dans ces tableaux les valeurs mesurées expérimentalement mentionnées précédemment. Nous déterminons l'erreur globale de nos calculs en mesurant l'écart entre les fréquences calculées en DFT et les valeurs expérimentales infrarouge et Raman par la relation 3.2, qui pour rappel est

$$erreur = \left(\sum_{a \in IR, Raman} (\omega_{exp}^a - \omega_{calc}^a)^2 \right)^{1/2} / (\text{nombre de modes})$$

où ω est la fréquence de vibration.

	B3LYP		BIPW		BIWC		BIPW-GB		Raman			Infrarouge		
	TO(cm ⁻¹)	LO (cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	LO (cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	LO (cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	LO (cm ⁻¹)	Fukumura <i>et al</i> 10K [161]	150K [163]	Prikoockyte 295 K [163]	Iliev <i>et al</i> 300 K [160]	Zaghrioui <i>et al</i> 10 K [162]	300 K [162]
A ₁	181	185	178	184	188	191	186	160	159	153	148	163	154	-
A ₁	263	279	258	279	276	289	262	-	-	-	-	239	235	-
A ₁	285	290	281	290	296	306	292	264	263	258	257	266	260	265
A ₁	323	346	319	346	338	358	334	304	305	301	297	311	304	-
A ₁	507	508	497	508	506	508	465	-	414	404	-	-	-	-
A ₁	530	531	519	531	532	533	492	435	-	430	433	434	432	428
A ₁	551	589	542	589	566	595	534	466	467	460	459	489	486	467 E ₁ ?
A ₁	625	747	614	747	644	780	612	-	-	-	-	565	562	-
A ₁	751	755	735	755	767	766	722	686	687	684	681	-	-	-

TABLE 4.10 – Fréquences de vibration des modes A₁ (actifs Raman et infrarouge) déterminées par les différentes fonctionnelles. Les valeurs expérimentales sont données en comparaison.

	B3LYP		B1PW		B1WC		B1PW-GB		Raman			Infrarouge			
	TO(cm ⁻¹)	LO (cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	LO (cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	LO (cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	Fukumura <i>et al</i> 10K [161]	150K [163]	Prikockyte 295 K [163]	Iliev <i>et al</i> 300 K [160]	Zaghrioui <i>et al</i> 10 K [162]	300 K [162]	Iliev <i>et al</i> 300 K [160]
E ₁	190	191	186	187	194	194	186		-	190 A₁ ?	189 A₁ ?	190 A₁ ?	167	162	-
E ₁	214	214	210	210	217	217	211		-	210 A₁ ?	-	-	211	207	211
E ₁	243	247	237	244	249	249	238		247	240	240	-	257	249	238
E ₁	278	278	267	354	289	289	269		-	-	-	-	-	-	281
E ₁	283	363	273	273	293	293	303		-	-	-	-	301	299	308
E ₁	323	316	320	311	330	324	326		360	361	356	-	-	-	-
E ₁	380	380	374	374	401	401	386		377	378	375	376	381	380	-
E ₁	407	564	401	569	419	590	404		-	-	-	408	409	400	398 A₁ ?
E ₁	451	448	441	440	462	459	437		-	-	-	-	-	-	-
E ₁	459	455	451	446	471	467	451		420	419	416	-	423	416	-
E ₁	482	482	471	471	492	492	461		509	485	479	-	-	-	491
E ₁	570	572	559	557	570	569	515		-	-	-	-	594	594	596
E ₁	654	656	640	643	677	679	643		639	641	635	632	-	-	612 A₁ ?
E ₁	698	698	679	679	708	708	668		-	-	-	-	-	-	-

TABLE 4.11 – Fréquences de vibration des modes E₁ (actifs Raman et infrarouge) déterminées par les différentes fonctionnelles. Les valeurs expérimentales sont données en comparaison.

	B3LYP				B1PW				B1WC				B1PW-GB			
	TO(cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	TO(cm ⁻¹)	
E_2	117	116	117	119	117	117	119	119	119	119	119	119	119	119	119	
E_2	159	157	160	150	160	160	150	150	150	150	150	150	150	150	150	
E_2	215	211	218	213	218	218	213	213	213	213	213	213	213	213	213	
E_2	243	240	250	233	250	250	233	233	233	233	233	233	233	233	233	
E_2	263	245	273	270	273	273	270	270	270	270	270	270	270	270	270	
E_2	283	277	293	294	293	293	294	294	294	294	294	294	294	294	294	
E_2	335	328	341	335	341	341	335	335	335	335	335	335	335	335	335	
E_2	374	368	394	383	394	394	383	383	383	383	383	383	383	383	383	
E_2	390	383	407	392	407	407	392	392	392	392	392	392	392	392	392	
E_2	448	439	459	434	459	459	434	434	434	434	434	434	434	434	434	
E_2	468	457	481	454	481	481	454	454	454	454	454	454	454	454	454	
E_2	493	485	501	473	501	501	473	473	473	473	473	473	473	473	473	
E_2	568	557	568	515	568	568	515	515	515	515	515	515	515	515	515	
E_2	653	639	676	643	676	676	643	643	643	643	643	643	643	643	643	
E_2	697	678	708	667	708	708	667	667	667	667	667	667	667	667	667	

TABLE 4.12 – Fréquences de vibration des modes E_2 (actifs Raman) déterminées par les différentes fonctionnelles. Les valeurs expérimentales sont données en comparaison.

	B3LYP TO(cm^{-1})	BIPW TO(cm^{-1})	BIWC TO(cm^{-1})	BIPW-GB TO(cm^{-1})
A_2	34	8	38	33
A_2	242	237	259	241
A_2	329	322	340	333
A_2	494	492	503	462
A_2	608	598	611	561
B_1	137	136	145	147
E_1	280	276	291	276
B_1	287	283	299	302
B_1	498	487	497	458
B_1	587	579	595	552
B_2	137	136	140	136
B_2	226	221	230	218
B_2	238	233	247	233
B_2	293	288	305	289
B_2	363	358	376	369
B_2	445	439	451	430
B_2	531	521	531	504
B_2	616	606	619	567
B_2	764	749	780	728
B_2	843	826	863	813

TABLE 4.13 – Fréquences de vibration des modes inactifs en Raman et en infrarouge déterminées par les différentes fonctionnelles.

Fonctionnelle	Symétrie	Fukumura <i>et al</i>		Prikockyte		Iliev <i>et al</i>		Zaghrioui <i>et al</i>		Iliev <i>et al</i>	
		10K [161]	150K [163]	295 K [163]	300 K [160]	10 K [162]	300 K [162]	300 K [160]	300 K [160]		
B3LYP	A ₁	24.56	20.32	25.26	26.52	19.20	20.35	51.97			
	E ₁	10.37	9.48	9.64	7.46	6.77	7.50	7.15			
	E ₂	4.61	6.92	6.32	8.72	-	-	-			
	totale	7.57	9.32	12.15	14.80	9.66	10.31	11.86			
B1PW	A ₁	21.13	17.82	22.41	23.07	16.48	17.60	46.20			
	E ₁	10.69	9.02	8.53	3.61	7.57	7.80	7.89			
	E ₂	4.95	7.04	5.78	10.55	-	-	-			
	totale	6.84	7.91	8.67	12.95	8.69	9.21	11.19			
B1WC	A ₁	28.35	28.41	28.10	30.48	22.77	24.08	54.26			
	E ₁	12.71	12.49	13.32	17.55	8.17	9.32	9.51			
	E ₂	6.41	9.39	8.89	6.78	-	-	-			
	totale	8.96	10.47	13.36	17.40	11.48	12.29	13.25			
B1PW	A ₁	17.90	15.77	19.02	20.29	14.19	15.70	34.73			
	E ₁	11.33	8.97	8.56	5.13	11.04	11.35	11.61			
	E ₂	4.1	5.81	4.99	6.00	-	-	-			
	totale	6.07	7.08	10.11	11.28	8.86	9.51	11.60			

TABLE 4.14 – Erreurs moyennes pour les modes de phonons par rapport aux données expérimentales

Bien que les différentes mesures expérimentales ne parviennent pas à déterminer la totalité du spectre de phonons, nous trouvons une très bonne correspondance entre nos calculs *ab initio* pour les spectres de phonons et les modes mesurés expérimentalement, sachant que la DFT surestime généralement la fréquence des phonons d'environ 20 cm⁻¹. Nos écarts sur la totalité du spectre de vibration sont tous situés bien en dessous de cette barre d'erreur quelque soit la fonctionnelle utilisée (voir tableau 4.14). Les modes de vibrations de la représentation irréductible A_1 présentent une erreur plus importante que ceux associés aux modes des autres symétries. De plus, dans cette symétrie, nous observons que les modes actifs Raman mesurés autour de 190 cm⁻¹ [160,163] et 210 cm⁻¹ [161] n'ont probablement pas été attribués avec la bonne symétrie. En effet, nous ne pouvons pas corrélérer ces modes ni avec nos calculs DFT ni avec les autres données expérimentales. Il est possible que ces modes aient la symétrie E_1 . Ces deux modes sont déplacés dans nos tableaux de résultats sur la symétrie que nous proposerions pour ces modes.

L'atome d'yttrium étant en partie responsable de la polarisation spontanée, pour voir son effet sur les propriétés structurales, nous avons effectué un calcul de phonons pour une base plus étendue pour cet atome. Les résultats pour cette base sont très similaires aux calculs sur la base plus réduite. Le gain en précision n'étant pas conséquent et la taille de la base utilisée étant conséquente, le calcul du spectre de phonons est rendu long et nous n'en avons pas effectué pour les deux autres fonctionnelles.

Afin de visualiser l'effet de la transition ferroélectrique sur le spectre de phonons, nous avons effectué un calcul de vibrations sur la structure à haute température avec la fonctionnelle B1PW en petite base et en représentation ferromagnétique. Cette structure est de volume trois fois moindre que la maille à température ambiante. De plus, cette maille haute température possède seulement 4 atomes par cellule élémentaire et 10 atomes par maille. La décomposition en représentations irréductibles au point Γ pour cette maille est la suivante :

$$A_{1g} + 4A_{2u} + 4E_{1u} + E_{1g} + 2E_{2u} + 3E_{2g} + 3B_{1g} + 2B_{2u} \quad (4.33)$$

Parmi ces modes, 1 mode A_{2u} et 1 E_{1u} sont les modes acoustiques. 5 modes sont actifs Raman ($3E_{2g} + E_{1g}$) et 6 sont actifs infrarouge ($3A_{2u} + 3E_{1u}$). Nous effectuons la correspondance suivante pour retrouver les modes de la maille basse température, bien que nous ayons moins de modes de vibration (30)

$$\begin{aligned} A_{1g} &\rightarrow A_1 \\ A_{2u} &\rightarrow A_1 \\ E_{1u} + E_{1g} &\rightarrow E_1 \\ E_{2u} + E_{2g} &\rightarrow E_2 \\ B_{1g} &\rightarrow B_2 \end{aligned}$$

$$B_{2u} \rightarrow B_2$$

Les résultats de ce calcul sont donnés dans le tableau 4.15.

Symétrie <i>P6₃/mmc</i>	DFT TO cm ⁻¹ (<i>P6₃/mmc</i>)	Exp. Raman 1100 K [161]	Symétrie <i>P6₃cm</i>	DFT TO cm ⁻¹ (<i>P6₃cm</i>)
<i>A_{2u}</i>	109	-	<i>A₁</i>	178
<i>A_{2u}</i>	518	-	<i>A₁</i>	519
<i>A_{2u}</i>	611	-	<i>A₁</i>	614
<i>A_{1g}</i>	771	666	<i>A₁</i>	735
<i>E_{1u}</i>	187	-	<i>E₁</i>	186
<i>E_{1u}</i>	264	-	<i>E₁</i>	267
<i>E_{1u}</i>	426	420 <i>A_{1g}</i> ?	<i>E₁</i>	441
<i>E_{1g}</i>	483	-	<i>E₁</i>	471
<i>E_{2u}</i>	121	120 <i>E_{2g}</i> ?	<i>E₂</i>	116
<i>E_{2u}</i>	402	395 <i>E_{2g}</i> ?	<i>E₂</i>	383
<i>E_{2g}</i>	159	-	<i>E₂</i>	157
<i>E_{2g}</i>	257	-	<i>E₂</i>	277
<i>E_{2g}</i>	500	-	<i>E₂</i>	485
<i>B_{1g}</i>	187	-	<i>B₂</i>	136
<i>B_{1g}</i>	495	-	<i>B₂</i>	439
<i>B_{1g}</i>	868	-	<i>B₂</i>	826
<i>B_{2g}</i>	211	-	<i>B₂</i>	221
<i>B_{2u}</i>	772	-	<i>B₂</i>	749
erreur totale (cm ⁻¹)				7.04

TABLE 4.15 – Modes de vibration de la maille haute température *P6₃/mmc* en fonctionnelle B1PW.

Nous retrouvons bien une correspondance entre les modes de phonons haute et basse température. Les modifications structurales entraînent une légère modification des fréquences de vibration.

Afin d'essayer de visualiser l'effet du magnétisme sur le spectre de phonons, nous avons déterminé le spectre de phonons pour un état « pseudo antiferromagnétique ». La mise en ordre magnétique que nous imposons est présentée sur les figures 4.21 et 4.22. La perte des opérations de symétrie lorsqu'un spin est imposé rend ce calcul très compliqué dès l'optimisation de géométrie. La totalité du calcul de phonons sur cette configuration a duré environ une année. Ce calcul n'a donc été effectué que pour la fonctionnelle B3LYP sur la base non étendue pour l'yttrium pour des raisons évidentes. La cellule étant quadruplée, nous obtenons ainsi 360 modes de vibrations dont trois sont acoustiques. Le groupe de symétrie P_1 imposé par l'optimisation de géométrie a compliqué l'analyse des résultats des modes de vibration.

Afin de simplifier l'analyse, pour chaque mode déterminé en représentation ferromagnétique, nous avons déterminé le mode le plus proche obtenu dans la configuration « pseudo antiferromagnétique » en n'attribuant successivement une seule fois chacun des modes. Le tracé de la figure 4.28 représente la fréquence de vibration des différents modes de phonons dans le cas ferromagnétique (points rouges) et antiferromagnétique (points noirs).

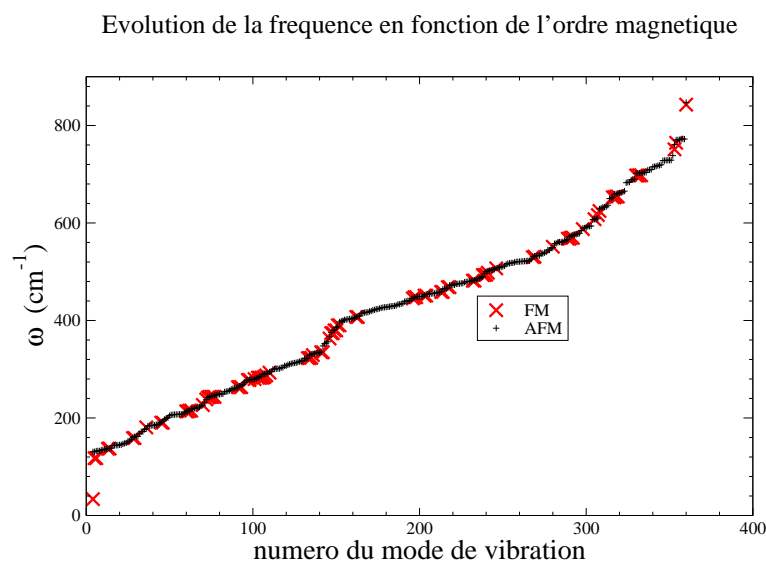


FIGURE 4.28 – Comparaison entre la fréquence des modes de phonons obtenue en configuration ferromagnétique (points rouges) et antiferromagnétique (points noirs).

Une superposition quasi-parfaite des deux courbes est obtenue. Nous observons bien une similarité dans le comportement des phonons. Néanmoins, une anomalie est observée à très basse fréquence. L'agrandissement de la courbe précédente aux basses fréquences est présenté sur la figure 4.29. Nous observons que le premier mode de vibration optique de symétrie A_2 montre une fréquence de vibration très différente variant d'environ 100 cm^{-1} entre le cas ferromagnétique et antiferromagnétique. Cet écart ne peut nullement

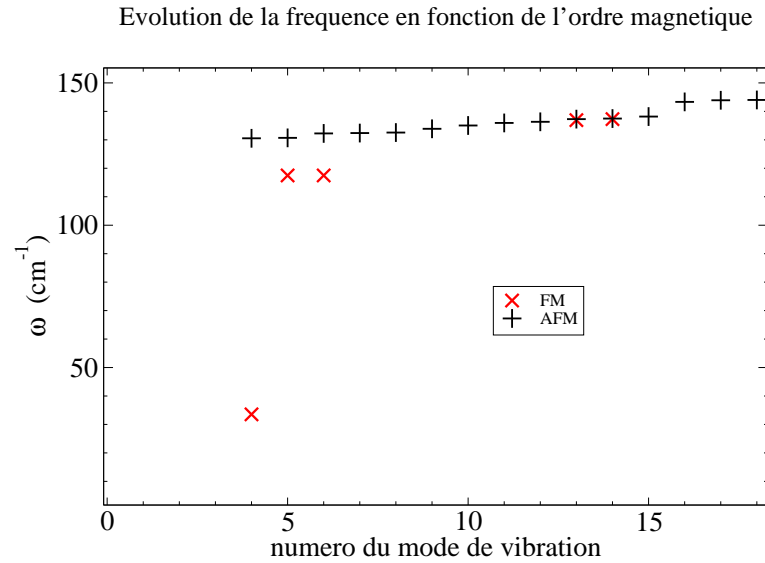


FIGURE 4.29 – Zoom sur la partie basse fréquence de la courbe 4.28. Observation d’une anomalie du premier mode de vibration optique.

être attribué aux erreurs de calculs. Ce mode de phonons semble donc être fortement couplé à l’ordre magnétique, indiquant l’existence d’un fort couplage spin-phonon. Ce résultat semble en accord avec le papier de Pimenov *et al* qui supposent l’existence d’un électromagnon à 20 cm^{-1} dans les composés GdMnO_3 et TbMnO_3 [164]. Ce résultat est aussi à confronter avec les mesures neutrons de Petit *et al* qui observent l’ouverture d’un gap dans la phase antiferromagnétique dans la courbe de dispersion d’un mode de phonon acoustique [119]. Plus récemment, ils ont observé cette anomalie en diffusion inélastique de neutrons [165]. Les auteurs attribuent ce mode à un mode de phonon acoustique mais les déplacements atomiques indiqués par les auteurs sont en tout point similaire à ceux que nous observons pour notre mode de vibration A_2 [165]. Les modifications structurales engendrées par ce mode de vibration sont dessinées sur la figure 4.30. Cette vibration génère des modifications différentes des distances Mn-Mn, certaines n’étant pas modifiées tandis que les autres sont allongées ou raccourcies. La modification de ces distances a un rôle majeur sur les interactions magnétiques du composé. En effet, l’allongement et le raccourcissement de ces liaisons changent les intégrales d’échange direct ou de super-échange. Ce mode de vibration A_2 semble donc être effectivement fortement couplé au magnétisme.

3.1.6 Charges de Born et susceptibilité électrique

Au cours du calcul de fréquence, l’évaluation des charges de Born est effectuée pour chaque atome de la maille élémentaire. Ces charges, pour chacune des fonctionnelles dans

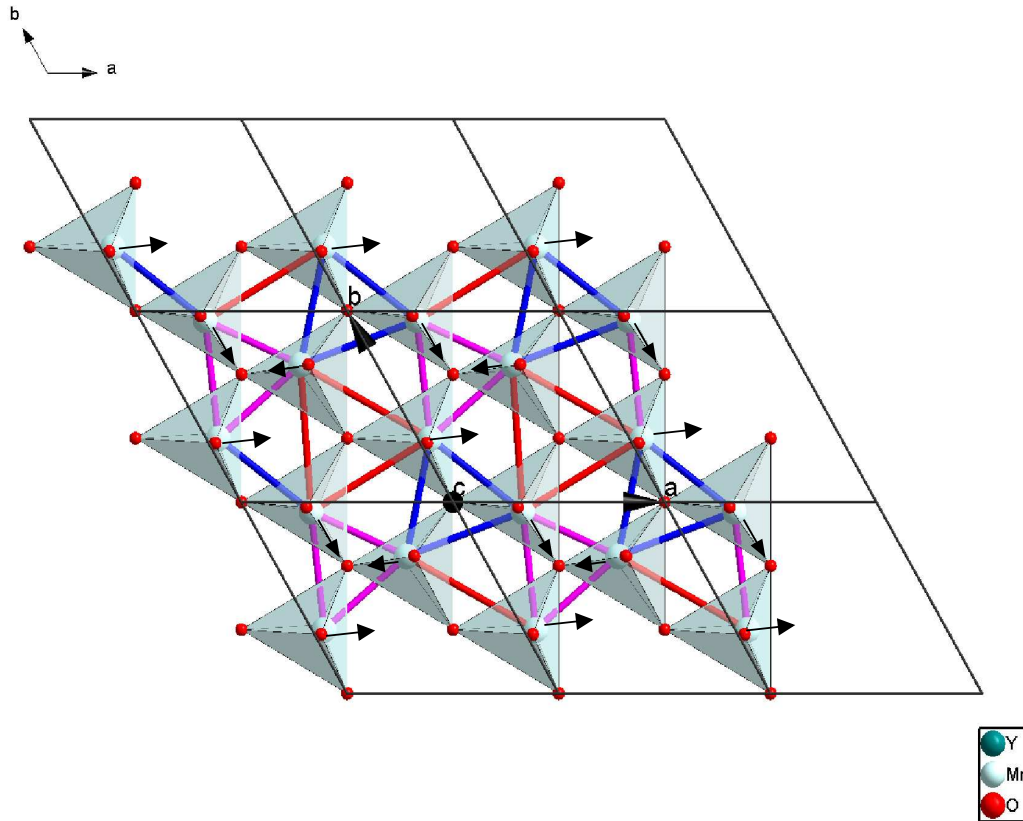


FIGURE 4.30 – Modifications structurales engendrées par le premier mode de vibration A_2 . Les liaisons peu modifiées par la vibration sont en bleu, celles modifiées en rouge et en rose, les liaisons en rouge étant étirées lorsque celles en rose sont contractées et inversement.

la configuration ferromagnétique, sont récapitulées dans le tableau 4.16. Nous donnons également la charge dynamique qui correspond à

$$\text{charge dynamique} = \frac{\text{Tr}(Z^*)}{3} \quad (4.34)$$

Les charges de Born obtenues sont en valeur absolue plus importantes que les charges ioniques formelles. De fortes charges de Born signifient que la force exercée sur les ions par un champ électrique, même faible, génèrent de forts déplacements atomiques, favorisant l'apparition d'une polarisation spontanée. Des études précédentes à l'aide de calculs DFT sur les pérovskites ferroélectriques telles que BaTiO₃, SrTiO₃ [166] et KNbO₃ [167] ont montré de fortes variations sur les charges de Born, les charges pouvant aller jusqu'à $|6.6e|$ pour l'atome d'oxygène dans le composé KNbO₃. Ces fortes charges sont expliquées par des transferts de charge interatomique provenant de modifications d'hybridation entre orbitales, et principalement entre orbitales magnétiques [166]. Les valeurs que nous obtenons ne présentent pas de tels écarts. Nous observons tout de même de petites composantes extradiagonales sur certains tenseurs. Les valeurs de charge dynamique

	B3LYP			B1PW			B1WC			Base étendue-B1PW			
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	
Y ₁	x	3.7	0.0	0.0	3.7	0.0	0.0	3.7	0.0	0.0	3.5	0.0	0.0
	y	0.0	3.7	0.0	0.0	3.7	0.0	0.0	3.7	0.0	0.0	3.5	0.0
	z	0.0	0.0	4.1	0.0	0.0	4.2	0.0	0.0	4.1	0.0	0.0	3.9
charge dynamique	3.8/exp : 4.0 [162]			3.8/exp : 4.0 [162]			3.8/exp : 4.0 [162]			3.6/exp : 4.0 [162]			
Y ₂	x	3.7	0.0	0.0	3.8	0.1	0.0	3.8	0.1	0.0	3.5	0.0	0.0
	y	0.0	3.7	0.0	-0.1	3.8	0.0	-0.1	3.8	0.0	0.0	3.5	0.0
	z	0.0	0.0	4.0	0.0	0.0	4.1	0.0	0.0	4.0	0.0	0.0	3.9
charge dynamique	3.8/exp : 4.0 [162]			3.9/exp : 4.0 [162]			3.8/exp : 4.0 [162]			3.6/exp : 4.0 [162]			
Mn	x	3.4	0.0	0.3	3.5	0.0	0.3	3.5	0.0	0.3	3.1	0.2	-0.4
	y	0.0	3.4	0.0	0.0	3.6	-0.2	0.0	3.6	0.2	0.2	3.4	0.2
	z	0.1	0.0	4.1	0.1	-0.1	4.1	-0.1	0.1	4.2	0.2	-0.1	4.0
charge dynamique	3.8/exp : 4.0 [162]			3.7/exp : 4.0 [162]			3.7/exp : 4.0 [162]			3.5/exp : 4.0 [162]			
O ₁	x	-2.1	0.0	0.1	-2.0	0.0	0.1	-2.0	0.0	0.1	-2.0	0.1	0.3
	y	0.0	-2.1	-0.1	0.0	-2.1	-0.1	0.0	-2.1	-0.1	0.1	-1.9	-0.1
	z	-0.1	-0.1	-3.2	0.1	0.0	-3.2	0.1	0.0	-3.2	-0.1	0.1	-3.1
charge dynamique	-2.5/exp : -2.7 [162]			-2.5/exp : -2.7 [162]			-2.4/exp : -2.7 [162]			-2.3/exp : -2.7 [162]			
O ₂	x	-2.0	0.0	0.1	-2.0	0.0	0.1	-2.0	0.0	0.1	-2.0	0.2	0.2
	y	0.0	-2.0	-0.1	0.0	-2.0	-0.1	0.0	-2.0	-0.1	0.2	-1.8	-0.1
	z	0.1	-0.1	-3.3	1.1	-0.1	-3.4	0.1	-0.1	-3.3	-0.1	0.1	-3.3
charge dynamique	-2.5/exp : -2.7 [162]			-2.5/exp : -2.7 [162]			-2.4/exp : -2.7 [162]			-2.3/exp : -2.7 [162]			
O ₃	x	-3.0	0.0	0.0	-3.2	0.0	0.0	-3.2	0.0	0.0	-2.9	0.0	0.0
	y	0.0	-3.0	0.0	0.0	-3.2	0.0	0.0	-3.2	0.0	0.0	-2.9	0.0
	z	0.0	0.0	-1.7	0.0	0.0	-1.7	0.0	0.0	-1.7	0.0	0.0	-1.6
charge dynamique	-2.6/exp : -2.7 [162]			-2.7/exp : -2.7 [162]			-2.7/exp : -2.7 [162]			-2.5/exp : -2.7 [162]			
O ₄	x	-3.1	0.0	0.0	-3.2	0.0	0.0	-3.2	0.0	0.0	-2.9	-0.2	0.0
	y	0.0	3.0	0.0	0.0	-3.2	0.0	0.0	-3.2	0.0	0.2	-2.9	0.0
	z	0.0	0.0	1.6	0.0	0.0	-1.6	0.0	0.0	-1.6	0.0	0.0	-1.5
charge dynamique	-2.6/exp : -2.7 [162]			-2.7/exp : -2.7 [162]			-2.7/exp : -2.7 [162]			-2.5/exp : -2.7 [162]			

TABLE 4.16 – Charges de Born obtenues pour les trois fonctionnelles dans la configuration ferromagnétique et pour les deux bases différentes. La charge dynamique déterminée expérimentalement est également donnée [162].

que nous obtenons sont comparables à celles déterminées à température ambiante par des mesures de conductivité optique [162] (voir tableau 4.16).

Dans la direction de la polarisation, les charges de Born de chaque atome présentent une charge en valeur absolue plus élevée que la charge ionique formelle hormis pour les oxygènes formant la base triangulaire des bipyramides MnO₅ qui ne présentent pas de variation particulière de cette composante. Ce n'est pas le cas des composantes dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . Le fait que les composantes des charges de Born suivant l'axe \vec{c} sont plus grandes en valeur absolue que les composantes dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) est en accord avec le fait que \vec{c} est la direction de la polarisation spontanée et donc que le système est plus sensible dans cette direction.

La détermination des charges de Born et de la matrice hessienne de notre système permet de déterminer le tenseur de susceptibilité pour les différentes fonctionnelles par la relation 2.93. Ces tenseurs pour les trois fonctionnelles sont données dans le tableau 4.17.

$\chi = \begin{pmatrix} 5.9 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 5.9 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 7.6 \end{pmatrix}$	$\chi = \begin{pmatrix} 12.8 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 12.7 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 9.1 \end{pmatrix}$
B3LYP	B1PW
$\chi = \begin{pmatrix} 9.6 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 9.5 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 7.7 \end{pmatrix}$	$\chi = \begin{pmatrix} 15.5 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 15.5 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 3.8 \end{pmatrix}$
B1WC	Expérimentale [1]

TABLE 4.17 – Tenseurs de susceptibilité électrique.

Les composantes selon l'axe \vec{a} et l'axe \vec{b} sont du même ordre de grandeur pour les fonctionnelles B1PW et B1WC. Par contre, la fonctionnelle B3LYP donne un résultat assez éloigné de la valeur expérimentale. Enfin, les trois fonctionnelles surévaluent fortement la composante de la susceptibilité électrique selon l'axe \vec{c} . Cette mauvaise évaluation de la composante selon \vec{c} peut provenir de l'impossibilité de prendre en compte le couplage antiferromagnétique dans nos calculs.

3.1.7 Récapitulatif

Récapitulons les différents résultats obtenus lors des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord, l'évaluation de la polarisation spontanée sur des structures cristallographiques établies à différentes températures dans les deux phases magnétiques est en très bon accord avec les données expérimentales. D'un point de vue physique, l'étude de l'évolution de la polarisation avec la température fournit un premier indice sur le couplage magnéto-électrique. En effet, bien que nous ne prenions pas en compte le bon état magnétique dans nos calculs, la valeur de polarisation spontanée est très bien reproduite. Seule la prise en compte des modifications structurales semble importante dans l'obtention de la polarisation spontanée. Le couplage magnéto-électrique semble ainsi gouverné par un couplage magnéto-élastique.

Les spectres de phonons et les charges de Born évalués lors du calcul de vibrations au point Γ sont très comparables aux données expérimentales disponibles dans la littérature. Le calcul de ce spectre de phonons dans une configuration « pseudo antiferromagnétique »

permet d'observer une très forte variation de la fréquence de vibration d'un seul phonon optique : le premier mode optique A_2 . Les déplacements atomiques engendrés par cette vibration modifient les interactions magnétiques, ce qui fait que ce phonon est fortement couplé au magnétisme. Les déplacements que nous déterminons pour cette vibration sont comparables à ceux du magnon qui a été vu en diffusion inélastique de neutrons [165], bien que les auteurs attribuent ce magnon à un mode acoustique. Enfin, les charges de Born évaluées au cours du calcul de vibration sont très comparables à celles déterminées par des mesures de conductivité optique à température ambiante.

D'un point de vue pratique, le bon accord entre nos calculs *ab initio* et les différentes données expérimentales confortent l'idée que les grandeurs caractéristiques que nous avons déterminées pour le composé YMnO₃, telles que les charges de Born et la matrice hessienne \mathcal{H} , et qui seront utilisées par la suite pour l'étude du couplage magnéto-électrique, sont convenablement évaluées.

3.2 Couplage magnétique

Les propriétés électriques et structurales étant déterminées, nous allons maintenant déterminer les propriétés magnétiques du composé. Dans ce composé, il y a compétition entre de l'échange direct entre atomes de manganèse et le mécanisme de superéchange. Le composé YMnO₃ étant antiferromagnétique frustré, le mécanisme de superéchange est plus important que l'échange direct, mais la compétition entre ces deux mécanismes explique la faible valeur du couplage magnétique déterminée dans ce composé, valeur mesurée expérimentalement entre -3.8 meV [120] et -2.4 meV [119]. Comme énoncé dans le chapitre 2, les interactions magnétiques peuvent se mettre sous la forme d'un Hamiltonien effectif du type Heisenberg, qui en notation standard est de la forme

$$\hat{H}_{Heisenberg} = - \sum_{\langle a,b \rangle} J_{ab} (\hat{\vec{s}}_a \cdot \hat{\vec{s}}_b - \hat{n}_a \hat{n}_b) \quad (4.35)$$

où la somme sur $\langle a, b \rangle$ couvre la totalité des sites magnétiques a et b plus proches voisins de spin respectif \vec{s}_a et \vec{s}_b . Dans cette convention, J négatif correspond à un couplage antiferromagnétique et J positif correspond à un couplage ferromagnétique.

Ce paramètre J étant un paramètre local, son calcul s'effectue sur des systèmes de dimension formellement finie contenant la physique importante. Il est ainsi possible par des méthodes d'interaction de configurations de traiter explicitement la corrélation électronique des orbitales $3d$ et les effets d'écrantage sur ces fragments environnés. Nous utilisons pour cela la méthodologie décrite dans le chapitre 2 paragraphe 2.3. La détermination des valeurs propres de ce fragment environné pour différentes excitations de spin permet de déterminer la valeur de J , en supposant que le spectre énergétique du fragment

suit le spectre du Hamiltonien de Heisenberg.

Il est important de rappeler que dans ce composé, l'atome de manganèse n'est pas situé en position idéale $1/3$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) (voir figure 4.12). Nous avons donc deux fragments à étudier et donc deux valeurs de couplage magnétique à évaluer.

Afin de déterminer la nature du couplage magnéto-électrique, nous avons choisi de calculer l'évolution du couplage magnétique lorsque nous appliquons un champ électrique. L'effet du champ électrique est modélisé dans un premier temps par le couplage électrostrictif qu'il produit, c'est-à-dire par les déplacements atomiques qu'il induit. Le calcul du couplage magnétique prenant en compte les nouvelles positions atomiques permet de déterminer le couplage magnéto-élastique dans le composé. Par la suite, nous regarderons l'effet du couplage spin-orbite sur les valeurs de J en fonction du champ électrique appliqué. Ces deux calculs vont nous permettre de déterminer l'importance relative des deux effets dans l'évolution du couplage magnéto-électrique.

3.2.1 Détails techniques

La première étape consiste à extraire un fragment du composé YMnO₃. Ce fragment est constitué de deux atomes de manganèse et de leur bipyramides respectives. Il est au total formé de 11 atomes, où un atome d'oxygène est commun aux deux bipyramides. Cet atome d'oxygène va ponter les interactions magnétiques et plus particulièrement médier les termes de superéchange. Notre fragment est environné par deux couches de pseudopotentiels d'ions totaux et par un bain de charges ponctuelles, afin de reproduire les principaux effets du reste du système périodique infini (voir figures 5.25, 4.32 et 4.33). Les symétries possibles lors de la génération de l'environnement sont supprimées. Nous choisissons cette condition car les calculs de couplage magnétique sous champ électrique que nous effectuerons par la suite brisent ces symétries.

