



HAL
open science

Etude par spectroscopie infrarouge de films minces d'oxydes fonctionnels intégrés sur silicium : apport des modélisations ab initio

Yoann Peperstraete

► **To cite this version:**

Yoann Peperstraete. Etude par spectroscopie infrarouge de films minces d'oxydes fonctionnels intégrés sur silicium : apport des modélisations ab initio. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris Saclay (COmUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLS148 . tel-02180534

HAL Id: tel-02180534

<https://theses.hal.science/tel-02180534>

Submitted on 11 Jul 2019

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.

Étude par spectroscopie infrarouge de films minces d'oxydes fonctionnels intégrés sur silicium : apport des modélisations *ab initio*

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°571 Sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat: Chimie

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 21 juin 2019, par

M. Yoann Peperstraete

Composition du Jury :

Mme Isabelle Demachy Professeure, Université Paris-Sud (LCP)	Présidente
Mme Isabelle Baraille Professeure, Université de Pau et des pays de l'Adour (IPREM)	Rapporteur
M. Philippe D'Arco Professeur, Sorbonne Université (ISTeP)	Rapporteur
Mme Paola Giura Maître de Conférences, Sorbonne Université (IMPMC)	Examinatrice
M. Bertrand Vilquin Maître de Conférences, École Centrale de Lyon (INL)	Examineur
Mme Pascale Roy Directrice de recherche, CNRS (SOLEIL)	Directrice de thèse
Mme Émilie Amzallag Maître de Conférences, Université Paris-Sud (ICMMO)	Co-encadrante
M. Robert Tétot Directeur de recherche Émérite, CNRS (ICMMO)	Invité

Remerciements

Par où commencer ? Cette thèse est le fruit de longues années d'études, guidées par de multiples choix et d'encore plus nombreuses rencontres, plus ou moins fortuites. Il y a tant de personnes que j'aimerais remercier ici que je ne pourrai malheureusement pas être exhaustif : je m'en excuse d'ores et déjà.

Tout d'abord, merci beaucoup aux différents membres de mon jury d'avoir accepté de juger ce travail. Merci pour leurs chaleureuses félicitations et pour la discussion très enrichissante qui a suivi ma soutenance lors de la phase de questions.

Je tiens tout particulièrement à remercier Mme Paola Giura qui m'a également suivi tout au long de mon doctorat en tant que membre extérieur de mon comité de suivi de thèse et dont j'ai beaucoup apprécié les encouragements ainsi que les conversations fructueuses que nous avons pu avoir sur des sujets scientifiques et sur mes projets futurs.

D'autre part, j'ai été extrêmement honoré que Mme Isabelle Demachy préside ce jury car c'est elle qui m'a fait découvrir le monde merveilleux des orbitales et de la chimie quantique pendant mes deux premières années de Magistère de Physico-Chimie Moléculaire.

C'est donc en partie grâce à Isabelle Demachy que je me suis détourné de la chimie organique, matière pour laquelle j'ai décidé au départ de faire des études de chimie et non de physique, mais ce n'est pas la seule. La liste serait trop longue pour les citer mais je tiens à remercier tous les excellents professeurs que j'ai eu la chance de côtoyer tout au long de mes années d'études et qui m'ont énormément appris et m'ont fait découvrir maints pans de la science, au sens le plus général du terme, tout en m'aidant, me guidant, me conseillant, m'accompagnant dans mes choix, ... Parmi tous ces professeurs, je ne peux m'empêcher de mentionner Laurent Mérot, qui a été mon enseignant de Physique-Chimie de la classe de 2^{nde} à la classe de T^{ale}. Il a vraiment été un exemple pour moi durant toutes ces années et même si j'étais déjà attiré par sa matière et par les métiers de l'enseignement avant de le rencontrer, c'est à son contact que ma décision a été prise d'étudier la physique et la chimie puis de devenir professeur à mon tour : merci Monsieur Mérot !

Au cours de mes années d'études, ce n'est pas qu'auprès de mes professeurs que j'ai beaucoup appris : les différents stages que j'ai pu réaliser ont également été extrêmement bénéfiques. Au niveau scientifique bien entendu (que ce soit d'un point de pratique ou théorique), mais aussi social : Debora Scuderi, Anne Jehnacker et Valéria Lepere en L3, puis Xavier Michaut en M1, Émilie Amzallag en M2 et enfin Vasilios Stavros pendant mon année de stage à l'Université de Warwick, en Angleterre sont toutes des personnes formidables qui m'ont transmis leur passion pour la spectroscopie sous toutes ses formes et donné l'envie de poursuivre toujours plus loin. Si ces stages ne s'étaient pas aussi bien passés et n'avaient pas été si formateurs je n'aurais sans doute jamais fait de thèse.

Outre mes encadrants de stage, c'est à mes encadrants de thèse, Pascale Roy et Émilie Amzallag, que je dois un immense merci !

Tout d'abord, Pascale, merci de m'avoir accepté en thèse, tout en sachant que celle-ci serait certainement majoritairement tournée vers la modélisation. Ta joie naturelle, ta simplicité ont fait que travailler avec toi a toujours été un plaisir. Nous avons passé de bons moments durant les quelques expérimentations que nous avons pu mener ensemble au synchrotron, affrontant les intempéries, que ce soit la neige ou encore les arbres sur la chaussée. Cependant, ce dont je te suis le plus reconnaissant n'a rien à voir avec la science : c'est de m'avoir fait découvrir la série « Orgueil et préjugés » de la BBC qui reprend de façon magique le roman du même nom.

Émilie . . . que te dire, si ce n'est merci pour tout !!! Je me souviens très bien que nous nous sommes rencontrés alors que tu animais les TD de structure électronique du solide et que tu te prenais la tête sur mes calculs parce que je m'obstinais à raisonner dans l'espace réciproque plutôt que dans l'espace direct. Malgré tout, lorsque, un an après, je t'ai recontacté pour faire un stage de M2 avec toi tu as accepté. Je t'ai laissée tomber pendant deux ans puis tu as de nouveau accepté de me (co-)encadrer ; en thèse cette fois-ci. Tu n'as pas renoncé ni désespéré malgré les RM-IT, mon entêtement maladif, mon perfectionnisme exagéré, les interminables et innombrables répétitions de toutes sortes, les phrases interminables de mon manuscrit avec des inclusions dans des inclusions qu'il t'a fallu nonchalamment couper . . . et même si tu as pu halluciner jusqu'à me dire de vivre au 21^{ème} siècle, tu as tenu le coup. Tu as été un soutien aussi bien scientifique que psychologique et moral pendant trois ans car tu es une personne de confiance, compréhensive, qui a su se rendre compte quand les choses n'allaient pas, en particulier en juin et pendant l'été 2018. Merci, merci et encore merci ! De plus, comme Pascale, tu m'as également fait découvrir

un bout de culture qui m'était inconnu à travers le livre « Ne tirez pas sur l'oiseau moqueur » qui m'a beaucoup touché et que j'ai, depuis, fait découvrir à plusieurs personnes qui l'ont tout autant apprécié.

Je tiens également à remercier grandement Raphaël Kaumont (de l'équipe SP2M, de l'ICMMO) et Thomas Maroutian (du C2N), qui ont bien voulu collaborer avec nous en produisant les échantillons que nous avons ensuite étudiés par spectroscopie au synchrotron SOLEIL et sans lesquels nos résultats théoriques n'auraient pas pu être vérifiés expérimentalement.

Si l'on suit la logique, il est maintenant grand temps de remercier tous les membres de la ligne AILES (du synchrotron SOLEIL) et de l'équipe SP2M (de l'ICMMO) avec qui j'ai passé de très bons moments : en rendant mes journées au laboratoire aussi agréables, ils ont fortement contribué à faire de ces trois ans de thèse trois années que je n'oublierai pas et pendant lesquelles travailler a été un réel plaisir. Je remercie en particulier Jean-Blaise Brubach dont l'aide m'a été très précieuse lors du traitement des spectres expérimentaux. Merci beaucoup aussi à Jérôme Creuze dont les discussions stimulantes et les conseils précieux ont été très instructifs, que ce soit au cours de l'avancement de mon projet de recherche ou lors de l'écriture et de la correction de mon manuscrit. Un grand merci aussi à tous les thésards et stagiaires qui se sont succédés et qui ont fait de la pause déjeuner un moment de convivialité en toute simplicité pendant lequel nous avons pu aborder des sujets aussi divers que variés en parlant chiffons, cuisine, science, culture, vacances, sport, ... Il m'est impossible de remercier toutes ces personnes une à une, cependant je tiens ici à remercier tout particulièrement Josiane, Sébastien et Nicolas, les trois doctorants avec qui j'ai partagé mon bureau. La bonne humeur et le rire de Josiane en ont fait une amie sincère avec qui j'ai eu de nombreux fous rires comme le jour où l'on a eu un incident de chauffage ou lorsqu'on restait tard au labo. La spontanéité et la joie de vivre en toute tranquillité de Sébastien ont animé mes journées, surtout lorsque pris d'une flémingite aiguë, il nous lançait dans un débat sur le comportement humain, les réactions logiques vs émotionnelles, la "littérature de l'ennui", la religion, ... Enfin, la curiosité et l'ouverture d'esprit de Nicolas ont stimulé d'intéressantes conversations sur de très vastes sujets et titillé mon goût pour l'enseignement, sans oublier que c'est quelqu'un sur qui on peut compter et en qui j'ai une totale confiance. Merci à tous les trois : ces années de thèse n'auraient jamais été aussi agréables sans votre excellente compagnie.

Il reste encore quelqu'un au laboratoire que je n'ai pas encore remercié et sans qui rien

(ou presque) de ce que j'ai réalisé pendant trois ans n'aurait pu être fait. C'est cerebro2 et ses trois petits : cerebro2-1, cerebro2-2 et cerebro2-3. Ils ont travaillé sans relâche, de jour comme de nuit, sans se fatiguer, avec une efficacité incroyable, et ce malgré le manque de vacances que je ne leur octroyais jamais. Merci à eux pour toutes ces modélisations menées à leur terme après des heures, des jours, des semaines, voire même des mois, de calculs sans aucune erreur !

Je n'oublierai certainement pas de remercier mes autres collègues : ceux avec qui j'ai eu la joie d'enseigner, à travers un monitorat, pendant trois ans. Je voulais être enseignant avant cette expérience et cela n'a fait que confirmer cette envie. En effet, j'ai eu l'opportunité de donner 64 heures d'enseignement au sein du M1 MEEF de préparation au concours du CAPES de Physique-Chimie, ce qui n'aurait pas été possible si Nadia Bouloufa et Sophie Bernad ne m'avaient pas accepté dans leur formation. Merci à elles, et surtout à Sophie qui m'a fait suffisamment confiance pour me confier non seulement l'encadrement de TP, mais aussi de cours / TD, la correction de montages et de MSP ou encore la préparation et la correction de sujets de CAPES blancs. Parmi mes autres collègues enseignants, j'ai principalement travaillé avec François et Habib, auprès desquels j'ai beaucoup appris et avec qui j'ai sympathisé en discutant de chimie bien sûr, mais aussi d'enseignement ou encore de gymnastique. Au final, mes enseignements m'ont permis de me concentrer sur de nouvelles choses et de revenir au laboratoire avec les idées claires lorsque je me prenais la tête sur un problème de symétrie ou quand un calcul ne voulait pas converger pour une raison qui m'échappait. Merci donc à mes collègues, mais aussi à tous mes étudiants, avec qui j'ai pris plaisir à travailler même si, au début, je ne me sentais pas complètement légitime.

Je viens de dire que je parlais gymnastique avec François car, eh oui ! je fais de la gymnastique à la Tricolore Sportive de Massy. Je ne remercierai jamais assez tous mes camarades sportifs avec lesquels j'ai passé d'excellents moments, non seulement en faisant beaucoup de gym, mais aussi de l'escalade et puis en faisant régulièrement travailler les maxillaires, sans compter les sorties en tous genres, etc. Merci à Steve, Nicolas, Emilie, Lisa, Marine, Baptiste, Daniel (et Martine), ... et surtout Fanny ! Fanny en qui j'ai trouvé une amie intelligente, disponible, d'une grande vivacité, et une confidente dans mes jours de détresse, qui m'a aidée à remonter la pente lorsque tout allait à vau-l'eau.