Un jeu d'orbitales gaussiennes est utilisé pour décrire les orbitales atomiques. Nous utilisons une base de qualité 3ζ pour les atomes magnétiques et une base de qualité 3ζ pour les atomes d'oxygène, munies d'une fonction de polarisation supplémentaire. Les bases que nous utilisons proviennent de [155]. Les bases utilisées lors de ce calcul sont explicitement données en annexe de ce manuscrit. Les pseudopotentiels d'ions totaux sont tirés de [168] pour l'yttrium, de [169] pour l'atome d'oxygène et de [170] pour l'atome de manganèse. Au total, le système est composé de 199 orbitales. Le jeu d'orbitales du fragment est optimisé par la méthode CASSCF sur l'état de plus haut spin possible. Les orbitales actives sont choisies comme les orbitales $3d$ occupées des deux atomes magnétiques, l'orbitale d_{z^2} n'étant pas incluse dans l'espace actif, car située à un niveau énergétique plus élevé.

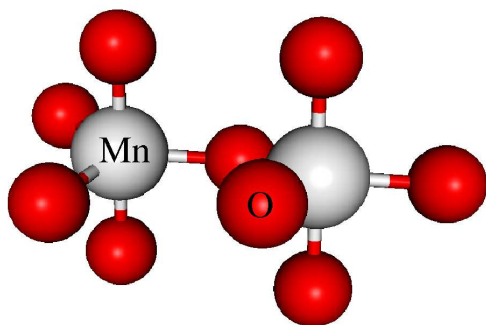


FIGURE 4.31 – Fragment Mn_2O_9 extrait du composé YMnO_3 .

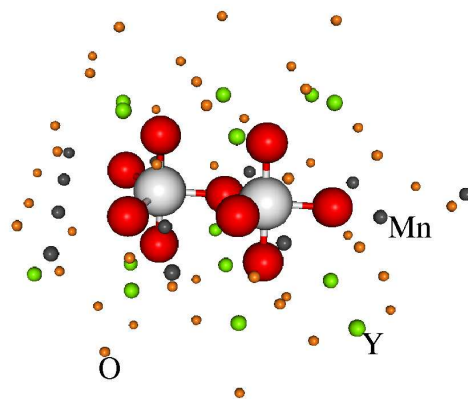


FIGURE 4.32 – Fragment Mn_2O_9 environné par des pseudopotentiels d'ions totaux.

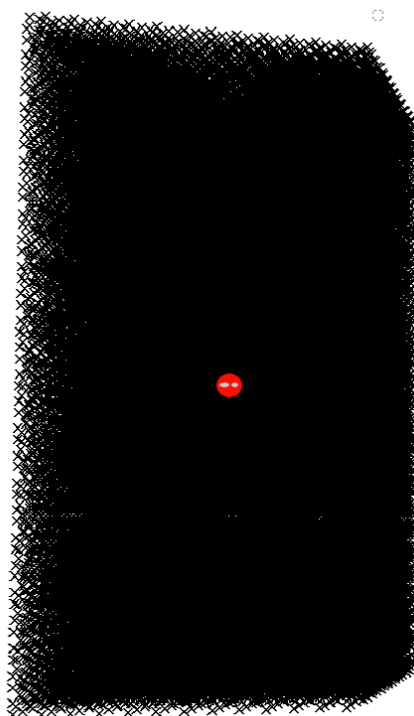


FIGURE 4.33 – Fragment Mn_2O_9 environné des pseudopotentiels d'ions totaux et immergé dans un bain de charges ponctuelles.

Nous réalisons ensuite le calcul d'interaction de configurations préparatoires sur les états de spin $S_z = 0$. La méthode utilisée prend en compte l'ensemble des mono-excitations (CAS+S). Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, ce calcul « préparatoire » permet d'extraire les orbitales des atomes d'oxygène qui vont ponter les interactions magnétiques. Dans ce calcul, la taille de l'espace de déterminants à diagonaliser étant relatif-

vement importante, nous gelons une partie des orbitales de cœur et d'orbitales virtuelles, ces orbitales étant situées énergétiquement très loin des énergies des orbitales recherchées. Nous gelons donc 24 orbitales doublement occupées, qui sont situées entre -20 et -1 hartree par rapport au niveau de Fermi, et supprimons 118 orbitales virtuelles, situées entre 1 et 43 hartree par rapport au niveau de Fermi. Ce calcul permet d'extraire 6 orbitales pontantes.

Le calcul du couplage magnétique est ensuite réalisé par la méthode SAS+S décrite dans le chapitre 2. Nous notons qu'à ce niveau de calcul, aucune orbitale n'est gelée. À partir des états propres du spectre de l'Hamiltonien de Heisenberg, l'écart énergétique entre les états $|S = 3; S_z = 3\rangle$ et $|S = 4; S_z = 3\rangle$ est de $4J$ (le spectre de l'Hamiltonien d'Heisenberg de la relation 4.35 pour le fragment Mn₂O₉ est donné en table 4.18). Nous effectuons le calcul par les méthodes *ab initio* de ces deux états propres.

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{Heisenberg}} |S = 4\rangle &= 0J |S = 4\rangle \\ \hat{H}_{\text{Heisenberg}} |S = 3\rangle &= 4J |S = 3\rangle \\ \hat{H}_{\text{Heisenberg}} |S = 2\rangle &= 7J |S = 2\rangle \\ \hat{H}_{\text{Heisenberg}} |S = 1\rangle &= 9J |S = 1\rangle \\ \hat{H}_{\text{Heisenberg}} |S = 0\rangle &= 10J |S = 0\rangle\end{aligned}$$

TABLE 4.18 – Spectre de l'Hamiltonien de Heisenberg dans le cas du fragment Mn₂O₉. Les états propres $|S, S_z\rangle$ à S fixé sont dégénérés.

Il est à noter que le calcul de couplage magnétique, de la génération de l'environnement à l'obtention de la valeur de J prend environ 6 semaines de calcul par état recherché.

3.2.2 Couplage magnétique en champ nul

Nous avons évalué le couplage magnétique pour le dimère présentant la liaison la plus courte à -2.73 meV et le couplage magnétique du dimère présentant la liaison la plus longue est évalué à -2.52 meV. Ces deux valeurs sont en bon accord avec les valeurs mesurées expérimentalement, ces valeurs expérimentales fluctuant entre -2.4 meV et -3.8 meV. Nos calculs de couplage sont bien situés dans la barre d'erreur des mesures expérimentales. La différence d'énergie du couplage magnétique entre les deux dimères s'expliquent par la modification des intégrales d'échange provoquée par des distances Mn-O_{pontant} différentes. Une augmentation de la distance Mn-O_{pontant} induit des recouvrements entre orbitales plus faibles et donc une plus faible valeur de l'amplitude de l'intégrale d'échange.

3.2.3 Évolution du couplage magnéto-électrique

Nous allons maintenant regarder l'évolution du couplage magnétique sous l'effet du champ électrique. Les déplacements atomiques induits par le champ électrique sont donnés par la relation 2.99. Cette relation dépend de la matrice hessienne et des charges de Born. Ces deux grandeurs, obtenues en DFT, dépendent des bases et de la fonctionnelle utilisées. Nous utiliserons les résultats obtenus en base étendue sur l'atome d'yttrium avec la fonctionnelle B1PW.

Bien que la matrice hessienne soit déterminée à la géométrie à l'équilibre pour la fonctionnelle et la base choisies, nous appliquons les déplacements atomiques calculés à la structure expérimentale établie par Van Aken à 180 K. Ce choix se justifie par le fait que les déplacements sont correctement évalués autour d'une position d'équilibre.

Nous avons appliqué des champs électriques dans les trois directions cristallographiques avec des valeurs variant de quelques $kV.cm^{-1}$ à quelques dizaines de $MV.cm^{-1}$. Les valeurs de champs électriques utilisées entraînent des distorsions allant jusqu'à 0.08 \AA . Bien que ces champs soient physiquement non pertinents, ils vont permettre d'obtenir une vision globale des évolutions du couplage magnétique. Les temps de calcul étant relativement élevés, l'échantillonnage de points est relativement faible.

Il est important de noter que l'application du champ électrique sur le composé fait varier fortement les liaisons Mn-O_{pontant} et l'angle Mn-O_{pontant}-Mn formé par ces trois atomes. Il en résulte que dans un plan de réseau triangulaire, en considérant les cellules translattés de $+\vec{a}$ et $+\vec{b}$, l'application d'un champ électrique induit neuf dimères différents. La numérotation des atomes formant ces neuf dimères est présentée sur la figure 4.34.

L'évolution du couplage magnétique a été tout d'abord calculée pour le dimère présentant la plus forte valeur de couplage magnétique lorsque la structure n'est pas perturbée par le champ électrique, c'est-à-dire le dimère Mn₂-O₂₈-Mn₆². Les valeurs de couplage magnétique déterminées en appliquant le champ électrique sont récapitulées dans les tableaux 4.19, 4.20 et 4.21 et également reportées sur le graphe 4.35.

Nous déterminons trois évolutions différentes pour le couplage magnétique. En valeur absolue, le couplage magnétique augmente légèrement pour un champ électrique appliqué dans les directions \vec{d} et \vec{c} , bien que pour cette dernière, l'augmentation en valeur absolue soit peu significative. Les points que nous avons calculés sont fittés par une fonction cubique dans ces cas. Par contre, pour un champ électrique \vec{e} appliqué dans la direction \vec{b} , nous calculons une très forte diminution du couplage magnétique en valeur absolue en fonction du champ électrique. Les points calculés sont fittés par une fonction cubique, bien que l'évolution du couplage magnétique en fonction de \vec{e} soit principalement linéaire.

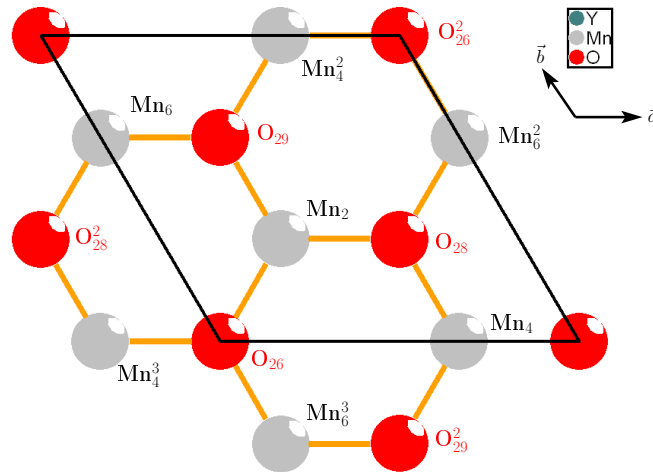


FIGURE 4.34 – Figure énumérant les atomes formant les neuf dimères résultant de l’application du champ électrique.

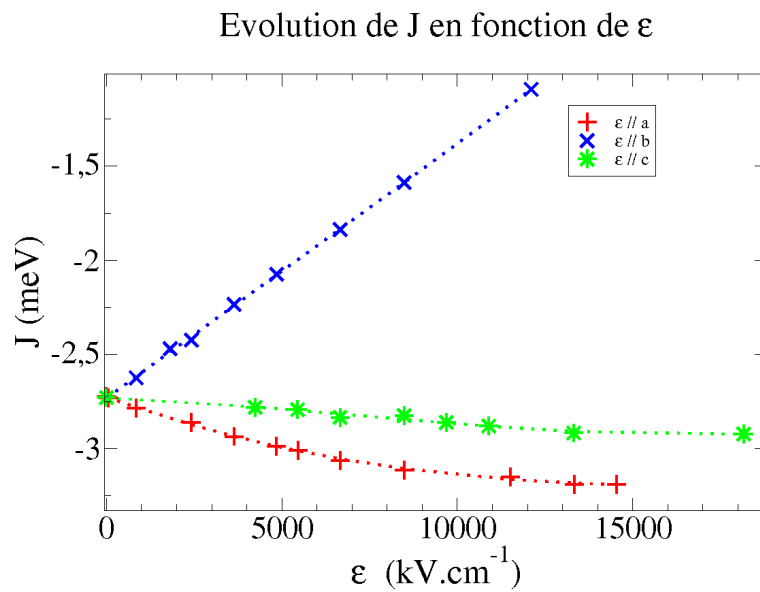


FIGURE 4.35 – Graphe traçant l’évolution du couplage magnétique J en fonction du champ électrique $\vec{\epsilon}$. Les croix, étoiles et plus représentent les points calculés et les courbes en pointillés représentent les fits cubiques de ces points.

Ces fonctions de fit sont données dans les tableaux 4.19, 4.20 et 4.21.

Nous pouvons expliquer ces évolutions du couplage magnétique en fonction du champ électrique $\vec{\epsilon}$ par les modifications structurales engendrées par l’application de ce dernier. Pour cela, nous allons regarder l’évolution des paramètres géométriques du fragment, à savoir la distance Mn-Mn, les deux distances Mn-O_{pontant} et l’angle Mn-O_{pontant}-Mn. Les

ε_a (kV.cm ⁻¹)	$d_{Mn_2-Mn_6^2}$	$d_{Mn_2-O_{28}}$ (Å)	$d_{Mn_6^2-O_{28}}$ (Å)	angle Mn-O _{pontant} -Mn (°)	J (meV)
0.0	3.5321823	2.0519355	2.0519355	118.78948	-2.7283494
0.25	3.5321824	2.0519327	2.0519369	118.78954	-2.7235874
0.50	3.5321824	2.0519299	2.0519384	118.78961	-2.7227030
10.0	3.5321836	2.0518242	2.0519934	118.79207	-2.7282814
50.0	3.5321889	2.0513789	2.0522249	118.80245	-2.7300501
848	3.5322935	2.0424915	2.0568622	119.00899	-2.7827722
2421	3.5324999	2.0249531	2.0660968	119.41359	-2.8588960
3636	3.5326603	2.0114625	2.0732753	119.72213	-2.9344076
4848	3.5328188	1.9979711	2.0805174	120.02829	-2.9882861
5454	3.5329008	1.9912252	2.0841638	120.18056	-3.0101233
6665	3.5330614	1.9777347	2.0915016	120.48320	-3.0610766
8484	3.5333075	1.9575054	2.1026242	120.93277	-3.1116898
11514	3.5337080	1.9237804	2.1214671	121.67022	-3.1488002
13332	3.5339509	1.9035378	2.1329588	122.10587	-3.1877315
14544	3.5341126	1.8900505	2.1406884	122.39324	-3.1907832

$$J = -2.7251 - 6.7832 \times 10^{-5} \varepsilon + 3.0445 \times 10^{-9} \varepsilon^2 - 3.969 \times 10^{-14} \varepsilon^3$$

TABLE 4.19 – Valeur de couplage magnétique en fonction de l'application du champ électrique parallèlement à l'axe \vec{a} , par différence d'énergie entre les états $|S = 4; S_z = 3\rangle$ et $|S = 3; S_z = 3\rangle$. Le fit par une fonction cubique des points calculés est également donné.

ε_b (kV.cm ⁻¹)	$d_{Mn_2-Mn_6^2}$	$d_{Mn_2-O_{28}}$ (Å)	$d_{Mn_6^2-O_{28}}$ (Å)	angle Mn-O _{pontant} -Mn (°)	J (meV)
0.0	3.5321823	2.0519355	2.0519355	118.78948	-2.7283494
848	3.5322368	2.0568851	2.0566535	118.33867	-2.6235856
1816	3.5322999	2.0625830	2.0620866	117.82588	-2.4688889
2421	3.5323396	2.0661665	2.0655048	117.50667	-2.4226975
3636	3.5324199	2.0733840	2.0723914	116.87132	-2.2340546
4848	3.5325014	2.0806687	2.0793460	116.23997	-2.0741877
6658	3.5326258	2.0917200	2.0899022	115.30058	-1.8364283
8484	3.5327526	2.1029146	2.1006038	114.37058	-1.5868999
12106	3.5330146	2.1257490	2.1224498	112.53719	-1.0918568

$$J = -2.7312 + 1.3572 \times 10^{-4} \varepsilon - 2.7439 \times 10^{-10} \varepsilon^2 + 2.043 \times 10^{-14} \varepsilon^3$$

TABLE 4.20 – Valeur de couplage magnétique en fonction de l'application du champ électrique parallèlement à l'axe \vec{b} , par différence d'énergie entre les états $|S = 4; S_z = 3\rangle$ et $|S = 3; S_z = 3\rangle$. Le fit par une fonction cubique des points calculés est également donné.

valeurs de ces paramètres géométriques sous $\vec{\varepsilon}$ sont donnés dans les tableaux 4.19, 4.20 et 4.21.

ε_c (kV.cm ⁻¹)	$d_{Mn_2-Mn_6^2}$	$d_{Mn_2-O_{28}}$ (Å)	$d_{Mn_6^2-O_{28}}$ (Å)	angle Mn-O _{pontant} -Mn (°)	J (meV)
0.0	3.5321823	2.0519355	2.0519355	118.78948	-2.7283494
4237	3.5302296	2.0484003	2.0487400	119.00078	-2.7799830
5448	3.5296719	2.0474193	2.0478565	119.05863	-2.7922962
6658	3.5291146	2.0464498	2.0469842	119.11551	-2.8338615
8484	3.5282790	2.0450201	2.0457011	119.19867	-2.8239294
9685	3.5277233	2.0440831	2.0448618	119.25271	-2.8607328
10895	3.5271651	2.0431599	2.0440366	119.30548	-2.8799168
13332	3.5260522	2.0413481	2.0424207	119.40803	-2.9162440
18159	3.5238288	2.0378798	2.0393479	119.59908	-2.9216183

$$J = -2.7296 - 7.2526 \times 10^{-6} \varepsilon - 1.2176 \times 10^{-9} \varepsilon^2 + 5.6702 \times 10^{-14} \varepsilon^3$$

TABLE 4.21 – Valeur de couplage magnétique en fonction de l'application du champ électrique parallèlement à l'axe \vec{c} , par différence d'énergie entre les états $|S = 4; S_z = 3\rangle$ et $|S = 3; S_z = 3\rangle$. Le fit par une fonction cubique des points calculés est également donné.

L'application du champ électrique dans la direction \vec{a} provoque principalement des déplacements atomiques selon cette direction (voir figure 4.36). Ces déplacements tendent à ouvrir l'angle Mn-O_{pontant}-Mn. Une des distances Mn-O_{pontant} diminue fortement tandis que la seconde augmente légèrement. Les trois atomes Mn-O_{pontant}-Mn tendent à s'aligner et donc les recouvrements entre orbitales deviennent plus importants. Ce mécanisme permet d'augmenter le recouvrement entre les orbitales magnétique et pontante et donc le terme de superéchange. D'un autre côté, la distance Mn-Mn reste presque constante sous l'effet de \vec{e} et l'angle Mn-O_{pontant}-Mn s'ouvrant légèrement, le terme d'échange direct diminue. Le couplage magnétique est donc en valeur absolue augmenté pour un champ électrique appliqué dans cette direction.

L'application du champ électrique dans la direction \vec{c} provoque un remplacement des deux atomes de manganèse et l'atome d'oxygène médiant les interactions magnétiques dans un même plan (voir figure 4.38). Nous déterminons une très faible ouverture de l'angle Mn-O_{pontant}-Mn ainsi qu'une faible contraction des deux distances Mn-O_{pontant}. Ces deux effets tendent à augmenter légèrement les recouvrements entre orbitales magnétiques et pontantes, et donc à augmenter de la même manière le terme de superéchange. D'un autre côté, la distance Mn-Mn diminue du même ordre de grandeur que les distances Mn-O_{pontant}. Cet effet tend à augmenter légèrement le terme d'échange direct. L'évolution des paramètres géométriques nous indique que nous avons une augmentation du même ordre de grandeur pour les termes d'échange direct et de superéchange lorsque \vec{e} est appliqué dans la direction \vec{c} . Ces mécanismes étant en compétition, nous observons donc une évolution quasiment constante du couplage magnétique sous l'application du champ électrique.

L'application du champ électrique dans la direction \vec{b} , c'est-à-dire perpendiculairement dans le plan (\vec{a} , \vec{b}) à l'axe formé par les deux atomes magnétiques, provoque des déplacements dans cette direction mais dans des sens opposés pour les atomes de manganèse et d'oxygène (voir figure 4.37). Ces déplacements provoquent une diminution de l'angle Mn–O_{pontant}–Mn ainsi qu'une augmentation des distances Mn–O_{pontant}. Ces deux effets amoindrissent les recouvrements entre orbitales magnétiques et pontantes, et donc diminuent l'interaction de superéchange. D'un autre côté, la distance Mn–Mn reste constante, le terme d'échange direct reste donc à peu près constant. Les modifications structurales apportées par un champ électrique appliqué dans la direction \vec{b} diminuent sensiblement en valeur absolue le couplage magnétique.

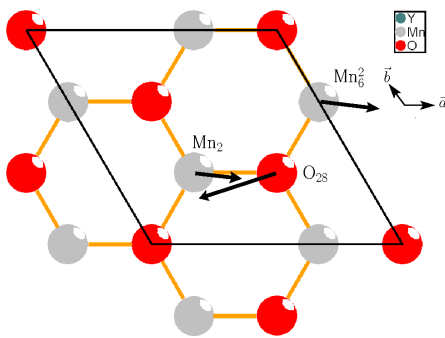


FIGURE 4.36 – Sens des déplacements des atomes de manganèse et de l'atome d'oxygène médiant les interactions de superéchange lorsqu'un champ électrique est appliqué selon la direction \vec{a} .

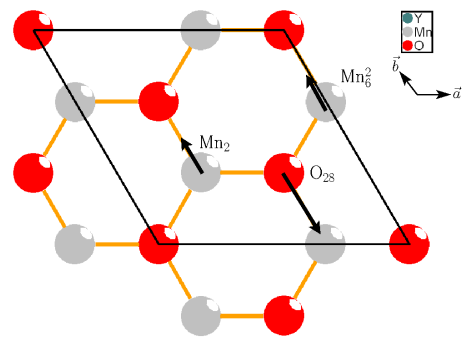


FIGURE 4.37 – Sens des déplacements des atomes de manganèse et de l'atome d'oxygène médiant les interactions de superéchange lorsqu'un champ électrique est appliqué selon la direction \vec{b} .

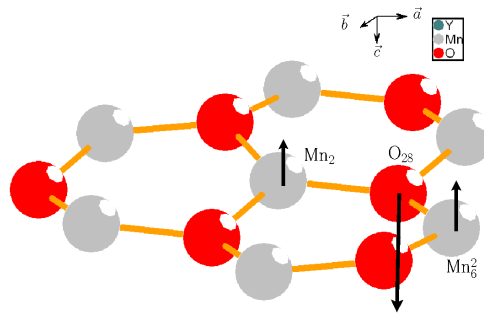


FIGURE 4.38 – Sens des déplacements des atomes de manganèse et de l'atome d'oxygène médiant les interactions de superéchange lorsqu'un champ électrique est appliqué selon la direction \vec{c} .

Enfin, il est important de noter que dans les trois directions d'application du champ électrique, nous appliquons des champs électriques théoriques allant jusqu'à quelques

MV.cm⁻¹ ce qui n'est pas réaliste d'un point de vue physique. Cependant, ces valeurs nous permettent d'obtenir l'évolution générale du couplage magnétique sous l'application du champ électrique. Nous déterminons que même pour ces champs électriques irréaliste, l'effet magnéto-électrique est faible. Pour des champs accessibles expérimentalement, l'effet magnéto-électrique induit une variation du couplage magnétique en valeur absolue d'environ 10⁻³ meV, c'est-à-dire inférieure à 0.2% de la valeur de J. Ce résultat est en très bon accord avec les mesures expérimentales d'excitations de spins effectuées sous champ électrique par des mesures de diffusion de neutrons. En effet, aucune variation des énergies de ces excitations n'est observée expérimentalement sous champ électrique [171].

Comme énoncé en début de paragraphe, l'application du champ électrique modifie la totalité des liaisons. Il existe en fait neuf dimères différents par plan (\vec{a} , \vec{b}) (voir figure 4.34). Nous avons calculé l'évolution du couplage magnétique pour ces 9 dimères pour un champ électrique appliqué selon l'axe \vec{a} . Cependant, à cause de la durée des calculs, nous n'avons effectué les calculs que pour quelques valeurs de champ et uniquement selon cet axe. En effet, par symétrie, nous nous attendons à avoir les mêmes résultats si nous avons appliqué le champ selon l'axe \vec{b} , les dimères étant juste interchangés. Par contre, nous nous attendons à obtenir une évolution identique pour J si le champ est appliqué selon \vec{c} car seul deux types de dimère existent dans ce cas. Les valeurs de couplage magnétique en fonction de ε sont récapitulées dans le tableau 4.22 et l'évolution pour chacun des dimères est tracée sur le graphe 4.39. Nous observons deux types d'évolutions.

Dimère	Champ électrique // \vec{a} (kV.cm ¹)				
	0.0	2421	8484	13332	14544
Mn ₂ -O ₂₈ -Mn ₆₂	-2.7283494	-2.8588960	-3.1116898	-3.1877315	-
Mn ₄ -O ₂₈ -Mn ₆₂	-2.7136553	-2.3927650	-1.5990089	-0.9262075	-0.7357278
Mn ₂ -O ₂₆ -Mn ₆ ³	-2.4768482	-2.2197006	-1.4339039	-0.7401496	-0.5117781
Mn ₄₂ -O ₂₉ -Mn ₆	-2.7290977	-	-3.1419624	-3.2615565	-3.2791758
Mn ₂ -O ₂₉ -Mn ₄ ²	-2.7136553	-2.3912004	-1.5930905	-0.9235544	-0.7367482
Mn ₂ -O ₂₈ -Mn ₄	-2.7253562	-2.8303241	-3.1354317	-3.2716247	-
Mn ₆ ² -O ₂₆ -Mn ₄ ²	-2.5386180	-2.6211365	-2.9132508	-2.9705307	-3.0036606
Mn ₂ -O ₂₉ -Mn ₆	-2.7295059	-2.8761752	-3.1143429	-3.1992424	-3.2521005
Mn ₂ -O ₂₆ -Mn ₄ ³	-2.5162367	-2.6824302	-2.9135229	-2.9148154	-2.9450881

TABLE 4.22 – Valeurs de couplage magnétique obtenues sur les neuf dimères différents résultant de l'application du champ électrique dans la direction \vec{a} .

La première évolution consiste à augmenter légèrement le couplage magnétique en valeur absolue et est observée pour des dimères dont l'axe Mn-Mn est presque parallèle à la direction d'application du champ électrique. Deux ensembles de valeurs différentes

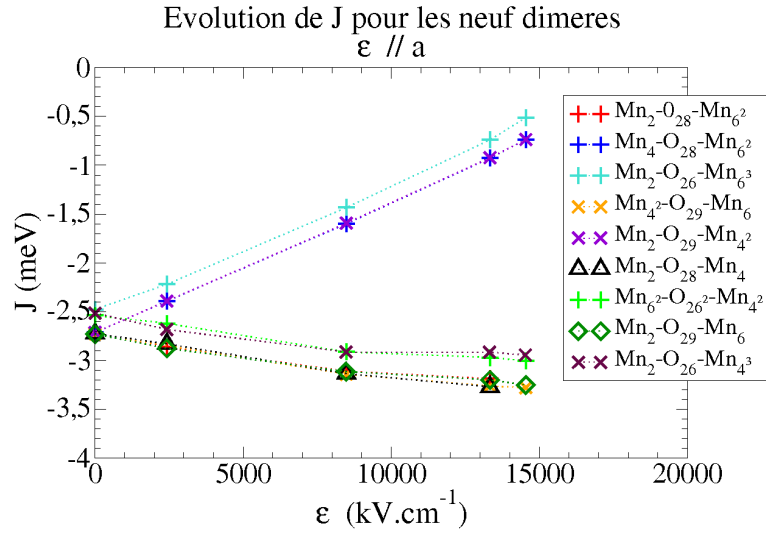


FIGURE 4.39 – Évolution du couplage magnétique pour les neuf dimères résultant de l'application du champ électrique. Le champ électrique ε est appliqué selon la direction \vec{a} . Les dimères sont contenus dans le plan situé à environ $\frac{c}{2}$.

sont observées, associées aux deux valeurs de J en champ nul. L'évolution pour ces deux types de dimère est similaire donnant des courbes $J(\vec{\varepsilon})$ parallèle. En effet, rappelons qu'en champ électrique nul, le réseau triangulaire n'est pas parfait et une distance Mn-Mn est plus grande que les deux autres. Cette différence subsiste lors de l'application du champ électrique et mène à ces deux évolutions de couplage magnétique, simplement décalés l'une par rapport à l'autre d'une valeur quasiment constante.

La seconde évolution consiste à diminuer très fortement le couplage magnétique en valeur absolue. Cette évolution est observée lorsque la direction d'application du champ électrique est dans le plan formé par le réseau triangulaire mais est perpendiculaire à l'axe Mn-Mn. Nous observons également deux évolutions parallèles $J(\vec{\varepsilon})$ pour les mêmes raisons que mentionnées précédemment.

Nous avons réussi à observer l'effet du couplage électrostrictif sur le couplage magnétique en calculant l'évolution du couplage magnétique sous les modifications structurales apportées par le champ électrique. Néanmoins, à travers cette modélisation, nous ne prenons en compte que les déplacements atomiques, les effets de spin-orbite ne sont pas pris en compte. Or ces effets sont les seuls termes dans l'Hamiltonien donnant un couplage magnéto-électrique direct. Nous allons donc maintenant étudier la variation du couplage magnétique en incluant l'interaction de spin-orbite.

3.2.4 Influence du couplage spin-orbite en fonction d'un champ électrique

Nous déterminons la correction apportée par l'interaction de spin-orbite sur l'évolution du couplage magnétique sous champ électrique. Ce calcul va permettre de différencier l'importance relative des effets purement magnéto-élastiques des effets associés au terme de Dzyaloshinskii-Moriya, dans les mécanismes responsables du couplage magnéto-électrique.

Les calculs ont été effectués sur le dimère présentant le couplage magnétique le plus fort (dimère Mn₂-O₂₈-Mn₆²⁺) dans le plan situé en $z \sim c/2$. La variation du couplage magnétique incluant l'interaction de spin-orbite a alors été calculée pour des champs électriques appliqués selon les trois directions cristallographiques. Les valeurs de couplage magnétique prenant en compte l'interaction spin-orbite sont récapitulées dans les tableaux 4.23, 4.24 et 4.25.

ε_a ($kV.cm^{-1}$)	J_{SO} (meV)	$\Delta(J - J_{SO})$ (meV)
0.0	-2.7269888	-0.001361
2.5	-2.7217506	-0.001837
0.5	-2.7210704	-0.001633
10	-2.7269208	-0.001361
50	-2.7286895	-0.001361
848	-2.7814116	-0.001361
2421	-2.8574674	-0.001429
3636	-2.9326389	-0.001769
4848	-2.9865174	-0.001769
5454	-3.0080824	-0.002041
6665	-3.0596480	-0.001429
8484	-3.1098530	-0.001837
11514	-3.1469285	-0.001872
13332	-3.1871333	-0.001598
14544	-3.1895143	-0.001269

TABLE 4.23 – Valeurs de couplage magnétique incluant l'interaction de spin-orbite en fonction d'un champ électrique appliqué selon la direction \vec{a} . Dans la dernière colonne est reporté l'écart en meV entre la valeur de J avec et sans spin-orbite.

Les valeurs de couplage magnétique sont très similaires que nous prenions en compte ou pas le couplage spin-orbite. La différence sur le couplage magnétique avec et sans prise compte de l'interaction de spin-orbite est en moyenne de $1.5 \times 10^{-3} meV$ sur les

ε_b ($kV.cm^{-1}$)	J_{SO} (meV)	$\Delta(J - J_{SO})$ (meV)
0.0	-2.7269888	-0.001361
847	-2.6222250	-0.001361
1816	-2.4675963	-0.001293
2421	-2.4214730	-0.001225
3636	-2.2346669	0.000612
4848	-2.0728952	-0.001292
6658	-1.8352038	-0.001225
8484	-1.5851311	-0.001769
12106	-1.0876390	-0.004218

TABLE 4.24 – Valeurs de couplage magnétique incluant l’interaction de spin-orbite en fonction d’un champ électrique appliqué selon la direction \vec{b} . Dans la dernière colonne est reporté l’écart en meV entre la valeur de J avec et sans spin-orbite.

ε_c ($kV.cm^{-1}$)	J_{SO} (meV)	$\Delta(J - J_{SO})$ (meV)
0.00	-2.7269888	-0.001361
4237	-2.7785544	-0.001429
5448	-2.7907995	-0.001497
6658	-2.8325690	-0.001292
9685	-2.8591001	-0.001633
10895	-2.8785562	-0.001361
13316	-2.9148154	-0.001429
18159	-2.9203257	-0.001293

TABLE 4.25 – Valeurs de couplage magnétique incluant l’interaction de spin-orbite en fonction d’un champ électrique appliqué selon la direction \vec{c} . Dans la dernière colonne est reporté l’écart en meV entre la valeur de J avec et sans spin-orbite.

couplages calculés. Cette très petite valeur tend à augmenter légèrement l’amplitude des interactions. Bien que cet effet soit relativement petit et plutôt situé dans la barre d’erreur des calculs, nous pouvons tout de même conclure que le couplage spin-orbite a un rôle mineur dans l’évolution du couplage magnétique lorsque nous appliquons un champ électrique, comme en témoigne les figures 4.40, 4.41 et 4.42.

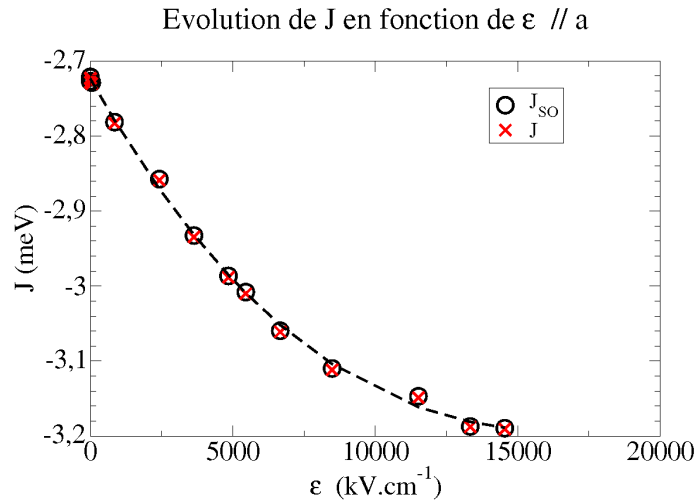


FIGURE 4.40 – Évolution du couplage magnétique en fonction d'un champ électrique appliqué selon la direction \vec{a} en prenant en compte le couplage spin-orbite (rond), et sans le prendre en compte (croix). La courbe représente le fit par une fonction cubique des points calculés avec le couplage spin-orbite : $J = -2.7236 - 6.7794 \times 10^{-5} \epsilon + 3.0495 \times 10^{-9} \epsilon^2 - 4.0698 \times 10^{-14} \epsilon^3$

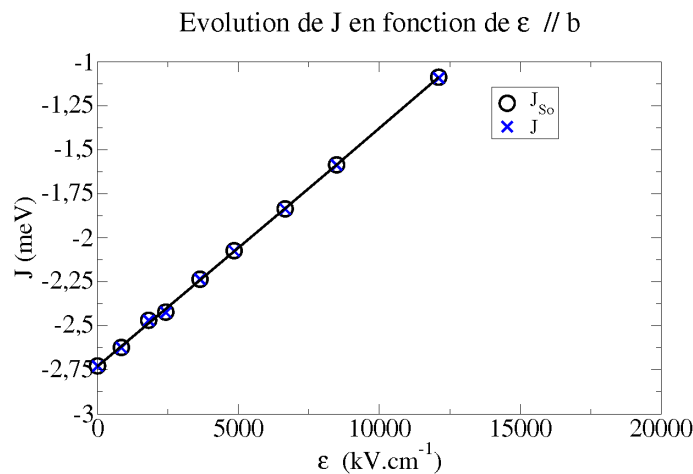


FIGURE 4.41 – Évolution du couplage magnétique en fonction d'un champ électrique appliqué selon la direction \vec{b} en prenant en compte le couplage spin-orbite (rond), et sans le prendre en compte (croix). La courbe représente le fit par une fonction cubique des points calculés avec le couplage spin-orbite : $J = -2.7268 - 8.7432 \times 10^{-6} \epsilon - 1.1133 \times 10^{-9} \epsilon^2 + 5.5397 \times 10^{-14} \epsilon^3$

3.2.5 Récapitulatif

Récapitulons les différents résultats obtenus lors de l'étude du couplage magnétique en fonction d'un champ électrique appliqué. Nous avons tout d'abord observé l'évolution

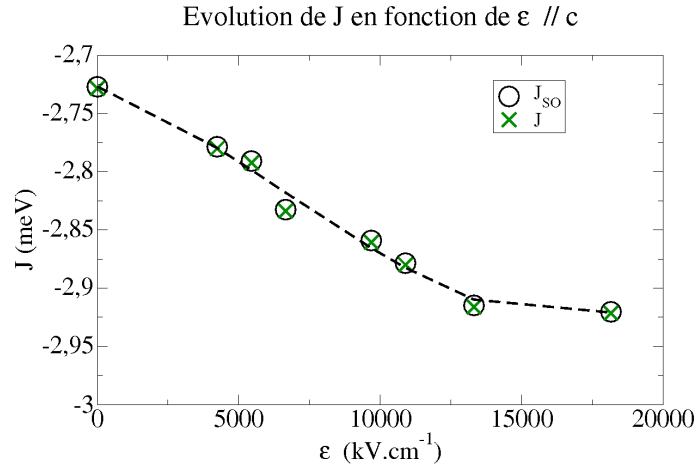


FIGURE 4.42 – Évolution du couplage magnétique en fonction d'un champ électrique appliqué selon la direction \vec{c} en prenant en compte le couplage spin-orbite (rond) et sans le prendre en compte (croix). La courbe représente le fit par une fonction cubique des points calculés avec le couplage spin-orbite : $J = -2.7295 + 1.3524 \times 10^{-4} \varepsilon - 2.0895 \times 10^{-10} \varepsilon^2 + 1.9824 \times 10^{-14} \varepsilon^3$

du couplage magnétique en fonction des déplacements produits par le champ électrique. Nous observons deux évolutions distinctes de J selon la direction d'application du champ électrique. Un champ électrique parallèle à la liaison Mn-Mn ou selon la direction \vec{c} augmente légèrement en valeur absolue le couplage magnétique tandis qu'une application dans une direction perpendiculaire à la liaison Mn-Mn dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) provoque une diminution en valeur absolue de J . Nous avons ensuite déterminé l'évolution de J en prenant en compte l'interaction de spin-orbite (Dzyaloshinskii-Moriya). Nous avons calculé que le couplage spin-orbite a un rôle négligeable dans l'évolution du couplage magnétique en fonction du champ électrique, celui-ci ne diminuant en moyenne l'amplitude de J que d'environ 1.5×10^{-3} meV. Ce résultat est à mettre en relation avec ceux obtenus lors du développement de Landau dans le paragraphe 2.2 où nous avons déterminé que les termes de couplage $\vec{A} \cdot \vec{M}(P^2 - P_0^2)$, termes correspondant à une interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, sont négligeables dans ce développement.

4 Conclusion

Nous avons réalisé une étude complète des propriétés structurales, électriques, magnétiques et de leur couplage dans le composé YMnO₃. Tout d'abord, une analyse de théorie des groupes et un développement de Landau a permis d'établir que le groupe magnétique $P6'_3$ est le seul groupe magnétique possible dans la phase antiferromagnétique de ce composé. Ce groupe magnétique permet de concilier les différents résultats expérimentaux

sur ce composé. Il permet à la fois la structure magnétique dans le plan (\vec{a} , \vec{b}) établie par Bertaut *et al* [18, 137] et Muñoz *et al* [147] ainsi que l'existence d'une composante ferromagnétique hors de ce plan, composante ferromagnétique qui a été vue récemment par Simon *et al* [151].

Les calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité reproduisent convenablement les valeurs de polarisation spontanée de structures expérimentales établies à différentes températures dans les phases antiferromagnétique et paramagnétique. Ces calculs, bien que réalisés dans une configuration magnétique incorrecte (représentation ferromagnétique utilisée), reproduisent correctement les valeurs de polarisation spontanée mesurée expérimentalement. La seule prise en compte de la structure cristallographique semble décisive dans l'évaluation de cette propriété. Les modifications structurales imposées par la mise en ordre magnétique sont la clé de l'évolution de la ferroélectricité dans ce composé. Dans un deuxième temps, nous avons calculé les spectres de phonons du composé YMnO₃. Les valeurs de fréquences infrarouge et Raman calculées pour les différentes fonctionnelles hybrides sont toutes situées dans la barre d'erreur donnée classiquement par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Un calcul de fréquence dans une configuration ferromagnétique et antiferromagnétique permet de trouver une superposition de la quasi totalité des modes de vibration, seule la fréquence de vibration du premier mode optique varie très fortement entre les deux calculs. Ce mode de symétrie A_2 , inactif infrarouge et Raman, semble fortement couplé au magnétisme de par la modification des interactions magnétiques induites par la vibration. Ce résultat tend à confirmer l'existence d'un magnon dans ce composé [119, 165].

Concernant l'étude du couplage magnétique, d'un point de vue technique, le bon accord de nos calculs et des valeurs de couplage magnétique obtenues par diffusion de neutrons valide la méthode de calcul des interactions d'échange dans les composés à nombreuses couches ouvertes. D'un point de vue physique, l'étude de l'effet d'un champ électrique sur le couplage magnétique nous permet d'établir les évolutions en fonction de la direction du champ électrique appliqué par rapport à l'orientation de l'axe Mn-Mn du dimère. Si une application selon \vec{c} change très peu le couplage magnétique en amplitude, une application dans le plan (\vec{a} , \vec{b}) modifie le couplage magnétique. Ainsi, si le champ électrique est appliqué dans une direction parallèle à l'axe Mn-Mn du dimère, le couplage magnétique augmente légèrement en valeur absolue tandis que si le champ électrique est appliqué perpendiculairement à l'axe Mn-Mn, le couplage magnétique diminue fortement en valeur absolue. Cependant, l'effet magnéto-électrique obtenu est très faible, de l'ordre de 10^{-3} meV pour une gamme de champs électrique accessibles expérimentalement.

Les calculs du couplage magnétique intégrant l'interaction de spin-orbite nous indique que cette interaction semble jouer un rôle très faible dans le couplage magnéto-électrique de ce composé. En effet, nous n'observons qu'une correction de l'ordre de 10^{-3} meV des

valeurs de couplage magnétiques lorsque nous incluons les effets de spin-orbite. Cet effet est très faible par rapport aux variations apportées par les modifications structurales provoquées par le champ électrique et est en accord avec le résultat obtenu sur le développement de Landau que nous avons réalisé.

L'objectif de ce travail était de déterminer la nature et les mécanismes mis en jeu dans le couplage magnéto-électrique de ce composé multiferroïque de type I. La méthodologie que nous avons développée pour cette étude nous a permis d'arriver à ces résultats. Dans le composé YMnO₃, nous observons un très faible effet magnéto-électrique. Cet effet est principalement gouverné par un fort couplage magnéto-élastique et non par l'interaction de spin-orbite (Dzyaloshinskii-Moriya). Ce sont les modifications structurales apportées par le champ électrique qui dominent l'effet magnéto-électrique dans ce composé. Ce résultat est confirmé par les calculs de polarisation spontanée effectués sur les structures à différentes températures puisque la seule prise en compte des modifications structurales permet d'obtenir des valeurs de polarisation en bon accord avec les évaluations expérimentales alors que la structure magnétique utilisée est totalement erronée.

Ces deux derniers points permettent de conclure que l'effet magnéto-électrique dans ce composé multiferroïque de type I est régi par un fort couplage magnéto-élastique, en accord avec les expériences [150].

Chapitre 5

Un composé multiferroïque de type II : MnWO_4

Le composé MnWO_4 est un composé multiferroïque de type II présentant à la fois de la ferroélectricité et de l'antiferromagnétisme dans une même phase. Bien que la structure cristallographique [172] et la structure magnétique [173] soient établies depuis longtemps, la multiferroïcité de ce composé n'a été découverte qu'en 2006 par Heyer *et al* [174]. Une analyse de charges formelles nous indique que les atomes de manganèse sont les seules espèces magnétiques dans ce composé. Il n'existe donc qu'un unique réseau magnétique dans MnWO_4 , ce qui facilite la compréhension du couplage magnéto-électrique. La structure magnétique dans ce composé présente à basses températures trois ordres antiferromagnétiques différents, deux étant incommensurables et un autre commensurable. Pour l'une de ces structures magnétiques incommensurables, un arrangement des moments magnétique en spirale est observé et permet l'émergence de la polarisation spontanée. Le lien très fort entre ces deux grandeurs doit mener à l'observation d'un effet magnéto-électrique plus important que dans les composés multiferroïques de type I. Enfin, ce composé est étudié au laboratoire CRISMAT par l'équipe de mesures physiques [175]. Toutes ces raisons font du composé MnWO_4 un système de choix pour étudier le couplage magnéto-électrique dans les multiferroïques de type II.

Ce chapitre va s'articuler en deux parties. Nous présenterons tout d'abord la structure cristallographique et les propriétés électriques et magnétiques du composé MnWO_4 , ainsi que le couplage magnéto-électrique. Dans une deuxième partie, nous présenterons les résultats des calculs *ab initio*. Cette partie sera découpée en deux sections. Tout d'abord, nous présenterons les résultats de l'étude par des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans un second temps, nous présenterons les résultats de l'étude de l'évolution du couplage magnétique en fonction d'un champ électrique appliqué.

1 État de l'art

Les composés de formule générale AWO_4 cristallisent à température ambiante dans deux structures différentes selon le rayon ionique des cations A. Pour des cations tels que Ca, Ba, Pb, Sr et Eu, ils cristallisent dans une structure tétragonale scheelite selon le groupe d'espace $I4_1/a$ (# 88). Pour des cations de plus faible rayon ionique tels que Cd, Zn, Mg ou Mn, la structure cristallise dans une structure monoclinique de type wolframite selon le groupe d'espace $P2/c$ (# 13). Présentons plus en détails la structure du composé $MnWO_4$.

1.1 Structure cristallographique du composé $MnWO_4$

Le composé $MnWO_4$ cristallise donc à température ambiante dans une structure de type wolframite selon le groupe d'espace $P2/c$ [172]. La structure est monoclinique et possède 12 atomes par cellule élémentaire, dont 4 sont irréductibles. L'atome de manganèse est situé sur le site générateur de Wyckoff $2f$, nous avons donc deux atomes de manganèse par maille élémentaire liés par symétrie. La structure est centrosymétrique et ne permet donc pas l'apparition d'une polarisation spontanée.

La brique de base de ce composé est un octaèdre MnO_6 . Ce dernier présente trois liaisons Mn-O différentes et est donc distordu. La figure 5.1 présente la distorsion de l'octaèdre MnO_6 pour lequel nous notons les trois distances Mn-O différentes d_1 , d_2 et d_3 avec $d_1 < d_2 < d_3$. Dans la suite de cette étude, nous appellerons le plan équatorial de l'octaèdre le plan formé par les distances d_1 et d_3 et la distance Mn-O apicale celle correspondant à la distance d_2 . L'atome de manganèse est situé dans le plan équatorial de l'octaèdre mais ne repose pas au centre de celui-ci. La maille élémentaire de $MnWO_4$ est constitué de deux de ces octaèdres, ayant une arête en commun, cette arête étant formée par un oxygène équatorial et un oxygène apical (voir figure 5.2). Ces octaèdres MnO_6 sont entourés par des octaèdres WO_6 (voir figure 5.3). Finalement, le composé $MnWO_4$ est constitué de chaînes zigzag d'octaèdres MnO_6 selon la direction \vec{c} , avec une alternance dans la direction \vec{b} et dans la direction \vec{a} d'octaèdres MnO_6 et WO_6 (voir figures 5.5 et 5.4).

Une analyse de charges formelles nous indique que les atomes de manganèse présentent le degré d'oxydation de +2 et sont les seules espèces magnétiques du composé. Nous avons donc 5 électrons célibataires sur les orbitales $3d$ de chaque atome de manganèse. L'environnement octaédrique lève la dégénérescence des orbitales $3d$ par l'effet du champ cristallin en trois orbitales t_{2g} et deux orbitales e_g . La distorsion du plan équatorial de l'octaèdre induit des levées de dégénérescence supplémentaires des orbitales $3d$ (voir

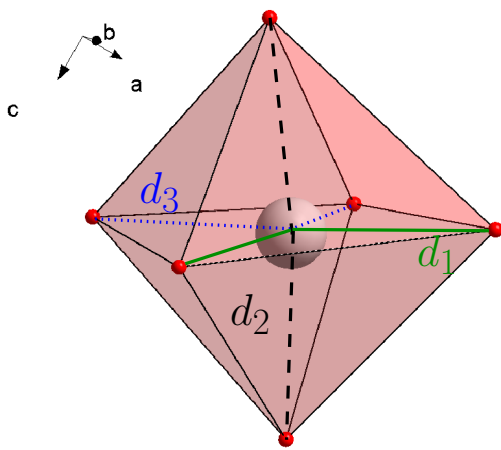


FIGURE 5.1 – Distorsion de l'octaèdre MnO_6 . $d_1 < d_2 < d_3$. La distance d_2 forme la distance $Mn-O_{apical}$. d_1 en vert, d_2 en pointillé noir et d_3 en bleu.

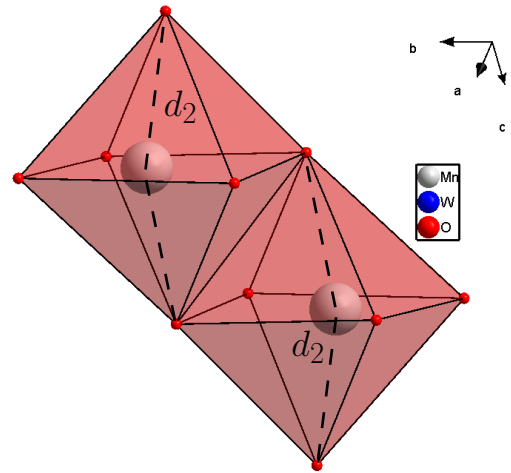


FIGURE 5.2 – Octaèdres MnO_6 .

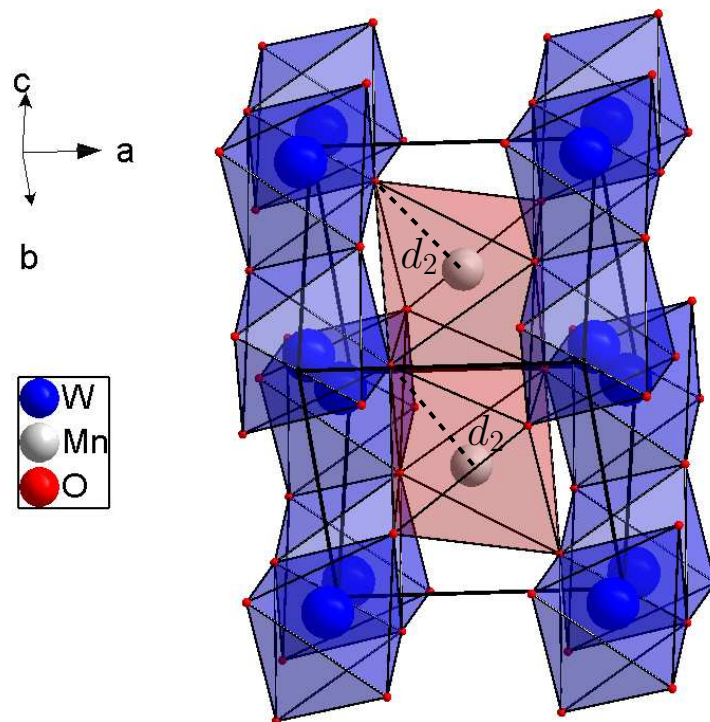


FIGURE 5.3 – Alternance entre les octaèdres MnO_6 et WO_6 . Maille unitaire du composé $MnWO_4$.

figure 5.6). Cependant, elle n'est pas suffisante pour contrebalancer l'échange de Hund dans ce système et les atomes de manganèse sont haut spin avec $S = 5/2$.

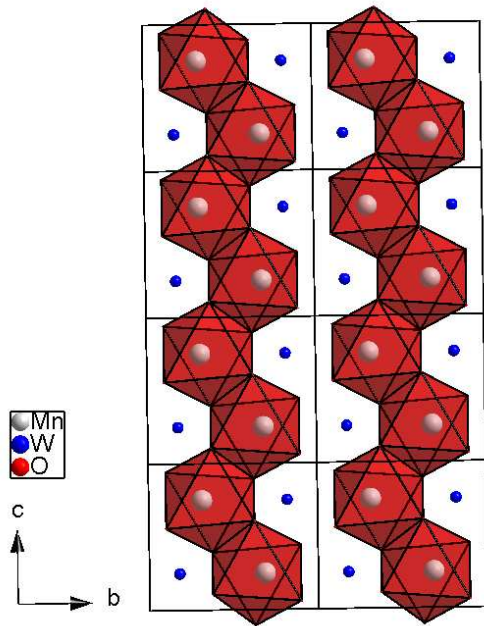


FIGURE 5.4 – Vue selon l'axe \vec{a} du composé $MnWO_4$. Sur cette figure, la maille élémentaire est doublée deux fois dans la direction \vec{b} et quatre fois dans la direction \vec{c} .

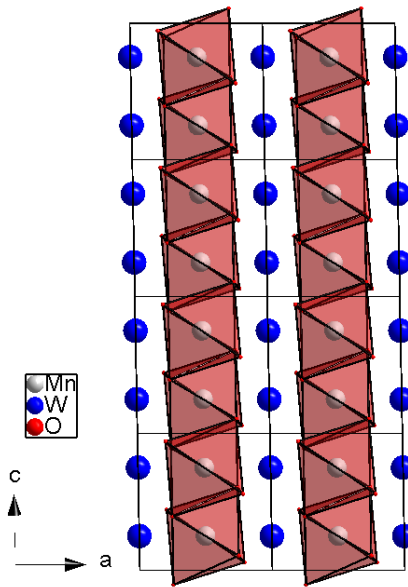


FIGURE 5.5 – Vue selon la direction \vec{b} du composé $MnWO_4$. Sur cette figure, la maille a été doublée dans la direction \vec{a} et quadruplée dans la direction \vec{c} .

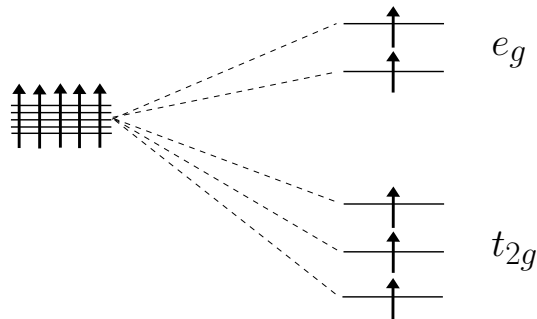


FIGURE 5.6 – Levée de dégénérescence des orbitales $3d$ des atomes de manganèse provoquée par le champ cristallin.

1.2 Diagramme de phase du composé $MnWO_4$

Le diagramme de phases du composé $MnWO_4$ en fonction de la température et d'un champ magnétique \vec{H} appliqué selon l'axe \vec{b} est présenté sur la figure 5.7.

À température ambiante, $MnWO_4$ est dans une phase paramagnétique et paraélectrique. Il subit trois transitions de phases vers un état antiferromagnétique pour des températures de transition localisées à 6.8 K, 12.6 K et 13.4 K. Chacune de ces trois transitions

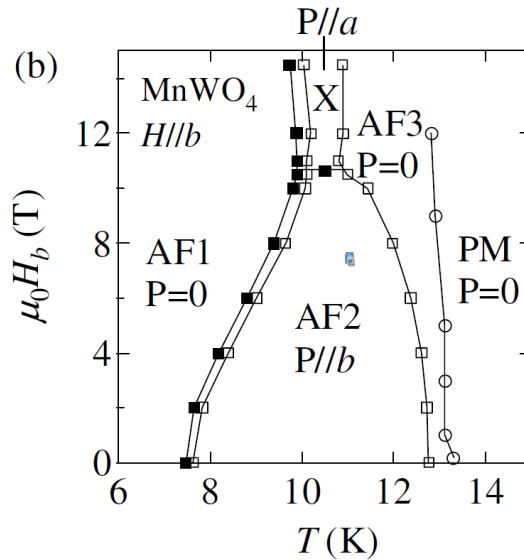


FIGURE 5.7 – Diagramme de phases du composé MnWO_4 . Les carrés pleins représentent la détermination du diagramme de phase quand T décroît et les carrés vides quand T croît. Figure tirée de [176].

magnétiques s'accompagne d'un vecteur de modulation \vec{q} différent lié à une mise en ordre magnétique particulière. Ces trois transitions de phases ont été déterminées par Landee *et al* qui ont observé des pics sur leurs mesures de chaleur spécifique en fonction de la température [177].

1.2.1 Phase AF1

En dessous de 6.8 K, MnWO_4 est dans une phase antiferromagnétique notée AF1. La température de transition vers cette phase fluctue selon les auteurs. Elle est localisée selon les conditions expérimentales de mesures entre 6.8 K et 8 K. La structure magnétique de cette phase a été résolue par diffractions de neutrons par Dachs *et al* [173]. La cellule magnétique unitaire est formée de 16 cellules cristallographiques élémentaires. Elle correspond à un doublement de la maille élémentaire dans les directions \vec{b} et \vec{c} et à un quadruplement dans la direction \vec{a} . Le groupe magnétique associé à cette structure magnétique est $A_c 2/a$ [177].

La structure magnétique présente un arrangement commensurable et colinéaire des moments magnétiques avec un vecteur de modulation $\vec{q} = (\pm 1/4, 1/2, 1/2)$. Elle repose sur un arrangement des moments magnétiques dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) et ces derniers forment un angle de 37° par rapport à l'axe \vec{a} [20, 178]. Cette direction des moments magnétiques constitue la direction de facile aimantation du composé. La structure magnétique de cette

phase est présentée sur la figure 5.8.

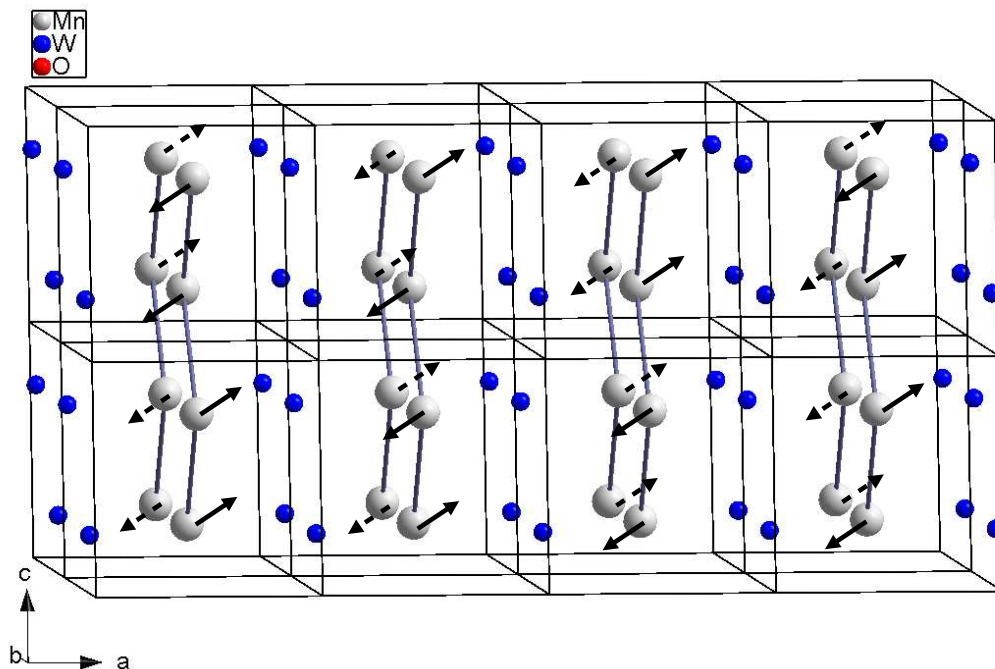


FIGURE 5.8 – Représentation dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) de la cellule magnétique du composé MnWO_4 . Les flèches noires représentent les moments magnétiques des atomes situés entre 0 et $+\vec{b}$ et les flèches en pointillés représentent les moments magnétiques des atomes magnétiques situés entre \vec{b} et $2\vec{b}$. Par clarté, les atomes d'oxygène ne sont pas représentés.

La structure magnétique de ce composé a été tout d'abord modélisée par 9 couplages magnétiques différents sur la base de travaux de diffusion de neutrons par Ehrenberg *et al* [179], et plus récemment par 11 couplages magnétiques différents [178]. La définition de ces différents couplages magnétiques est donnée sur les figures 5.9 et 5.10. Ces couplages magnétiques ont également été calculés par des approches de théorie de la fonctionnelle de la densité (GGA+U) sur une supercellule correspondant à la structure magnétique de la phase AF1 par Tian *et al* [180]. Les valeurs des différents J déterminées par ces différents travaux sont données dans le tableau 5.1.

L'étude de la structure magnétique par diffusion inélastique de neutrons révèle que le système est fortement frustré le long de l'axe des chaînes zigzag des atomes de manganèse (axe \vec{c}) avec une configuration magnétique de type « $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ » et que le système est antiferromagnétique le long de l'axe \vec{b} [178]. Cependant, les interactions magnétiques entre sites magnétiques plus proches voisins sont pontées par deux atomes d'oxygène formant deux angles $\text{Mn-O}_{\text{pontant}}\text{-Mn}$ proche de 95° . Cette valeur d'angle indique qu'il y a une forte compétition entre l'échange direct et le superéchange et que le couplage magnétique peut être prédit comme faible. Le couplage magnétique entre sites magnétiques plus proches

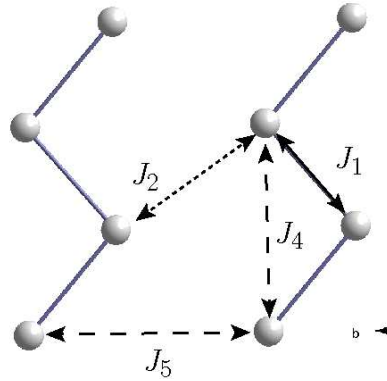


FIGURE 5.9 – Différents couplages magnétiques du composé MnWO_4 . Figure adaptée de [178].

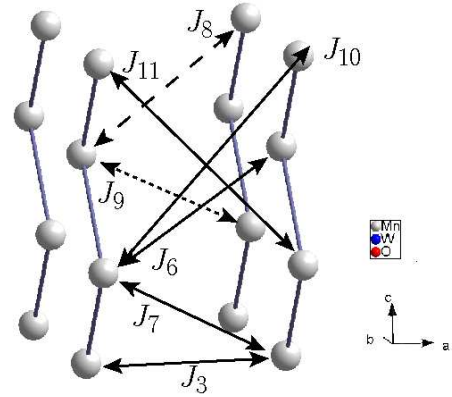


FIGURE 5.10 – Différents couplages magnétiques du composé MnWO_4 . Figure adaptée de [178].

	$d_{\text{Mn-Mn}} (\text{Å})$	J (meV) [178]	J (meV) [179]	J (meV) [180]
J_1	3.286	-0.47/-0.42	-0.084	-0.160
J_2	4.398	-0.05/-0.04	-0.058	-0.016
J_3	4.830	-0.48/-0.32	-0.182	-0.153
J_4	4.990	-0.21/-0.26	0.178	-0.232
J_5	5.760	0.09/0.05	0.009	-0.018
J_6	5.801	-0.49/-0.43	-0.219	-0.089
J_7	5.883	-0.12/-0.12	0.010	-0.185
J_8	6.496	0.05/0.02	0.212	-0.031
J_9	6.659	-0.23/-0.26	-0.980	-0.115
J_{10}	6.875	-0.15	-	-
J_{11}	7.013	0.02	-	-

TABLE 5.1 – Valeurs des différents couplages magnétiques déterminées par diffusion de neutrons (colonnes 3 et 4) et par des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (dernière colonne).

voisins (le long de l'axe \vec{c}) est obtenu antiferromagnétique par mesures d'excitations de spin avec une valeur située à -0.47 meV et -0.42 meV par Ye *et al* [178] et à -0.084 meV par Ehrenberg *et al* [179]. Cependant, tous ces résultats sont obtenus en considérant 9 [179] ou 11 [178] couplages magnétiques différents, il est donc difficile d'accorder une grande fiabilité à ces résultats.

L'étude cristallographique de cette phase a été effectuée tout d'abord par Chaudhury *et al* [181] puis par Taniguchi *et al* [182]. Chaudhury *et al* ont mesuré l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température (voir figure 5.11). Les auteurs montrent

que le paramètre de maille a décroît fortement à la transition de phase de la phase AF2 vers la phase AF1 alors que les deux autres paramètres de maille b et c augmentent très légèrement. Les auteurs expliquent que cette variation abrupte du paramètre a provient du changement du vecteur de modulation \vec{q} entre les structures magnétiques incommensurables de AF2 et AF3 et la structure magnétique commensurable de la phase AF1. Les auteurs concluent donc qu'il existe un couplage magnéto-élastique dans MnWO_4 . De leur côté, Taniguchi *et al* ont déterminé, par diffraction de rayons X, que la transition de phase vers l'état AF1 s'accompagne du doublement de la cellule structurale dans la direction \vec{a} par rapport à la structure à 300 K (voir figure 5.12 où le vecteur de modulation de la structure selon \vec{a} est évalué à $1/2$ dans la phase AF1).

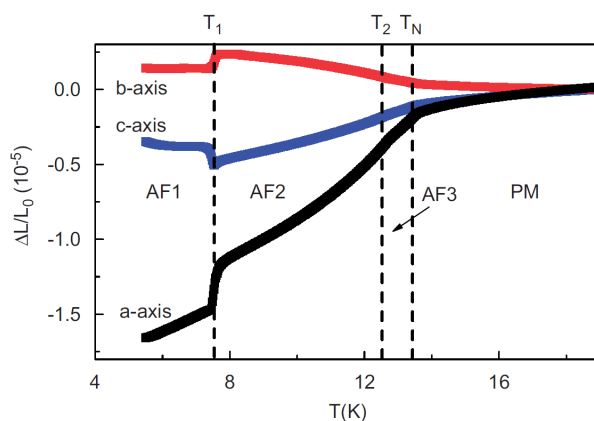


FIGURE 5.11 – Évolution des paramètres de mailles en fonction de la température. Figure tirée de [181].

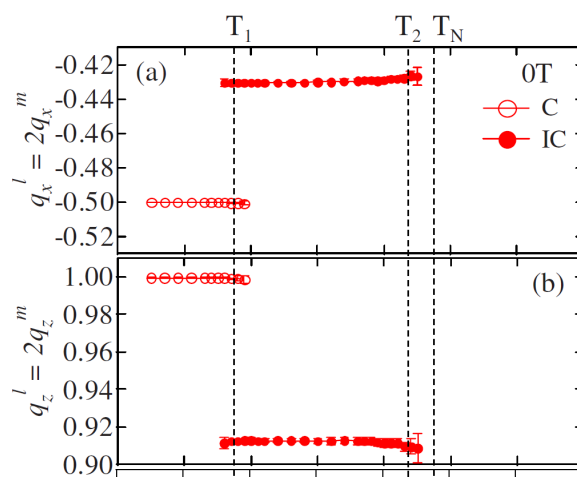


FIGURE 5.12 – Évolution du vecteur de modulation du réseau cristallin en fonction de la température. Figure tirée de [182].

1.2.2 Phase AF2

Entre 6.8 K et 12.3 K, MnWO_4 est dans une phase antiferromagnétique avec un ordre magnétique incommensurable. Cette phase est notée AF2 dans la littérature. La structure magnétique de cette phase a été résolue par Lautenschlager *et al* par diffraction de neutrons sur monocristal [20]. Le vecteur de modulation de cette structure magnétique est $\vec{q} = (-0.214, 1/2, 0.457)$. Une composante dans la direction \vec{b} pour les moments magnétiques est à ajouter par rapport à la structure magnétique de la phase AF1. Finalement, cette structure magnétique est ordonnée en spirale.

La structure magnétique en spirale entraîne l'émergence d'une polarisation spontanée dans cette phase. Cette polarisation est dirigée suivant l'axe \vec{b} de la maille monoclinique et est évaluée au plus à $0.05 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ [183]. Les calculs *ab initio* de type DFT (LDA+U) dans cette phase ne permettent pas de retrouver la direction de la polarisation lorsque l'interaction de spin-orbite n'est pas considérée [184]. Lorsque cette dernière interaction est prise en compte, la direction de la polarisation déterminée expérimentalement est reproduite. L'interaction de spin-orbite est donc considérée comme responsable de la polarisation spontanée observée dans MnWO_4 . En effet, l'interaction de spin-orbite a pour effet de déplacer la densité électronique. Ceci va alors résulter dans un déplacement du réseau par un couplage électron-réseau. Ces effets ont alors comme conséquence de briser le centre d'inversion et d'autoriser l'émergence d'une polarisation spontanée. Les auteurs ont également effectué des mesures de spectroscopie [184], à partir desquelles ils déterminent une population des orbitales $3d$ des atomes de manganèse au delà du demi remplissage, ce qui permet à l'interaction de spin-orbite d'exister dans ce composé. Cette dernière observation confirme les résultats obtenus par les calculs DFT.