De façon plus générale, j'aimerais maintenant remercier tous mes amis qui, consciemment ou inconsciemment, m'ont aidé à traverser les moments difficiles à travers nos sorties, nos repas ou encore nos discussions autour d'un bon thé. Je ne peux pas ici tous les citer tellement la liste de ces personnes que j'estime et qui m'ont soutenu (parfois depuis mon enfance) est longue. Simon, Emilie, Clara, Gaëtan, Mumu, Emmeline, Guillaume, Étienne, Lucile, Bastien, Marlène, . . . merci pour tous les bons moments que l'on a pu passer ensemble, merci de m'avoir soutenu, de m'avoir écouté, de m'avoir changé les idées, de m'avoir fait rire, . . .

Parmi tous mes amis, il y en a deux que je tiens à remercier plus personnellement.

Le premier est Jon. Merci d'avoir patiemment lu mes lettres, de ne pas m'avoir abandonné et de m'avoir soutenu comme tu l'as pu malgré tout. Tu m'as, en quelque sorte, aidé à aller de l'avant, à m'ouvrir, à faire les choix qui s'imposaient, à me poser les bonnes questions, à me (re)découvrir, . . . pour tout ça merci encore ! Tu comptes énormément pour moi et je suis très heureux d'avoir pu faire ta connaissance grâce à Léna.

La seconde personne est Clémence. C'est bien simple, sans toi cette dernière année de thèse (de juin 2018 à aujourd'hui) aurait été un véritable cauchemar et le rendu final n'aurait certainement pas été ce qu'il est ! Malgré tes propres problèmes et une année très chargée tu as toujours su te libérer lorsque j'avais besoin de toi, de ton aide, de tes conseils, d'une amie, d'une confidente, voire même d'une psychologue personnelle. De mes problèmes de famille à mes déboires sentimentaux en passant par les dures réminiscences de mon enfance et mes questionnements existentiels, tu as tout écouté de mes jérémiades sans jamais te plaindre, toujours avec une oreille attentive et compatissante. Tu m'as répondu franchement mais toujours avec tact et délicatesse, tu as su me remonter le moral, me faire sortir, me changer les idées, . . . Tu es une amie sincère, loyale, juste, d'une grande gentillesse, simple, compréhensive, raisonnable et raisonnée, . . . que je ne remercierai jamais assez pour tout ce que tu m'as apporté. Clémence, merci, mille fois merci !!!

Le meilleur pour la fin, merci beaucoup à toute ma famille qui a une grande importance pour moi et à qui je suis donc très attaché : mes cousins et cousines, mes oncles et tantes, mes petits-cousins et petites-cousines, mes grands-parents, mes parents et ma sœur. C'est grâce à eux que je suis devenu celui que je suis aujourd'hui et grâce à leur soutien que j'ai pu en arriver là. Merci à ma grand-mère que j'aime tendrement ; Mamie Mady qui a été ma première confidente, dont la douceur et l'intelligence incomparable font d'elle une personne admirable, qui m'a beaucoup apporté à travers nos jeux, nos discussions, nos rêves,

... Merci à ma petite sœur que j'aime passionnément ; Léna, malgré nos nombreux désaccords et nos fréquentes disputes, j'ai partagé avec toi des moments inoubliables : tu es un vrai rayon de soleil et sans nos mondes imaginaires, nos rires, notre complicité je serai sans nul doute une toute autre personne. Enfin, merci à mes parents que j'aime sans limite ; papa, maman, sans vous rien de tout cela n'aurait été possible : à travers l'éducation que vous m'avez donnée, l'amour que vous m'avez porté, les valeurs que vous m'avez transmises, la liberté que vous m'avez laissée, les limites que vous m'avez imposées, le soutien que vous m'avez apporté, la confiance que vous m'avez accordée, ... vous êtes les personnes à qui je suis le plus redevable de ce que je suis devenu et de ce que j'ai réussi à faire jusque-là. Tout n'a pas toujours été très rose entre nous, j'ai pu vous blesser avec certains de mes propos et vous inquiéter avec certaines de mes réactions, surtout depuis un an, mais ne doutez cependant jamais de tout l'amour et de toute la reconnaissance que j'ai pour vous. Vous m'avez toujours soutenu, moralement, psychologiquement, financièrement, ... et accompagné dans mes projets sans rechigner et sans y mettre aucun bâton. Vous avez toujours tout donné pour vos enfants qui passent avant tout le reste, quitte à vous restreindre vous-même ; alors aujourd'hui il est temps de vous dire merci car, autrement, je ne pense pas que j'en serais arrivé là : ce travail est le fruit de tous les efforts que vous avez fait pour moi depuis bientôt 28 ans. Merci du fond du cœur !

Merci à toutes les personnes formidables et extraordinaires que j'ai été amené à rencontrer et à côtoyer et qui toutes, sans exception aucune, ont participé, ne serait-ce que de façon infime, à cette thèse par ce qu'ils ont pu m'apporter personnellement. Merci infiniment !!!

À ma famille, qui m'a tant apporté

À ma petite sœur, Léna

À mes parents, Thierry et Domy

À ma grand-mère, Mamie Mady

« Les grandes personnes m'ont conseillé de laisser de côté les dessins des serpents boas ouverts ou fermés, et de m'intéresser plutôt à l'histoire, à la géographie, au calcul et à la grammaire. C'est ainsi que j'ai abandonné, à l'âge de six ans, une magnifique carrière de peintre. J'avais été découragé par l'insuccès de mon dessin numéro 1 et de mon dessin numéro 2. Les grandes personnes ne comprennent jamais rien toutes seules, et c'est fatigant, pour les enfants, de toujours et toujours leur donner des explications... J'ai donc dû choisir un autre métier [...] »

Antoine de Saint-Exupéry dans « Le petit Prince »

Sommaire

Abréviations	10
Introduction générale.....	13
Chapitre I. Présentation de PbTiO_3 (PT), de PbZrO_3 (PZ) et de la pérovskite mixte qui en découle : le $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT)	21
I. Introduction.....	23
II. Le PT et le PZ	24
A. Structure pérovskite cubique	24
B. Le PT	26
C. Le PZ	30
III. Le PZT, une solution solide à base de PT et de PZ.....	33
IV. Conclusion	36
Chapitre II. Outils et méthodes	45
I. Introduction.....	47
II. De l'équation de Schrödinger à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	47
A. De l'équation de Schrödinger au problème de la corrélation électronique	47
i. Simplifications du problème	47
a) Comment se ramener à un problème indépendant du temps ?	47
b) Approximation de Born-Oppenheimer	50
ii. La théorie Hartree-Fock (HF).....	52
a) Expression de la fonction d'onde électronique	52
b) Équations de HF et de Roothaan.....	53
B. La DFT	56
i. La DFT comme théorie de la densité électronique	56
ii. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK).....	56
a) Le premier théorème de HK comme preuve d'existence	56
b) Le second théorème de HK	57
c) Formalisme de recherche sous contraintes de Levy et Lieb	57
iii. Formulation de Kohn et Sham (KS) de la DFT, KS-DFT	58
iv. Fonctionnelles d'échange et corrélation.....	60
III. Spectroscopie infrarouge (IR) et vibrations nucléaires	63
A. Modes de vibration et approximation de l'oscillateur harmonique	63
i. Approximation de l'oscillateur harmonique	63
ii. Fréquences de vibration propres d'un système.....	64
iii. Modes normaux de vibration.....	66

B.	Interaction lumière-matière ; excitation vibrationnelle	68
i.	Approximation dipolaire électrique	68
ii.	Moment de transition dipolaire et règles de sélection.....	69
iii.	Intensité d'absorption en spectroscopie vibrationnelle	71
IV.	Applications aux réseaux cristallins, périodiques	72
A.	Symétrie de translation et fonctions de Bloch.....	72
B.	Spécificités des vibrations des systèmes cristallins.....	75
C.	Détermination du tenseur diélectrique	77
V.	Méthodes expérimentales d'obtention du spectre d'absorption IR.....	78
A.	Spectroscopie d'absorption IR	78
B.	SOLEIL et la ligne AILES comme source de rayonnement IR	80
i.	SOLEIL.....	80
ii.	Ligne de lumière AILES	82
C.	Spectroscopie IR à transformée de Fourier (IRTF)	83
VI.	Conclusion	84
Chapitre III. Oxydes binaires : PT et PZ.....		91
I.	Introduction.....	93
II.	Structures géométriques des systèmes massifs parfaits	94
A.	Modélisation des phases à basse température	94
B.	Modélisation des phases à haute température	97
III.	Structures électroniques des systèmes massifs parfaits.....	98
A.	Analyse de population de Mulliken.....	99
B.	Diagrammes de bandes.....	101
C.	Densités d'états électroniques (DOS).....	104
IV.	Tenseurs diélectriques et premiers tenseurs d'hyper-polarisabilité	109
A.	Tenseurs diélectriques	109
B.	Premiers tenseurs d'hyper-polarisabilité.....	110
V.	Analyse des propriétés vibrationnelles	111
A.	Étude des phases à basse température	111
i.	Cas du PT	111
ii.	Cas du PZ	115
B.	Étude des phases à haute température	120
C.	Corrélation des deux phases de chaque composé.....	122
i.	Cas du PT	122
ii.	Cas du PZ	124
VI.	Conclusion	125

Chapitre IV. Modélisation d'une solution solide : le $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT).....	131
I. Introduction.....	133
II. La phase cubique de PZT	133
A. Étude configurationnelle.....	133
i. Cas $x = 0,125$ et $x = 0,875$	134
ii. Cas $x = 0,25$ et $x = 0,75$	136
iii. Cas $x = 0,375$ et $x = 0,625$	137
iv. Cas $x = 0,5$	137
B. Évolution des propriétés avec la composition chimique	138
i. Optimisation de structure géométrique	138
a) Énergies des différentes configurations.....	138
b) Paramètre de maille.....	140
ii. Structure électronique	143
a) Largeur de bande interdite	143
b) Analyse de population de Mulliken.....	145
iii. Tenseur diélectrique	147
iv. Spectres d'absorption IR	149
a) Allure globale des spectres	149
b) Analyse des modes de vibration associés aux bandes observées entre 400 et 800 cm^{-1}	151
C. Conclusion	153
III. La phase quadratique de PZT	153
A. Présentation des systèmes et énergies associées.....	153
B. Évolution de la structure géométrique avec la composition	157
i. Cas $x = 0,875$	157
ii. Cas $x = 0,75$	158
iii. Cas $x = 0,625$	159
iv. Cas $x = 0,5$	160
v. Bilans et interprétations.....	161
C. Évolution de la structure électronique avec la composition.....	163
i. Population de Mulliken	163
ii. Étude de la largeur de bande interdite	166
D. Évolution des propriétés diélectriques avec la composition	167
E. Évolution du spectre d'absorption IR et de la structure vibrationnelle de PZT avec la composition.....	170
IV. Conclusion	172

Chapitre V. Au-delà du cristal parfait : surfaces de PT et lacunes d'oxygènes dans PT massif.....	177
I. Introduction.....	179
II. Surfaces [0 0 1] de PT.....	179
A. Construction du 'slab'	179
i. Principe des modélisations.....	179
ii. Stœchiométrie et symétrie	180
B. Étude des 'slabs' non symétriques.....	182
i. Structure géométrique.....	182
ii. Polarisation de la couche en fonction de son épaisseur.....	184
iii. Spectres d'absorption IR	186
III. PT massif avec lacunes d'oxygène.....	188
A. Présentation et méthode	188
B. Résultats des modélisations.....	191
i. Structure géométrique.....	191
ii. Structure électronique	192
iii. Spectres d'absorption IR	196
IV. Conclusion	198
Chapitre VI. Investigations expérimentales sur des couches minces de PT et de PZT.....	203
I. Introduction.....	205
II. Considérations techniques.....	205
A. Présentation des échantillons	205
B. Mesures des spectres d'absorption IR	207
i. Dispositif basse température	207
ii. Dispositif haute température.....	207
C. Traitements des spectres	208
III. Résultats.....	210
A. Mesures à basse température	210
B. Mesures à haute température	216
i. Mesures à hauts nombres d'onde avec le bolomètre 4,2 K (40-700 cm ⁻¹)	216
ii. Mesures à bas nombres d'onde avec le bolomètre 1,6 K (10-60 cm ⁻¹)	218
C. Retour sur les mesures à basse température	219
IV. Conclusion	220
Conclusion générale et perspectives.....	223
Annexes du chapitre I.....	233
Tables internationales de cristallographie	235

A. Groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (phases cubiques de PT, de PZ et de PZT).....	235
B. Groupe d'espace $P4mm$ (phase quadratique de PT et de PZT).....	237
C. Groupe d'espace $Pbam$ (phase orthorhombique de PZ et de PZT)	238
Annexes du chapitre II.....	241
I. Formules analytiques de quelques fonctionnelles d'échange et corrélation	243
A. Fonctionnelle PBE.....	243
i. Terme d'échange.....	243
ii. Terme de corrélation.....	243
B. Fonctionnelle SOGGA	244
i. Terme d'échange.....	244
ii. Terme de corrélation.....	244
II. Expression du Hamiltonien de vibration classique	244
III. Expression des fonctions d'ondes vibrationnelles associées à chaque mode normal.....	245
IV. Probabilité de transition dans l'approximation dipolaire électrique.....	245
V. Démonstration de la règle de sélection sur le nombre quantique vibrationnel en spectroscopie d'absorption IR.....	248
VI. Paramètres utilisés pour les calculs	248
Annexes du chapitre III.....	253
I. Symétrie cristalline et propriétés tensorielles	255
A. Tenseur diélectrique	255
i. Le tenseur diélectrique est diagonal pour le PT et le PZ dans leurs deux phases.....	255
ii. Propriétés du tenseur diélectrique dans les phases basse température de PT et de PZ	257
iii. Le tenseur diélectrique est isotrope pour le PT et le PZ dans leur phase cubique ...	258
B. Premier tenseur d'hyper-polarisabilité	259
i. Le premier tenseur d'hyper-polarisabilité est nul dans un système centrosymétrique	259
ii. Premier tenseur d'hyper-polarisabilité de PT à basse température.....	260
II. Décomposition des modes normaux en somme directe de représentations irréductibles (RI)	261
A. Cas de PZ orthorhombique.....	261
B. Cas de PT quadratique	263
C. Cas de PT et de PZ cubiques.....	264
III. Descentes en symétrie	266
A. $O_h \rightarrow C_{4v}$	266
B. $O_h \rightarrow D_{2h}$	267

IV. Décomposition des vecteurs propres des phases basse température de PT et de PZ comme une combinaison linéaire des vecteurs propres des phases cubiques	269
A. Cas de PT	269
B. Cas de PZ	269
Annexes du chapitre IV.....	281
I. Regroupement des configurations équivalentes par symétrie dans le cas de la phase cubique de PZT	283
A. Cas $x = 0,25$ et $x = 0,75$	283
B. Cas $x = 0,375$ et $x = 0,625$	285
C. Cas $x = 0,5$	288
II. Analyse de population de Mulliken de PZT cubique	292
III. Spectres d'absorption IR de la phase cubique de PZT	297
A. Cas $x = 0$	297
B. Cas $x = 0,125$	298
C. Cas $x = 0,25$	298
D. Cas $x = 0,375$	298
E. Cas $x = 0,5$	299
F. Cas $x = 0,625$	299
G. Cas $x = 0,75$	299
H. Cas $x = 0,875$	300
I. Cas $x = 1$	300
IV. Modes de vibration de fréquence imaginaire de PZT cubique	300
V. Regroupement des configurations équivalentes par symétrie dans le cas de la phase quadratique de PZT	303
A. Cas $x = 0,75$	303
B. Cas $x = 0,625$	304
C. Cas $x = 0,5$	307
VI. Spectres d'absorption IR des différents systèmes de PZT quadratique.....	312
A. Cas $x = 0,5$	312
B. Cas $x = 0,625$	312
C. Cas $x = 0,75$	313
D. Cas $x = 0,875$	313
E. Cas $x = 1$ et comparaison avec PZ pur ($x = 0$) orthorhombique	314
Annexes du chapitre V.....	315
I. Descente en symétrie $D_{4h} \rightarrow C_{4v}$ et évolution des modes actifs en absorption IR	317
II. Comparaison des paramètres de maille des 'slabs' avec la phase quadratique de PT massif.....	318

III. Étude de PT possédant une lacune d'O de type $O_{(1)}$ dans une supermaille $2 \times 2 \times 2$	319
Annexes du chapitre VI.....	321
I. Spectres d'absorption IR de PZT : évolution en température entre 13 et 293 K pour des échantillons d'épaisseurs différentes.....	323
II. Spectres d'absorption IR de PZT : évolution en température entre 40 et 300 °C pour des échantillons d'épaisseurs différentes.....	324
A. Spectres entre 40 et 680 cm^{-1} (utilisation du bolomètre 4,2 K).....	324
B. Spectres entre 10 et 60 cm^{-1} (utilisation du bolomètre 1,6 K).....	325

Les références, notées [Ref. n], sont présentées en fin de chaque chapitre.

Abréviations

AFE = AntiFerroÉlectrique ;
AILES = ‘Advanced IR Line Exploited for Spectroscopy’ : ligne IR du synchrotron SOLEIL ;
BC = Bande de Conduction ;
BT = Basse Température ;
BV = Bande de Valence ;
CLOA = Combinaison Linéaire d’OA ;
Conf. = Configuration ;
CPHF / KS = ‘Coupled-Perturbed HF / KS’ ;
C2N = Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies ;
DFA = ‘Density Functional Approximation’ ;
DFT = ‘Density Functional Theory’ ;
DOS = ‘Density Of States’ ;
DRX = Diffraction des Rayons X ;
EXAFS = ‘Extended X-ray Absorption Fine Structure’ ;
FE = FerroÉlectrique ;
FWHM = ‘Full Width at Half Maximum’ ;
GEA = ‘Gradient Expansion Approximation’ ;
GGA = ‘Generalised Gradient Approximation’ ;
HAYWLC = pseudo-potentiel de HAY-Wadt, ‘Large Core’ ;
HAYWSC = pseudo-potentiel de HAY-Wadt, ‘Small Core’ ;
HF = Hartree-Fock ;
HK = Hohenberg et Kohn ;
HT = Haute Température ;
ICMMO = Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d’Orsay ;
IR = InfraRouge ;
IRTF = IR à Transformée de Fourier ;
KS = Kohn et Sham ;
LA = ‘Longitudinal Acoustic mode’ ;
LDA = ‘Local Density Approximation’ ;
LINAC = ‘LINear ACcelerator’ ;

LO = 'Longitudinal Optic mode' ;

LURE = Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique : ancien laboratoire, remplacé par SOLEIL ;

MPB = 'Morphotropic Phase Boundary' ;

OA = Orbitales Atomiques ;

OC = Orbitales Cristallines ;

PBE = fonctionnelle d'échange et corrélation développée par Perdew, Burke et Ernzerhof ;

PE = ParaÉlectrique ;

PLD = 'Pulsed LASER Deposition' ;

PMN-PT = $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$;

PT = PbTiO_3 ;

PZ = PbZrO_3 ;

PZN-PT = $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$;

PZT = $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$;

RI = Représentation Irréductible ;

SCF = 'Self-Consistent Field' ;

SEP = (hyper)Surface d'Énergie Potentielle ;

SMTB-Q = 'Second-Moment-Tight-Binding Variable-Charge model' ;

SOGGA = 'Second-Order GGA' : terme d'échange de la fonctionnelle SOGGAXC ;

SOLEIL = Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE : synchrotron situé sur le plateau de Saclay ;

SP2M = équipe Synthèse, Propriétés et Modélisation des Matériaux ;

TA = 'Transverse Acoustic mode' ;

TD-DFT = 'Time-Dependent DFT' ;

TO = 'Transverse Optic mode' ;

u.a. = unité atomique ;

ZB1 = Première Zone de Brillouin ;

ZPE = 'Zero-Point Energy'.

Introduction générale

« Well begun is half done »

P. L. Travers, dans « Mary Poppins comes back »

Avec l'essor de l'informatique dans la seconde moitié du 20^{ème} siècle, les simulations numériques ont peu à peu pris une place importante dans de nombreux domaines de recherche, en physique, chimie, biologie, ..., tant au niveau fondamental qu'appliqué. Son moindre coût et sa faible dangerosité par rapport aux expériences pratiques en ont fait un outil attrayant aussi bien dans les laboratoires académiques qu'en entreprise. Non seulement elles peuvent être utilisées pour réaliser des prédictions de plus en plus précises et fiables mais, en tant qu'expériences numériques, elles sont également extrêmement utiles en complément d'expériences pratiques, apportant ainsi des données supplémentaires et / ou permettant de les interpréter. En effet, l'étude de systèmes de plus en plus complexes et de phénomènes chaque jour plus subtils s'accompagne d'une difficulté croissante d'interprétation des résultats expérimentaux, nécessitant de recourir à des théories et des simulations numériques de plus en plus précises.

La spectroscopie est l'un des meilleurs exemples puisque le développement des codes de calculs de chimie quantique toujours plus performants permet une interprétation de plus en plus fine des spectres expérimentaux, donnant accès à une connaissance précise de la matière qui nous entoure, de sa structure et de ses propriétés, grâce à la complémentarité des deux techniques d'investigation (théorique et expérimentale). Selon le type de spectroscopie réalisée (rotationnelle, vibrationnelle, électronique, ...), le degré de précision nécessaire et le type de composés étudiés, plusieurs méthodes de chimie quantique peuvent être utilisées pour modéliser un système. Dans le cas des systèmes cristallins dans leur état électronique fondamental, objets de notre étude, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour 'Density Functional Theory' en anglais) est une technique de choix permettant l'obtention de résultats très satisfaisants concernant de nombreuses propriétés, dont les vibrations, donnant accès à l'interprétation des résultats de spectroscopie vibrationnelle. Cette spectroscopie, basée sur les interactions du système étudié avec un faisceau infrarouge (IR) ou THz, est une technique très employée en chimie analytique pour sa facilité de mise en œuvre, sa rapidité ou encore sa simplicité d'interprétation. Outre sa grande importance comme méthode d'analyse, elle est également un outil d'investigation puissant qui, de par son caractère non destructif, permet d'étudier la dynamique de certains systèmes ou de suivre leurs évolutions sous différentes conditions, comme les transitions de phase d'un matériau en fonction de la température et / ou de la pression, par exemple. Par ailleurs, d'un point de vue purement fondamental, la spectroscopie IR est une méthode, expérimentale, permettant d' "observer" la structure vibrationnelle du système étudié, structure dont vont découler de nombreuses

caractéristiques, telles que des propriétés optiques, diélectriques ou encore de conduction thermique.

La compréhension du comportement des matériaux est une source indéniable de progrès technologiques. Aujourd'hui les matériaux, et particulièrement les oxydes métalliques, occupent une place prépondérante dans de nombreux secteurs industriels, d'où la nécessité croissante de parfaire notre connaissance de ces systèmes. Parmi ces oxydes, le $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) est un matériau avec un fort potentiel du fait de ses propriétés variées. On peut notamment citer ses qualités de composé ferroélectrique, pyroélectrique ou encore piézoélectrique ; propriétés pouvant être modulées selon la température (présence d'une transition de phase, accompagnée de l'apparition d'un mode mou, à haute température), la mise en forme (matériau massif ou en couche mince, par exemple), la composition chimique (*i.e.* la valeur de x), les traitements (matériau pur ou dopé et type de dopage), ... Tout ceci en fait donc un composé essentiel de certains détecteurs, condensateurs ou actionneurs notamment. Ses propriétés piézoélectriques sont très utilisées, en particulier dans le cas où $x \approx 0,48$ pour lequel elles sont décuplées, et ont permis de trouver de nouveaux matériaux à base de PZT ou de structures similaires (on peut citer le $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, PMN-PT, ou bien le $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, PZN-PT) dont les coefficients piézoélectriques sont encore plus élevés. Malheureusement, la présence de certaines espèces, comme le plomb, en font des composés dangereux pour l'environnement, et pour la santé lorsqu'ils sont synthétisés et / ou utilisés dans de mauvaises conditions. L'objectif majeur au niveau industriel est donc de pouvoir, à plus ou moins long terme, remplacer le plomb par un autre élément, ou même le PZT par un autre matériau, sans perdre en efficacité. L'un des enjeux autour de PZT et de nombreux autres composés dérivés à base de plomb est donc de bien comprendre, au niveau fondamental, leurs propriétés et de les modéliser efficacement afin d'envisager, dans un futur plus ou moins lointain, d'autres matériaux tout aussi performants mais moins nocifs. Sans chercher à trouver de nouveaux composés, nous nous intéressons donc ici à l'étude des propriétés de PZT, *via* la spectroscopie IR, et cherchons un moyen fiable de modélisation de cette solution solide, par le biais de méthodes DFT.

L'étude menée ici vise donc à utiliser la spectroscopie IR expérimentale, combinée à des modélisations théoriques de type DFT, pour étudier le cristal de PZT, en nous basant sur la connaissance des deux composés constitutifs de cette solution solide, à savoir le PbTiO_3 (PT) et le PbZrO_3 (PZ). Ce manuscrit présente les principaux résultats obtenus, compartimentés en

six chapitres distincts détaillés ci-après.

Le premier chapitre de cette thèse correspond à une courte revue bibliographique et une présentation des différentes caractéristiques de PT, de PZ et de PZT. Après une introduction sur les pérovskites de façon générale (leurs caractéristiques et leurs applications), nous commencerons par présenter la structure cubique parfaite qui constitue la phase haute température, paraélectrique (PE), de PT, de PZ et de PZT. Puis nous nous intéresserons à la phase basse température de PT, qui est une phase quadratique, ferroélectrique (FE). Nous insisterons notamment sur le caractère mixte (displacif et ordre / désordre) de la transition de phase de PT ainsi qu'à l'apport des modélisations théoriques pour rationaliser le caractère FE de PT quadratique. Concernant le PZ, nous expliquerons les difficultés rencontrées pour la détermination de la structure, orthorhombique, antiferroélectrique (AFE), qu'il adopte à basse température avant de rendre compte à nouveau du caractère mixte de sa transition de phase et des modélisations DFT qui le concernent. Pour terminer, nous nous intéresserons au cas de PZT, en commençant par présenter son diagramme de phase. Nous insisterons tout d'abord sur la limite de phase morphotropique (MPB pour 'Morphotropic Phase Boundary' en anglais) et l'importance de la présence, à son niveau, d'une phase monoclinique. Enfin, nous montrerons que malgré sa complexité, quelques modélisations en DFT ont déjà été publiées dans la littérature et apportent des éléments de départ importants pour notre étude.

Le deuxième chapitre sera dédié aux bases théoriques et techniques de notre étude, tant pour les modélisations que les mesures expérimentales. Pour ce faire, nous commencerons par présenter le problème posé dans toutes les modélisations de chimie quantique qui s'intéressent à des systèmes polyatomiques en expliquant comment il est possible de se ramener de l'équation de Schrödinger, qui décrit entièrement le système, à un problème plus simple, en grande partie grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous continuerons en expliquant comment la méthode Hartree-Fock (HF) permet de ramener ce problème, qui reste un problème polyélectronique, à un système d'équations monoélectroniques. Ensuite, nous présenterons comment la DFT, plus précisément sa formulation de Kohn et Sham (la KS-DFT), permet de traiter de façon plus réaliste des systèmes chimiques en y incluant la corrélation électronique, à condition de choisir correctement la fonctionnelle utilisée. Après ces considérations électroniques, une grande partie sera consacrée au problème de la vibration des noyaux atomiques au sein du nuage électronique, problème qui sera traité dans le cadre de l'approximation harmonique dont nous rappellerons les principes et les conséquences principales sur la spectroscopie d'absorption IR. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la notion de mode normal de vibration et aux implications, en termes de règles de sélection et

d'intensité d'absorption, de l'approximation dipolaire électrique pour décrire l'interaction lumière-matière. Ce chapitre continuera sur les spécificités des réseaux cristallins, conséquences de la symétrie de translation : seront explicitées les notions de fonction de Bloch, de phonons (longitudinaux et transversaux) ou encore de tenseur diélectrique. Enfin, ce chapitre se terminera sur une présentation des méthodes expérimentales de mesures de spectres d'absorption IR. Nous aborderons ici la spectroscopie d'absorption IR par transformée de Fourier (IRTF), réalisée sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL, et présenterons les éléments principaux permettant d'émettre le rayonnement synchrotron dans l'IR.

Le chapitre 3 est consacré à l'étude théorique des composés de base de PZT, c'est-à-dire le PT et le PZ. Nous commencerons par définir une fonctionnelle pour le reste de l'étude en nous basant sur les résultats obtenus concernant la structure géométrique de PT et de PZ dans leurs deux phases allotropiques. Ensuite, nous utiliserons cette fonctionnelle pour vérifier qu'elle décrit correctement d'autres propriétés importantes de ces deux systèmes et en les analysant en détail. Un intérêt particulier sera porté à leur structure électronique, à travers une analyse de population de Mulliken ainsi qu'une interprétation de leur structure de bandes et des densités d'états qui en résultent, ainsi qu'à leurs propriétés diélectriques. Enfin, une grande partie de ce chapitre sera dédiée à l'étude de la structure vibrationnelle de PT et de PZ, en commençant par la description détaillée des modes normaux de vibration et la comparaison de leurs fréquences de vibration calculées avec les données de la littérature avant de s'intéresser plus particulièrement à l'évolution de ces modes au cours de la transition de phase qui a lieu pour ces deux matériaux.

Le chapitre 4, quant à lui, est dédié à la modélisation de la solution solide de PZT massif. Ce chapitre sera divisé en deux grandes parties : la première concerne la phase cubique de PZT et la seconde traite de sa phase quadratique. Chacune commencera par une présentation générale de la méthodologie adoptée pour modéliser une solution solide : méthode de la supermaille complétée par une analyse statistique configurationnelle. Dans un deuxième temps, seront présentés les résultats obtenus pour la modélisation de la structure géométrique, de la structure électronique et du tenseur diélectrique de ces matériaux. Enfin, une attention particulière sera portée à l'analyse de leurs spectres d'absorption IR calculés et à la compréhension de l'évolution de ces spectres avec la composition chimique, plus précisément avec les proportions de Ti et de Zr dans le PZT.

Dans le chapitre 5, nous abordons les cas, plus réalistes, des modélisations de PT en couches ultraminces, voire minces, et de PT massif avec des lacunes d'oxygène. Nous étudierons tout d'abord l'évolution de la structure géométrique avec l'épaisseur des couches minces [0 0 1] de

PT, mais également celle de la composante du moment dipolaire perpendiculaire à la surface. À la lumière de ces résultats, nous interpréterons le spectre IR calculé et son évolution avec l'épaisseur. Concernant le PT lacunaire, nous montrerons que la méthode de la supermaille permet d'étudier l'influence de la concentration en lacunes sur les propriétés de PT massif. Après avoir analysé sa structure géométrique et ses propriétés électroniques, nous nous focaliserons sur le calcul du spectre IR ainsi que son interprétation sur la base des résultats précédemment obtenus sur le PT pur.

Enfin, nous terminerons, dans le chapitre 6, par l'étude expérimentale de la spectroscopie d'absorption IR de couches minces de PT et de PZT, en lien avec les modélisations présentées dans les chapitres précédents. Après avoir discuté les méthodes de traitement des spectres, les difficultés associées et les raisons pratiques de ces dernières, nous montrerons que les modélisations des chapitres précédents sont en très bon accord avec les spectres d'absorption IR expérimentaux réalisés sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL, permettant ainsi une interprétation des données expérimentales. À travers l'étude et la comparaison des spectres de couches minces de différentes épaisseurs de PT et de PZT avec $x = 0,75$, nous analyserons l'évolution de ces spectres avec l'épaisseur de la couche, mais aussi avec la température afin de sonder la présence d'une éventuelle transition de phase à travers la recherche de modes mous.

Chapitre I

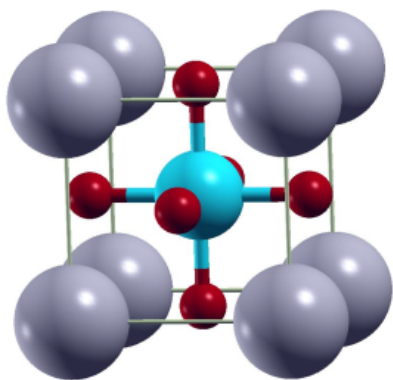
Présentation de PbTiO_3 (PT), de PbZrO_3 (PZ) et de la pérovskite mixte qui en découle : le $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT)

« On résiste à l'invasion des armées ; on ne résiste pas à l'invasion des idées »

Victor Hugo

I. Introduction

Depuis la découverte de la pérovskite CaTiO_3 par G. Rose en 1839 [Ref. 1], dénommée ainsi en l'honneur du minéralogiste L. A. Perovski, de nombreux matériaux similaires ont été trouvés et développés. On désigne par le nom de pérovskites tous les matériaux de type ABX_3 qui forment un cristal iono-covalent dans lequel les deux cations métalliques A et B (A étant plus gros que B) forment des liaisons avec l'anion X, qui est généralement un ion oxygène mais qui peut également être un hydruure, un halogénure, ... La structure, au niveau atomique, est donnée sur la figure I. 1. Selon les cations A et B ainsi que les conditions de température et de pression, ces pérovskites peuvent cristalliser dans un grand nombre de structures différentes, donnant accès à de très nombreuses propriétés. En effet, leur caractère supraconducteur [Ref. 2], diélectrique [Ref. 3], pyroélectrique, piézoélectrique [Ref. 4], ferroélectrique [Ref. 5], antiferroélectrique [Ref. 6], catalytique [Ref. 7] ou encore semi-conducteur en font des matériaux déjà utilisés au niveau industriel. La structure pérovskite étant très prometteuse en termes d'applications, d'autres matériaux de structure similaire ont été développés plus récemment : les pérovskites hybrides organique-inorganique. La synthèse de ces composés, de formule générale AMX_3 , où A est un cation organique de petite taille, M est un ion métallique et X est un halogénure, ouvre la voie à de nouvelles possibilités, telle que leur utilisation dans des panneaux photovoltaïques [Ref. 8 à 10]. Parmi les pérovskites ABX_3 , dites inorganiques, le PZT et ses deux composés de base, que sont le PT et le PZ, sont particulièrement intéressants en tant que tels [Ref. 6 et 11 à 15], ainsi que pour développer de nouveaux matériaux qui en dérivent [Ref. 16 à 19].



Atome	A (Pb)	B (Ti ou Zr)	O
			$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
Position(s)	$(0, 0, 0)$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$
			$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
Groupe d'espace : $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$			

Figure I. 1 : Représentation de la structure idéale d'une pérovskite ABO_3 ; les atomes de A et de B sont respectivement représentés par des boules grises et bleues tandis que les boules rouges représentent les atomes d'oxygène. Les positions atomiques, ainsi que le groupe d'espace, sont indiqués dans le tableau.

Afin de rationaliser les différences de structures observées dans les pérovskites, Goldschmidt a introduit, en 1926, un facteur de tolérance [Ref. 20], t , permettant d'évaluer l'écart à l'idéalité (*i.e.* à une structure compacte) des pérovskites ABO_3 :

$$t = \frac{r_A + r_O}{(r_B + r_O)\sqrt{2}} ,$$

où r_i est le rayon de l'atome i . Plus sa valeur s'écarte de 1, plus la pérovskite aura tendance à se déformer ; en utilisant les rayons ioniques de Shannon [Ref. 21] listés dans le tableau I. 1, on trouve, pour le PT et le PZ :

$$t_{PT} = 1,02 \quad \text{et} \quad t_{PZ} = 0,96 .$$

Tableau I. 1 : Rayon ionique, et coordinence associée, des ions constitutifs de PT et de PZ.