L'étude cristallographique de cette phase a également été effectuée par Taniguchi *et al* [182]. Ils déterminent que la structure cristallographique est incommensurable avec un vecteur de modulation du réseau, noté \vec{q}^l , égal à deux fois le vecteur de modulation de la structure magnétique (voir figure 5.12). Les auteurs concluent alors que l'observation de cette incommensurabilité structurelle dans la phase AF2 (qui est ferroélectrique) prouve l'existence d'un couplage spin-réseau. En effet, l'incommensurabilité de la structure magnétique induit une modulation incommensurable de la structure cristallographique. Cet effet engendre des déplacements atomiques, qui sont certes faibles car la modulation de la structure de la phase AF2 est très proche de la commensurabilité de la phase AF1. Cette dernière constatation semble confirmée par l'étude structurale en diffusion de neutrons [20] pour laquelle les déplacements atomiques n'ont pas été observés. Cette incommensurabilité de la structure cristallographique est également à mettre en parallèle avec le rôle de l'interaction spin-orbite.

1.2.3 Phase AF3

Entre 12.3 K et 13.4 K, le composé MnWO_4 est dans une phase antiferromagnétique présentant un ordre magnétique incommensurable. Cette phase est notée AF3 dans la littérature. La structure magnétique de cette phase a été résolue par Lautenschlager *et al* par diffraction de neutrons sur monocristal [20]. La structure magnétique présente le même arrangement magnétique que celui de la phase AF1. Cependant, la structure magnétique est modulée sinusoidalement avec le même vecteur de modulation \vec{q} que celui associé à la phase AF2, c'est-à-dire $\vec{q} = (-0.214, 1/2, 0.457)$. Cette structure respecte la symétrie d'inversion et aucune polarisation spontanée ne peut exister dans cette phase.

1.3 Couplage magnéto-électrique

Il existe différentes preuves de l'existence d'un couplage magnéto-électrique dans ce composé. Nous allons les exposer dans la suite de ce paragraphe.

1.3.1 Existence d'une polarisation spontanée et dépendance au champ magnétique

Les premières preuves de l'existence du couplage magnéto-électrique ont été apportées en 2006 par différents groupes, qui ont mesuré une polarisation dans la phase AF2 [174, 185] ou encore en observant un changement d'axe de \vec{b} à \vec{a} de cette dernière en appliquant un champ magnétique de 10 Teslas dans la direction \vec{b} [183].

La figure 5.13 permet de mettre en parallèle la dépendance en température de la susceptibilité magnétique, de la constante diélectrique et de la polarisation spontanée mesurée dans la direction \vec{b} [183]. La mesure de la susceptibilité magnétique (a) montre une anomalie à la transition vers l'état magnétique commensurable et colinéaire. La constante diélectrique (b) montre deux anomalies dans son évolution en fonction de la température. Ces deux anomalies ont lieu à la mise en ordre magnétique incommensurable de la phase AF2 et à la mise en ordre magnétique commensurable et colinéaire de la phase AF1. Enfin, la courbe de la mesure de la polarisation spontanée dans la direction \vec{b} montre que cette dernière n'existe que dans la phase AF2. Ces trois mesures mettent donc bien en évidence le caractère multiferroïque de ce composé.

La dépendance de la polarisation spontanée au champ magnétique a été démontrée par Taniguchi *et al* [183]. En effet, lorsqu'un champ magnétique de 10 Teslas est appliqué dans la direction \vec{b} dans la phase AF2, la polarisation est renversée de l'axe \vec{b} à l'axe \vec{a} (voir figure 5.14). Cette dépendance de la polarisation au champ magnétique a également été déterminé par Kundys *et al* [175]. Les auteurs ont mesuré la dépendance de la

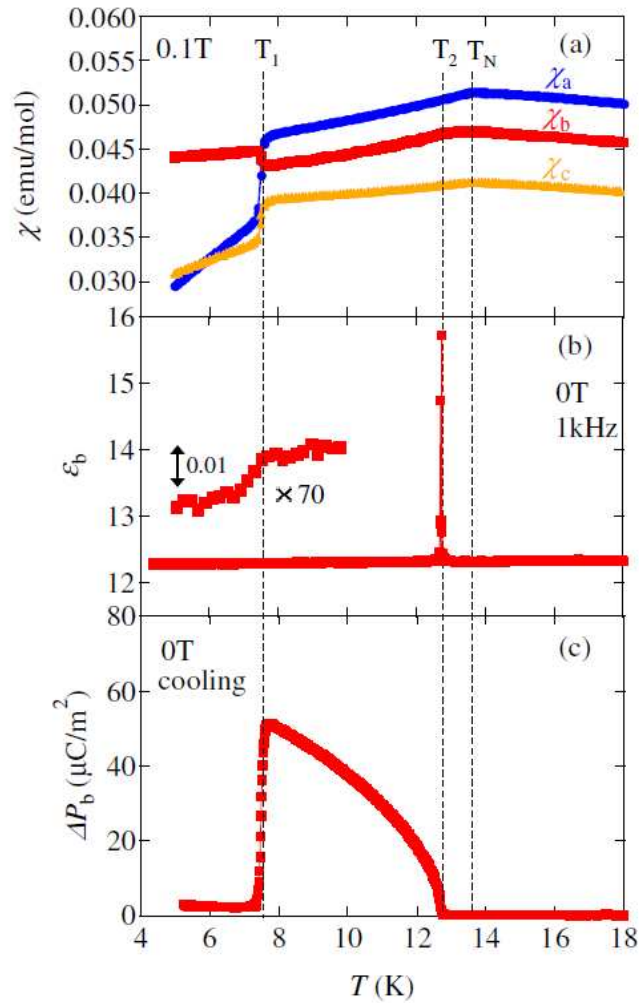


FIGURE 5.13 – Évolution de la susceptibilité magnétique (a), de la constante diélectrique pour un champ électrique appliqué selon \vec{b} (b) et de la polarisation spontanée selon \vec{b} en champ magnétique nul (c). Figure tirée de [183].

polarisation selon la direction \vec{b} avec la valeur du champ magnétique appliqué. La figure 5.15 représente le cycle d’hystérésis de la polarisation spontanée en fonction d’un champ magnétique appliqué dans la direction \vec{b} . Les auteurs montrent que l’amplitude de la polarisation décroît avec l’augmentation de l’amplitude du champ magnétique, ce qui est effectivement en accord avec les mesures de Taniguchi *et al* (voir figure 5.14).

1.3.2 Effet magnéto-électrique mémoire

Un effet magnéto-électrique particulier a été découvert dans ce composé : un effet magnéto-électrique mémoire. Différents groupes ont observé cet effet [186–188]. Ils ont appliqué un champ électrique dans la phase AF2 ce qui permet alors de choisir la direction

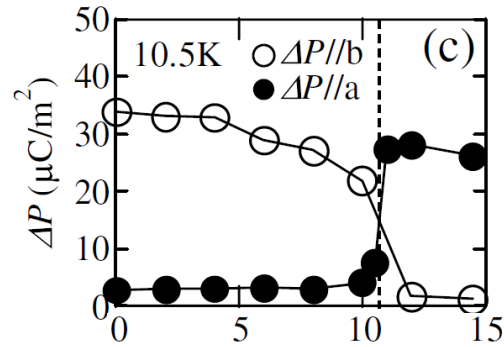


FIGURE 5.14 – Polarisation spontanée mesurée dans la direction \vec{b} (ronds pleins) et dans la direction \vec{a} (ronds vides) en fonction de la valeur du champ magnétique appliqué dans la direction \vec{b} à 10.5 K. Figure tirée de [183].

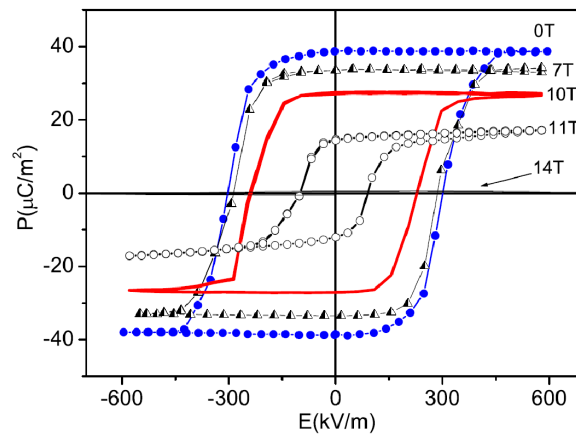


FIGURE 5.15 – Évolution du cycle d'hystérésis de la polarisation spontanée dans la direction \vec{b} en fonction d'un champ magnétique appliqué dans la direction \vec{b} . Figure tirée de [175].

de la polarisation dans cette phase. La polarisation étant liée au sens de propagation de vecteur de modulation de la structure magnétique [186] dans cette phase, le champ électrique permet alors de contrôler le sens de propagation. La figure 5.16 [186], proposée par Poole *et al*, résume le lien entre le sens de propagation de la spirale avec l'orientation de la polarisation. Le composé est ensuite refroidi tout en conservant le champ électrique jusque dans la phase AF1. Le champ électrique est alors coupé et le composé est chauffé jusqu'à une température dans la phase AF2. Il est alors observé que la structure magnétique incommensurable en spirale de la phase AF2 est identique à celle qui a été engendrée précédemment par le champ électrique. Il est conclu que la structure magnétique de la phase AF2 est mémorisée lors de la transition vers l'état commensurable et colinéaire de la phase AF1. Cet effet est appelé effet magnéto-électrique mémoire.

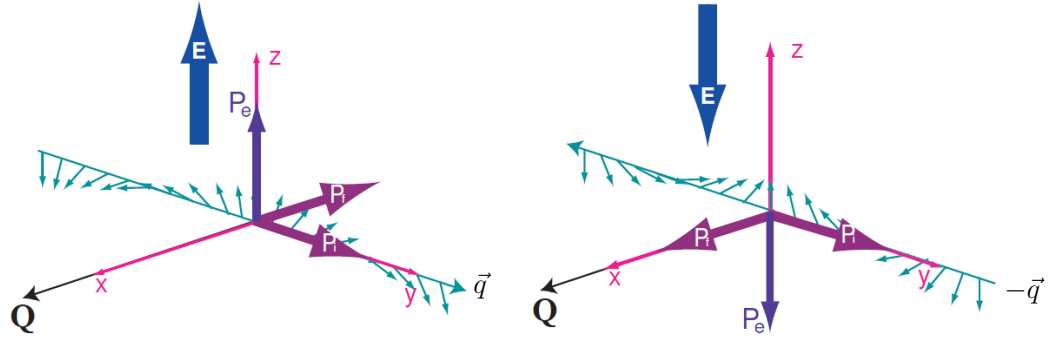


FIGURE 5.16 – Orientation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué et du sens de propagation de la structure magnétique en spirale dans la phase AF2. Figure adaptée de [186].

Essayons d'expliquer le mécanisme mis en jeu dans l'effet magnéto-électrique mémoire observé lors de la transition de l'état magnétique AF2 à AF1. Considérons que l'aimantation \vec{M} se met sous la forme d'une spirale de la manière suivante (rappelons que dans la phase AF2, il y a deux vecteurs de base \vec{v}_1 selon \vec{a} et \vec{c} et \vec{v}_2 selon $-\vec{b}$ [20]) :

$$\begin{aligned} \vec{M} = & M_x \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}) \cos(\alpha(\vec{q} - \vec{q}_0) \cdot \vec{r}) \vec{e}_x + M_y \sin(\alpha(\vec{q} - \vec{q}_0) \cdot \vec{r}) \vec{e}_y \\ & + M_z \sin(\vec{q} \cdot \vec{r}) \cos(\alpha(\vec{q} - \vec{q}_0) \cdot \vec{r}) \vec{e}_z \end{aligned} \quad (5.1)$$

avec \vec{q} le vecteur de modulation de la structure magnétique dans la phase AF2, \vec{q}_0 celui de la phase AF1 et $\alpha(\vec{q} - \vec{q}_0) \cdot \vec{r}$ le terme permettant de déterminer la composante suivant l'axe \vec{e}_y de l'aimantation. Dans la relation 5.1, nous supposons que :

$$\begin{aligned} \vec{e}_x &= \vec{a} / |\vec{a}| \\ \vec{e}_y &= \vec{b} / |\vec{b}| \\ \vec{e}_z &= \vec{e}_x \wedge \vec{e}_y \end{aligned}$$

Lors du passage à la phase AF1, les moments magnétiques des atomes de manganèse sont contenus dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) et donc il n'y a plus de composante de l'aimantation selon \vec{e}_y . Le terme $(\alpha(\vec{q} - \vec{q}_0) \cdot \vec{r})$ est alors nul et l'aimantation dans la phase AF1 se met sous la forme

$$\vec{M} = M_x \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}) \vec{e}_x + M_z \sin(\vec{q} \cdot \vec{r}) \vec{e}_z \quad (5.2)$$

La structure magnétique de la phase AF1 correspond alors à la structure magnétique observée en diffusion de neutrons. La figure 5.17 représente le cas d'une chaîne zigzag d'atomes de manganèse dans la direction \vec{c} .

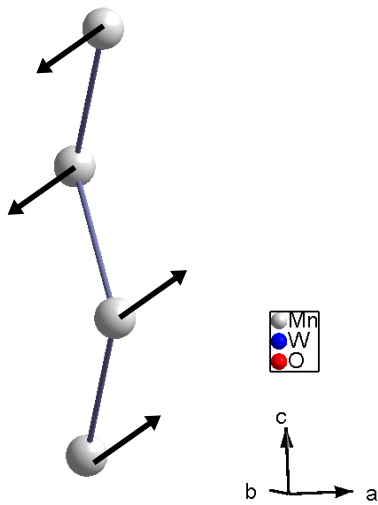


FIGURE 5.17 – Structure magnétique de la phase AF1 engendré par un vecteur de de propagation $+\vec{q}$ de la spirale dans la phase AF2.

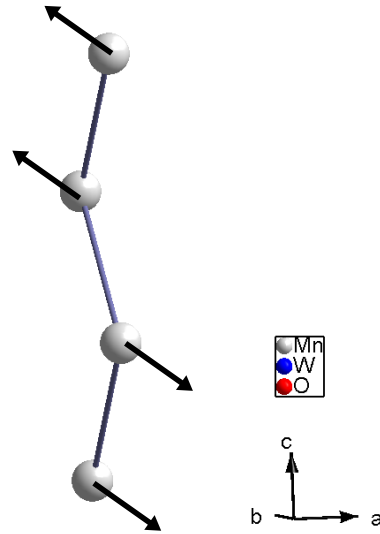


FIGURE 5.18 – Structure magnétique de la phase AF1 engendré par un vecteur de de propagation $-\vec{q}$ de la spirale dans la phase AF2.

Considérons maintenant l'application d'un champ électrique dans la phase AF2 qui permet de changer le sens de propagation de la spirale en $\vec{q} \rightarrow -\vec{q}$. L'aimantation dans la phase AF1 se met alors sous la forme

$$\begin{aligned} \vec{M} &= M_x \cos(-\vec{q} \cdot \vec{r})\vec{e}_x + M_z \sin(-\vec{q} \cdot \vec{r})\vec{e}_z \\ &= M_x \cos(\vec{q} \cdot \vec{r})\vec{e}_x - M_z \sin(\vec{q} \cdot \vec{r})\vec{e}_z \end{aligned} \quad (5.3)$$

La figure 5.18 représente la structure magnétique engendrée par ce vecteur de modulation $-\vec{q}$. Pour cette structure magnétique, les moments magnétiques correspondent à l'application d'un miroir dans le plan (\vec{e}_x, \vec{e}_y) par rapport à ceux de la figure 5.17. Les moments magnétiques sont alors toujours contenus dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) et forment toujours un angle de 37° par rapport à l'axe \vec{a} , au sens trigonométrique près. La structure magnétique dans la phase AF1 est alors « identique » à la précédente (figure 5.18) et présente toujours un arrangement $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ pour les moments magnétiques le long des chaînes zigzag. La totalité de l'ordre magnétique de la phase AF1 est alors respectée.

Au final, l'application d'un champ électrique dans la phase AF2 permet de choisir le sens de propagation de la structure magnétique en spirale. Au passage dans la phase AF1, l'information sur le sens de rotation de la spirale est conservée dans la structure magnétique commensurable et colinéaire par le mécanisme susmentionné, que nous proposons pour expliquer l'effet magnéto-électrique mémoire.

2 Étude du couplage magnéto-électrique

Nous allons dans cette partie aborder les résultats obtenus lors de l'étude de MnWO_4 par des calculs *ab initio*. Cette étude est similaire à celle effectuée pour le composé YMnO_3 . Cependant, la structure cristallographique de la phase multiferroïque AF2 n'est pas connue, les calculs que nous allons présenter ont été effectués sur la structure cristallographique de la phase AF1. L'étude de MnWO_4 débutera par des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité, qui vont nous permettre de déterminer la matrice hessienne \mathcal{H} et les charges de Born, grandeurs nécessaires à l'étude du couplage magnéto-électrique. Il est à noter qu'à l'inverse du composé YMnO_3 , aucun calcul de polarisation spontanée n'a été effectué sur ce composé, la structure cristallographique de la phase ferroélectrique n'étant pas connue. La seconde section de cette partie concernera l'étude du couplage magnétique en fonction d'un champ électrique appliqué. Nous regarderons enfin l'importance de l'effet du couplage spin-orbite dans le couplage magnéto-électrique.

2.1 Étude DFT

Avant de donner et d'analyser les différents résultats obtenus à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité, détaillons les conditions dans lesquelles les calculs ont été effectués.

2.1.1 Détails techniques

La géométrie de départ utilisée pour nos optimisations de géométrie est la géométrie établie à 1.5 K par Lautenshlager *et al* en diffraction de neutrons [20]. Les paramètres de maille et les positions atomiques correspondant à cette structure sont donnés dans le tableau 5.2.

Un jeu d'orbitales gaussiennes est utilisé par le programme CRYSTAL pour décrire les orbitales atomiques. Une base tous électrons est utilisée pour l'atome d'oxygène de qualité 2ζ . Cette base est tirée de [155]. Pour les atomes de manganèse et de tungstène, nous utilisons des pseudopotentiels relativistes représentant les électrons de cœur mentionnés entre crochets dans les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \text{W}^{6+} &: \left[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \right] 5s^2 5p^6 \\ \text{Mn}^{2+} &: \left[1s^2 2s^2 2p^6 \right] 3s^2 3p^6 3d^5 \end{aligned}$$

La base de valence associée à l'atome de tungstène est de qualité 2ζ et est formée de trois contractions s , deux contractions p et deux contractions d , servant d'orbitale de

		$a = 4.8226 \text{ \AA}$	$b = 5.7533 \text{ \AA}$	$c = 4.9923 \text{ \AA}$
		$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 91.075^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Atome	site	x/a	y/b	z/c
Mn	2f	1/2	0.6853	1/4
W	2e	0.0	0.1795	1/4
O ₁	4g	0.2108	0.1024	0.9419
O ₂	4g	0.2516	0.3752	0.3931

TABLE 5.2 – Paramètres de maille et positions atomiques du composé $MnWO_4$ déterminés à 1.5 K dans le groupe d'espace $P2/c$ par Lautenschlager *et al* [20].

polarisation de l'ion W^{6+} . Le pseudopotentiel de cœur et la base de valence de l'atome de tungstène sont tirées de [189]. Le pseudopotentiel relativiste de l'atome de manganèse est tirée de [131]. La base de valence qui lui est associée est de qualité 2ζ . Elle est formée de quatre contractions s , deux contractions p et deux contractions d . La base de valence est adaptée de [132]. Nous donnons explicitement les bases utilisées lors de nos calculs en annexe à ce manuscrit.

Le composé $MnWO_4$ présente une structure antiferromagnétique commensurable et colinéaire dans la phase AF1. Cependant, cette structure magnétique commensurable est composée de 16 cellules cristallographiques, la taille du système devient alors trop importante pour que le système soit traité par notre approche de calcul. Nous avons donc choisi de traiter le système par une représentation ferromagnétique de l'ordre magnétique. Ce choix se justifie très bien par les calculs précédemment effectués sur les composés MnF_2 et $YMnO_3$. En effet, ce que nous souhaitons évaluer est la matrice hessienne du composé. Nous avons montré dans l'étude des deux composés susmentionnés que l'effet de l'ordre magnétique a une incidence mineure sur les fréquences de phonons des composés (de l'ordre de quelques cm^{-1}) par rapport à l'erreur globale qui est obtenue sur chacune des fréquences de vibration (l'erreur de la DFT est d'environ $20 cm^{-1}$ sur les fréquences de vibration). Il est donc raisonnable de penser que la matrice hessienne qui sera évaluée dans cette configuration magnétique sera fiable. Afin de confirmer que l'influence de l'ordre magnétique est peu important sur les fréquences de vibration, et donc sur la matrice hessienne, nous avons effectué un calcul sur un état « antiferromagnétique ». L'état « antiferromagnétique » choisi correspond à des spins plus proches voisins anti-alignés, ce qui est le calcul le plus simple que nous pouvons réaliser. Il est tout de même nécessaire de noter que ce calcul antiferromagnétique n'est absolument pas représentatif du vrai état antiferromagnétique de la phase AF1 de $MnWO_4$.

Les calculs ont été effectués pour deux fonctionnelles hybrides : B3LYP et B1PW. Nous utilisons ces deux fonctionnelles car elles ont donné de bons résultats sur l'étude

des composés MnF₂ et YMnO₃. Enfin, les points k sont répartis de façon uniforme sur les trois directions du réseau réciproque. Nous avons pris 60 points k dans la zone irréductible de Brillouin.

2.1.2 Structure de bandes

Nous avons tout d'abord déterminé la structure de bandes de la structure dont les paramètres géométriques ont été évalués par Lautenschlager à 1.5 K. Ce calcul va nous permettre de déterminer la largeur de bande interdite.

La structure de bande est tracée suivant un chemin choisi dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin. Cette zone de Brillouin est représentée sur la figure 5.19 et le chemin parcouru est donné sur la figure 5.20. La structure de bandes a été tracée pour la configuration ferromagnétique. Les figures 5.21 et 5.22 représentent les structures de bande obtenues pour la fonctionnelle B1PW pour les spins $+\frac{1}{2}$ et pour les spins $-\frac{1}{2}$.

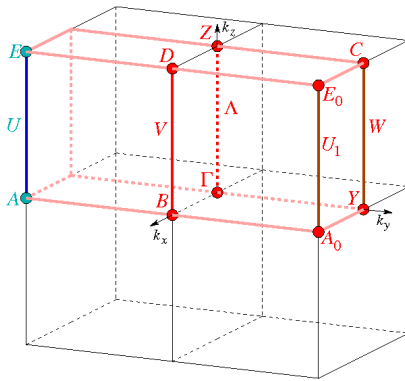


FIGURE 5.19 – Partie irréductible de la première zone de Brillouin du groupe d'espace $P2/c$. Figure tirée du « bilbao crystallographic server ».

$$\begin{aligned} \Gamma &\rightarrow Z \rightarrow D \rightarrow B \rightarrow A_0 \\ A_0 &\rightarrow Y \rightarrow C \rightarrow E_0 \\ E_0 &\rightarrow D \rightarrow B \rightarrow \Gamma \end{aligned}$$

FIGURE 5.20 – Chemin parcouru dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin du groupe d'espace $P2/c$ pour tracer la structure de bandes.

La structure de bande des spins $= +\frac{1}{2}$ permet de déterminer une largeur de bande interdite d'environ 2.54 eV. Pour la représentation « antiferromagnétique » (structures de bandes données en annexe), nous déterminons une largeur de bande interdite d'environ 3.10 eV. Les largeurs de bandes interdites sont dans les deux configurations comparables à la valeur évaluée expérimentalement autour de 3 eV par des mesures d'absorption de photoélectron [190]. Cependant, la valeur est mieux reproduite par les calculs effectués sur une configuration « antiferromagnétique », bien que la structure magnétique soit éronnée.

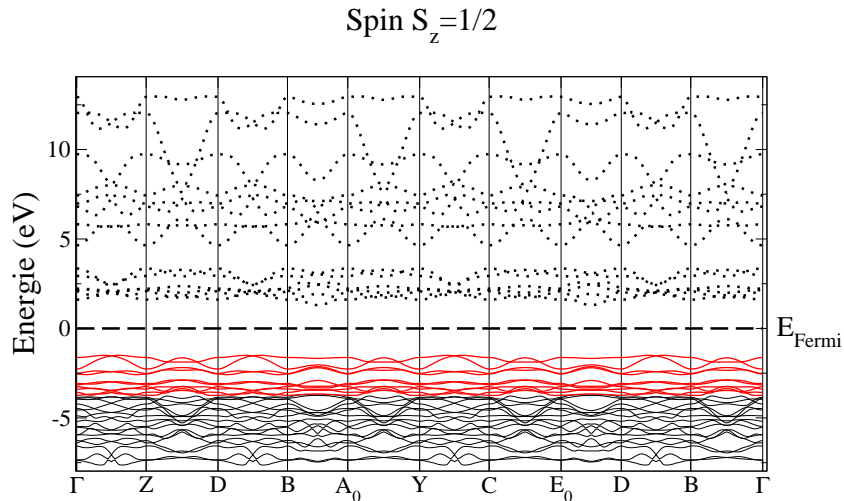


FIGURE 5.21 – Structure de bandes pour la fonctionnelle B1PW en configuration ferromagnétique pour les spins majoritaires pour la structure expérimentale à 1.5 K. Les courbes noires représentent les bandes doublement occupées et les courbes rouges aux bandes simplement occupées. Les bandes tracées en pointillés représentent les bandes vides.

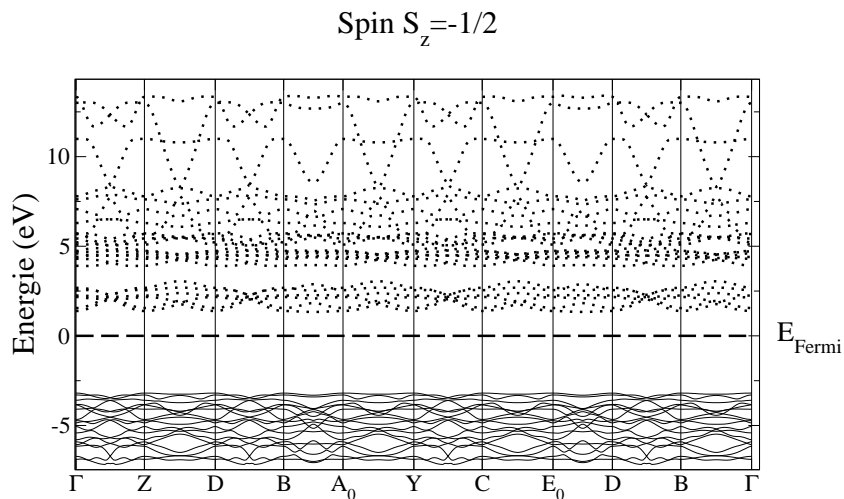


FIGURE 5.22 – Structure de bandes pour la fonctionnelle B1PW en configuration ferromagnétique pour les spins minoritaires pour la structure expérimentale à 1.5 K. Les courbes noires représentent les bandes doublement occupées et les courbes rouges les bandes simplement occupées. Les bandes tracées en pointillés représentent les bandes vides.

2.1.3 Optimisations de géométrie

Avant de déterminer le spectre de vibration du composé, il est nécessaire de réaliser une optimisation de la géométrie. L'optimisation de géométrie porte aussi bien sur les paramètres de maille que sur les positions atomiques. Les résultats des optimisations de géométrie de chaque fonctionnelle dans les deux configurations magnétiques sont don-

nées dans les tableaux 5.3 et 5.4. Dans ces tableaux, nous donnons l'erreur relative sur les paramètres de maille et l'angle β par rapport à la géométrie expérimentale à 1.5 K. L'erreur sur les positions atomiques est déterminée par la même relation que pour les composés MnF_2 et YMnO_3 (équation 3.1).

paramètres	B3LYP - FM				B3LYP - AFM			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a
paramètres	4.835009	5.766288	5.063507	1.047295	4.835852	5.760892	5.061234	1.046606
écart relatif (%)	0.257304	0.225742	1.426346	1.166042	0.274797	0.131952	1.380798	1.102970
angle	α	β	γ		α	β	γ	
	90°	90.566697	90		90°	90.463941°	90°	
écart relatif (%)	-	-0.558115	-		-	-0.670940	-	
Atome	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c	
Mn	1/2	-0.319518	1/4		1/2	-0.320840	1/4	
W	0.0	0.180376	1/4		0.0	0.180166	1/4	
O	0.206371	0.106573	-0.063831		0.206472	0.106827	-0.064373	
O	0.255152	0.374486	0.393162		0.254924	0.374597	0.392797	
	$\mathcal{L} = \sum_{at} \vec{r}_{at}^{exp} - \vec{r}_{at}^{opt} ^2 = 0.0223855 \text{ \AA}^2$				$\mathcal{L} = \sum_{at} \vec{r}_{at}^{exp} - \vec{r}_{at}^{opt} ^2 = 0.0247088 \text{ \AA}^2$			

TABLE 5.3 – Optimisation des paramètres de maille et des positions atomiques obtenue pour la fonctionnelle B3LYP dans les deux configurations magnétiques utilisées. Les écarts relatifs sur les paramètres de mailles, l'angle β et les positions atomiques sont donnés par rapport à la géométrie expérimentale établie à 1.5 K.

paramètres	B1PW - FM				B1PW - AFM			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a
paramètres	4.81367	5.70562	5.02353	1.043597	4.811313	5.703414	5.022042	1.043799
écart relatif (%)	-0.185170	-0.828742	0.625563	0.812237	-0.234051	-0.867081	0.595765	0.831762
angle	α	β	γ		α	β	γ	
	90°	90.60381°	90°		90°	90.511137°	90°	
écart relatif (%)	-	-0.517365	-		-	-0.619119	-	
Atome	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c	
Mn	1/2	-0.318473	1/4		1/2	-0.319965	1/4	
W	0.0	0.181498	1/4		0.0	0.181112	1/4	
O	0.207370	0.105800	-0.064302		0.207556	0.106153	-0.064929	
O	0.255918	0.377107	0.394275		0.255858	0.376916	0.393932	
	$\mathcal{L} = \sum_{at} \vec{r}_{at}^{exp} - \vec{r}_{at}^{opt} ^2 = 0.0165809 \text{ \AA}^2$				$\mathcal{L} = \sum_{at} \vec{r}_{at}^{exp} - \vec{r}_{at}^{opt} ^2 = 0.0206081 \text{ \AA}^2$			

TABLE 5.4 – Optimisation des paramètres de maille et des positions atomiques obtenue pour la fonctionnelle B1PW dans les deux configurations magnétiques utilisées. Les écarts relatifs sur les paramètres de mailles, l'angle β et les positions atomiques sont donnés par rapport à la géométrie expérimentale établie à 1.5 K.

La fonctionnelle B3LYP dans les deux configurations magnétiques surestime légèrement les paramètres de mailles a et b par rapport à la géométrie expérimentale tandis que le paramètre de maille c est plus fortement surestimé. En contre partie, dans les deux configurations magnétiques, l'angle β est légèrement diminué. Enfin, les deux calculs

mènent à des positions atomiques presque équivalentes, l'erreur sur ces positions étant très proches même si le calcul ferromagnétique est un peu meilleur. Cependant, ces erreurs sont assez élevées par rapport aux erreurs sur les positions atomiques déterminées lors de l'étude des composés MnF_2 et $YMnO_3$.

Dans les deux configurations magnétiques, la fonctionnelle B1PW contracte les paramètres de mailles a et b par rapport à la géométrie expérimentale, et surestime le paramètre c . L'angle β est également sous-estimé. De la même manière que pour la fonctionnelle B3LYP, l'erreur sur les positions atomiques est moins élevée pour le cas ferromagnétique, bien que cette valeur soit plus élevée que pour $YMnO_3$. Cette erreur reste très bonne et conforme aux erreurs standard obtenues en DFT.

pour les mêmes raisons que mentionnées précédemment.

2.1.4 Spectre de phonons

Les optimisations de géométries étant réalisées, nous effectuons le calcul du spectre de phonons pour les deux fonctionnelles et les deux configurations magnétiques. Ces calculs permettent tout d'abord de vérifier la stabilité de la géométrie obtenue lors de l'étape d'optimisation et donc que la matrice hessienne \mathcal{H} est bien évaluée autour d'une position d'équilibre. Ils permettent également d'évaluer les charges de Born. Enfin, la comparaison des fréquences de vibrations déterminées lors du calcul avec les données expérimentales nous permet de valider les résultats proposés.

Le composé $MnWO_4$ possède $3N_0 = 36$ modes de vibration dont trois sont les modes acoustiques. La théorie des groupes prédit au point Γ la décomposition en représentations irréductibles suivante :

$$\Gamma = 8A_u + 8A_g + 10B_g + 10B_u$$

Aucun des modes de vibration n'est dégénéré. Parmi ces modes, ceux de symétrie A_u et B_u sont uniquement actifs infrarouge et ceux de symétrie A_g et B_g sont uniquement actifs Raman. 1 mode A_u et 2 modes B_u constituent les modes acoustiques. Au final, nous avons 15 modes actifs infrarouge et 18 modes actifs Raman.

Pour les calculs en configuration « antiferromagnétique », nous imposons un spin différent aux deux atomes de manganèse. Ceci nous fait perdre la symétrie de la structure cristallographique. Dans ce cas, nous obtenons la décomposition suivante en représentation irréductible au point Γ :

$$\Gamma = 16A + 20B$$

Un mode A et deux modes B sont acoustiques. Afin de comparer les phonons entre les calculs ferromagnétique et antiferromagnétique, la correspondance suivante est utilisée entre les deux calculs :

$$\begin{aligned} AFM &\rightarrow FM \\ 16A &\rightarrow \begin{cases} 8A_u \\ 8A_g \end{cases} \\ 20B &\rightarrow \begin{cases} 10B_u \\ 10B_g \end{cases} \end{aligned}$$

Nous avons déterminé le spectre de vibrations de nos géométries optimisées au point Γ de la zone de Brillouin pour les deux fonctionnelles et les deux configurations magnétiques. Nous n'avons déterminé que les fréquences de vibrations transverses, à cause du coût du calcul. Afin de confronter nos résultats aux données expérimentales, nous avons utilisé la mesure du spectre Raman effectuée par Iliev *et al* sur un monocristal [191] à 5 K et 300 K. La totalité des modes est mesurée expérimentalement. De plus, la mesure sur monocristal présage d'une bonne attribution des symétries pour les modes de vibration. Il existe également une autre référence bibliographique sur des mesures Raman effectuées par Hoang *et al* à 15 K sur monocristal, mais les fréquences de vibrations ne sont pas données explicitement dans l'article correspondant [192]. Étant donné qu'il est difficile d'extraire les fréquences de vibration de ces modes de manière précise à partir des courbes d'intensité en fonction de la fréquence données dans le papier, nous ne tenons pas compte de cette référence dans notre travail de comparaison. Enfin, concernant les fréquences de vibrations actives infrarouge, Choi *et al* les ont déterminées [193]. Cependant, aucune symétrie n'est attribuée pour les modes de vibration, et de plus, les auteurs déterminent plus de modes de vibration actifs infrarouge que la symétrie n'en autorise ce qui jette un doute sur leurs résultats. Nous ne considérerons pas ces données expérimentales dans la suite de cette étude.