Ion	Pb^{2+}	Ti^{4+}	Zr^{4+}	O^{2-}
Coordinence	12	6	6	2
Rayon ionique	1,49 Å	0,605 Å	0,72 Å	1,35 Å

Le facteur t ne valant pas 1 pour les deux matériaux étudiés, ces derniers ont tendance à baisser leur symétrie à basse température. Si ce premier critère géométrique permet d'appréhender les changements de structure observés, d'autres critères, notamment électroniques, doivent être pris en compte pour les comprendre ; ces changements de structures font intervenir principalement trois remaniements pouvant, ou non, se combiner [Ref. 22 à 26] :

- inclinaison des octaèdres d'oxygènes ;
- déplacement des cations ;
- déformation des octaèdres d'oxygènes.

II. Le PT et le PZ

A. Structure pérovskite cubique

Le PT et le PZ peuvent cristalliser dans la structure pérovskite idéale de réseau cubique primitif représentée sur la figure I. 1, dans laquelle tous les atomes sont dans des positions imposées par symétrie et dont le paramètre de maille vaut :

$$a_{PT}(820 \text{ K}) = 3,970 \text{ \AA} \quad [\text{Ref. 27}] \quad \text{et} \quad a_{PZ}(510 \text{ K}) = 4,16 \text{ \AA} \quad [\text{Ref. 28}] .$$

Cette structure correspond à un groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, de groupe ponctuel associé O_h , dont on rappelle les propriétés de symétrie à travers les tables internationales de cristallographie données en annexe [Ref. 29]. Ces symétries permettent entre autres, lorsqu'on se place dans l'espace réciproque, de travailler dans une région réduite, appelée portion irréductible, de la première zone de Brillouin (ZB1) comme présenté sur la figure I. 2 a [Ref. 30].

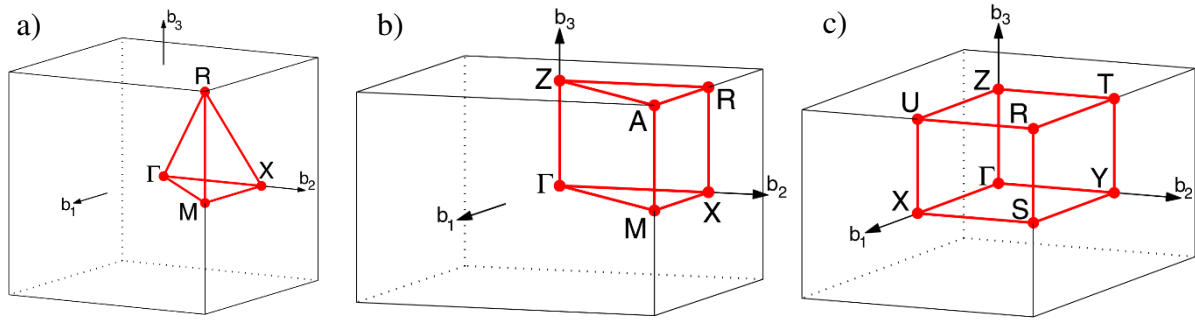


Figure I. 2 : Représentation, dans l'espace réciproque de vecteurs de base \vec{b}_1 , \vec{b}_2 et \vec{b}_3 , de la ZB1 (en gris foncé) et de sa portion irréductible par symétrie (en rouge) des réseaux a) Cubique primitif ; b) Quadratique primitif ; c) Orthorhombique primitif.

Par ailleurs, compte tenu de la haute symétrie du groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, cette phase cubique est une phase PE, ce qui ouvre donc assez peu de possibilités d'applications. Elle a cependant été, et reste encore, modélisée pour étudier ses propriétés. En effet, après avoir développé de nouvelles bases d'orbitales atomiques (OA) adaptées à l'étude de la phase cubique de PT, de $SrTiO_3$ et de $BaTiO_3$ [Ref. 31], Piskunov *et al.* ont confirmé la forte covalence des liaisons Ti-O dans ces composés et de la covalence partielle des liaisons Pb-O dans le PT, qui ne se retrouvent pas dans les deux autres composés où les liaisons Sr-O et Ba-O sont ioniques. Les défauts aussi peuvent avoir une forte influence sur les propriétés de cette phase cubique : on peut noter, entre autres, que les lacunes d'oxygène semblent énergétiquement plus faciles à former dans le PZ que dans le PT [Ref. 32 et 33], ou encore qu'elles y donnent naissance à une bande électronique plus profonde et moins dispersée.

D'autre part, cette phase cubique est instable à 0 K dans le cas de PT et de PZ. Cette instabilité est d'ordre dynamique et caractérisée théoriquement par la présence d'au moins un mode de vibration de fréquence imaginaire, dit mode mou ; d'où l'intérêt d'étudier ce mode et, de façon plus générale, la dynamique vibrationnelle de ces systèmes. En faisant cette étude au point Γ de la ZB1 de PT, Zhong *et al.* [Ref. 34] ont montré l'importance d'une bonne modélisation des forces de Coulomb lorsqu'on s'intéresse à de telles pérovskites ainsi qu'une

impossibilité d'attribution un à un des modes de vibration transversaux et longitudinaux, à cause de forts couplages entre modes. Dans une autre étude réalisée par Ghosez *et al.* [Ref. 35], l'analyse des courbes de dispersion de phonons ainsi que des vecteurs propres associés aux modes générateurs d'instabilités a notamment pu mettre en évidence l'importance des atomes de Pb dans l'apparition de ces dernières.

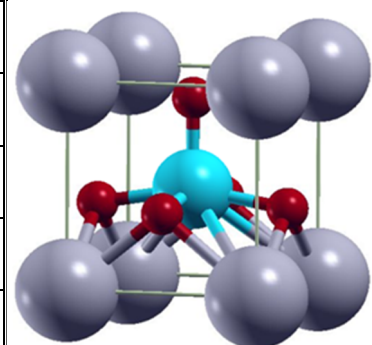
Ces instabilités font que la phase cubique n'existe pas, du moins thermodynamiquement, à 0 K sans contrainte particulière, mais elle peut être stabilisée dans une certaine gamme de pressions [Ref. 36] dans laquelle ses propriétés sont partiellement modifiées [Ref. 37]. Au-delà et en-deçà de cet intervalle de pression, elle subit une transition structurale vers une autre phase, plus stable.

Une autre façon de stabiliser cette phase cubique est de se placer à haute température ; cependant, comme pour la pression, une transition du même type apparaît lorsque la température diminue et passe en-dessous d'une certaine limite. Cette transition structurale, qui a lieu à 763 K et 503 K pour le PT et le PZ respectivement [Ref. 38], provoque le passage de la phase cubique à une phase moins symétrique.

B. Le PT

Tableau I. 2 : Caractéristiques géométriques de PT dans sa phase quadratique (groupe d'espace $P4mm$) ; les valeurs en italique sont les positions imposées par la symétrie du système. Sur la représentation atomique, les boules grises, bleues et rouges représentent respectivement les atomes de Pb, de Ti et d'O.

Paramètres de maille		Positions atomiques				
		Atome	Pb	Ti	O ₍₁₎	O ₍₂₎
a = b (Å)	3,895	x / a	0	0,5	0,5	0,5 / 0
		y / b	0	0,5	0,5	0 / 0,5
c (Å)	4,171	z / c	0	0,540	0,118	0,621



En-dessous de sa température de transition, le PT passe dans une phase quadratique *via* un allongement selon \vec{c} accompagné d'une compression dans les directions transversales, identiques selon \vec{a} et \vec{b} , ce qui provoque une déformation des octaèdres d'O. En même temps

que ces modifications des paramètres de maille, un déplacement de l'atome de Ti s'opère dans la direction \vec{c} , entraînant l'apparition d'une polarisation dans cette même direction. La structure finale, présentée dans le tableau I. 2 [Ref. 27], correspond à un cristal de groupe d'espace $P4mm$ (dont on donne la table internationale de cristallographie en annexe, ainsi que la représentation de la ZB1 et de sa partie irréductible sur la figure I. 2 b), de groupe ponctuel associé C_{4v} .

Étant donnée sa structure, le PT quadratique possède des propriétés piézoélectriques. Bien qu'elles soient moins importantes que dans le PZT, certains auteurs ont voulu tester la faisabilité du calcul des coefficients piézoélectriques de ce matériau [Ref. 39 et 40]. Ils ont montré qu'il est possible, à partir de méthodes basées sur la DFT, d'obtenir des valeurs proches des valeurs expérimentales en utilisant des fonctionnelles GGA ('generalised gradient approximation' en anglais). De façon générale, les modélisations basées sur la DFT sont de plus en plus performantes et permettent de prédire des propriétés toujours plus nombreuses. À ce titre, Ghosez *et al.* [Ref. 41] ont pu calculer, avec des résultats comparables aux données expérimentales de la littérature, le tenseur diélectrique, ou encore le premier tenseur d'hyperpolarisabilité de PT, leur permettant ainsi d'obtenir des spectres de diffusion Raman, dans l'IR, proches des spectres expérimentaux. D'autres auteurs se sont également intéressés au calcul des modes de vibration de PT [Ref. 36 et 42] qui sont généralement en bon accord avec les résultats expérimentaux de la littérature [Ref. 43].

En outre, la structure de PT dans cette phase lui confère des propriétés ferroélectriques. En effet, comme on peut le voir sur la figure I. 3, l'énergie potentielle de PT est minimale dans la phase quadratique, qui est donc la plus stable, et présente une forme en double puits, dont les minima correspondent à des polarisations de sens opposés ; cette polarisation, présente sans champ électrique appliqué, est appelée polarisation rémanente. L'application d'un champ électrique va modifier les positions atomiques et, s'il est imposé dans le sens opposé à la polarisation initiale du matériau, va changer le sens de polarisation de PT lorsqu'il atteint une valeur critique appelée champ coercitif. On dit que la phase cubique, plus haute en énergie, possède donc une instabilité ferroélectrique. Cette instabilité a été étudiée théoriquement à travers des calculs de structure électronique [Ref. 44 à 46] qui suggèrent un caractère fortement covalent des liaisons Ti-O et ionique des liaisons Pb-O, avec une légère covalence entre Pb et O, ce qui a pu être vérifié expérimentalement [Ref. 47]. La liaison Ti-O est renforcée par une hybridation notable entre les OA 3p de l'atome de Ti et 2p des atomes d'O, ce qui stabilise la phase quadratique ferroélectrique dans le PT. L'étude des modifications du diagramme de

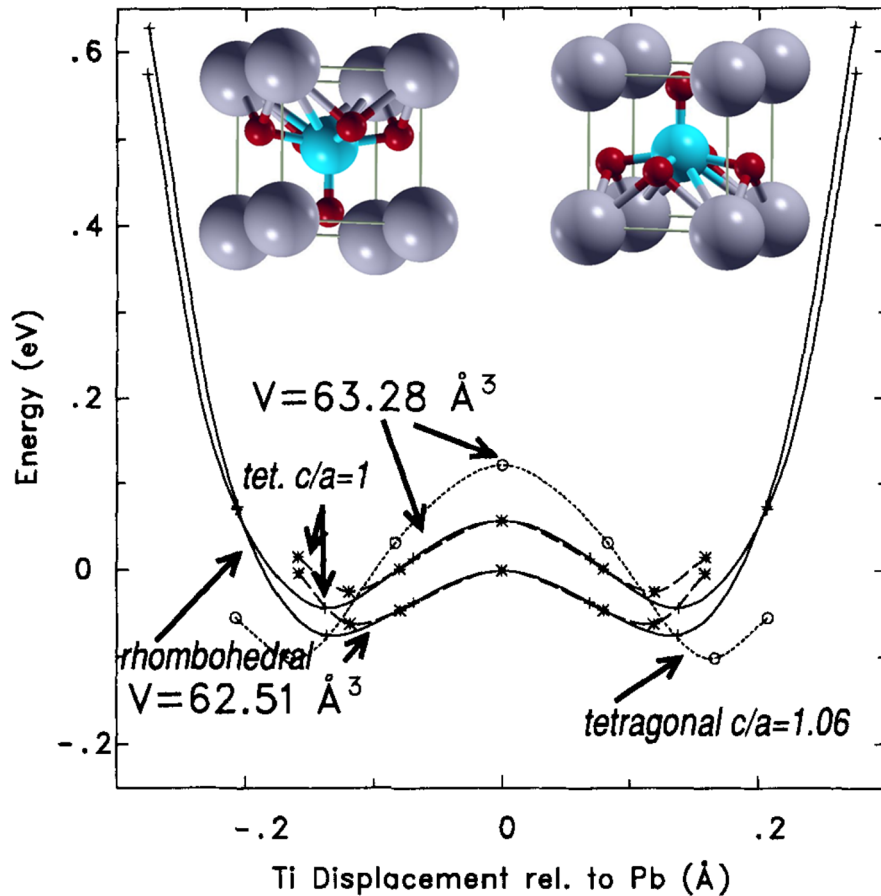


Figure I. 3 : Courbes d'énergie potentielle de PT en fonction de la position de l'atome de Ti sur l'axe de polarisation, pour un volume de maille constant et pour une structure donnée. L'axe de polarisation correspond à la direction $[0\ 0\ 1]$ pour la structure quadratique ('tetragonal' en anglais) et à la direction $[1\ 1\ 1]$ pour la structure rhomboédrique. Figure adaptée de [Ref. 44].

bandes de PT lors du passage de la phase cubique à la phase quadratique laisse penser que cette hybridation est la conséquence d'un effet pseudo-Jahn Teller [Ref. 48].

La transition entre les phases FE et PE a été étudiée en DFT sur de nombreuses pérovskites, dont PT [Ref. 49]. Les auteurs, à partir d'un calcul de fréquences de vibration sur la phase cubique de PT, ont montré que cette transition de phase est dirigée par un mode mou qu'ils ont pu identifier. Il correspond à un déplacement quasi-égal des atomes de Pb et de Ti dans une direction, accompagné d'un mouvement en sens opposé mais dans la même direction de tous les atomes d'O. Cependant, les atomes d'O selon la direction de déformation ont un déplacement moindre que celui des autres atomes d'O. Au final, on retrouve bien ce qui est attendu d'après la structure expérimentale : on observe effectivement un rapprochement de l'atome de Ti et de l'atome d'O (appelé $O_{(1)}$) selon la direction de déformation (qui devient la

direction de polarisation) et une excentration de l'atome de Ti, par rapport à l'octaèdre d'O, qui se retrouve au sein d'une pyramide à base carrée d'O (de sommet $O_{(1)}$ et de base formée par les $O_{(2)}$). Ce mode mène bien à la phase quadratique qui, quant à elle, ne possède pas une telle instabilité car les fréquences de vibration aux points de haute symétrie, Γ , X, Z, M, R et A, de la ZB1 sont toutes réelles [Ref. 42]. Une telle transition, pilotée par un mode de vibration, est une transition displacive : dans la théorie de la ferroélectricité proposée par Cochran [Ref. 50 et 51], les transitions FE-PE sont causées, lors d'un abaissement de température, par le ramollissement d'un mode de vibration qui, lorsqu'il atteint une fréquence nulle, provoque la transition. Ceci justifie bien l'obtention d'une fréquence imaginaire pour un tel mode lors de calculs en DFT réalisés dans des conditions athermiques. Cependant, ce modèle de transition purement displacive est remis en cause par un certain nombre d'observations expérimentales. En effet, la diffraction de neutrons [Ref. 52], les spectres Raman [Ref. 53 et 54] ou encore des mesures de spectroscopie EXAFS ('Extended X-ray Absorption Fine Structure' en anglais) [Ref. 55] ont pu mettre en évidence un déplacement des cations dans la phase cubique qui serait alors partiellement désordonnée. La transition de phase de PT n'est donc pas purement displacive mais possède un caractère de transition ordre-désordre à prendre en considération, ce que certains modèles théoriques de transition FE-PE ont pris en compte par couplage avec les modes mous [Ref. 56 et 57]. Des analyses précises de la phase cubique de PT *via* la spectroscopie EXAFS [Ref. 53 et 58] ont également montré la présence d'une distorsion des paramètres de maille en plus du déplacement des atomes de Ti et de Pb, qui sont légèrement excentrés par rapport à leur position idéale. Ces deux déformations se font dans la même direction $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$. La phase cubique est donc, à l'échelle locale, composée en partie de zones quadratiques, polarisées, mais reste globalement cubique du fait de l'équiprobabilité des directions de déformations. Ces résultats expérimentaux ont pu être reproduits théoriquement par des méthodes de dynamique moléculaire *ab initio* [Ref. 59]. Selon cette étude, la proportion de mailles quadratiques par rapport aux mailles cubiques commence à augmenter bien en-dessous, et reste non négligeable au-dessus, de la température de transition qui correspond alors à la température à laquelle la structure et la polarisation globales, mais pas forcément locales, sont cubiques.

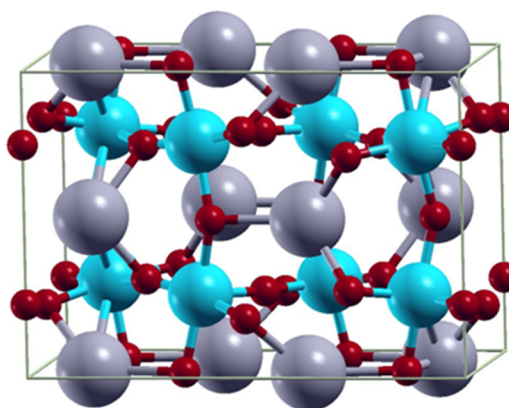
Malgré tout, l'étude du mode mou de PT dans sa phase cubique permet de déterminer assez facilement la structure de la phase en-dessous de la température de transition. Ce n'est cependant pas le cas pour PZ [Ref. 49] dont les modifications structurales lors de la transition de phase sont plus complexes et mènent à une phase dont la structure a été difficile à établir.

C. Le PZ

Pour le PZ, la détermination de la structure a fait l'objet de nombreuses discussions avant d'aboutir aux résultats présentés dans le tableau I. 3 [Ref. 28].

Tableau I. 3 : Caractéristiques géométriques de PZ dans sa phase orthorhombique ; les valeurs en italique sont les positions imposées par la symétrie du système. Sur la représentation atomique, les boules grises, bleues et rouges représentent respectivement les atomes de Pb, de Zr et d'O.

Groupe d'espace : Pbam			
Paramètres de maille (Å)			
a	5,8736		
b	11,7770		
c	8,1909		
Positions atomiques			
Atome	x/a	y/b	z/c
Pb ₍₁₎	0,6991	0,1228	<i>0</i>
Pb ₍₂₎	0,7056	0,1294	<i>0,5</i>
Zr	0,2414	0,1248	0,2486
O ₍₁₎	0,2756	0,1560	<i>0</i>
O _(1')	0,3011	0,0956	<i>0,5</i>
O ₍₂₎	0,0317	0,2622	0,2798
O ₍₃₎	<i>0</i>	<i>0,5</i>	0,2026
O ₍₄₎	<i>0</i>	<i>0</i>	0,2293



En effet, on a d'abord attribué au PZ une structure quadratique [Ref. 60] ; cependant, des sous-structures observées sur le diffractogramme suggérèrent la présence d'un autre composé, ou d'une seconde phase, ou bien la nécessité d'utiliser une maille qui ne serait pas élémentaire. Une maille possédant 8 groupements formulaires a donc ensuite été proposée : celle-ci serait, en réalité, une maille orthorhombique (o) dont les paramètres de mailles sont reliés à ceux de la "maille" pseudo-cubique (pc) par la matrice de passage suivante [Ref. 61] :

$$P_{pc \rightarrow o} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -2 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad P_{o \rightarrow pc} = P_{pc \rightarrow o}^{-1} = \begin{bmatrix} 1/2 & -1/4 & 0 \\ 1/2 & 1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{bmatrix}$$

La nécessité de prendre en compte une maille non élémentaire est notamment due à un décalage des atomes de Pb par rapport à leur position idéale, comme représenté sur la figure I. 4. Parmi les structures orthorhombiques existantes, deux groupes d'espace ont été proposés par Sawaguchi *et al.* et ont fait l'objet d'un débat : le groupe d'espace, non centrosymétrique, Pba2 a tout d'abord été adopté [Ref. 62]. Il est longtemps resté le groupe d'espace supposé jusqu'à l'adoption définitive du groupe d'espace centrosymétrique Pbam [Ref. 63], de groupe ponctuel associé D_{2h} , dont on donne la table internationale de cristallographie en annexe, ainsi que la représentation de la ZB1 et de sa partie irréductible sur la figure I. 2 c. Après la détermination du groupe d'espace, seules les positions atomiques restaient à affiner et nous retiendrons les résultats de la [Ref. 28] obtenus par diffraction de neutrons et qui sont très bien reproduits théoriquement par des méthodes DFT [Ref. 64]. Au final, les déformations subies par PZ lors du passage de la phase cubique à la phase orthorhombique correspondent à des déplacements antiparallèles des atomes de Pb et de Ti selon la direction $[1\ 0\ 0]$ de la maille orthorhombique et des rotations des octaèdres d'O, le tout de façon à ce que les moments dipolaires locaux se compensent, permettant de garder une polarisation globale nulle. Cette structure ne permet pas au PZ d'être piézoélectrique ou ferroélectrique comme le PT, mais lui confère des propriétés

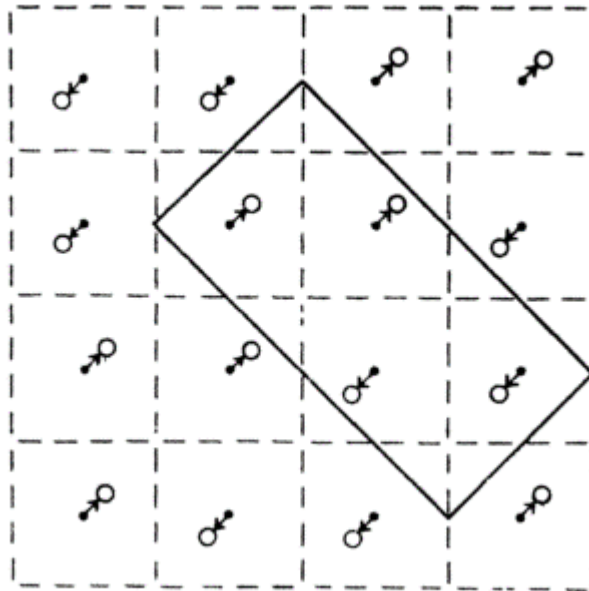


Figure I. 4 : Représentation, vue de dessus, du cristal de PZ orthorhombique comme proposé dans la [Ref. 61]. La “maille” pseudo-cubique et la maille orthorhombique sont respectivement représentées en tirets et en traits pleins. Les flèches représentent les décalages observés pour les atomes de Pb (cercles vides) par rapport à leur position idéale (points).

AFE : un double cycle d'hystérésis a notamment été observé, mettant en évidence l'apparition d'une polarisation du matériau lorsqu'il est soumis à un champ électrique. Cette propriété de PZ permet de passer facilement de la phase AFE à une phase FE, ce qui est prometteur pour de possibles applications et a notamment été étudié dans le cas de couches minces de PZ [Ref. 13 et 14]. Cette transition AFE-FE est relativement facile en grande partie parce que ces deux phases sont proches en énergie. En effet, plusieurs modélisations de type DFT [Ref. 65 et 66] ont pu montrer que si la phase cubique, la phase quadratique (structure identique au PT quadratique) et la phase monoclinique, qui ont été suggérées par différentes analyses structurales expérimentales, sont bien au-dessus en énergie de la phase orthorhombique, il existe une phase rhomboédrique, FE, juste au-dessus en énergie de la phase orthorhombique.