Les résultats des calculs de spectre de phonons sont donnés dans les tableaux 5.5, 5.6, 5.7 et 5.8. Le tableau 5.9 donne l'erreur par rapport aux données expérimentales sur les fréquences de vibration pour chaque symétrie (relation 3.2).

Les fréquences de vibration calculées pour les deux fonctionnelles et les deux configurations magnétiques sont toutes situées dans la barre d'erreur classique de la théorie de la fonctionnelle de la densité. En effet, les erreurs calculées pour chaque symétrie des modes actifs Raman sont au plus d'environ 12 cm^{-1} par rapport aux valeurs mesurées expérimentalement, et l'erreur sur la totalité de ces modes actifs Raman nous permet de valider la totalité du spectre calculé ainsi que la matrice hessienne.

Afin d'évaluer l'effet de l'ordre magnétique sur les fréquences de vibration du com-

Symétrie	DFT				Raman	
	B3LYP		B1PW		Iliev <i>et al</i> [191]	
	FM	AFM	FM	AFM	5 K	300 K
A_g	153	153	149	139	131	129
A_g	230	227	230	230	209	206
A_g	317	314	295	310	259	258
A_g	373	371	347	360	329	327
A_g	457	454	439	447	398	397
A_g	576	574	564	583	549	545
A_g	717	724	711	723	698	698
A_g	910	881	882	888	885	885

TABLE 5.5 – Fréquences de vibration des modes A_g expérimentales et calculées pour les deux fonctionnelles et les deux représentations magnétiques.

Symétrie	DFT				Raman	
	B3LYP		B1PW		Iliev <i>et al</i> [191]	
	FM	AFM	FM	AFM	5 K	300 K
B_g	111	112	112	114	91	89
B_g	193	190	189	192	161	160
B_g	215	212	196	211	167	166
B_g	232	221	210	217	178	177
B_g	302	295	299	298	275	272
B_g	353	352	330	347	296	294
B_g	388	383	371	384	360	356
B_g	537	537	527	542	514	512
B_g	693	696	688	697	674	674
B_g	805	794	802	808	776	774

TABLE 5.6 – Fréquences de vibration des modes B_g expérimentales et calculées pour les deux fonctionnelles et les deux représentations magnétiques.

posé $MnWO_4$, nous avons reporté sur un même graphe la fréquence de vibration de chaque mode optique dans chaque représentation magnétique. Le graphe 5.23 reporte les résultats obtenus avec la fonctionnelle B3LYP. Nous observons sur cette figure une superposition presque parfaite de la totalité des modes de vibrations entre les deux configurations magnétiques. Seul le dernier mode de vibration, de symétrie A_g et actif Raman varie d'environ 30 cm^{-1} . Néanmoins, la fréquence très élevée de ce mode de vibration et l'erreur relative sur cette fréquence entre les deux configurations magnétiques, semblent plutôt

Symétrie	DFT			
	B3LYP		B1PW	
	FM	AFM	FM	AFM
A_u	203	205	199	198
A_u	362	356	341	352
A_u	379	372	354	371
A_u	463	460	447	458
A_u	536	529	522	531
A_u	687	691	684	689
A_u	850	847	849	853

TABLE 5.7 – Fréquences de vibration des modes A_u expérimentales et calculées pour les deux fonctionnelles et les deux représentations magnétiques.

Symétrie	DFT			
	B3LYP		B1PW	
	FM	AFM	FM	AFM
B_u	192	190	172	182
B_u	240	241	233	243
B_u	287	274	256	272
B_u	302	295	283	295
B_u	323	320	299	321
B_u	478	472	467	482
B_u	582	594	575	588
B_u	790	778	786	792

TABLE 5.8 – Fréquences de vibration des modes B_u expérimentales et calculées pour les deux fonctionnelles et les deux représentations magnétiques.

nous amener à penser qu'il s'agit d'une valeur située dans la barre d'erreur des calculs. De plus, les mesures Raman d'Iliev *al* en fonction de la température, et donc entre les différentes phases magnétiques, n'ont pas mis en évidence l'existence d'anomalie sur l'évolution de la fréquence de vibration avec la température, et donc l'existence d'un couplage spin-phonon fort [191].

Le graphe 5.24 présente le comportement des modes de vibration en fonctionnelle B1PW. Nous observons des résultats très similaires que ceux obtenues avec la fonctionnelle B3LYP, où une superposition quasiment parfaite des modes de vibration dans les deux configurations est observée. Ces résultats sont en parfait accord avec ce que nous

		Erreur (cm ⁻¹)	
		Raman	
		Iliev <i>et al</i> [191]	
Fonctionnelle	Symétrie	5 K	300 K
B3LYP - FM	A _g	13.36	13.86
	B _g	11.46	11.98
	totale	8.71	9.07
B3LYP - AFM	A _g	12.53	13.03
	B _g	10.28	10.78
	totale	7.98	8.33
B1PW - FM	A _g	8.36	8.88
	B _g	7.74	8.25
	totale	5.68	6.05
B1PW - AFM	A _g	11.36	11.89
	B _g	10.48	11.01
	totale	7.71	8.08

TABLE 5.9 – Erreur (en cm⁻¹) sur les fréquences de vibration de nos calculs en fonctionnelle B3LYP par rapport aux données expérimentales.

avons observé pour les composés MnF₂ et YMnO₃, pour lesquels la mise en ordre magnétique induit une variation des fréquences de vibration bien plus faible que l'erreur produite par les calculs à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Les résultats sur les spectres de phonons valident le choix d'étudier le composé MnWO₄ en DFT par les calculs les plus simples que nous pouvions réaliser (état ferromagnétique et état « antiferromagnétique » antialignés) afin d'extraire la matrice hessienne.

Nous avons également déterminé les charges de Born de ce composé au cours de ce calcul. Ces charges sont récapitulées dans le tableau 5.10. La charge dynamique (relation 4.34) est également donnée. Il est important de noter que pour le calcul « antiferromagnétique », la condition d'un spin différent pour les deux atomes de manganèse nous fait perdre de la symétrie dans le composé. Les atomes de manganèse et d'oxygène ne sont plus tous équivalents par symétrie et présentent alors des charges de Born différentes. Nous faisons par conséquent la distinction dans le tableau récapitulatif entre les charges de Born de ces atomes devenus non équivalents. Cependant, nous pouvons observer peu de différence entre les atomes qui sont devenus non équivalents.

Les charges de Born pour les quatre calculs ne présentent pas de fortes variations des charges en valeur absolue par rapport à la charge ionique formelle. Les charges dyna-

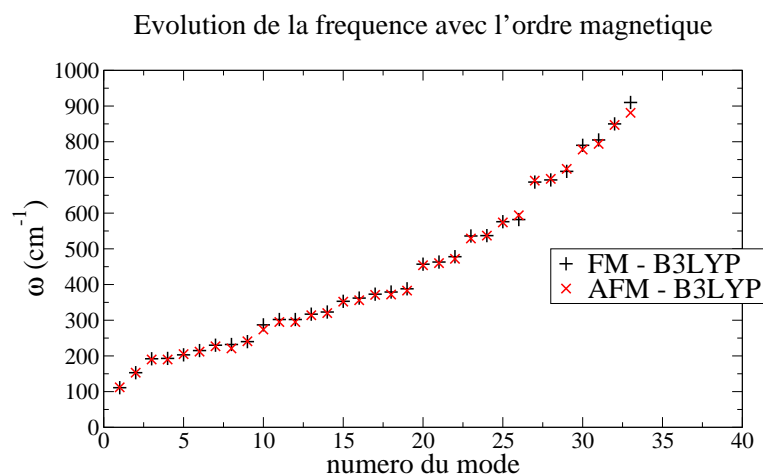


FIGURE 5.23 – Évolution des modes de vibration avec le magnétisme pour la fonctionnelle B3LYP.

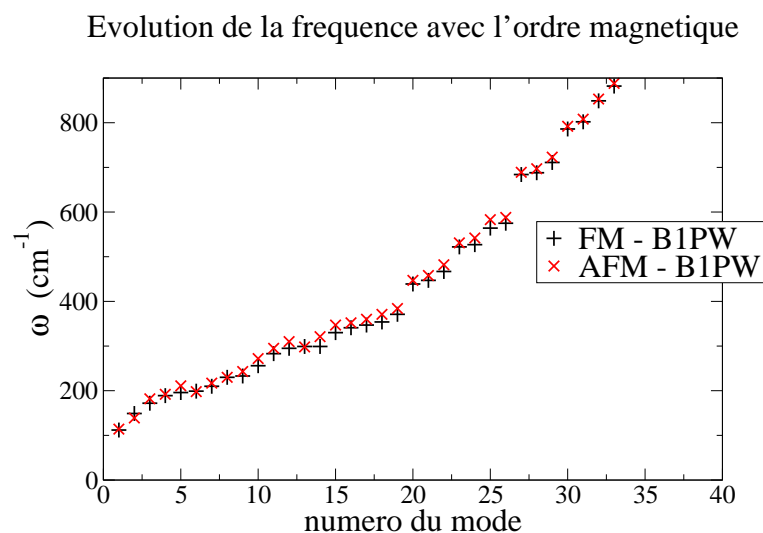


FIGURE 5.24 – Évolution des modes de vibration avec le magnétisme pour la fonctionnelle B1PW.

miques correspondent relativement bien aux charges ioniques formelles quelque soit la fonctionnelle et la représentation magnétique utilisées. Nous observons tout de même des variations identiques pour les quatre calculs pour les différentes composantes des tenseurs de charge de Born. La composante selon l'axe \vec{a} de l'atome de manganèse est légèrement supérieure à la charge ionique formelle tandis que celle du tungstène est inférieure. Nous observons un phénomène inverse pour les composantes suivant \vec{b} et \vec{c} .

Les atomes d'oxygène possèdent des tenseurs plus compliqués. Tout d'abord, l'oxygène noté O_1 présente une charge supérieure de $+|e|$ par rapport à la charge ionique formelle dans la direction \vec{c} . Cet atome participant aux interactions magnétiques, cette augmentation de charge est cohérente avec la direction des chaînes zigzag d'octaèdres

		B3LYP - FM			B3LYP - AFM			B1PW - FM			B1PW - AFM		
		x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Mn^1	x	3.4	0.0	0.0	3.3	0.0	0.0	3.4	0.0	0.0	3.3	0.0	0.0
	y	0.0	2.5	0.0	0.0	2.4	0.0	0.0	2.5	0.0	0.0	2.4	0.0
	z	0.0	0.0	2.5	0.0	0.0	2.2	0.0	0.0	2.5	0.0	0.0	2.3
Charge dynamique		+2.8			+2.6			+2.8			+2.7		
Mn^2	x				3.4	0.0	0.0				3.5	0.0	0.0
	y				0.0	2.4	0.0				0.0	2.5	0.0
	z				0.0	0.0	2.2				0.0	0.0	2.5
Charge dynamique					+2.8						+2.8		
W	x	4.7	0.0	0.0	4.8	0.0	0.0	4.8	0.0	0.0	4.8	0.0	0.0
	y	0.0	5.6	0.0	0.0	5.6	0.0	0.0	5.7	0.0	0.0	5.7	0.0
	z	0.0	0.0	7.3	0.4	0.0	7.4	0.4	0.0	7.5	0.4	0.0	7.4
Charge dynamique		+5.8			+5.9			+6.0			+6.0		
O_1^1	x	-1.8	-0.2	0.7	-1.8	-0.2	0.7	-1.8	-0.2	0.7	-1.8	-0.2	0.7
	y	-0.2	-1.9	0.7	-0.2	-1.9	-0.7	-0.2	-2.0	-0.8	-0.2	-2.0	-0.8
	z	0.6	-0.9	-3.2	0.6	-0.9	-3.3	0.7	-1.0	-3.3	0.7	-1.0	-3.3
Charge dynamique		-2.3			-2.3			-2.4			-2.4		
O_1^2	x				-1.8	-0.2	0.7				-1.8	-0.2	0.7
	y				-0.2	-1.9	-0.7				-0.2	-2.0	-0.7
	z				0.7	-0.9	-3.1				0.7	-1.0	-3.1
Charge dynamique					-2.3						-2.3		
O_2^1	x	-2.2	-1.0	-0.7	-2.3	-1.0	-0.7	-2.3	-1.0	-0.7	-2.3	-1.0	-0.7
	y	-1.1	-2.1	-0.7	-1.1	-2.1	-0.6	-1.1	-2.1	-0.6	-1.1	-2.1	-0.6
	z	-0.8	-0.5	-1.7	-0.8	-0.5	-1.7	-0.9	-0.5	-1.7	-0.9	-0.5	-1.7
Charge dynamique		-2.0			-2.0			-2.0			-2.0		
O_2^2	x				-2.3	-1.0	-0.7				-2.3	-1.0	-0.7
	y				-1.1	-2.1	-0.6				-1.1	-2.1	-0.6
	z				-0.9	-0.5	-1.7				-0.9	-0.5	-1.7
Charge dynamique					-2.0						-2.0		

TABLE 5.10 – Charges de Born pour chaque atome irréductible de la cellule unitaire de $MnWO_4$ obtenues pour chaque configuration magnétique et chaque fonctionnelle. Le calcul antiferromagnétique brise une symétrie et les atomes de manganèse et d'oxygène ne sont plus équivalents par symétrie.

MnO_6 . Enfin, pour tous les atomes d'oxygène, des composantes extradiagonales apparaissent.

Les fréquences de vibration et les tenseurs de charges de Born évaluées lors du calcul du spectre de vibration semblent corrects, et ceci bien que les deux structures magnétiques utilisées lors des calculs ne soient pas représentatives du « vrai » état magnétique du composé $MnWO_4$. Leur utilisation pour l'étude du couplage magnéto-électrique est validée.

2.2 Couplage magnétique

Nous réalisons une étude du couplage magnétique similaire à celle effectuée pour le composé $YMnO_3$. Une fois l'étude des propriétés structurales effectuée, nous étudions l'évolution du couplage magnétique, avec et sans interaction spin-orbite, en fonction d'un champ électrique appliqué. Ceci va permettre d'obtenir le couplage magnéto-électrique dans ce composé.

Comme nous l'avons déjà mentionné en début de cette partie, le composé $MnWO_4$ présente une structure antiferromagnétique commensurable et colinéaire en dessous de 6.8 K et une structure magnétique incommensurable en spirale entre 6.8 K et 12.3 K. Cependant, il n'existe aucune autre donnée que le vecteur de modulations sur la structure cristallographique de la phase AF2 et donc il ne nous est pas possible de prendre en compte les modifications des positions atomiques provenant de l'incommensurabilité de la structure cristallographique dans les calculs que nous allons présenter. Le travail que nous avons réalisé se base sur la structure cristallographique déterminée en diffraction de neutrons par Lautenschlager *et al* à 1.5 K [20], bien que celle-ci ne soit pas doublée dans la direction \vec{a} dans la phase AF1 comme déterminée par Taniguchi *et al* [182] (voir figure 5.12). Cependant, la faiblesse des déplacements atomiques entre les différentes phases magnétiques nous permet de penser que le calcul sera correct et représentatif de l'évolution du couplage magnétique en fonction d'un champ électrique.

La structure cristallographique de Lautenschlager nous permet d'évaluer une valeur de couplage magnétique entre atome plus proche voisins. Si la structure cristallographique est doublée dans la direction \vec{a} , il y aurait deux couplages magnétiques : un antiferromagnétique et un ferromagnétique à priori (voir figure 5.9). Cependant, à l'aide de nos calculs, nous devrions tout de même pouvoir obtenir l'ordre de grandeur des effets des déplacements atomiques et des effets de l'interaction de spin-orbite sur l'évolution du couplage magnétique en fonction d'un champ électrique appliqué. Nous n'avons évalué que le couplage magnétique entre sites plus proches voisins lors de cette étude. En effet, ce couplage magnétique est l'un des plus fort dans cette structure (voir 5.1) et surtout ce dernier est le seul que nous pouvons déterminer par notre approche. En effet, afin de déterminer les autres couplages magnétiques de ce système, il serait nécessaire de faire intervenir les seconds sites voisins magnétiques dans la partie quantique de notre système. Malheureusement, devant l'ampleur du système à traiter, il n'est pas possible de déterminer ces couplages magnétiques pour le moment.

Le couplage magnétique entre sites plus proches voisins est déterminé antiferromagnétique par diffusion inélastique de neutrons (voir tableau 5.1). La valeur du couplage magnétique est relativement petite, déterminée à -0.084 meV par Lautenschlager *et al* [179] et entre -0.47 meV et -0.42 meV par Ye *et al* [178]. Ces valeurs très petites montrent qu'il

existe une très forte compétition entre l'échange direct et le superéchange dans ce composé. Cette compétition provient du fait que les interactions magnétiques entre atomes de manganèse sont bipontées par les atomes d'oxygène et que les deux angles $\text{Mn-O}_{\text{pontant}}-\text{Mn}$ sont très proches de 90° . Cependant, le couplage est déterminé expérimentalement antiferromagnétique, le mécanisme de superéchange domine légèrement les interactions magnétiques. Nous pouvons mettre cette interaction sous la forme d'un Hamiltonien effectif de type Heisenberg (relation 4.35) que l'on écrit (pour rappel) de la manière suivante :

$$\hat{H}_{\text{Heisenberg}} = - \sum_{\langle a, b \rangle} J (\hat{s}_a \cdot \hat{s}_b - \hat{n}_a \hat{n}_b)$$

où la somme sur $\langle a, b \rangle$ couvre la totalité des sites magnétiques plus proches voisins. Nous assumerons dans tout ce chapitre qu'un couplage antiferromagnétique correspond à $J < 0$ et qu'un couplage ferromagnétique correspond à $J > 0$.

Le paramètre J est local et son calcul s'effectue sur des systèmes de dimension formellement finie contenant la physique pertinente. La corrélation électronique des couches $3d$ et les effets d'écrantage, nécessaires à l'évaluation de J , peuvent ainsi être traités explicitement sur un fragment environné. Les méthodologies utilisées pour construire le fragment et déterminer le couplage magnétique sont décrites dans le chapitre 2 paragraphe 2. En supposant que le spectre énergétique du fragment environné suit le spectre du Hamiltonien de Heisenberg, nous pouvons déduire la valeur du couplage magnétique en calculant l'énergie propre du fragment pour différentes excitations de spins.

Avant de détailler les résultats obtenus sur l'étude du couplage magnétique, détaillons les conditions dans lesquelles ont été effectués les calculs.

2.2.1 Détails techniques

Dans la structure de Lautenschlager *et al* [20], le composé MnWO_4 est constitué de deux atomes magnétiques par maille élémentaire. Nous avons étudié le dimère entre sites magnétiques plus proches voisins, c'est-à-dire entre les deux atomes magnétiques précédemment mentionnés. Le fragment est alors constitué de ces deux atomes magnétiques et des atomes d'oxygène formant les octaèdres de ces deux sites magnétiques. Deux atomes d'oxygène étant commun aux octaèdres, le fragment est formé au total de 12 atomes (voir figure 5.25). Le fragment est ensuite environné par deux couches de pseudopotentiels d'ions totaux (voir figure 5.26) puis placé dans un bain de charges ponctuelles (voir figure 5.27) afin de reproduire les principaux effets du reste du système périodique sur le fragment. Les symétries possibles lors de la génération de l'environnement sont supprimées car lorsque nous appliquons un champ électrique sur le système, ces symétries sont brisées. Dans la suite de ce chapitre, les atomes magnétiques seront notés Mn_1 et Mn_2 et les

deux atomes d'oxygène médiant les interactions seront notés O_1 et O_2 (voir figure 5.25).

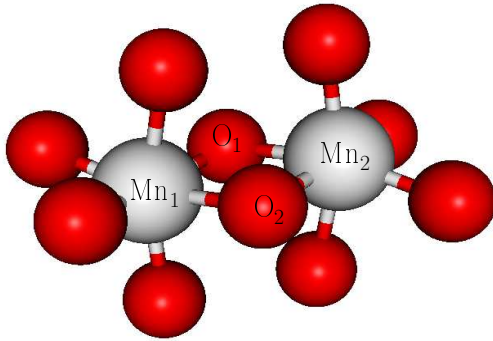


FIGURE 5.25 – Fragment Mn_2O_{10} extrait du composé $MnWO_4$.

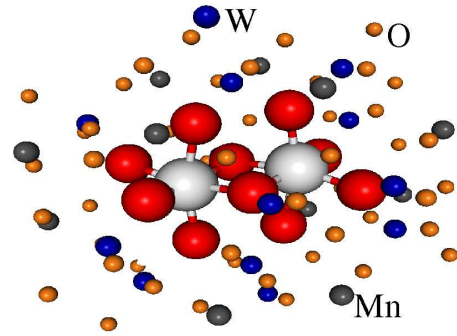


FIGURE 5.26 – Fragment Mn_2O_{10} environné par des pseudopotentiels d'ions totaux.

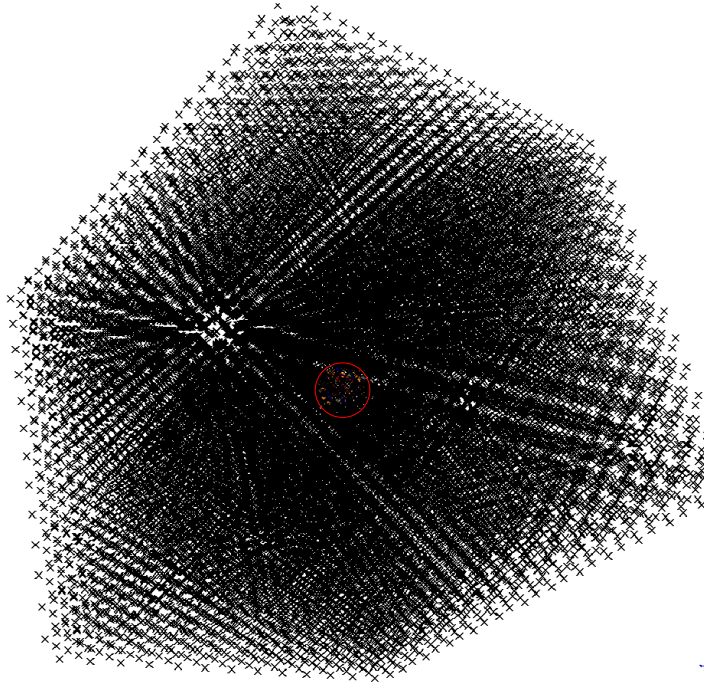


FIGURE 5.27 – Fragment Mn_2O_{10} et ses pseudopotentiels d'ions totaux immergés dans un bain de charges ponctuelles.

Un jeu d'orbitales gaussiennes est utilisé pour décrire les orbitales atomiques. Nous utilisons les mêmes bases que pour le composé $YMnO_3$ en ce qui concerne les atomes de manganèse et d'oxygène, c'est-à-dire une base de qualité 3ζ pour les atomes magnétiques et une base de qualité 3ζ pour les atomes d'oxygène munie d'une fonction de polarisation. Ces bases sont tirées de [155]. Les pseudopotentiels d'ions totaux sont tirées de [194] pour l'atome de tungstène, de [169] pour les atomes d'oxygènes et de [170] pour les atomes de manganèse. Les bases sont données explicitement en annexe de ce manuscrit. Au total, le système est formé de 214 orbitales.

Nous réalisons ensuite un calcul préparatoire d'interaction de configurations sur les états de spin $S_z = 0$ (6 états recherchés) prenant en compte l'ensemble des monoexcitations (CAS+S). Ce calcul permet l'extraction des orbitales favorisant les interactions magnétiques, comme nous l'avons dans le chapitre 2. Ce calcul préparatoire est très difficile à réaliser. En effet, le fragment Mn₂O₁₀ est formé par deux atomes de manganèse présentant 5 électrons célibataires chacun. Il y a donc 10 électrons célibataires dans l'espace actif contenant les 10 orbitales magnétiques. L'ensemble des monoexcitations sur cet espace actif entraîne beaucoup trop de déterminants pour permettre une diagonalisation. Nous avons donc gelé 26 orbitales occupées situées entre -20 et -1 hartree du niveau de Fermi et 132 orbitales virtuelles situées au delà de 0.85 hartree du niveau de Fermi. Le coût du calcul reste cependant important et ce calcul préparatoire est très long, durant entre six et neuf mois.

De manière identique au composé YMnO₃, nous utilisons la méthode SAS+S pour déterminer le couplage magnétique. En évaluant l'énergie propre des états $|S = 4; S_z = 4\rangle$ et $|S = 5; S_z = 4\rangle$, nous déterminons le couplage magnétique J sachant que l'écart énergétique donné par le spectre de l'Hamiltonien de Heisenberg de la relation 4.35 entre ces états vaut $5J$. Le spectre énergétique de l'Hamiltonien de Heisenberg est donné sur la table 5.11. Il est à noter que le calcul du couplage magnétique, de la génération de

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{Heisenberg}} |S = 5\rangle &= 0J |S = 5\rangle \\
 \hat{H}_{\text{Heisenberg}} |S = 4\rangle &= +5J |S = 4\rangle \\
 \hat{H}_{\text{Heisenberg}} |S = 3\rangle &= +9J |S = 3\rangle \\
 \hat{H}_{\text{Heisenberg}} |S = 2\rangle &= +12J |S = 2\rangle \\
 \hat{H}_{\text{Heisenberg}} |S = 1\rangle &= +14J |S = 1\rangle \\
 \hat{H}_{\text{Heisenberg}} |S = 0\rangle &= +15J |S = 0\rangle
 \end{aligned}$$

TABLE 5.11 – Valeur propre du spectre de l'Hamiltonien de Heisenberg (relation 4.35) pour le fragment Mn₂O₁₀.

l'environnement à l'obtention de la valeur de J , prend environ onze mois !

L'étude du couplage magnéto-électrique s'effectue en déterminant l'évolution du couplage magnétique J en fonction d'un champ électrique appliqué. Nous avons vu dans les chapitres 2 et 4 que l'application d'un champ électrique induit des déplacements atomiques que nous pouvons déterminer à partir de la relation 2.99. Ces déplacements dépendent de la matrice hessienne \mathcal{H} et des charges de Born déterminées lors des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons obtenu des résultats similaires avec

les fonctionnelles B3LYP et B1PW et avec les deux configurations magnétiques utilisées lors des calculs DFT. Nous avons choisi la matrice déterminée lors du calcul avec la fonctionnelle B3LYP en configuration ferromagnétique. Pour les mêmes raisons que lors de l'étude du composé YMnO₃, nous appliquons les déplacements atomiques calculés à la géométrie expérimentale établie à 1.5 K.

Nous avons appliqué le champ électrique dans les trois directions cristallographiques du composé pour des valeurs allant de quelques kV.cm⁻¹ à 5 MV.cm⁻¹. Ces valeurs de champs électriques induisent des déplacements allant jusqu'à 0.035 Å. Les temps de calcul, mentionnés en début de paragraphe, ne permettent pas de multiplier le nombre de points calculés sur les courbes ainsi que le nombre de direction d'application du champ électrique.

2.2.2 Couplage magnétique en champ nul

Nous avons tout d'abord essayé de déterminer la valeur du couplage magnétique entre sites magnétiques voisins lorsque le système n'est pas perturbé par l'application d'un champ électrique. Malheureusement, au moment de rédiger ce manuscrit, le calcul préparatoire n'était toujours pas terminé.

2.2.3 Évolution du couplage magnéto-électrique

Les tableaux 5.12 et 5.13 récapitulent les valeurs de couplage magnétique déterminées sous l'application d'un champ électrique dans les direction \vec{a} et \vec{b} . Dans ces tableaux, nous récapitulons également l'évolution des paramètres géométriques avec l'application du champ électrique, c'est-à-dire l'évolution des deux angles Mn-O_{pontant}-Mn, les quatre distances Mn-O_{pontant} et la distance Mn-Mn. L'évolution du couplage magnétique sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} est également tracée sur la figure 5.28. Au moment de rédiger ce manuscrit, les calculs de couplage magnétique lorsque \vec{E} est appliqué dans la direction \vec{c} n'étaient toujours pas terminés.

$\vec{\varepsilon} // \vec{d}$									
ε_a (kV.cm ⁻¹) (Å)	d_{Mn-Mn}	$d_{Mn_1-O_1}$ (Å)	$d_{Mn_1-O_2}$ (Å)	$d_{Mn_2-O_1}$ (Å)	$d_{Mn_2-O_2}$ (Å)	angle Mn ₁ -O ₁ -Mn ₂ (°)	angle Mn ₁ -O ₂ -Mn ₂ (°)	J (meV)	
0	3.282823	2.156586	2.271680	2.271705	2.156560	95.65449	95.65597	-	
100	3.282823	2.156532	2.271710	2.271650	2.156589	95.65765	95.65429	0.6582706	
250	3.282823	2.155844	2.272432	2.270928	2.157277	95.69797	95.61397	0.7847972	
750	3.282822	2.154414	2.273939	2.269425	2.158712	95.78201	95.53000	1.5029234	
1000	3.282822	2.153699	2.274692	2.268675	2.159430	95.82405	95.48804	1.8112574	
1500	3.282821	2.152272	2.276202	2.267175	2.160868	95.90818	95.40417	1.8710315	
3500	3.282819	2.146587	2.282260	2.264498	2.166643	96.24523	95.06924	1.3762484	
5000	3.282817	2.142347	2.286825	2.256737	2.170997	96.49860	94.81868	1.1626929	

TABLE 5.12 – Évolution du couplage magnétique sous champ électrique appliqué dans la direction \vec{d} . Ce tableau récapitule également l'évolution des paramètres géométriques.

$\vec{\varepsilon} // \vec{b}$									
ε_b (kV.cm ⁻¹)	d_{Mn-Mn}	$d_{Mn_1-O_1}$ (Å)	$d_{Mn_1-O_2}$ (Å)	$d_{Mn_2-O_1}$ (Å)	$d_{Mn_2-O_2}$ (Å)	angle Mn ₁ -O ₁ -Mn ₂ (°)	angle Mn ₁ -O ₂ -Mn ₂ (°)	J (meV)	
0	3.282823	2.156586	2.271680	2.271705	2.156560	95.65449	95.65597	-	
100	3.282823	2.156647	2.272021	2.271339	2.156474	95.66350	95.64884	0.151165	
250	3.282823	2.156778	2.272533	2.270827	2.156344	95.67479	95.63713	0.1487325	
750	3.282823	2.157214	2.274240	2.269123	2.155912	95.71238	95.59939	-	
1500	3.282824	2.157872	2.276802	2.266568	2.155269	95.76859	95.54262	1.2304753	
3500	3.282825	2.159654	2.283645	2.259767	2.153581	95.91754	95.39030	1.7802386	
5000	3.282826	2.161015	2.288789	2.254677	2.152339	96.02832	95.27518	1.7078159	

TABLE 5.13 – Évolution du couplage magnétique sous champ électrique appliqué dans la direction \vec{b} . Ce tableau récapitule également l'évolution des paramètres géométriques.

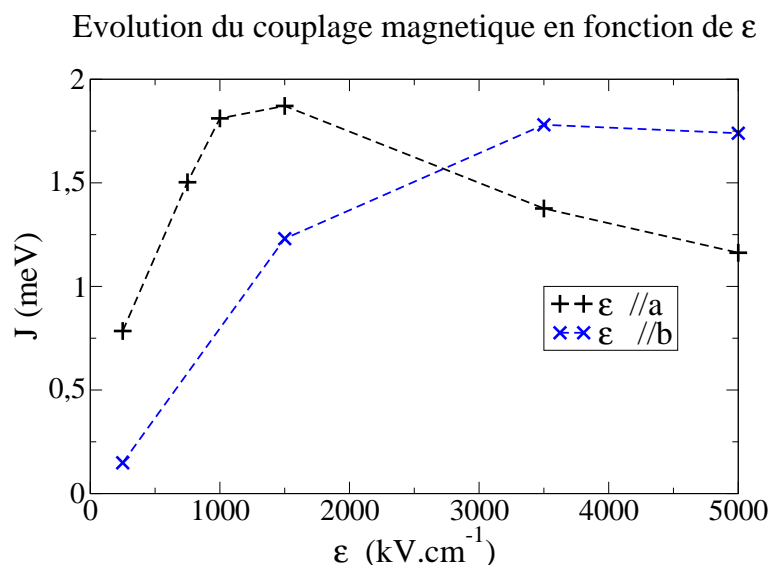


FIGURE 5.28 – Évolution du couplage magnétique en fonction d'un champ électrique appliqué dans les directions cristallographiques \vec{a} et \vec{b} .

Pour les deux directions \vec{a} et \vec{b} , bien que nous n'ayons pas la valeur du couplage magnétique en champ nul, nous observons une forte augmentation en valeur absolue du couplage magnétique sous l'effet d'un champ électrique pour les deux directions d'application de $\vec{\epsilon}$. Cependant, nous déterminons des valeurs de couplage magnétique positives, signifiant que notre système est ferromagnétique sous champ. La structure cristallographique que nous utilisons dans la phase AF1 est en quelque sorte une moyenne de la vraie structure de cette phase. Dans la direction \vec{c} , nous aurions donc soit un couplage entre sites magnétiques plus proches voisins ferromagnétique ou antiferromagnétique. La structure utilisée pour nos calculs peut donc présenter un couplage magnétique positif ou négatif, et proche de zéro. Ceci peut en partie expliquer la très grande difficulté à faire converger le calcul de couplage magnétique en champ électrique nul.

À partir de nos calculs, nous pouvons tout de même déterminer la tendance de l'évolution du couplage magnéto-électrique. Pour un champ électrique appliqué dans la direction \vec{a} , nous observons une oscillation de la valeur absolue du couplage magnétique sous l'effet d'un champ électrique. L'amplitude du couplage magnétique augmente très fortement jusqu'à une valeur de champ électrique d'environ 1.5 MV.cm^{-1} . Au delà de cette valeur, la valeur du couplage magnétique est légèrement affaiblie. Pour un champ électrique appliqué dans la direction \vec{b} , nous observons un comportement légèrement différent de la valeur absolue du couplage magnétique en comparaison de l'application de $\vec{\epsilon}$ selon \vec{a} . L'amplitude du couplage magnétique augmente fortement mais atteint sa valeur maximale pour un champ électrique d'environ 3.5 MV.cm^{-1} . Au delà de cette valeur, le couplage magnétique semble saturer et rester quasiment constant.