Singh a également montré, en étudiant par DFT la structure électronique de PZ cubique [Ref. 65], que ce dernier présente, comme le PT cubique, une hybridation des OA 6p et 6s des atomes de Pb avec les OA 2p des atomes d'O ainsi que des OA 4d des atomes de Zr avec les OA 2p des atomes d'O, menant à la covalence partielle des liaisons Pb-O et Zr-O. Ces prédictions semblent être confirmées expérimentalement par des analyses de diffraction de rayons X (DRX) [Ref. 67] qui suggèrent, en plus, un désordre de la phase cubique. Contrairement au cas de PT, ce désordre serait dû à un déplacement aléatoire des atomes de Pb dans les directions $\langle 0\ 1\ 1 \rangle$. Par ailleurs, selon les calculs de Piskunov *et al.*, cette covalence de la liaison Pb-O dans la phase cubique est renforcée dans la phase orthorhombique [Ref. 68].

Concernant les propriétés de vibration de PZ orthorhombique, l'étude spectroscopique (expérimentale comme théorique) est plus complexe que dans le cas de PT du fait de la population 8 fois plus grande de la maille, qui génère donc 8 fois plus de modes de vibration. Malgré cette difficulté, le calcul en DFT des fréquences de vibration de ce composé a été réalisé avec succès par Sophia *et al.* [Ref. 36], leurs résultats étant en bon accord avec les données de la littérature [Ref. 69]. Cependant, les résultats expérimentaux avec lesquels ils ont comparé leurs calculs ne permettent pas de différencier la symétrie des différents modes. Des mesures plus récentes, réalisées en lumière polarisée, ont permis d'attribuer une symétrie à l'ensemble des modes observés [Ref. 70], qu'il serait intéressant de comparer à des résultats théoriques.

On a vu ici que le PT et le PZ purs sont des composés très étudiés et dont les modélisations théoriques permettent de bien décrire la structure et les propriétés, électroniques ou vibrationnelles notamment. Ces propriétés diffèrent énormément d'un matériau à l'autre, en grande partie à cause des différences structurales qui les caractérisent et qui vont être à l'origine

de la richesse du diagramme de phase de PZT.

III. Le PZT, une solution solide à base de PT et de PZ

Initialement, le diagramme de phase température / composition de PZT a été proposé par Jaffe *et al.* [Ref. 71]. Si la zone du diagramme correspondant à une composition riche en Ti n'a pas évolué depuis, la partie riche en Zr a subi de nombreuses modifications pour aboutir au diagramme actuel présenté sur la figure I. 5 [Ref. 72]. À haute température, le PZT possède une seule phase correspondant à la structure cubique d'une pérovskite, de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$,

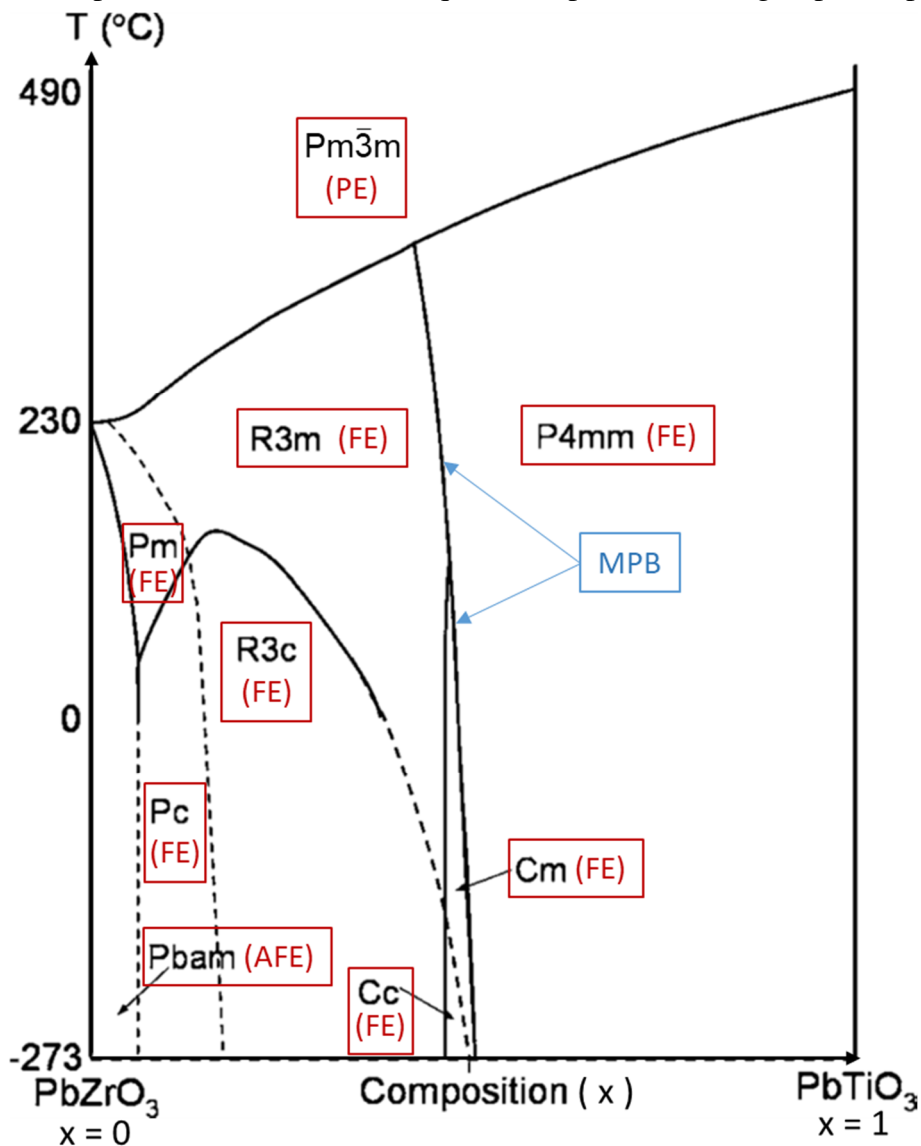


Figure I. 5 : Diagramme de phase température (T , °C) / composition (x) du PZT, adapté de [Ref. 72]. Les phases sont nommées d'après leur groupe d'espace ; pour chaque phase nous avons précisé en rouge ses propriétés électriques (AFE, FE ou PE). Les limites de phases en pointillés sont proposées mais leurs positions n'ont pas encore été déterminées précisément, contrairement aux limites en trait plein.

aux propriétés PE, quelle que soit la composition. À basse température, dans la partie riche en Ti, le PZT adopte uniquement une structure quadratique, FE, de groupe d'espace $P4mm$, très similaire à celle de PT pur. En revanche, dans la partie riche en Zr du diagramme, le PZT passe par différentes structures pour x allant de 0 à 0,48 : une phase orthorhombique AFE ($Pbam$), des phases monocliniques FE (Pm et Pc) et des phases rhomboédriques FE ($R3m$ et $R3c$). On observe une certaine continuité dans l'enchaînement de ces phases qui diffèrent par de simples modifications structurales continues telles que le déplacement progressif des atomes de Pb dans une direction donnée et la rotation graduelle des octaèdres d'O [Ref. 73]. Ce n'est cependant pas le cas de la transition entre la phase rhomboédrique et la phase quadratique de PZT qui a lieu pour une composition proche de $x = 0,5$. En effet, les modifications structurales entre ces deux phases sont brusques, comme on peut le voir au niveau des structures présentées sur la figure I. 6 a [Ref. 73], car il n'y a pas de relation groupe / sous-groupe entre les deux groupes d'espace associés. La démarcation entre ces deux phases est presque verticale et a été appelée MPB ; c'est au niveau de cette frontière que le PZT possède des propriétés exacerbées (coefficients piézoélectriques, permittivité diélectrique, ...). En étudiant plus en détail le PZT autour de cette MPB, Noheda *et al.* ont montré l'existence d'une phase monoclinique, entre les phases rhomboédrique et quadratique [Ref. 74], qui permet une transition moins radicale par rotation progressive de la polarisation au sein de la phase monoclinique lors du passage de la

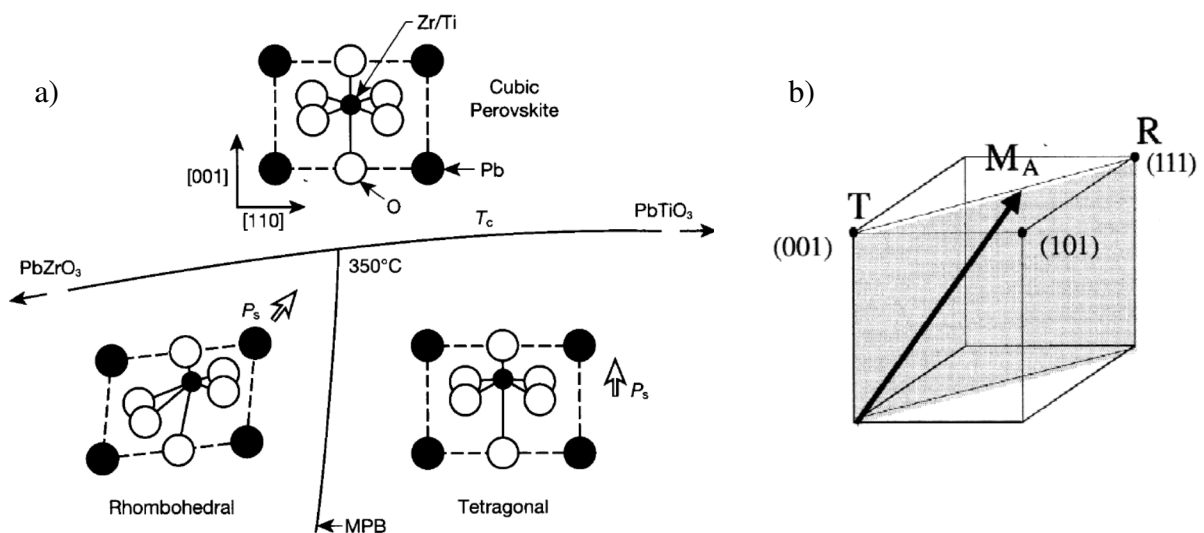


Figure I. 6 : a) Représentation schématique de la structure du PZT dans ses trois phases autour de la MPB [Ref. 73]. Dans les phases FE (rhomboédrique et quadratique), la flèche indique la direction de polarisation, P_s ; b) Représentation d'une maille monoclinique avec le vecteur polarisation contraint dans le plan $(1 \bar{1} 0)$, grisé [Ref. 75]. De la phase quadratique (T) à la phase rhomboédrique (R), la polarisation évolue continument de la direction $[0 0 1]$ à la direction $[1 1 1]$.

phase quadratique à la phase rhomboédrique et *vice versa*, comme représenté sur la figure I. 6 b. Par symétrie, dans la phase monoclinique, le vecteur polarisation est contraint dans le plan $(1 \bar{1} 0)$ mais est libre de fluctuer au sein de celui-ci, ce qui explique en partie les propriétés piézoélectriques importantes de ce matériau dans cette phase [Ref. 75]. Ces observations expérimentales ont été corroborées par des modélisations théoriques en température, basées sur des calculs DFT [Ref. 76] permettant de mettre à nouveau en évidence l'existence d'une phase monoclinique autour de la MPB. La structure de cette phase monoclinique a été résolue par DRX [Ref. 77], étude dans laquelle les auteurs ont étudié la transition en température entre les phases quadratique et monoclinique. La DRX n'est pas la seule technique permettant de visualiser ce type de transitions ; en effet, les fréquences de vibration de certains modes pouvant être sensibles aux changements de structure, les techniques de spectroscopie IR se sont également révélées utiles [Ref. 78 et 79]. D'autres investigations utilisant la spectroscopie IR ont été menées sur des PZT [Ref. 80 et 81] mais elles se basent sur les propriétés de symétrie des pérovskites, avec notamment l'application de la théorie du groupe facteur ; aucun calcul théorique des fréquences de vibration n'a été réalisé pour comparer aux données expérimentales et aider à leur interprétation.