À faibles champs électriques et dans les deux directions \vec{a} et \vec{b} d'application du champ électrique, la pente de la courbe représentant l'évolution de J en fonction de $\vec{\epsilon}$ est très forte, devenant presque verticale pour la direction d'application \vec{a} du champ électrique. Ces pentes témoignent d'un fort effet magnéto-électrique dans ce composé, en accord avec les différents effets magnéto-électriques déterminés expérimentalement.

Essayons d'expliquer les évolutions du couplage magnétique en fonction de la direction du champ électrique appliqué. Les déplacements atomiques pour $\vec{\epsilon}$ dans la direction \vec{a} sont représentés sur la figure 5.29 et pour $\vec{\epsilon}$ dans la direction \vec{b} sont représentés sur la figure 5.30. Les modifications des paramètres géométriques sont également reportées dans les tableaux 5.12 et 5.13. Nous pouvons tout d'abord noter que la distance Mn-Mn pour les deux directions d'application de $\vec{\epsilon}$ reste constante. L'échange direct n'est donc pas modifié et le terme ferromagnétique est donc constant. Par contre, les deux angles Mn₁-O-Mn₂ et les quatre distances Mn-O sont très affectés par l'application du champ électrique. L'application du champ électrique agit différemment sur les deux chemins de superéchange, ce qui affecte fortement le terme antiferromagnétique dans ce système. Il est donc difficile de rationaliser simplement l'effet de $\vec{\epsilon}$ sur J à partir des modifications structurales.

Une solution possible pour déterminer l'effet du champ électrique sur le couplage magnétique serait de réaliser une analyse détaillée de chaque chemin de superéchange et de déterminer la dépendance de ces chemins aux coordonnées cristallographiques du système comme nous l'avons effectué pour le composé MnF₂. Cependant, d'après nos résultats, nous pouvons dire que le terme de superéchange est globalement diminué quand le champ électrique est appliqué selon \vec{a} et \vec{b} . À des valeurs intenses de $\vec{\epsilon}$ (non pertinentes physiquement) la tendance est inversée.

Nous avons déterminé l'effet électrostrictif d'un champ électrique appliqué sur le couplage magnétique. Il reste maintenant à regarder l'effet de l'interaction spin-orbite sur le couplage magnétique.

2.2.4 Évolution du couplage spin-orbite

De manière identique au travail effectué pour le composé YMnO₃, afin d'observer l'effet de l'interaction de spin-orbite (Dzyaloshinskii-Moriya) sur l'évolution du couplage magnétique par rapport aux effets magnéto-élastiques, nous avons étudié l'évolution du couplage magnétique incluant l'interaction spin-orbite en fonction d'un champ électrique $\vec{\epsilon}$ appliqué, pour les mêmes directions et valeurs de $\vec{\epsilon}$ que mentionnées dans le paragraphe précédent.

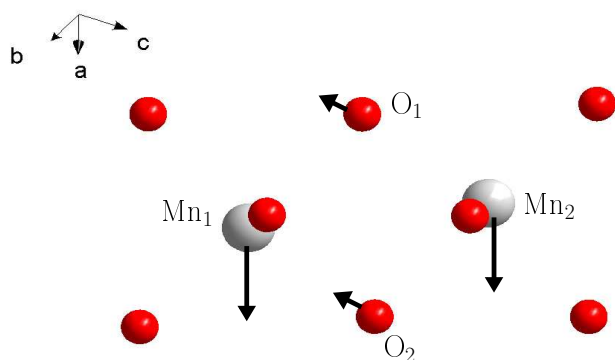


FIGURE 5.29 – Sens des déplacements engendrés par l'application d'un champ électrique dans la direction \vec{a} .

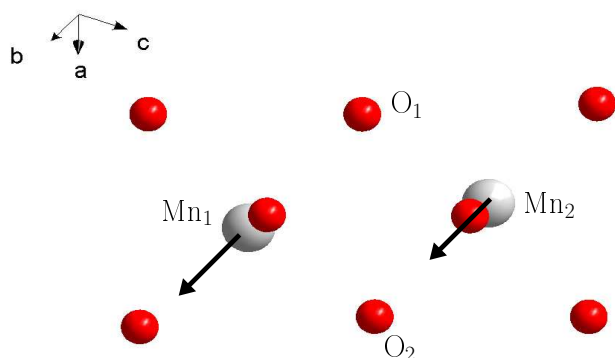


FIGURE 5.30 – Sens des déplacements engendrés par l'application d'un champ électrique dans la direction \vec{b} .

Nous utilisons pour cela le programme EPCISO et la méthodologie décrite dans le chapitre 2 paragraphe 2.4. Les tableaux 5.14 et 5.15 récapitulent les valeurs de J calculées en prenant en compte l'interaction de spin-orbite sur le fragment Mn_2O_{10} pour un champ électrique appliqué dans la direction \vec{a} et \vec{b} respectivement.

Les figures 5.31 et 5.32 reportent l'évolution du couplage magnétique avec le couplage spin-orbite (rond) ou sans couplage spin-orbite (plus ou croix) pour un champ électrique appliqué dans la direction \vec{a} ou \vec{b} . Nous observons sur ce tracé un léger décalage entre les points déterminés avec et sans cette interaction. La correction apportée par le couplage spin-orbite sur les valeurs de couplage magnétique est de l'ordre de 2.5×10^{-2} meV, ce qui est négligeable par rapport aux valeurs de couplages magnétiques calculées, mais cette correction est tout de même un ordre de grandeur plus importante que celle déterminée

ε_a ($kV.cm^{-1}$)	J_{SO} (meV)	$\Delta(J - J_{SO})$ (meV)
0	-	-
100	0.6734817	-0.015439
250	0.7995793	-0.014782
750	1.5292798	-0.026356
1000	1.8432991	-0.0320417
1500	1.9078445	-0.036813
3500	1.3945290	-0.018281
5000	1.1793958	-0.016703

TABLE 5.14 – Effet du couplage spin-orbite sur le couplage magnétique pour un champ électrique appliqué dans la direction \vec{a} .

ε_b ($kV.cm^{-1}$)	J_{SO} (meV)	$\Delta(J - J_{SO})$ (meV)
0	-	-
100	-	-
250	0.1456353	-0.003097
750	-	-
1500	1.2535740	-0.023099
3500	1.8130401	-0.032801
5000	1.7402224	-0.032407

TABLE 5.15 – Effet du couplage spin-orbite sur le couplage magnétique pour un champ électrique appliqué dans la direction \vec{b} .

pour le composé $YMnO_3$. Le couplage spin-orbite semble avoir un rôle tout à fait négligeable dans l'évolution de l'amplitude du couplage magnétique par rapport aux effets électrostrictif dans ce composé multiferroïque de type II, même s'il est à l'origine de la structure magnétique incommensurable en spirale de la phase AF2.

3 Conclusion

Nous avons réalisé une étude des propriétés structurales et magnétiques du composé $MnWO_4$. Les calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité permettent de reproduire le spectre de phonons de ce matériau. Malgré la non prise en compte de la structure magnétique, nous trouvons un bon accord entre les valeurs des fréquences de vibrations que nous calculons et les données Raman disponibles dans la littérature. Nos erreurs sur les fréquences de vibrations sont toutes situées dans la barre d'erreur classique de la DFT. Les calculs de fréquence effectués en configuration ferromagnétique et « antiferromagnétique » montrent une superposition quasiment parfaite des modes de vibrations, et aucune variation sur la fréquence des modes n'est évaluée par les calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce résultat semble en accord avec les données expérimentales où aucunes anomalies sur les spectres de vibrations n'ont été observées à ce jour au passage des transitions magnétiques.

Malgré le coût en temps de calcul, la méthode SAS+S permet de déterminer les couplages magnétiques dans ce composé présentant cinq couches ouvertes et de déterminer de très petites valeurs de couplage magnétique. Ce résultat valide une fois de plus la méthode

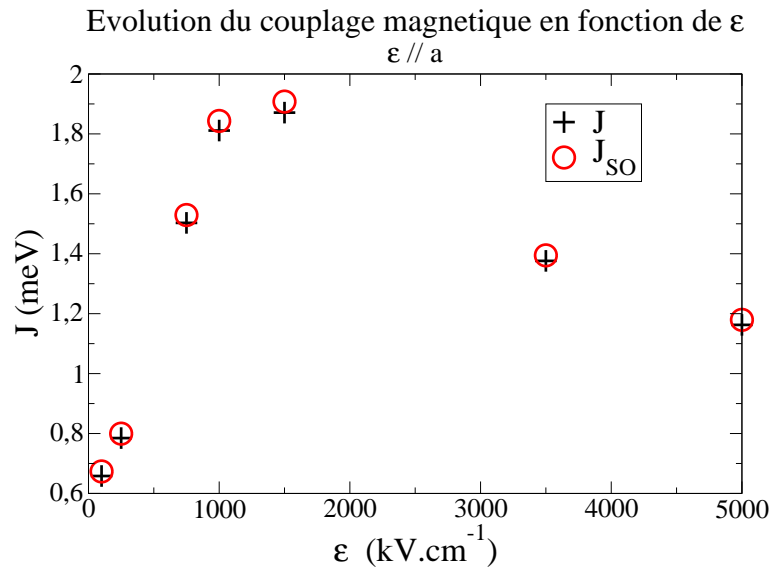


FIGURE 5.31 – Évolution du couplage magnétique avec l'interaction de spin-orbite (rond) et sans interaction de spin-orbite (plus) avec un champ électrique $\vec{\varepsilon}$ appliqué dans la direction \vec{a} .

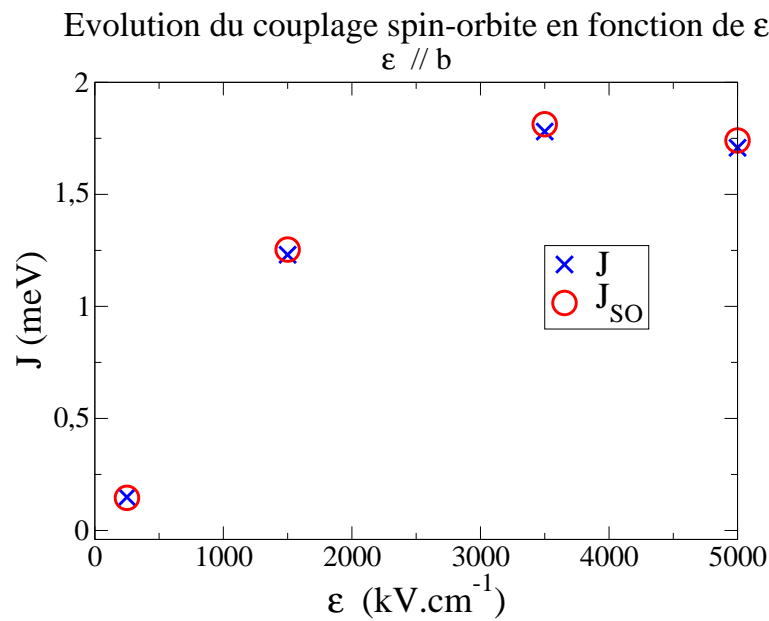


FIGURE 5.32 – Évolution du couplage magnétique avec l'interaction de spin-orbite (rond) et sans interaction de spin-orbite (croix) avec un champ électrique $\vec{\varepsilon}$ appliqué dans la direction \vec{b} .

SAS+S pour calculer les couplages magnétiques sur les systèmes à nombreuses couches ouvertes. D'un point de vue physique, l'étude du couplage magnétique en fonction d'un champ électrique appliqué sur le système nous permet d'observer l'évolution du couplage magnéto-électrique. L'application d'un champ électrique diminue fortement le terme de

superéchange alors que le terme d'échange direct, ferromagnétique, reste constant. Nous observons donc une très forte variation en amplitude du couplage magnétique, celui-ci devenant de plus en plus ferromagnétique. Pour des champs électriques appliqués selon \vec{a} ou \vec{b} , l'amplitude du couplage magnétique augmente, puis à champs électriques très intenses non pertinents physiquement, la tendance est inversée.

Les calculs de couplage magnétique incluant le couplage spin-orbite nous indiquent que la correction apportée par le couplage spin-orbite est d'environ 2.5×10^{-2} meV en moyenne, ce qui est négligeable par rapport aux contributions électrostrictives qui sont calculées.

L'objectif de ce travail était de déterminer la nature et les mécanismes mis en jeu dans ce composé multiferroïque de type II. Comme pour le composé YMnO_3 , la méthodologie que nous avons développée a permis d'arriver à ces résultats. Dans le composé MnWO_4 , nous observons un effet magnéto-électrique fort par comparaison avec le composé YMnO_3 . Les modifications structurales engendrées par l'application d'un champ électrique gouvernent l'évolution du couplage magnéto-électrique, et ceci bien que l'interaction de spin-orbite soit responsable de la structure magnétique incommensurable en spirale de ce type de composé.

À partir de nos résultats et de la littérature, nous pouvons penser que le couplage spin-orbite induit la structure magnétique en spirale par un léger déplacement des densités électronique, puis le couplage magnéto-strictif induit de faibles déplacements atomiques qui conduisent à une structure cristallographique incommensurable de vecteur de modulation $\vec{q}^l = 2\vec{q}^m$. C'est enfin ces déplacements des atomes qui sont principalement responsables des modifications des couplages magnétiques.

Ainsi, malgré la faiblesse de la contribution de l'interaction spin-orbite dans l'amplitude des interactions magnétiques, cette dernière interaction reste essentielle à l'existence d'un couplage magnéto-électrique, même si de forts effets magnéto-strictif sont nécessaires pour médier et amplifier son effet sur les interactions magnétiques.

En conclusion, il serait utile de poursuivre l'étude du couplage magnétique en fonction du champ électrique sur ce composé. En effet, nous nous sommes intéressés uniquement à l'évolution du couplage magnétique entre plus proches voisins. Il existe 11 couplages magnétiques différents dans cette structure parmi lesquels J_3 et J_4 sont évalués expérimentalement autour de la même valeur que J_1 . Il serait intéressant de déterminer l'évolution de ces couplages en fonction d'un champ électrique appliqué, mais aussi de déterminer l'évolution des couplages magnétiques quand la direction d'application du champ électrique est inversée.

Conclusion

Pendant cette thèse, nous avons étudié trois composés à base d'atomes de manganèse : MnF_2 , YMnO_3 et MnWO_4 . Ces systèmes présentent une très forte corrélation électronique pour les électrons situés près du niveau de Fermi. Le rôle de ces derniers est plus ou moins important selon le type de propriété que nous souhaitons étudier. Pour les propriétés électriques et structurales, peu dépendantes des électrons situés près du niveau de Fermi, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le choix de cette méthode s'est avéré judicieux tant pour l'évaluation des spectres de phonons réalisés sur les trois composés que pour l'étude de la polarisation spontanée du composé YMnO_3 . L'étude des couplages magnétiques, dépendant essentiellement des électrons corrélés, a été effectuée quant à elle par des calculs corrélés sur fragments environnés. La méthodologie SAS+S qui a été développée pour évaluer ces couplages magnétiques sur des systèmes présentant de nombreuses couches ouvertes s'est révélée très fiable pour évaluer les valeurs de couplages magnétiques. À partir de cette approche, nous avons proposé une méthodologie pour déterminer l'évolution des couplages magnétiques en fonction d'un champ électrique appliqué. À notre connaissance, c'est la première fois qu'une telle étude est réalisée. Cette méthodologie a permis de déterminer le couplage magnéto-électrique, et surtout l'importance relative des effets électro-strictifs par rapport aux effets de l'interaction spin-orbite.

L'étude que nous avons réalisée des composés purement magnétique (MnF_2) ou magnéto-électrique (YMnO_3 et MnWO_4) à base d'atomes de manganèse permet de proposer plusieurs conclusions. Nous constatons que le rôle du magnétisme sur le spectre de phonon, la polarisation et sur le couplage magnétique s'effectue de manière indirecte et en deux temps. La mise en ordre magnétique induit des modifications structurales et ce sont ces dernières qui sont principalement responsables de la modification de ces propriétés. En effet, bien que les ordres magnétiques que nous avons imposés lors des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité ne soient pas représentatifs des véritables ordres magnétiques, nous avons observé qu'ils provoquent uniquement des variations de quelques cm^{-1} sur les fréquences de vibrations. Ces variations étant d'un ordre de grandeur plus faible que l'erreur typique de la DFT sur les fréquences de vibrations, nous pouvons conclure que l'influence directe de l'ordre magnétique sur le spectre de phonons

est faible et que les effets du magnétisme interviennent principalement à travers les modifications structurales que ce dernier impose. Pour le composé YMnO_3 , les calculs de la polarisation spontanée pour différentes structures cristallographiques, tant dans la phase antiferromagnétique que paramagnétique, ont permis de retrouver les valeurs mesurées expérimentalement, ceci bien que les calculs soient réalisés dans une représentation magnétique incorrecte (ferromagnétique). Seule la prise en compte de la structure cristallographique semble cruciale à l'évaluation de la polarisation. L'étude du couplage magnéto-électrique sur le composé multiferroïque de type I, YMnO_3 , et le composé multiferroïque de type II, MnWO_4 , nous a également permis de déterminer que l'amplitude du couplage magnéto-électrique est principalement gouvernée par les déplacements du réseau, résultant de l'application d'un champ électrique. En effet, nous avons calculé que les effets électro-strictifs sont plusieurs ordres de grandeurs plus importants que la contribution de l'interaction de spin-orbite. Ces résultats nous laissent penser que les déplacements de réseau, induits par la mise en ordre magnétique ou par l'application d'un champ électrique, sont les principaux responsables de l'évolution des propriétés structurales, électriques et magnétiques. Cependant, bien que la contribution du couplage spin-orbite à l'amplitude du couplage magnéto-électrique soit faible, il apparaît nécessaire de distinguer son rôle et son importance dans les deux matériaux multiferroïques que nous avons étudiés.

Pour le composé YMnO_3 , le couplage spin-orbite semble avoir un effet peu important. En effet, cette interaction n'induit qu'une composante ferromagnétique des moments dans la phase antiferromagnétique. Il en résulte une modification du groupe magnétique de la phase antiferromagnétique mais pas de l'ordre antiferromagnétique des moments ou de la polarisation. Comme nous l'avons vu dans le développement de Landau, la variation de la polarisation à la mise en ordre magnétique est couplée au paramètre d'ordre antiferromagnétique à l'ordre la plus élevé, et seulement de manière secondaire à la composante ferromagnétique du terme de Dzyaloshinskii-Moriya. Ces résultats nous laissent penser que ce sont effectivement les modifications structurales, engendrées par l'ordre magnétique antiferromagnétique ou par l'application d'un champ électrique, qui sont responsables du couplage magnéto-électrique. Le rôle de l'interaction spin-orbite nous apparaît donc comme limité dans ce composé multiferroïque de type I.

Nous ne pouvons pas en dire de même pour le composé multiferroïque de type II, MnWO_4 . En effet, l'interaction de spin-orbite est essentielle à la multiferroïcité de ce matériau, ceci bien que sa contribution dans l'amplitude du couplage magnéto-électrique soit relativement peu élevée. Cette interaction est responsable de la multiferroïcité de ce matériau. En effet, sans le spin-orbite, il n'y aurait pas de mise en ordre magnétique en spirale des spins. Ainsi le couplage spin-orbite est responsable d'un ordre magnétique en spirale qui entraîne des déplacements atomiques. Ces derniers jouent alors le rôle « d'amplificateurs ». Ils médient et amplifient l'effet du spin-orbite sur les interactions magnétiques

et donnent lieu au fort couplage magnéto-électrique dans ce composé. Cette interaction apparaît donc comme fondatrice de la multiferroïcité de ce matériau.

L'étude du composé MnWO_4 que nous avons faite est incomplète ; il semblerait utile de poursuivre cette étude. Tout d'abord, il serait intéressant de déterminer les autres couplages magnétiques et leurs évolutions en fonction d'un champ électrique appliqué. Dans un deuxième temps, il serait utile de déterminer leurs évolutions lorsque le champ électrique est renversé spatialement en $\vec{\epsilon} \rightarrow -\vec{\epsilon}$. En effet, le changement du sens d'application de $\vec{\epsilon}$ ne devrait pas fournir la même évolution des interactions magnétiques.

De manière plus générale, il semble nécessaire d'étendre l'étude que nous avons effectuée à d'autres composés multiferroïques, autant de type I que de type II, afin de déterminer si les conclusions tirées de ce travail peuvent être élargies à d'autres matériaux multiferroïques ou seulement restreintes aux deux matériaux étudiés au cours de cette thèse.

Enfin, il serait intéressant de déterminer l'influence du réseau magnétique provenant des terres rares sur le couplage magnéto-électrique et pour cela étudier des composés multiferroïques, comme les manganites hexagonales telles que le composé HoMnO_3 . La question est de déterminer de quelle manière la contribution du réseau magnétique provenant des terres rares peut modifier les mécanismes du couplage magnéto-électrique et peut induire une modification de l'amplitude de ce dernier. Cependant, une telle étude par des calculs *ab initio* serait rendue très difficile de part la taille des systèmes mis en jeu et pourrait nécessiter des développements méthodologiques nouveaux.

Appendices

Annexe A

Bases et pseudopotentiels utilisés

Dans cette annexe, nous allons expliciter les bases utilisées lors des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité et d'interaction de configurations. Définissons tout d'abord les notations que nous allons utiliser pour écrire les bases et pseudopotentiels utilisés lors des calculs.

Dans notre travail, un pseudopotentiel est défini par trois termes :

- un paramètre Coulombien C de la forme

$$C = \frac{-Z_{NUC}}{r} \quad (\text{A.1})$$

avec Z_{NUC} la charge contenu dans le pseudopotentiel

- un terme local W_0

$$W_0 = \sum_{k=1}^M r^{n_k} C_k e^{-\alpha_k r^2} \quad (\text{A.2})$$

- un terme semi local SL

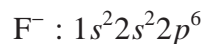
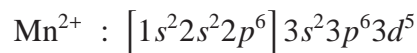
$$SL = \sum_{l=0}^1 \left[\sum_{k=1}^{M_l} r^{n_{kl}} C_{kl} e^{-\alpha_{kl} r^2} \right] P_l \quad (\text{A.3})$$

avec P_l un opérateur projection relié au moment angulaire l et avec α_{kl} , C_{kl} et n_{kl} l'exposant, le coefficient et l'exposant du facteur r des gaussiennes.

Les bases de valence sont données sous forme de tableau avec les exposants des gaussiennes sur la première colonne et la matrice des coefficients formant les contractions des gaussiennes sur les colonnes suivantes.

1 MnF₂

Dans le composé MnF₂, les ions présentent les configurations électroniques suivantes :



Pour les calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons utilisé un pseudopotentiel relativiste (de type Dolg) représentant les électrons de cœur entre crochets pour l'ion Mn²⁺, tiré de [131] (voir tableau A.2). La base de valence associée est de qualité 2 ζ [132] (voir tableau A.1). Une base tous électrons de qualité 3 ζ est utilisée pour les ions F⁻ [133] (voir tableau A.3).

Orbitales s			
exposants	coefficients	coefficients	coefficients
15.5640010	1.0997890	–	–
13.2869280	–1.3058510	–	–
6.1372810	–0.7680240	–	–
1.7659830	–	1.0	–
0.7137740	–	–	1.0
Orbitales p			
exposants	coefficients	coefficients	coefficients
27.4320610	0.0838510	–	–
11.3668730	–1.0649650	–	–
4.4525400	–	0.2026520	–
1.8534590	–	0.8317540	–
0.6451800	–	–	1.0
Orbitales d			
exposants	coefficients	coefficients	
29.5142230	0.0371620	–	
8.9628240	0.1827450	–	
3.0279670	0.4356070	–	
0.9832920	0.5770530	–	
0.2703250	–	1.0	

TABLE A.1 – Base de valence associée à l'atome de manganèse dans l'étude DFT du composé MnF₂.

Mn - $Z_{NUC}=15$			
	exposants	coefficients	n_{kl}
l=0 M_0	18.520000	226.430902	0
	8.373000	30.359072	0
l=1 M_1	18.920000	142.154705	0
	8.017000	21.536509	0
l=2 M_2	22.720000	-22.568119	0
	7.640000	-1.205810	0

TABLE A.2 – Pseudopotentiel (de type Dolg) utilisé pour représenter les électrons de cœur de l'atome de manganèse pour l'étude DFT du composé MnF_2 .

Orbitales s				
exposants	coefficients	coefficients	coefficients	coefficients
13770.0	0.000877	–	–	–
1590.0	0.00915	–	–	–
326.5	0.0486	–	–	–
91.66	0.1691	–	–	–
30.46	0.3708	–	–	–
19.000	–	-0.1094	–	–
11.50	0.41649	–	–	–
4.76	0.1306	–	–	–
4.530	–	-0.1289	–	–
1.387	–	1.0	–	–
0.437	–	–	1.0	–
0.147	–	–	–	1.0
Orbitales p				
exposants	coefficients	coefficients	coefficients	
19.000	0.1244	–	–	
4.530	0.5323	–	–	
1.387	1.0	–	–	
0.437	–	1.0	–	
0.147	–	–	1.0	

TABLE A.3 – Base de valence associée à l'atome de fluor pour l'étude DFT du composé MnF_2 .

2 YMnO₃

2.1 Calcul de théorie de la fonctionnelle de la densité

Les ions dans le composé YMnO₃ présentent les configurations électroniques suivantes :

$$\begin{aligned} Mn^{3+} &: [1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^6 3d^4 \\ Y^{3+} &: [1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}] 4s^2 4p^6 \\ O^{2-} &: 1s^2 2s^2 2p^6 \end{aligned}$$

Des pseudopotentiels de Hay-Wadt sont utilisés pour représenter les électrons de cœur entre crochets des ions Mn³⁺ et Y³⁺ [158] (voir tableaux A.5 et A.7). Une base de valence formée de trois contractions *sp* et de deux contractions *d* est utilisée pour l'atome de manganèse [156] (voir tableau A.4). Une base de valence formée de deux contractions *sp* est utilisée pour l'atome d'yttrium, une orbitale de polarisation *d* est ajoutée [157] (voir tableau A.8). Enfin, une base tous électrons de qualité 2 ζ est utilisée pour l'atome d'oxygène (voir tableau A.6). La base étendue également utilisée pour l'atome d'yttrium avec deux fonctions de polarisation est donnée dans le tableau A.9 et est tirée de [158]. Nous avons utilisé des pseudopotentiels de Hay-Wadt sur l'atome de manganèse pour homogénéiser les calculs, ce type de pseudopotentiels étant le seul disponible pour l'atome d'yttrium.

Orbitales s			
exposants	coefficients	coefficients	coefficients
22.9512	-0.00189	-	-
5.135427	-0.66108	-	-
3.61422	0.42947	-	-
1.283	-	1.0	-
0.5058	-	-	1.0
Orbitales p			
exposants	coefficients	coefficients	coefficients
22.9512	0.02872	-	-
5.135427	0.24531	-	-
3.61422	-0.52347	-	-
1.283	-	1.0	-
0.5058	-	-	1.0
Orbitales d			
exposants	coefficients	coefficients	
35.3511	0.02748	-	
9.6888	0.14835	-	
3.2186	0.36932	-	
1.09526	0.47933	-	
0.3562	-	1.0	

TABLE A.4 – Base de valence associée à l’atome de manganèse pour l’étude DFT composé YMnO_3 .

Mn - $Z_{NUC}=15$			
	exposants	coefficients	n_{kl}
M	357.3914469	-10.0	1
	64.6477389	-60.2990287	2
	16.0960833	-10.4217834	2
l=0 M_0	107.4127215	3.0	0
	111.4958973	16.2591819	1
	46.5568346	276.9373928	2
	8.3688135	241.3174342	2
	7.7237489	-146.4635329	2
l=1 M_1	80.0415103	5.0	0
	105.6043646	5.7589756	1
	40.8300466	285.2918654	2
	8.0098457	143.4222647	2
	7.3390928	-88.7031851	2

TABLE A.5 – Pseudopotentiel de Hay-Wadt utilisé pour représenter les électrons de cœur de l'atome de manganèse pour l'étude DFT du composé $YMnO_3$.

Orbitales s			
exposants	coefficients	coefficients	coefficients
7817.000	0.001176	–	–
1176.0000	0.008968	–	–
273.2000	0.042868	–	–
81.1700	0.143930	–	–
27.1800	0.355630	–	–
9.5320	0.461248	–0.154153	–
3.4140	0.140206	–	–
0.9398	–	1.056914	–
0.2846	–	–	1.0
Orbitales p			
exposants	coefficients	coefficients	
35.18000	0.019580	–	
7.904000	0.124200	–	
2.305000	0.394714	–	
0.717100	0.627376	–	
0.213700	–	1.0	

TABLE A.6 – Base de valence associée à l'atome d'oxygène pour l'étude DFT du composé YMnO_3 .

Mn - $Z_{NUC}=28$			
	exposants	coefficients	n_{kl}
M	578.4310349	-0.0404817	0
	152.7792004	-20.6194344	1
	44.9301524	-116.7522279	2
	11.4587918	-43.7975806	2
	3.7523267	-5.4247609	2
l=0 M_0	59.4715114	2.9801339	0
	17.2173553	34.7834676	1
	18.4797093	28.8453246	2
	4.3276192	64.7642088	2
l=1 M_1	45.7271005	4.9885783	0
	49.4595886	19.6506564	1
	18.9952373	194.0943181	2
	3.6603193	43.1349769	2
l=2 M_2	62.8268435	3.0066647	0
	31.8897904	25.9879250	1
	18.3646572	85.7172897	2
	7.3062400	48.7792568	2
	2.4051635	11.4535104	2

TABLE A.7 – Pseudopotentiel de Hay-Wadt utilisé pour représenter les électrons de cœur de l'atome d'yttrium pour l'étude DFT du composé $YMnO_3$.

Orbitales s		
exposants	coefficients	coefficients
3.87710632535	0.2406986943	–
2.67832616053	–0.817438937	–
0.861411547924	0.8432414175	–
0.338	–	1.0
Orbitales p		
exposants	coefficients	coefficients
3.87710632535	–0.1109903972	–
2.67832616053	–0.0447243390	–
0.861411547924	0.9055003796	–
0.338	–	1.0
Orbitales d		
exposants	coefficients	
0.996242225138	0.903211811619	
0.331873211212	1.80273382161	

TABLE A.8 – Base de valence associée à l’atome d’yttrium pour l’étude DFT du composé YMnO_3 .

Orbitales s			
exposants	coefficients	coefficients	coefficients
1.751	–1.1617905	–	–
1.143	1.2958877	–	–
0.3581	0.7115125	–1.1914054	–
0.1058	–	–	0.9281063
Orbitales p			
exposants	coefficients	coefficients	
3.8840000	–0.0820601	–	
0.7660000	0.6756413	–	
0.28960000	0.4195482	–0.1501080	
0.0629000	–	1.0686926	
Orbitales d			
exposants	coefficients	coefficients	
1.5230000	0.1074843	–	
0.5634000	0.4563954	–	
0.1834000	0.6039855	1.0	

TABLE A.9 – Base étendue pour l’atome d’yttrium pour l’étude DFT du composé YMnO_3 .

2.2 Calcul d'interaction de configurations

Un pseudopotentiel est utilisé pour représenter les électrons de cœur des atomes de manganèse. Nous n'explicitons pas le pseudopotentiel de cœur de cet atome. Une base de valence de Barandiaran, relativiste de type Cowan Griffin de qualité 3ζ , est utilisée pour l'atome de manganèse [155] (voir tableau A.11) et une base tous électrons de qualité 3ζ est utilisée pour les atomes d'oxygène [155], plus une fonction de polarisation (voir tableau A.10).

orbitales s				
exposants	coefficients	coefficients	coefficients	coefficients
7816.54	0.002031	–	–	–
1175.82	0.015436	–	–	–
273.188	0.073771	–	–	–
81.1696	0.247606	–	–	–
27.1836	0.611832	–	–	–
9.5322	–	1.0	–	–
3.4136	0.241205	–	–	–
0.9398	–	–	1.0	–
0.2846	–	–	–	1.0
Orbitales p				
exposants	coefficients	coefficients		
35.1832	0.019580	–		
7.904	0.124189	–		
2.3051	0.394727	–		
0.7171	0.627375	–		
0.2137	–	1.0		
Orbitales d				
exposants	coefficients			
0.85	1.0			

TABLE A.10 – Base de l'atome d'oxygène utilisée dans les calculs d'interaction de configuration sur le composé YMnO_3 .

Orbitales s				
exposants	coefficients	coefficients	coefficients	
3888.34098	-0.00128436469	-	-	
560.747907	-0.00877824023	-	-	
122.96968	-0.02722737690	-	-	
11.5783124	0.11842651500	-	-	
4.3023443	0.08717413280	-	-	
2.1359198	-0.19453056200	-	-	
0.77690059	-0.32959641100	-	-	
0.0990704871	0.65922687300	1.0	-	
0.0366718071	0.47424121800	-	1.0	
Orbitales p				
exposants	coefficients	coefficients	coefficients	
262.885528	-0.0173559219	-	-	
60.4536013	-0.1042421260	-	-	
17.999498	-0.2451945120	-	-	
2.13405706	0.6199798070	-	-	
0.708393156	0.4728888770	1.0	-	
0.092000000	-	-	1.0	
Orbitales d				
exposants	coefficients	coefficients	coefficients	coefficients
35.3566476	0.027046	-	-	-
9.73675350	0.144065	-	-	-
3.24712882	0.364122	-	-	-
1.09451716	0.481246	1.0	-	-
0.334512045	0.315490	-	1.0	-
0.105400000	0.000000	-	-	1.0

TABLE A.11 – Base de valence pour l'atome de manganèse pour les calculs d'interaction de configurations sur le composé $YMnO_3$.

3 MnWO₄

3.1 Calcul de théorie de la fonctionnelle de la densité

Une base tous électrons est utilisée pour l'atome d'oxygène de qualité 2ζ . Cette base est tirée de [155] et est identique à celle utilisée pour l'étude du composé YMnO₃ (voir tableau A.6). Pour les atomes de manganèse et de tungstène, nous utilisons des pseudopotentiels relativistes (de type Dolg) représentant les électrons de cœur mentionnés entre crochets dans les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} Mn^{2+} &: [1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^6 3d^5 \\ W^{6+} &: [1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}] 5s^2 5p^6 \end{aligned}$$

La base de valence associée à l'atome de tungstène est de qualité 2ζ et est formée de trois contractions s , deux contractions p et deux contractions d , servant d'orbitale de polarisation. Le pseudopotentiel de cœur et la base de valence de l'atome de tungstène sont tirées de [189] (voir tableau A.12 et A.13). Le pseudopotentiel relativiste de l'atome de manganèse est tirée de [131] et est identique à celui utilisé lors des calculs sur MnF₂ (voir tableau A.2). La base de valence qui lui est associée est de qualité 2ζ . Elle est formée de quatre contractions s , deux contractions p et deux contractions d . La base de valence est adaptée de [132] (voir tableau A.14). Cette base est plus fournie (1 orbitale s , p et d supplémentaire) que celle utilisée lors de l'étude du composé MnF₂ afin de lui apporter de la flexibilité.

W - $Z_{NUC}=14$			
	exposants	coefficients	n_{kl}
l=0 M_0	11.063795	419.227599	0
	8.217641	41.191307	0
l=1 M_1	9.338188	107.348110	0
	8.430448	214.699568	0
	9.490020	0.025442	2
	9.489947	0.051895	2
	1.882997	-0.117184	0
	1.906972	0.296689	0
l=2 M_2	6.205433	58.881279	0
	6.122157	98.683556	0
	6.274556	0.019537	2
	6.226375	0.021956	2
	1.963875	-0.088577	0
	1.888287	-0.209726	0

TABLE A.12 – Pseudopotentiel (de type Dolg) utilisé pour représenter les électrons de cœur de l'atome de tungstène pour l'étude DFT du composé $MnWO_4$.

Orbitales s				
exposants	coefficients	coefficients	coefficients	coefficients
28.3881	0.028582825	-0.0084792691	-	-
17.7568	-0.24051018	0.07447612	-	-
11.112	0.7140402	-0.22827966	-	-
6.94934	-0.5695323	0.187325627	-	-
3.81506	-0.50947812	0.180011638	-	-
1.11249	0.81725054	-0.360974315	1.0	-
0.525401	0.52128146	-0.381055796	-	1.0
0.161529	0.031706909	0.237204553	-	-
0.076409	-0.0078894894	0.66720562	-	-
Orbitales p				
exposants	coefficients	coefficients		
16.5554	-0.025373745	-		
10.3744	0.141523209	-		
5.5219	-0.331204384	-		
1.28902	0.5044265	-		
1.0593700	-	1.0		
0.635596	0.48334587	-		
0.309645	0.163684444	-		
0.137012	0.014720525	-		
0.06	0.00150156145	-		
Orbitales d				
exposants	coefficients	coefficients		
13.6383	-0.0026913808	-		
8.51734	0.030094648	-		
5.32328	-0.086130633	-		
1.39319	0.218625806	-		
0.654307	0.39653295	-		
0.53976100	-	1.0		
0.29439	0.38440261	-		
0.125722	0.202474763	-		

TABLE A.13 – Base de valence associée à l'atome de tungstène pour l'étude DFT du composé MnWO_4 .

Orbitales s				
exposants	coefficients	coefficients	coefficients	coefficients
15.5640010	0.457686	–	–	–
13.2869280	–0.549011	–	–	–
6.1372810	–0.300366	–	–	–
1.7659830	0.702202	1.0	–	–
0.7137740	0.542238	–	1.0	–
0.0983280	0.015208	–	–	1.0
Orbitales p				
exposants	coefficients	coefficients		
27.432061	0.008234	–		
11.366873	–0.100423	–		
4.4525400	0.130334	–		
1.8534590	0.610545	–		
0.6451800	0.399243	1.0		
0.1030440	0.013423	–		
Orbitales d				
exposants	coefficients	coefficients		
29.5142230	0.032814	–		
8.9628240	0.159967	–		
3.0279670	0.384469	–		
0.9832920	0.501554	–		
0.2703250	0.265721	1.0		
0.0700000	0.005709	–		

TABLE A.14 – Base de valence associée à l’atome de manganèse pour l’étude DFT du composé MnWO_4 .

3.2 Calcul d'interaction de configurations

Les atomes de manganèse et les atomes d'oxygène formant le fragment Mn_2O_{10} sont représentées par le même jeu d'orbitales que pour le composé YMnO_3 .

Annexe B

Résultats de l'optimisation de géométrie de l'état pseudo antiferromagnétique du composé $YMnO_3$

Dans cette annexe, nous allons donner le résultat de l'optimisation de géométrie de l'état « pseudo antiferromagnétique » que nous avons testé sur le composé $YMnO_3$ en calcul de théorie de la fonctionnelle de la densité. Comme énoncé dans le chapitre 4 paragraphes 3.1.1 et 3.1.3, cette structure est doublée dans les directions \vec{a} et \vec{b} . L'ordre magnétique imposé aux atomes de manganèse est présentée sur les figures 4.21 et 4.22 du chapitre 4. Le fait d'imposer un spin différent aux atomes de manganèse nous fait perdre la totalité de la symétrie du cristal et le résultat de l'optimisation correspond au groupe d'espace P_1 . Nous allons donc donner le résultats de cette optimisation dans ce groupe d'espace et comparer le résultat aux valeurs expérimentales de la maille de Van Aken à 180 K obtenue en la doublant dans les directions \vec{a} et \vec{b} . Les paramètres de maille et les positions atomiques sont récapitulés dans les tableaux B.1, B.2, B.3, B.4, B.5, B.6, B.7 et B.8.

paramètres de maille	$2a$ (Å)	$2b$ (Å)	c (Å)
	12.25571	12.26768	11.44534
erreur relative (%)	0.002529	0.100201	0.300938
angle	α (°)	β (°)	γ (°)
	89.99968	89.99901	119.99806
erreur relative (%)	-0.000356	-0.001100	-0.001617

TABLE B.1 – Paramètres de mailles obtenus lors de l'optimisation de géométrie sur l'état « pseudo antiferromagnétique ».

ANNEXE B. RÉSULTATS DE L'OPTIMISATION DE GÉOMÉTRIE DE L'ÉTAT PSEUDO ANTIFERROMAGNÉTIQUE DU COMPOSÉ YMNO_3

Atome	x/a	y/b	z/c
Y ₁	$9.305035553487 \times 10^{-5}$	$7.637330041331 \times 10^{-6}$	$2.683669405455 \times 10^{-1}$
	$-4.844303545645 \times 10^{-5}$	$4.997597050152 \times 10^{-1}$	$2.681205844707 \times 10^{-1}$
	$4.998595842939 \times 10^{-1}$	$-9.001819016909 \times 10^{-5}$	$2.680704143768 \times 10^{-1}$
	$-4.998940564173 \times 10^{-1}$	$-4.999886482762 \times 10^{-1}$	$2.682652743980 \times 10^{-1}$
	$2.121703470510 \times 10^{-5}$	$1.760769356642 \times 10^{-4}$	$-2.323060855499 \times 10^{-1}$
	$-1.289261192794 \times 10^{-4}$	$4.998249048282 \times 10^{-1}$	$-2.319697136788 \times 10^{-1}$
	$4.998875809743 \times 10^{-1}$	$8.888042819537 \times 10^{-5}$	$-2.320810822100 \times 10^{-1}$
	$-4.999710978043 \times 10^{-1}$	$-4.998657557152 \times 10^{-1}$	$-2.320530582552 \times 10^{-1}$
erreur	$\mathcal{L}=0.005807586 \text{ \AA}^2$		

TABLE B.2 – Position de l'atome d'yttrium en site 2a obtenu lors de l'optimisation de géométrie sur l'état « pseudo antiferromagnétique ».

Atome	x/a	y/b	z/c
Y ₂	$-3.332777865367 \times 10^{-1}$	$-1.666593568655 \times 10^{-1}$	$-2.695666842535 \times 10^{-1}$
	$-3.334277775947 \times 10^{-1}$	$3.333273042021 \times 10^{-1}$	$-2.696873339440 \times 10^{-1}$
	$1.665501838003 \times 10^{-1}$	$-1.667509336168 \times 10^{-1}$	$-2.693240466206 \times 10^{-1}$
	$1.667288802956 \times 10^{-1}$	$3.336044818051 \times 10^{-1}$	$-2.697711911046 \times 10^{-1}$
	$-1.666462549651 \times 10^{-1}$	$-3.334994814237 \times 10^{-1}$	$2.300442355417 \times 10^{-1}$
	$-1.666985399808 \times 10^{-1}$	$1.665205490539 \times 10^{-1}$	$2.305522185824 \times 10^{-1}$
	$3.334126859500 \times 10^{-1}$	$-3.333409373183 \times 10^{-1}$	$2.299522226682 \times 10^{-1}$
	$3.333081379298 \times 10^{-1}$	$1.667331220478 \times 10^{-1}$	$2.303524043418 \times 10^{-1}$
	$-3.331988221710 \times 10^{-1}$	$-1.667257054379 \times 10^{-1}$	$2.301645048365 \times 10^{-1}$
	$-3.333835507727 \times 10^{-1}$	$3.332263464205 \times 10^{-1}$	$2.299053562511 \times 10^{-1}$
	$1.665914301178 \times 10^{-1}$	$-1.668094865218 \times 10^{-1}$	$2.297138423630 \times 10^{-1}$
	$1.667675020089 \times 10^{-1}$	$3.334778073109 \times 10^{-1}$	$2.300894225393 \times 10^{-1}$
	$-1.665929356057 \times 10^{-1}$	$-3.334025694350 \times 10^{-1}$	$-2.700563632169 \times 10^{-1}$
	$-1.667863702599 \times 10^{-1}$	$1.666807080930 \times 10^{-1}$	$-2.697918144810 \times 10^{-1}$
	$3.333931747839 \times 10^{-1}$	$-3.331989917203 \times 10^{-1}$	$-2.698911247604 \times 10^{-1}$
$3.332523065276 \times 10^{-1}$	$1.668132395108 \times 10^{-1}$	$-2.696480643805 \times 10^{-1}$	
erreur	$\mathcal{L}=0.034982946 \text{ \AA}^2$		

TABLE B.3 – Position de l'atome d'yttrium en site 4b obtenu lors de l'optimisation de géométrie sur l'état « pseudo antiferromagnétique ».

ANNEXE B. RÉSULTATS DE L'OPTIMISATION DE GÉOMÉTRIE DE L'ÉTAT PSEUDO
ANTIFERROMAGNÉTIQUE DU COMPOSÉ YMNO₃

Atome	x/a	y/b	z/c
Mn	$1.663557379329 \times 10^{-1}$	$2.042384473937 \times 10^{-4}$	$-3.694682230883 \times 10^{-3}$
	$1.668432429293 \times 10^{-1}$	$-4.994159410712 \times 10^{-1}$	$-3.766348584710 \times 10^{-3}$
	$-3.331256070391 \times 10^{-1}$	$9.823903080775 \times 10^{-5}$	$-3.642956069880 \times 10^{-3}$
	$-3.337968498196 \times 10^{-1}$	$4.998870071488 \times 10^{-1}$	$-3.860232985895 \times 10^{-3}$
	$-1.675262083480 \times 10^{-1}$	$-5.411772433311 \times 10^{-4}$	$4.963872755266 \times 10^{-1}$
	$-1.663875946518 \times 10^{-1}$	$4.997823912751 \times 10^{-1}$	$4.961401271722 \times 10^{-1}$
	$3.329436324552 \times 10^{-1}$	$-6.671189323771 \times 10^{-5}$	$4.962925483468 \times 10^{-1}$
	$3.337350242162 \times 10^{-1}$	$-4.995003945967 \times 10^{-1}$	$4.962326310036 \times 10^{-1}$
	$-5.680192711227 \times 10^{-5}$	$1.665082321802 \times 10^{-1}$	$-3.563414214726 \times 10^{-3}$
	$-7.383881188721 \times 10^{-4}$	$-3.340895672043 \times 10^{-1}$	$-3.508837229725 \times 10^{-3}$
	$4.993093372296 \times 10^{-1}$	$1.663812321448 \times 10^{-1}$	$-3.510399030199 \times 10^{-3}$
	$-4.995708235956 \times 10^{-1}$	$-3.332280639982 \times 10^{-1}$	$-3.505134753456 \times 10^{-3}$
	$-1.666079435585 \times 10^{-1}$	$-1.668167308966 \times 10^{-1}$	$-3.722273496972 \times 10^{-3}$
	$-1.673934237823 \times 10^{-1}$	$3.326199394123 \times 10^{-1}$	$-3.624068823045 \times 10^{-3}$
	$3.339275705250 \times 10^{-1}$	$-1.663040941509 \times 10^{-1}$	$-3.784963539510 \times 10^{-3}$
	$3.327344380553 \times 10^{-1}$	$3.333361487219 \times 10^{-1}$	$-3.560730247573 \times 10^{-3}$
	$1.675742449783 \times 10^{-1}$	$1.673420932069 \times 10^{-1}$	$4.963331845509 \times 10^{-1}$
	$1.668528594737 \times 10^{-1}$	$-3.331597100407 \times 10^{-1}$	$4.963191296321 \times 10^{-1}$
	$-3.336386366037 \times 10^{-1}$	$1.665247860772 \times 10^{-1}$	$4.962843403888 \times 10^{-1}$
	$-3.324852543219 \times 10^{-1}$	$-3.330882564966 \times 10^{-1}$	$4.963317293064 \times 10^{-1}$
$4.968794478499 \times 10^{-4}$	$-1.666304342477 \times 10^{-1}$	$4.963814823655 \times 10^{-1}$	
$-1.922923238772 \times 10^{-5}$	$3.329415587354 \times 10^{-1}$	$4.965099334758 \times 10^{-1}$	
$-4.999608582720 \times 10^{-1}$	$-1.664957691679 \times 10^{-1}$	$4.964370900675 \times 10^{-1}$	
$-4.994440424781 \times 10^{-1}$	$3.336095220621 \times 10^{-1}$	$4.965669145135 \times 10^{-1}$	
erreur	$\mathcal{L}=0.002217521 \text{ \AA}^2$		

TABLE B.4 – Position de l'atome de manganèse en site 6c obtenu lors de l'optimisation de géométrie sur l'état « pseudo antiferromagnétique ».

ANNEXE B. RÉSULTATS DE L'OPTIMISATION DE GÉOMÉTRIE DE L'ÉTAT PSEUDO ANTIFERROMAGNÉTIQUE DU COMPOSÉ YMNO_3

Atome	x/a	y/b	z/c
O ₁	$1.545912216047 \times 10^{-1}$	$6.999985672539 \times 10^{-5}$	$1.594615174926 \times 10^{-1}$
	$1.546012485398 \times 10^{-1}$	$-4.999868395986 \times 10^{-1}$	$1.594216059421 \times 10^{-1}$
	$-3.455227298762 \times 10^{-1}$	$-1.938057976465 \times 10^{-4}$	$1.594246842405 \times 10^{-1}$
	$-3.455015587601 \times 10^{-1}$	$4.997745599360 \times 10^{-1}$	$1.593349995864 \times 10^{-1}$
	$-1.546022547079 \times 10^{-1}$	$2.062698895063 \times 10^{-4}$	$3.404650688335 \times 10^{-1}$
	$-1.546889187705 \times 10^{-1}$	$4.998471336210 \times 10^{-1}$	$3.406641061816 \times 10^{-1}$
	$3.451555285200 \times 10^{-1}$	$1.151323201675 \times 10^{-4}$	$3.405877244903 \times 10^{-1}$
	$3.455051444916 \times 10^{-1}$	$-4.997063889770 \times 10^{-1}$	$3.405847870491 \times 10^{-1}$
	$8.626648285505 \times 10^{-5}$	$1.546555087187 \times 10^{-1}$	$1.595618445061 \times 10^{-1}$
	$-2.917436228597 \times 10^{-5}$	$-3.457763862428 \times 10^{-1}$	$1.596092136153 \times 10^{-1}$
	$4.998111729043 \times 10^{-1}$	$1.543944259234 \times 10^{-1}$	$1.596191044975 \times 10^{-1}$
	$-4.997914196847 \times 10^{-1}$	$-3.454411319901 \times 10^{-1}$	$1.596355852934 \times 10^{-1}$
	$-1.543660429859 \times 10^{-1}$	$-1.546785500977 \times 10^{-1}$	$1.593788782817 \times 10^{-1}$
	$-1.545819399745 \times 10^{-1}$	$3.450551817062 \times 10^{-1}$	$1.595022392387 \times 10^{-1}$
	$3.455778840585 \times 10^{-1}$	$-1.546291990407 \times 10^{-1}$	$1.593986341106 \times 10^{-1}$
	$3.456482316028 \times 10^{-1}$	$3.454544509645 \times 10^{-1}$	$1.595473039743 \times 10^{-1}$
	$1.545688038887 \times 10^{-1}$	$1.549823007592 \times 10^{-1}$	$3.405276444270 \times 10^{-1}$
	$1.544462170435 \times 10^{-1}$	$-3.454178405605 \times 10^{-1}$	$3.406022335743 \times 10^{-1}$
	$-3.455985526492 \times 10^{-1}$	$1.546654215703 \times 10^{-1}$	$3.405679896319 \times 10^{-1}$
	$-3.453313779774 \times 10^{-1}$	$-3.451630763774 \times 10^{-1}$	$3.405238617681 \times 10^{-1}$
$4.777609451995 \times 10^{-5}$	$-1.545570019740 \times 10^{-1}$	$3.404209369277 \times 10^{-1}$	
$-1.711689924556 \times 10^{-4}$	$3.452515739312 \times 10^{-1}$	$3.403460635403 \times 10^{-1}$	
$-4.998273032483 \times 10^{-1}$	$-1.544241177043 \times 10^{-1}$	$3.404457621434 \times 10^{-1}$	
$4.998962907979 \times 10^{-1}$	$3.454994039564 \times 10^{-1}$	$3.402935304015 \times 10^{-1}$	
erreur	$\mathcal{L}=0.001557976 \text{ \AA}^2$		

TABLE B.5 – Position de l'atome d'oxygène O₁ en site 6c obtenu lors de l'optimisation de géométrie sur l'état « pseudo antiferromagnétique ».

ANNEXE B. RÉSULTATS DE L'OPTIMISATION DE GÉOMÉTRIE DE L'ÉTAT PSEUDO
ANTIFERROMAGNÉTIQUE DU COMPOSÉ YMNO₃

Atome	x/a	y/b	z/c
O ₂	$1.790422849051 \times 10^{-1}$	$1.404752130020 \times 10^{-4}$	$-1.665562387187 \times 10^{-1}$
	$1.792468704663 \times 10^{-1}$	$-4.996546221684 \times 10^{-1}$	$-1.666240236328 \times 10^{-1}$
	$-3.209860469220 \times 10^{-1}$	$7.910828032722 \times 10^{-5}$	$-1.664782830503 \times 10^{-1}$
	$-3.207875422896 \times 10^{-1}$	$-4.999078710068 \times 10^{-1}$	$-1.666631018177 \times 10^{-1}$
	$-1.792428040698 \times 10^{-1}$	$-2.344517287531 \times 10^{-4}$	$3.334598354837 \times 10^{-1}$
	$-1.792709356756 \times 10^{-1}$	$4.997310620186 \times 10^{-1}$	$3.333287341382 \times 10^{-1}$
	$3.206972733605 \times 10^{-1}$	$-1.447207452925 \times 10^{-4}$	$3.334767038396 \times 10^{-1}$
	$3.209560875086 \times 10^{-1}$	$-4.999185556712 \times 10^{-1}$	$3.333865355933 \times 10^{-1}$
	$4.781595132297 \times 10^{-5}$	$1.792787648519 \times 10^{-1}$	$-1.662291265185 \times 10^{-1}$
	$-1.758113004207 \times 10^{-4}$	$-3.212009387701 \times 10^{-1}$	$-1.662954660212 \times 10^{-1}$
	$4.997863959331 \times 10^{-1}$	$1.790075298340 \times 10^{-1}$	$-1.662850326642 \times 10^{-1}$
	$-4.999203768164 \times 10^{-1}$	$-3.208061909522 \times 10^{-1}$	$-1.662578931197 \times 10^{-1}$
	$-1.788959332301 \times 10^{-1}$	$-1.790410989337 \times 10^{-1}$	$-1.665303944762 \times 10^{-1}$
	$-1.792572012627 \times 10^{-1}$	$3.208119958900 \times 10^{-1}$	$-1.665290643245 \times 10^{-1}$
	$3.209138869124 \times 10^{-1}$	$-1.790522662578 \times 10^{-1}$	$-1.666439216450 \times 10^{-1}$
	$3.209337392905 \times 10^{-1}$	$3.212102650909 \times 10^{-1}$	$-1.664724695517 \times 10^{-1}$
	$1.792114422039 \times 10^{-1}$	$1.793015003320 \times 10^{-1}$	$3.334520772926 \times 10^{-1}$
	$1.790737961323 \times 10^{-1}$	$-3.210529039024 \times 10^{-1}$	$3.334794469093 \times 10^{-1}$
	$-3.210638218879 \times 10^{-1}$	$1.789525408635 \times 10^{-1}$	$3.334408797689 \times 10^{-1}$
	$-3.206607337960 \times 10^{-1}$	$-3.208908412404 \times 10^{-1}$	$3.334477570476 \times 10^{-1}$
$8.046881060051 \times 10^{-5}$	$-1.792848703811 \times 10^{-1}$	$3.336156895489 \times 10^{-1}$	
$1.841265688109 \times 10^{-5}$	$3.207365630155 \times 10^{-1}$	$3.337156759944 \times 10^{-1}$	
$-4.998938538620 \times 10^{-1}$	$-1.790676618055 \times 10^{-1}$	$3.337408693747 \times 10^{-1}$	
$-4.998893927378 \times 10^{-1}$	$3.209910319038 \times 10^{-1}$	$3.337808359789 \times 10^{-1}$	
erreur	$\mathcal{L}=0.004505987 \text{ \AA}^2$		

TABLE B.6 – Position de l'atome d'oxygène O₂ en site 6c obtenu lors de l'optimisation de géométrie sur l'état « pseudo antiferromagnétique ».

ANNEXE B. RÉSULTATS DE L'OPTIMISATION DE GÉOMÉTRIE DE L'ÉTAT PSEUDO ANTIFERROMAGNÉTIQUE DU COMPOSÉ YMNO_3

Atome	x/a	y/b	z/c
O ₃	$2.250779635894 \times 10^{-4}$	$2.465481212364 \times 10^{-4}$	$-2.819374545187 \times 10^{-2}$
	$1.538161974229 \times 10^{-4}$	$4.995116708583 \times 10^{-1}$	$-2.810990116436 \times 10^{-2}$
	$4.994385516104 \times 10^{-1}$	$-5.383360550135 \times 10^{-4}$	$-2.817658490609 \times 10^{-2}$
	$-4.990654854646 \times 10^{-1}$	$-4.997597448904 \times 10^{-1}$	$-2.817696913640 \times 10^{-2}$
	$2.340351734392 \times 10^{-4}$	$-2.205509574212 \times 10^{-5}$	$4.717110715030 \times 10^{-1}$
	$-8.239124441524 \times 10^{-4}$	$4.996427451547 \times 10^{-1}$	$4.718945230540 \times 10^{-1}$
	$4.998178521495 \times 10^{-1}$	$1.705918898112 \times 10^{-4}$	$4.719641851055 \times 10^{-1}$
	$4.999657004862 \times 10^{-1}$	$-4.994187769611 \times 10^{-1}$	$4.719904578147 \times 10^{-1}$
erreur	$\mathcal{L}=0.005567553 \text{ \AA}^2$		

TABLE B.7 – Position de l'atome d'oxygène en site $2a$ obtenu lors de l'optimisation de géométrie sur l'état « pseudo antiferromagnétique ».

Atome	x/a	y/b	z/c
O ₄	$-3.330820970238 \times 10^{-1}$	$-1.668021494394 \times 10^{-1}$	$1.526939874943 \times 10^{-2}$
	$-3.331327144364 \times 10^{-1}$	$3.328705052722 \times 10^{-1}$	$1.532723709002 \times 10^{-2}$
	$1.665582823355 \times 10^{-1}$	$-1.666054663474 \times 10^{-1}$	$1.551882460278 \times 10^{-2}$
	$1.676043463461 \times 10^{-1}$	$3.337876202696 \times 10^{-1}$	$1.539008809944 \times 10^{-2}$
	$-1.669379410684 \times 10^{-1}$	$-3.335765105481 \times 10^{-1}$	$-4.845786997933 \times 10^{-1}$
	$-1.670816102742 \times 10^{-1}$	$1.666347684718 \times 10^{-1}$	$-4.847641256897 \times 10^{-1}$
	$3.334097988157 \times 10^{-1}$	$-3.330153657022 \times 10^{-1}$	$-4.846458104632 \times 10^{-1}$
	$3.329276874561 \times 10^{-1}$	$1.668727899257 \times 10^{-1}$	$-4.846389418706 \times 10^{-1}$
	$-3.326728110584 \times 10^{-1}$	$-1.661065006637 \times 10^{-1}$	$-4.846002664200 \times 10^{-1}$
	$-3.341281931242 \times 10^{-1}$	$3.331803173010 \times 10^{-1}$	$-4.846078240291 \times 10^{-1}$
	$1.665274085976 \times 10^{-1}$	$-1.668447291058 \times 10^{-1}$	$-4.846005172803 \times 10^{-1}$
	$1.666329786017 \times 10^{-1}$	$3.338852505814 \times 10^{-1}$	$-4.846475398358 \times 10^{-1}$
	$-1.664356272543 \times 10^{-1}$	$-3.336317467571 \times 10^{-1}$	$1.544919211809 \times 10^{-2}$
	$-1.669060807573 \times 10^{-1}$	$1.662763352274 \times 10^{-1}$	$1.529433498046 \times 10^{-2}$
	$3.335820972793 \times 10^{-1}$	$-3.333909847145 \times 10^{-1}$	$1.541003367976 \times 10^{-2}$
$3.334689972687 \times 10^{-1}$	$1.668449387882 \times 10^{-1}$	$1.531644840059 \times 10^{-2}$	
erreur	$\mathcal{L}=0.006696427 \text{ \AA}^2$		

TABLE B.8 – Position de l'atome d'oxygène en site $4b$ obtenu lors de l'optimisation de géométrie sur l'état « pseudo antiferromagnétique ».

Annexe C

Structure de bandes de l'état « antiferromagnétique » du composé MnWO_4

La structure de bandes du composé MnWO_4 a été tracée dans le cas ferromagnétique (présentée dans le manuscrit) et est donnée dans cette annexe dans le cas « antiferromagnétique » (bien que cette dernière structure ne soit pas représentative de la vraie structure antiferromagnétique commensurable et colinéaire de la phase AF1).

Le chemin et la zone de Brillouin sont présentés dans le chapitre 5 paragraphe 2.1.2. La structure de bandes a été tracée pour les spins majoritaires (figure C.1) et minoritaires (figure C.2) avec la fonctionnelle B1PW. Nous déterminons une largeur de bande interdite d'environ 3.10 eV, comparable à la valeur évaluée à 3 eV par absorption de photoélectron [190].

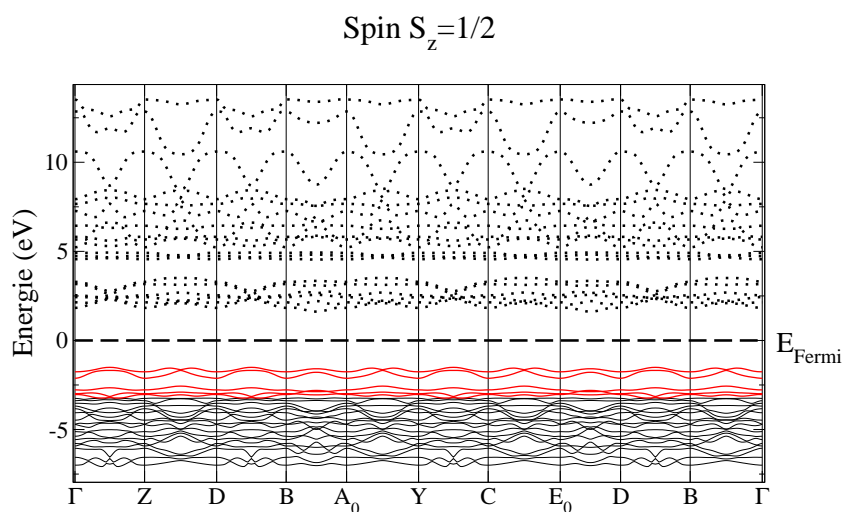


FIGURE C.1 – Structure de bandes pour la fonctionnelle B1PW en configuration « antiferromagnétique » pour les spins majoritaires pour la structure expérimentale à 1.5 K. Les courbes noires représentent les bandes doublement occupées et les courbes rouges aux bandes simplement occupées. Les bandes tracées en pointillés représentent les bandes vides.

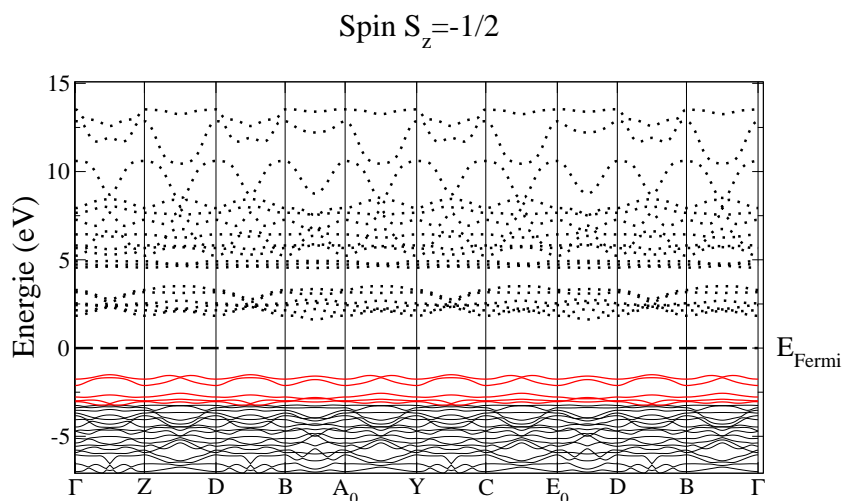


FIGURE C.2 – Structure de bandes pour la fonctionnelle B1PW en configuration « antiferromagnétique » pour les spins minoritaires pour la structure expérimentale à 1.5 K. Les courbes noires représentent les bandes doublement occupées et les courbes rouges les bandes simplement occupées. Les bandes tracées en pointillés représentent les bandes vides.

Bibliographie

- [1] N. Bellido. *Études d'oxydes magnéto-diélectrique à magnétisme frustré*. PhD thesis, Université de Caen Basse-Normandie, 2007.
- [2] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426 :55, 2003.
- [3] J.-P. Rivera. A short review of the magnetoelectric effect and related experimental techniques on single phase (multi-) ferroics. *Eur. Phys. J. B.*, 71 :299, 2009.
- [4] H. Schmid, 2001. non publié.
- [5] K. Aizu. Possible species of ferromagnetic, ferroelectric and ferroelastic crystals. *Phys. Rev. B*, 2 :754, 1970.
- [6] R. Seshadri and N. A. Hill. Visualizing the role of Bi 6s lone pairs in the off-center distortion in ferromagnetic BiMnO₃. *Chem. Mater.*, 13 :2892, 2001.
- [7] P. Curie. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *Journal de Physique*, 3 :393, 1894.
- [8] E. Bauer. Comptes rendus de l'académie des sciences. Technical report, Académie des sciences, 1926.
- [9] L. M. Mott-Smith and R. Daily. The lack of effect of a magnetic field on the dielectric constant of HCl and NO. *Phys. Rev.*, 28 :976, 1926.
- [10] J. H. Van Vleck. On dielectric constant and magnetic susceptibilities in the new quantum mechanics. *Phys. Rev.*, 30 :31, 1927.
- [11] I. E. Dzyaloshinskii. On the magneto-electric effect in antiferromagnets. *JETP*, 10 :628, 1960. Article difficile d'accès. Nous nous sommes basés sur des articles de revues.
- [12] D. N. Astrov. The magnetoelectric effect in antiferromagnetics. *JETP*, 11 :708, 1960. journal difficile d'accès. Nous nous sommes basés sur des articles de revue.
- [13] V. J. Folen, G. T. Rado, and W. Stalder. Anisotropy of the magnetoelectric effects in Cr₂O₃. *Phys. Rev. Lett.*, 6 :607, 1961.

- [14] V. I. Al'shin and D. N. Astrov. Magnetolectric effect in titanium oxide Ti_2O_3 . *JETP*, 17 :809, 1963. Article difficile d'accès. Nous nous sommes basés sur des articles de revues.
- [15] G. T. Rado. Observation and possible mechanisms of magnetolectric effects in a ferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 13 :335, 1964.
- [16] T. Rado, J. M. Ferrari, and W. G. Maisch. Magnetolectric susceptibilities and magnetic symmetry of magnetolectrically annealed $TbPO_4$. *Phys. Rev. B*, 29 :4041, 1984.
- [17] E. Ascher, H. Hieder, H. Schmidt, and H. Stössel. Some properties of Fe magnetolectric nickel-iodine boracite, $Ni_3B_7O_{13}I$. *J.Appl.Phys.*, 37 :1404, 1966.
- [18] E. F. Bertaut and M. Mercier. Structures magnétiques de $MnYO_3$. *Phys. Lett.*, 5 :27, 1963.
- [19] E. Ascher, H. Schmid, and D. Tar. Dielectric properties of boracites and evidence for ferroelectricity. *Solid State Comm.*, 2 :45, 1964.
- [20] G. Lautenschläger, H. Weitzed, T. Vogt, R. Hock, A. Bohm, M. Bonnet, and H. Fuess. Magnetic phase transitions of $MnWO_4$ studied by the use of neutron diffraction. *Phys. Rev. B*, 48 :6087, 1993.
- [21] J. L. Garcia-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, and P. Lacorre. Neutron-diffraction study of the magnetic ordering in the insulating regime of the perovskites $RNiO_3$ ($R=Pr$ and Nd). *Phys. Rev. B*, 50 :978, 1994.
- [22] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez, and Y. Tokura. Ferroelectricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :257201, 2004.
- [23] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S. W. Cheong. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature*, 429 :392, 2004.
- [24] D. Higashiyama, S. Miyasaka, N. Kida, T. Arima, and T. Tokura. Control of the ferroelectric properties of $DyMn_2O_5$ by magnetic fields. *Phys. Rev. B*, 70 :174405, 2004.
- [25] M. Schmidt, C. Kant, T. Rudolf, F. Mayr, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, J. Deisenhofer, and A. Loidl. Far-infrared optical excitations in multiferroic $TbMnO_3$. *Eur. Phys. Journ. B*, 71 :411, 2009.
- [26] M. Kenzelmann, A. B. Hariis, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S. W. Cheong, O. P. Vajk, and J. W. Lynn. Magnetic inversion symmetry breaking and ferroelectricity in $TbMnO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :087206, 2005.
- [27] V. G. Bar'Yakhtar and I. E. Chupis. Phenomenological theory of a ferroelectric magnet. *Fiz. Tverd. Tela*, 11 :3242, 1969. Journal difficile d'accées.

- [28] V. V. Eremenko M. Fiebig and I. E. Chupis, editors. *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, 2004.
- [29] E Golovenchits and V Sanina. Magnetic and magnetoelectric dynamics in RMn_2O_5 ($R = \text{Gd}$ and Eu) . *J. Phys. Cond. Mat.*, 16, 2004.
- [30] A. B. sushkov, R. Valdés Aguilar, S. Park, S. W. Cheong, and H. D. Drew. Electromagnons in multiferroic YMn_2O_5 and TbMn_2O_5 . *Phys. Rev. Lett.*, 98 :027202, 2007.
- [31] F. Kubel and H. Schmid. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO_3 . *Acta Cryst. B*, 46 :698, 1990.
- [32] J. Wang, H. Zheng, V. Nagarajan, B. Liu, L. V. Saraf, S. Ogale, M. Wuttig, and R. Ramesh. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 199 :1719, 2003.
- [33] J. Li, J. Wang, B. ruelle, A. P. Pyatakov, K. Zvezdin, and D. Viehland. Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111) BiFeO_3 thin films due to epitaxial-induced transitions. *Appl.Phys. Lett.*, 84 :5261, 2004.
- [34] G. A. Smolenskii and I. E. Chupis. Ferroelectromagnets. *Sov. Phys. Usp.*, 25 :475, 1982.
- [35] H. Sugie, N. Iwata, and K. Kohn. Magnetic ordering of rare earth ions and magnetic-electric interaction of hexagonal RMnO_3 ($R=\text{Ho}$, Er , Yb or Lu). *J. Phys. Soc. Japan*, 71 :1558, 2002.
- [36] Z. Katsu. Huang, Y. Cao, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, and C. W. Chu. Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in YMnO_3 . *Phys. Rev. B*, 56 :2623, 1997.
- [37] M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Frölich, and R. V. Pisarev. Observation of coupled magnetic and electric domains. *Nature*, 419 :818, 2002.
- [38] A. V. Goltsev, R. V. Pisarev, Th. Lottermoser, and M. Fiebig. Structure and interaction of antiferromagnetic domain walls in hexagonal YMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 90 :177204, 2003.
- [39] E. Hanamura and Y. Tanabe. Ferroelectric and antiferromagnetic domain wall. *J. Phys. Soc. Japan*, 72 :1959, 2003.
- [40] S. Nandi, A. Kreyssig, L. tan, J. W. kim, J. Q. Yan, J. C. Lang, D. Haskel, R. J. McQueeney, and A. I. Goldman. Nature of ho magnetism in multiferroic HoMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 100 :217201, 2008.
- [41] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. hohlwein, J. Ihringer, and M. Fiebig. Magnetic phase control by an electric field. *Nature*, 430 :541, 2004.
- [42] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Electrodynamics of continuous media*. Pergamon Press, 2nd edition, 1958.

- [43] H. Schmid. Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics. *J. Phys. Cond. Mat.*, 20 :434201, 2008.
- [44] N. A. Hill. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *J. Phys. Chem. B*, 104 :6694, 2000.
- [45] B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, and N. A. Spaldin. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃. *Nature Materials*, 3 :164, 2004.
- [46] C. Cohen-Tanoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique Quantique*, volume 2. Hermann, 1973.
- [47] T. Moriya. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev.*, 120 :91, 1960.
- [48] G. Lawes, A. B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm, and A. P. Ramirez. Magnetically driven ferroelectric order in Ni₃V₂O₈. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :087205, 2005.
- [49] T. Kimura, G. Lawes, and A. P. Ramirez. Electric polarization rotation in a hexaferrite with long-wavelength magnetic structures. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :137201, 2005.
- [50] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, and A. P. Ramirez. Magnetolectric phase diagrams of orthorhombic RMnO₃ (R=Gd, Tb, and Dy). *Phys. Rev. B*, 71 :224425, 2005.
- [51] M. Mostovoy. Ferroelectricity in spiral magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :067601, 2006.
- [52] I. A. Sergienko and E. Dagotto. Role of the dzyaloshinskii-moriya interaction in multiferroic perovskites. *Phys. Rev. B*, 73 :094434, 2006.
- [53] Q. Li, S. Dong, and J. M. Liu. Multiferroic response and clamped domain structure in a two-dimensional spiral magnet : Monte carlo simulation. *Phys. Rev. B*, 77 :054442, 2008.
- [54] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. Balatsky. Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :057205, 2005.
- [55] A. B. Harris. Landau analysis of the symmetry of the magnetic structure and magnetoelectric interaction in multiferroics. *Phys. Rev. B*, 76 :054447, 2007.
- [56] M. Kenzelmann, G. Lawes, A. B. Harris, G. Gasparovic, C. Broholm, A. P. Ramirez, A. G. Jorge, M. Jaime, S. Park, Q. Huang, A. Y. Shapiro, and L. A. Demianets. Direct transition from a disordered to a multiferroic phase on a triangular lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :267205, 2007.
- [57] I. E. Chupis. Magnetolectric states of TbMnO₃ in magnetic fields of different directions. *Low Temp. Phys.*, 34 :422, 2008.

- [58] A. S. Moskin and S. L. Drechsler. Microscopic mechanisms of spin-dependent electric polarization in 3d oxides. *Phys. Rev. B*, 78 :024102, 2008.
- [59] J. Hu. Microscopic origin of magnetoelectric coupling in noncollinear multiferroics. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :077202, 2008.
- [60] P. G. Radaelli and L. C. Chapon. Symmetry constraints on the electrical polarization in multiferroic materials. *Phys. Rev. B*, 76 :054428, 2007.
- [61] B. B. Van Aken, J. P. Rivera, H. Schmid, and M. Fiebig. Observation of ferrotoroidic domains. *Nature*, 449 :702, 2007.
- [62] V. M. Dubovik and V. V. Tugushev. Toroid moments in electrodynamics and solid state physics. *Phys. Rep.*, 187 :145, 1990.
- [63] N. A. Spaldin, M. Fiebig, and M. Mostovoy. The toroidal moment in condensed-matter physics and its relation to the magnetoelectric effect. *J. Phys. Cond. Mat.*, 20 :434203, 2008.
- [64] M. Kubota, T. Arima, Y. Kaneko, J. P. He, X. Z. Yu, and T. Tokura. X-ray directional dichroism of a polar ferrimagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :137401, 2004.
- [65] T. Arima, J. H. Jung, M. Matsubara, M. Kubota, J. P. He, Y. Kaneko, and Y. Tokura. Resonant magnetoelectric x-ray scattering in GaFeO₃ : Observation of ordering of toroidal moments. *J. Phys. Soc. Jpn*, 74 :1419, 2005.
- [66] I. Kornev, M. Bichurin, J. P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A. G. M. Jansen, and P. Wyder. Magnetoelectric properties of LiCoPO₄ and LiNiPO₄. *Phys. Rev. B*, 62 :12247, 2000.
- [67] R. P. Santoro, D. J. Segal, and R. E. Newnham. Magnetic properties of LiCoPO₄ and LiNiPO₄. *J. Phys. Chem. Solids*, 27 :1193, 1966.
- [68] D. Vaknin, J. L. Zaretsky, L. L. Miller, J. P. Rivera, and H. Schmid. Weakly coupled antiferromagnetic planes in single-crystal LiCoPO₄. *Phys. Rev. B*, 65 :224414, 2002.
- [69] L. Yan, J. Li, and D. Viehland. Deposition conditions and electrical properties of relaxor ferroelectric Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ thin films prepared by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, 101 :104107, 2007.
- [70] V. R. Palkar and S. K. Malik. Observation of magnetoelectric behavior at room temperature in Pb(Fe_xTi_{1-x})O₃. *Solid State Comm.*, 134 :783, 2005.
- [71] S. Stoupin, S. Chattopadhyay, T. Bolin, and C. U. Segre. High concentration manganese doping of ferroelectric PbTiO₃. *Solid State Comm.*, 144 :783, 2007.
- [72] V. R. Palkar, D. C. Kundaliya, S. K. Malik, and S. Bhattacharya. Magnetoelectricity at room temperature in the Bi_{0.9-x}Tb_xLa_{0.1}FeO₃ system. *Phys. Rev. B*, 69 :212102, 2004.

- [73] D. V. Efremov, J. Van Den Brink, and D. Khomskii. Bond- versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites. *Nature Materials*, 33 :853, 2004.
- [74] C. Ederer and N. A. Spaldin. Magnetoelectrics : A new route to magnetic ferroelectrics. *Nature Materials*, 3 :849, 2004.
- [75] J. B. Goodenough. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M(II)]MnO₃. *Phys. Rev.*, 100 :564, 1955.
- [76] S. Mercone, A. Wahl, A. Pautrat, M. Pollet, and C. Simon. Anomaly in the dielectric response at the charge-orbital-ordering transition of Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃. *Phys. Rev. B*, 69 :174433, 2004.
- [77] A. M. Kadomtseva, Y. F. Popov, G. P. Vorob'ev, K.I. Kamilov, V.Y. Ivanov, A.A. Mukhin, and A.M. Balbashov. Magnetoelectric phenomena in manganites R_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃ (R = Pr, Nd) with charge ordering suppressed by a magnetic field. *JETP*, 106, 2008.
- [78] N. Ikeda, K. Kohn, N. Myouga, E. Takahashi, H. Kitôh, and S. Takekawa. Charge frustration and dielectric dispersion in LuFe₂O₄. *J. Phys. Soc. Jpn*, 69 :1526, 2000.
- [79] G. T. Rado and J. M. Ferrari. Linear and bilinear magnetoelectric effects in magnetically biased magnetite (Fe₃O₄). *Phys. Rev. B*, 15 :290, 1977.
- [80] C. W. Nan. Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases. *Phys. Rev. B*, 50 :6082, 1994.
- [81] P. Baettig and N. A. Spaldin. Ab initio prediction of a multiferroic with large polarization and magnetization. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :012505, 2005.
- [82] R.Nechache, C. Harnagea, L.-P. Carignan, D. Ménard, P. Fournier, and A. Pignolet. Structure and properties of epitaxial thin films of Bi₂FeCrO₆ : A multiferroic material postulated by ab-initio computation, 2008.
- [83] S. Kamba, D. Nuzhnyy, R. Nechache, K. Závěta, D. Nižňanský, E. Šantavá, C. Harnagea, , and A. Pignolet. Infrared and magnetic characterization of multiferroic Bi₂FeCrO₆ thin films over a broad temperature range. *Phys. Rev. B*, 77, 2008.
- [84] R. Nechache, C. Harnagea, A. Pignolet, F. Normandin, T. Veres, L.-P. Carignan, and D. Ménard. Growth, structure, and properties of epitaxial thin films of first-principles predicted multiferroic Bi₂FeCrO₆. *Appl. Phys. Lett.*, 89, 2006.
- [85] R.Nechache, C. Harnagea, L.-P. Carignan, O. Gautreau, L. Pintilie, M. P. Singh, D. Ménard, P. Fournier, M. Alexe, and A. Pignolet. Epitaxial thin films of the multiferroic double perovskite Bi₂FeCrO₆ grown on (100)-oriented SrTiO₃ substrates : Growth, characterization, and optimization. *J. Appl. Phys.*, 105, 2009.
- [86] M. Bibes and A. Barthélémy. Multiferroics : Towards a magnetoelectric memory. *Nature Materials*, 7 :425, 2008.

- [87] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :566, 1980.
- [88] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-density calculations - a critical analysis. *Can. J. Phys.*, 58 :1200, 1980.
- [89] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23 :5048, 1981.
- [90] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865, 1996.
- [91] P. Ziesche and H. Eschrig, editors. *Electronic Structure of Solids '91*, volume 11, 1991.
- [92] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38 :3098, 1988.
- [93] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37 :785, 1988.
- [94] D. I. Bilc, R. Orlando, R. Shaltaf, G. M. Rignanese, J. Iñiguez, and P. Ghosez. Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides. *Phys. Rev. B*, 77 :165107, 2008.
- [95] Z. Wu and R. E. Cohen. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B*, 73 :235116, 2006.
- [96] J. P. Perdew and W. Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy : Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 33 :8800, 1986.
- [97] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale ; B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, and M. Llunell. *CRYSTAL06*, 2006.
- [98] *Quantal Phase Factors Accompanying Adiabatic Changes*, volume A392, 1984.
- [99] R. Resta. Polarization as a berry phase. *Europhysics News*, 28 :18, 1997.
- [100] R. Resta. Macroscopic electric polarization as a geometric quantum phase. *Eur. Phys. Lett.*, 22 :133, 1993.
- [101] R. Resta. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics : the geometric phase approach. *Rev. Mod. Phys.*, 66 :899, 1994.
- [102] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt. Theory of polarization of crystalline solids. *Phys. Rev. B*, 47 :1651, 1993.
- [103] R. M. Pick, M. H. Cohen, and R. M. Martin. Microscopic theory of force constants in the adiabatic approximation. *Phys. Rev. B*, 1 :910, 1970.

- [104] J. Iñiguez. First-principles approach to lattice-mediated magnetoelectric effects. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :117201, 2008.
- [105] W. Heisenberg. Zur theorie des ferromagnetismus. *Z. Phys.*, 49 :619, 1928.
- [106] A. Gellé, J. Varignon, and M. B. Lepetit. Accurate evaluation of magnetic coupling between atoms with numerous open shells : An ab initio method. *Eur. Phys. Lett.*, 88 :37003, 2009.
- [107] A. Gellé and M. B. Lepetit. Environment effects on effective magnetic exchange integrals and local spectroscopy of extended strongly correlated systems. *Journ. Chem. Phys.*, 128 :244716, 2008.
- [108] N. W. Winter, R. M. Pitzer, and D. K. Temple. Theoretical study of a Cu⁺ ion impurity in a NaF host. *J. Chem. Phys.*, 86 :3549, 1987.
- [109] G. Karlstöm, R. Lindh, P. Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, and L. Seijo, 2003.
- [110] J. Miralles, J. P. Daudey, and R. Caballol. Variational calculation of small energy differences. the singlet-triplet gap in [Cu₂Cl₆]²⁻. *Chem. Phys. Lett.*, 198 :555, 1992.
- [111] V. M. García *et al.* An iterative difference-dedicated configuration interaction proposal and test studies. *Chem. Phys. Lett.*, 238 :222, 1995.
- [112] V. M. García, M. Reguero, and R. Caballol. Application of the iterative difference-dedicated configuration interaction method to the determination of excitation energies in some benchmark systems : Be, CH⁺, BH and CH². *Theor. Chem. Acc.*, 98 :50, 1997.
- [113] C. Jimenez Calzado, J. P. Malrieu J. Fernandez Sanz, and F. Illas. Ab initio systematic determination of the t-j effective hamiltonian parameters for superconducting cu-oxides. *Chem. Phys. Lett.*, 307 :102, 1999.
- [114] D. Munoz, F. Illas, and I. de P.R. Moreira. Accurate Prediction of Large Antiferromagnetic Interactions in High- T_c HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+δ} (n = 2,3) Superconductor Parent Compounds. *Phys. Rev. Letters*, 84 :1579, 2000.
- [115] A. Gellé, M. L. Munzarová, M.B. Lepetit, and F. Illas. Role of dynamical polarization of the ligand-to-metal charge transfer excitations in ab initio determination of effective exchange parameters. *Phys. Rev. B*, 68 :125103, 2003.
- [116] C J. Calzado, J. F. Sanz, and J. P. Malrieu. Accurate ab initio determination of magnetic interactions and hopping integrals in La_{2-x}Sr_xCuO₄ systems. *J. of Chem. Phys.*, 112 :5158, 2000.
- [117] M. E. Lines. Comparative studies of magnetism in KNiF₃ and K₂NiF₄. *Phys. Rev.*, 164 :736, 1967.
- [118] A. D. J. Barnes, T. Baikie, V. Hardy, M.B. Lepetit, A. Maignan, N. A. Young, and M. Grazia Francesconi. Magnetic coupling and long-range order in the spin-chain sulfide Ba₂CoS₃. *J. Mater. Chem.*, 16 :3489, 2006.

- [119] S. Petit, F. Moussa, M. Hennion, S. Pailhès, L. Pinsard-Gaudart, and A. Ivanov. Spin phonon coupling in hexagonal multiferroic YMnO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :266604, 2007.
- [120] J. Park, J.-G. Park, G. S. Jeon, H.-Y. Choi, C. Lee, W. Jo, R. Bewley, K. A. McEwen, and T. G. Perring. Magnetic ordering and spin-liquid state of YMnO₃. *Phys. Rev. B*, 68 :104426, 2003.
- [121] V. Vallet, L. Maron, C. Teichteil, and J. P. Flament. A two-step uncontracted determinantal effective hamiltonian-based so–ci method. *Journ. Chem. Phys.*, 113 :1391, 2000.
- [122] D. Khomskii. Classifying multiferroics : Mechanisms and effects. *Phys.*, 2 :20, 2009.
- [123] T. Rudolf, C. Kant, F. Mayr, and A. Loidl. Magnetic-order induced phonon splitting in MnO from far-infrared spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 77 :024421, 2008.
- [124] C. Kant, T. Rudolf, F. Schrettle, F. Mayr, J. Deisenhofer, P. Lunkenheimer, M. V. Eremin, and A. Loidl. Optical spectroscopy in coo : Phononic, electric, and magnetic excitation spectrum within the charge-transfer gap. *Phys. Rev. B*, 78 :245103, 2008.
- [125] K. Katsumatsa. High-frequency electron spin resonance in magnetic systems. *J. Phys. : Condens. Matter*, 12 :R589, 2000.
- [126] B. Montanari and N. M. Harrison. Pressure-induced instabilities in bulk TiO₂ rutile. *J. Phys. : Condens. Matter*, 16 :273, 2004.
- [127] D. J. Lockwood, R. S. Katiyar, and V. C. Y. So. B_{1g} mode softening in FeF₂. *Phys. Rev. B*, 28 :1983, 1983.
- [128] J. Giordano and J. L. Sauvajol. Étude de l'évolution avec la température des modes actifs en diffusion raman du ZnF₂. *Phys. Status Solidi b*, 147 :537, 1988.
- [129] J. W. Stout and S. A. Reed. The crystal structure of MnF₂, FeF₂, CoF₂, NiF₂ and ZnF₂. *Journ. Am. Chem. Soc.*, 76 :5279, 1954.
- [130] D. J. Lockwood and M. G. Cottam. The spin - phonon interaction in FeF₂ and MnF₂ studied by raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 64 :5876, 1988.
- [131] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, and H. Preuss. Energy adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements. *J. Chem. Phys.*, 86 :866, 1987.
- [132] J. M. L. Martin and A. Sundermann. Correlation consistent valence basis sets for use with the stuttgart–dresden–bonn relativistic effective core potentials : The atoms Ga–Kr and In–Xe. *J. Chem. Phys.*, 114 :3408, 2001.
- [133] R. Nada, C. R. A. Catlow, C. Pisani, and R. Orlando. An ab-initio hartree-fock perturbed-cluster study of neutral defects in lif. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 1 :165, 1993.

- [134] R. Schleck, Y. Nahas, R. P. S. M. Lobo, J. Varignon, M. B. Lepetit, C. S. Nelson, and R. L. Moreira. Elastic and magnetic effects on the infrared phonon spectra of MnF_2 . *Phys. Rev. B*, 82 :054412, 2010.
- [135] W. Baltensperger and J. S. Helman. Influence of magnetic order in insulators on optical phonon frequency. *Helv. Phys. Acta*, 41 :668, 1968.
- [136] R. M. Hazen and L. W. Finger. Bulk moduli and high-pressure crystal structures of rutile-type compounds. *J. Phys. Chem. Solids*, 1981.
- [137] E. F. Bertaut, R. Pauthenet, and M. Mercier. Propriétés et structures du manganite d'yttrium. *Phys. Lett.*, 7 :110, 1963.
- [138] M. Fiebig, D. Fröhlich, K. Kohn, St. Leute, Th. Lottermoser, V. V. Pavlov, and R. V. Pisarev. Determination of the magnetic symmetry of hexagonal manganites by second harmonic generation. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :5620, 2000.
- [139] T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, and H. Takagi. Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal RMnO_3 ($\text{R}=\text{Y}$, Yb , and Lu). *Phys. Rev. B*, 64 :104419, 2001.
- [140] S. H. Kim, S. H. Lee, T. H. Kim, T. Zyung, Y. H. Jeong, and M. S. Jang. Growth, ferroelectric properties, and phonon modes of YMnO_3 single crystal. *Crys. Res. Tech.*, 35 :19, 2000.
- [141] A. Filippetti and N. A. Hill. Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites. *Phys. Rev. B*, 65 :195120, 2002.
- [142] I. G. Ismailzade and S. A. Kizhaev. Determination of curie point of ferroelectrics YMnO_3 and YbMnO_3 . *Sov. Phys. Solid State*, 7 :236, 1965. Article difficile d'accès. Nous nous sommes basés sur des articles de revue.
- [143] K. Lukaszewicz and J. Karut-Kalincińska. X-ray investigations of the crystal structure and phase transitions of YMnO_3 . *Ferroelectrics*, 7 :81, 1974. Ce journal est difficile d'accès. Nous nous sommes basés sur un article de revue.
- [144] Th. Lonkai, D. G. Tomuta, U. Amann, J. Ihringer, R. W. A. Hendrikx, D. M. Töb-bens, and J. A. Mydosh. Development of the high-temperature phase of hexagonal manganites. *Phys. Rev. B.*, 69 :134108, 2004.
- [145] A. S. Gibbs, K. S. Knight, and P. Lightfoot. High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO_3 . *Phys. Rev. B*, 83 :094111, 2011.
- [146] G. Nenert, M. Pollet, S. Marinel, G. R. Blake, A. Meetsma, and T. T. M. Pal-stra. Experimental evidence for an intermediate phase in the multiferroic YMnO_3 . *J.Phys.Cond.Matter*, 19 :466212, 2007.
- [147] Muñoz, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casaís, J. L. Martínez, and M. T. Fernández-Díaz. Magnetic structure of hexagonal RMnO_3 ($\text{R}=\text{Y}$, Sc) : Thermal evolution from neutron powder diffraction data. *Phys. Rev. B*, 62 :9498, 2000.

- [148] T. J. Sato, S.-H. Lee, T. Katsufuji, M. Masaki, S. Park, J. R. D. Copley, and H. Takagi. Unconventional spin fluctuations in the hexagonal antiferromagnet YMnO_3 . *Phys. Rev. B*, 68 :014432, 2003.
- [149] X. Fabrèges, S. Petit, I. Mirebeau, S. Pailhès, L. Pinsard, A. Forget, M. T. Fernandez-Diaz, and F. Porcher. Spin-lattice coupling, frustration, and magnetic order in multiferroic RMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 103 :067204, 2009.
- [150] S. Lee, A. Pirogov, M. Kang, K.-H. Jang, M. Yonemura, T. Kamiyama, S.-W. Cheong, F. Gozzo, Namsoo Shin, H. Kimura, Y. Noda, and J.-G. Park. Giant magneto-elastic coupling in multiferroic hexagonal manganites. *Nature*, 451 :805, 2008.
- [151] K. Singh, N. Bellido, Ch. Simon, J. Varignon, M.-B. Lepeitit, A. De Muer, and S. Pailhès, 2011. En préparation.
- [152] S. Lee, A. Pirogov, J. H. han, J.-G. Park, A. Hoshikawa, and T. kamiyama. Direct observation of a coupling between spin, lattice and electric dipole moment in multiferroic YMnO_3 . *Phys. Rev. B*, 71 :180413, 2005.
- [153] P. J. Brown and T. Chatterji. Neutron diffraction and polarimetric study of the magnetic and crystal structures of HoMnO_3 and YMnO_3 . *J. Phys. : Condens. Matter*, 18 :10085, 2006.
- [154] B. B. Van Aken, A. Meetsma, and T. T. M. Palstra. Hexagonal YMnO_3 . *Acta Cryst.*, C57 :230, 2001.
- [155] Z. Barandiaran and L. Seijo. The ab initio model method. cowan-griffin relativistic core potentials and valence basis sets from Li ($Z = 3$) to La ($Z = 57$). *Can. J. Chem.*, 70 :409, 1992.
- [156] F. Freyria Fava and R. Dovesi, 1996. Non publié.
- [157] . Gennard and F. Cora, 2000. Non publié.
- [158] P. J. Hay and W. R. Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.*, 82 :299, 1985.
- [159] M. Qian, J. Dong, and D. Y. Xing. Optical properties of the ferroelectromagnet YMnO_3 studied from first principles. *Phys. Rev. B*, 63 :155101, 2001.
- [160] M. N. Iliev, H.-G. Lee, V. N. Popov, M. V. Abrashev, A. Hamed, R. L. Meng, , and C. W. Chu. Raman- and infrared-active phonons in hexagonal YMnO_3 : Experiment and lattice-dynamical calculations. *Phys. Rev. B*, 56 :2488, 1997.
- [161] H. Fukumura, S. Matsui, H. Harima, K. Kisoda, T. Takahashi, T. Yoshimura, and N. Fujimura. Raman scattering studies on multiferroic YMnO_3 . *J. Phys. : Cond. Matter*, 19 :365239, 2007.

- [162] M. Zaghrioui, V. Ta Phuoc, R. A. Souza, and M. Gervais. Polarized reflectivity and lattice dynamics calculation of multiferroic YMnO_3 . *Phys. Rev. B*, 78 :184305, 2008.
- [163] A. Prikockyte. *Synthèse par MOCVD, caractérisation physico-chimique et modélisation ab initio des propriétés de couches minces de manganites ReMnO_3 multiferroïques*. PhD thesis, Université J. Fourier, 2011.
- [164] A. Pimenov, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, V. D. Travkin, A. M. Balbashov, and A. Loidl. Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites. *Nature Physics*, 2 :97, 2007.
- [165] S. Pailhès, X. Fabrèges, L. P. Régnault, L. Pinsard-Godart, I. Mirebeau, F. Moussa, M. Hennion, , and S. Petit. Hybrid goldstone modes in multiferroic YMnO_3 studied by polarized inelastic neutron scattering. *Phys. Rev B*, 79 :134409, 2009.
- [166] Ph. Ghosez, J.-P. Michenaud, and X. Gonze. Dynamical atomic charges : The case of ABO_3 compounds. *Phys. Rev. B*, 58 :6224, 1998.
- [167] M. Posternak, R. Resta, and A. Baldereschi. Role of covalent bonding in the polarization of perovskite oxides : The case of KNbO_3 . *Phys. Rev. B*, 50 :8911, 1994.
- [168] P. J. Hay and W. R. Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg . *J. Chem. Phys.*, 82 :270, 1985.
- [169] L. Seijo. Non publié.
- [170] J. L. Pascual. Non publié.
- [171] Ch. Simon and M.-B. Lepetit, 2011. Communication privée.
- [172] A. W. Sleight. Accurate cell dimensions for ABO_4 molybdates and tungstates. *Acta Cryst. B*, 28 :2899, 1972.
- [173] H. Dachs, H. Weitzel, and E. Stoll. Magnetic structure of manganetungstate MnWO_4 at 4.2 k. *Solid State Comm.*, 4 :473, 1966.
- [174] O. Heyer, N. Hollmann, I. Klassen, S. Lodlauk, L. Bohatý, P. Becker, J. A. Mydosh, T. Lorenz, and D. Khomskii. A new multiferroic material : MnWO_4 . *J. Phys. : Condens. Matter*, 18 :L471, 2006.
- [175] B. Kundys, C. Simon, and C. Martin. Effect of magnetic field and temperature on the ferroelectric loop in MnWO_4 . *Phys. Rev. B*, 77 :172402, 2008.
- [176] K. Taniguchi, N. Abe, H. Umetsu, H. Aruga Katori, and T. Arima. Control of the magnetoelectric domain-wall stability by a magnetic field in a multiferroic MnWO_4 . *Phys. Rev. Lett.*, 101 :207205, 2008.
- [177] C. P. Landee and E. F. Westrum. Thermophysical measurements on transition-metal tungstates. Heat capacity of antiferromagnetic manganese tungstate. *J. Chem. Thermodyn.*, 8 :663, 1976.

- [178] F. Ye, R. S. Fishman, J. A. Fernandez-Baca, A. A. Podlesnyak, G. Ehlers, H. A. Mook, Y. Wang, B. Lorenz, and C. W. Chu. Long-range magnetic interactions in the multiferroic antiferromagnet MnWO_4 . *Phys. Rev. B*, 83 :140401, 2011.
- [179] H. Ehrenberg, H. Weitzel, H. Fuess, and B. Hennion. Magnon dispersion in MnWO_4 . *J. Phys. : Condens. Matter*, 11 :2649, 1999.
- [180] C. Tian, C. Lee, H. Xiang, Y. Zhang, C. Payen, S. Jolic, and M. Whangbo. Magnetic structure and ferroelectric polarization of MnWO_4 investigated by density functional calculations and classical spin analysis. *Phys. Rev. B*, 80 :104426, 2009.
- [181] R.P. Chaudhury, F. Yen, C.R. dela Cruz, B. Lorenz, Y.Q. Wang, Y.Y. Sun, and C.W. Chu. Thermal expansion and pressure effect in MnWO_4 . *Physica B*, 403, 2008.
- [182] K. Taniguchi, N. Abe, H. Sagayama, S. Ohtani, T. Takenobu, Y. Isawa, and T. Arima. Magnetic-field dependence of the ferroelectric polarization and spin-lattice coupling in multiferroic MnWO_4 . *Phys. Rev. B*, 77 :064408, 2008.
- [183] K. Taniguchi, T. Takenobu N. Abe, Y. Iwasa, and T. Arima. Ferroelectric polarization flop in a frustrated magnet MnWO_4 induced by a magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :097203, 2006.
- [184] K. V. Shanavas, D. Choudhury, I. Dasgupta, S. M. Sharma, and D. D. Sarma. Origin of ferroelectric polarization in spiral magnetic structure of MnWO_4 . *Phys. Rev. B*, 81 :212406, 2010.
- [185] A. H. Arkenbout, T. T. M. Palstra, T. Siegrist, and T. Kimura. Ferroelectricity in the cycloidal spiral magnetic phase of MnWO_4 . *Phys. Rev. B*, 74 :184431, 2006.
- [186] A. Poole, P. J. Brown, and A. S. Wills. Spherical neutron polarimetry (snp) study of magneto-electric coupling in the multiferroic MnWO_4 . *J. Phys. : Conf. Series*, 145 :012074, 2009.
- [187] T. Finger, D. Senff, K. Schmalzl, W. Schmidt, L.P. Regnault, P. Becker, L. Bohatý, and M. Braden. Polarized-neutron-scattering studies on the chiral magnetism in multiferroic MnWO_4 . *J. Phys. : Conf. Series*, 211 :012001, 2010.
- [188] H. Sagayama, K. Taniguchi, N. Abe, T. Arima, M. Soda, M. Matsuura, and K. Hirota. Correlation between ferroelectric polarization and sense of helical spin order in multiferroic MnWO_4 . *Phys. Rev. B*, 77 :220407, 2008.
- [189] D. Figgen, K. A. Peterson, M. Dolg, and H. Stoll. Energy-consistent pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the $5d$ elements hf-pt. *J. Chem. Phys.*, 130 :164108, 2009.
- [190] T. Ejima, T. Banse, H. Takatsuka, Y. Kondo, M. Ishino, N. Kimura, M. Watanabe, and I. Matsubara. Microscopic optical and photoelectron measurements of MnWO_4 (Mn, Fe, and Ni). *J. Lumin*, 119 :59, 2006.

- [191] M. N. Iliev, M. M. Gospodinov, and A. P. Litvinchuk. Raman spectroscopy of MnWO_4 . *Phys. Rev. B*, 80 :212302, 2009.
- [192] L. H. Hoang, N. Van Minh, N. Van Hung, and N. T. Khoi. Some new results on applications of raman spectroscopy in the study materials. *Adv. Nat. sciences*, 8 :355, 2007.
- [193] W. S. Choi, K. Taniguchi, S. J. Moon, S. S. A. Seo, T. Arima, H. Hoang, I. S. Yang ; T. W. Noh, and Y. S. Lee. Electronic structure of indium selenide probed by magnetoabsorption spectroscopy under high pressure. *Phys. Rev. B*, 81 :205211, 2010.
- [194] M. Casarrubios and L. Seijo. The ab initio model potential method : Third-series transition metal elements. *J. Chem. Phys.*, 110 :784, 1999.

Résumé

Dans les matériaux multiferroïques présentant un couplage magnéto-électrique, il est possible de contrôler l'état magnétique par l'application d'un champ électrique et inversement. Les matériaux multiferroïques de type I présentent des transitions de phase ferroélectrique et de mise en ordre magnétique décorrélées. Dans les matériaux de type II, la ferroélectricité est induite par un ordre magnétique. Malgré l'existence de nombreux modèles, les mécanismes microscopiques du couplage magnéto-électrique restent aujourd'hui mal connus.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié les mécanismes présidant le couplage magnéto-électrique à l'aide de calculs ab-initio sur deux matériaux multiferroïques : YMnO₃ (type I) et MnWO₄ (type II). Nous avons développé une méthode visant à évaluer le couplage magnétique en fonction d'un champ électrique appliqué. Nous avons également déterminé l'influence du magnétisme sur les spectres de phonons.

Pour le composé YMnO₃, le couplage spin-orbite est négligeable dans le couplage magnéto-électrique et ce dernier est principalement gouverné par des effets électrostrictifs et magnétostrictifs. Pour le composé MnWO₄, bien que la contribution de l'interaction de spin-orbite soit calculée faible dans l'amplitude du couplage magnéto-électrique, cette dernière est cruciale à la multiferroïcité de ce matériau par la structure magnétique qu'elle impose. Nous avons déterminé que les déplacements atomiques engendrés par l'application d'un champ électrique sont les amplificateurs de cette dernière interaction dans l'intensité du couplage magnéto-électrique de MnWO₄.

Mots-clés : Manganites, Magnétisme, Ferroélectricité, Polarisation spontanée, Méthodes ab initio, Fonctionnelles densité, Transfert de charge, Phonons.

Title

Ab initio study of magnetoelectric coupling

Abstract

In multiferroic magnetoelectric materials, magnetic properties can be controlled by applying an electric field and conversely. Those materials are generally divided into two classes : for the type I, ferroelectric and magnetic phase transitions are uncorrelated whereas for the type II, ferroelectricity is a consequence of a particular magnetic arrangement. In spite of numerous models, the microscopic mechanisms of the magnetoelectric coupling remain unknown.

In the frame of this thesis, we have studied the mechanisms governing the magnetoelectric coupling with ab initio calculations on two multiferroic compounds : YMnO₃ (type I) and MnWO₄ (type II). We have developed a method to study the influence of an applied electric field on the magnetic coupling. We have also studied the influence of magnetism on phonons.

For YMnO₃, spin-orbit interaction is found negligible into the magnetoelectric coupling and this latter is found to be principally governed by magnetostrictives and electrostrictives effects. For MnWO₄, in spite of spin-orbit interaction is found to have a small intensity into the magnetoelectric coupling, this latter remains essential for the multiferroicity of this compound. We have determined that atomic displacements induced by the electric field increase the effects on the intensity of the magnetoelectric coupling.

Key-words : Magnetism, Ferroelectricity, Density functional, Charge transfer, Phonons.

Discipline : Milieux denses, matériaux et composants.

Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux
UMR 6508 CNRS-ENSICAEN
6 bd Maréchal Juin
14050 Caen cedex, FRANCE