D'autre part, les différentes études menées sur le PT et le PZ ont montré l'importance de l'élément Pb dans leurs structures et sur leurs propriétés, qui ne sont pas observées dans d'autres composés ne contenant pas de Pb, comme le BaTiO₃ [Ref. 35]. L'influence des atomes de Pb sur les propriétés de PT et de PZ est également présente dans le PZT et ses dérivés ; en particulier la présence d'un mode mou impliquant le Pb qui a également pu être observé dans le PZT [Ref. 82]. Ces matériaux, très prisés des industriels pour leurs propriétés variées et exceptionnelles, surtout autour de la MPB, ont malheureusement un revers à leur médaille : la forte toxicité du Pb et de ses oxydes. Il est donc nécessaire de développer des matériaux sans Pb mais ayant des propriétés similaires [Ref. 83 et 84], possédant notamment une MPB dans leur diagramme de phase. Dans cette optique, les résultats de modélisations numériques, en particulier grâce aux méthodes de type DFT, peuvent se révéler instructifs pour tester de nouveaux matériaux [Ref. 85], mais aussi pour affiner nos connaissances actuelles sur les matériaux à base de Pb, dans le but de mieux comprendre les mécanismes associés aux propriétés visées.

Le PZT étant une solution solide, composée d'un mélange statistique de PT et de PZ, sa modélisation avec les méthodes de chimie quantique est plus complexe que celle de ses

matériaux de base. Cependant d'autres solutions solides à base d'oxydes ont été modélisées avec succès en DFT et ont permis de reproduire la structure de leur spectre de vibration [Ref. 86]. Dans le cas de PZT, plusieurs auteurs ont utilisé la méthode de la supermaille pour le modéliser et sonder ses propriétés structurales et électroniques mais sans aller jusqu'au spectre de vibration, que ce soit pour la phase cubique [Ref. 87] ou la phase basse température [Ref. 66, 88 et 89]. Cette méthode consiste à utiliser une maille contenant plusieurs groupements formulaires PbTiO_3 , par exemple, et à remplacer certains atomes de Ti par des atomes de Zr, ce qui nécessite une étude statistique des différentes configurations possibles. Bogdanov *et al.* [Ref. 90], en se basant sur des études précédentes, ont montré que l'utilisation d'une supermaille octuple, qui serait doublée dans les trois directions de l'espace (notée $2 \times 2 \times 2$), est suffisante pour bien représenter le système PZT. Globalement, ces études vont de pair avec les données expérimentales de la littérature en permettant de bien reproduire et de mieux comprendre les propriétés structurales, électriques et électroniques de PZT, laissant ainsi penser qu'une modélisation de ses propriétés de vibration est envisageable.

IV. Conclusion

Les pérovskites de façon générale, et le PZT en particulier, sont des matériaux aux propriétés variées et très prometteuses du point de vue industriel. En tant que solution solide de PT et de PZ, l'étude de PZT nécessite une bonne connaissance préalable de ses deux composés de base. Ils possèdent tous les deux une phase cubique, PE, à haute température, qui est cependant partiellement désordonnée. De ce fait, la transition vers la phase basse température (quadratique, FE, pour PT et orthorhombique, AFE, pour PZ) n'est pas une pure transition displacive mais possède un certain caractère ordre-désordre. Malgré cela, l'étude du mode mou donne des informations essentielles sur cette transition, ce qui fait des méthodes de spectroscopie IR des méthodes de choix pour étudier ces transitions de phase.

Quant au PZT, son diagramme présente de très nombreuses phases en fonction de la température et de la composition : cubique à haute température et orthorhombique, quadratique, monoclinique ou encore rhomboédrique à basse température. Cependant, le grand intérêt de PZT réside dans la présence d'une frontière quasi-verticale, pour une composition proche de 50 %, entre les phases quadratique et rhomboédrique, appelée MPB. Plusieurs études, théoriques aussi bien qu'expérimentales, ont mis en évidence la présence, à ce niveau du diagramme, d'une phase monoclinique permettant de rationaliser les propriétés impressionnantes (piézoélectricité notamment) de PZT dans cette zone. Si différentes

techniques expérimentales peuvent être utilisées pour sonder cette transition, les méthodes utilisant la spectroscopie IR se sont, une fois de plus, montrées très efficaces.

D'autre part, l'apport des modélisations basées sur les premiers principes est non négligeable. En particulier, de nombreuses modélisations de type DFT ont démontré la précision des résultats obtenus pour le PT et le PZ, en apportant des informations cruciales, notamment au niveau de la structure électronique, pour mieux comprendre ces composés. Les résultats obtenus étant très satisfaisants, ils laissent penser que le même type d'investigations pourrait être mené efficacement sur le PZT. Certains auteurs ont proposé une méthode basée sur l'approche de la supermaille qui, avec une étude statistique sur des mailles octuples ($2 \times 2 \times 2$), permet de bien reproduire les données de géométrie structurale, ainsi que les propriétés électriques et électroniques d'une solution solide. Nous allons utiliser cette méthodologie pour modéliser la structure vibrationnelle de PZT, les spectres IR expérimentaux n'étant actuellement interprétés que *via* l'étude, basée sur la symétrie, de la méthode du groupe facteur.

Références

- 1 “De novis quibusdam fossilibus, quae in montibus uraliis inveniuntur”, G. Rose, *Ann. Phys. Berlin*, 48, p. 558-561 (1839) ;
- 2 “Superconductivity in semiconducting SrTiO₃”, J. F. Schooley and W. R. Hosier, *Phys. Rev. Lett.*, 12, p. 474-475 (1964) ;
- 3 “Dielectric properties and field-induced phase switching of lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thick films on silicon substrates”, B. Xu, Y. Ye and L. Eric Cross, *J. Appl. Phys.*, 87, p. 2507-2515 (2000) ;
- 4 “Piezoelectric devices in Japan”, T. Tanaka, *Ferroelectrics*, 40, p. 167-187 (1982) ;
- 5 “The physics of ferroelectric memories”, O. Auciello, J.F. Scott and R. Ramesh, *Phys. Today*, 51, p. 22-27 (1998) ;
- 6 “Field-induced phase switching and electrically driven strains in sol-gel derived antiferroelectric (Pb,Nb)(Zr,Sn,Ti)O₃ thin layers”, S. S. Sengupta, D. Roberts, J.-F. Li, M. C. Kim and D. A. Payne, *J. Appl. Phys.*, 78, p. 1171-1177 (1995) ;
- 7 “Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides”, L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro and J. M. D. Tascón, *Adv. Catal.*, 36, p. 237-328 (1989) ;
- 8 “Long-Range Balanced Electron- and-Hole Transport Lengths in Organic-Inorganic CH₃NH₃PbI₃”, G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar and T. C. Sum, *Science*, 342, p. 344-347 (2013) ;
- 9 “Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites”, M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith, *Science*, 338, p. 643–647 (2012) ;
- 10 “Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells”, H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.-B. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu and Y. Yan, *Science*, 345, p. 542-546 (2014) ;
- 11 “Ferroelectric Memories”, J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, *Science*, 246, p. 1400-1405 (1989) ;
- 12 “Preparation of antiferroelectric PbZr_xTi_{1-x}O₃ thin films on LaSrMnO₃-coated steel substrates”, R. Seveno, H. W. Gundel and S. Seifert, *Appl. Phys. Lett.*, 79, p. 4204-4206 (2001) ;
- 13 “Backward switching phenomenon from field forced ferroelectric to antiferroelectric phases in antiferroelectric PbZrO₃ thin films”, S. S. N. Bharadwaja and S. B. Krupanidhi, *J. Appl. Phys.*, 89, p. 4541-4547 (2001) ;

-
- 14 “Direct current field and temperature dependent behaviors of antiferroelectric to ferroelectric switching in highly (100)-oriented PbZrO₃ thin films”, J. Zhai and H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 82, p. 2673-2675 (2003) ;
- 15 “Oxygen vacancy defects in antiferroelectric PbZrO₃ thin film heterostructures after neutron irradiation”, R. Bittner, K. Humer, H. W. Weber, K. Kundzins, A. Sternberg, D. A. Lesnyh, D. V. Kulikov, and Y. V. Trushin, *J. Appl. Phys.*, 96, p. 3239-3246 (2004) ;
- 16 “Charge release of lanthanum-doped lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thin films”, B. Xu, P. Moses, N. G. Pai and L. Eric Cross, *Appl. Phys. Lett.*, 72, p. 593-595 (1998) ;
- 17 “Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals”, S.-E. Park and T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.*, 82, p. 1804-1811 (1997) ;
- 18 “Dielectric and piezoelectric properties of niobium-modified BiInO₃-PbTiO₃ perovskite ceramics with high Curie temperatures”, S. Zhang, R. Xia, C. A. Randall, T. R. Shrout, R. Duan and R. F. Speyer, *J. Mater. Res.*, 20, p. 2067-2071, (2005) ;
- 19 “New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on Bi(Me)O₃-PbTiO₃ Ceramics”, R. E. Eitel, C. A. Randall, T. R. Shrout, P. W. Rehrig, W. Hackenberger and S.-E. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, p. 5999-6002 (2001) ;
- 20 “Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente”, V. M. Goldschmidt, Skrifter Norske Videnskaps, Akad, Oslo, 1926 ;
- 21 “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”, R. D. Shannon, *Acta Cryst. A*, 32, p. 751-767 (1976) ;
- 22 “Simple Ways of Determining Perovskite Structures”, A. M. Glazer, *Acta Cryst. A*, 31, p. 756-762 (1975) ;
- 23 “The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites”, A. M. Glazer, *Acta Cryst. B*, 28, p. 3384-3392 (1972) ;
- 24 “Jahn-Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites”, M. W. Lufaso and P. M. Woodward, *Acta Cryst. B*, 60, p. 10-20 (2004) ;
- 25 “Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations”, P. M. Woodward, *Acta Cryst. B*, 53, p. 32-43 (1997) ;
- 26 “Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces”, P. M. Woodward, *Acta Cryst. B*, 53, p. 44-66 (1997) ;
- 27 “Powder Profile Refinement of Lead Zirconate Titanate at Several Temperatures. II. Pure PbTiO₃”, A. M. Glazer and S. A. Mabud, *Acta Cryst. B*, 34, p. 1065-1070 (1978) ;

-
- 28 “Crystal structure and order parameters in the phase transition of antiferroelectric PbZrO_3 ”, H. Fujishita, Y. Ishikawa, S. Tanaka, A. Ogawaguchi and S. Katano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 72, p. 1426-1435 (2003) ;
- 29 “International Tables for Crystallography Vol. A : Space-group symmetry”, *Springer* (2005) ;
- 30 “High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools”, W. Setyawan and S. Curtarolo, *Comput. Mater. Sci.*, 49, p. 299–312 (2010) ;
- 31 “Bulk properties and electronic structure of SrTiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 perovskites: an ab initio HF/DFT study”, S. Piskunov, E. heifets, R. I. Eglitis and G. Borstel, *Comput. Mater. Sci.*, 29, p. 165-178 (2004) ;
- 32 “Atomic and electronic structure of perfect and defective PbZrO_3 perovskite: Hybrid DFT calculations of cubic and orthorhombic phases”, S. Piskunov, A. Gieyenko, E. A. Kotomin, Y. F. Zhukovskii and D. E. Ellis, *Comput. Mater. Sci.*, 41, p. 195-201 (2007) ;
- 33 “A comparative ab initio study of bulk and surface oxygen vacancies in PbTiO_3 , PbZrO_3 and SrTiO_3 perovskites”, Y..F. Zhukovskii, E.A. Kotominb, S. Piskunov and D.E. Ellis, *Solid State Commun.*, 149, p. 1359-1362 (2009) ;
- 34 “Giant LO-TO Splittings in Perovskite Ferroelectrics”, W. Zhong, R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.*, 72, p. 3618-3621 (1994) ;
- 35 “Lattice dynamics of BaTiO_3 , PbTiO_3 , and PbZrO_3 : A comparative first-principles study”, P. Ghosez, E. Cockayne, U. V. Waghmare and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B*, 60, p. 836-843 (1999) ;
- 36 “First-principles study of the mechanisms of the pressure-induced dielectric anomalies in ferroelectric perovskites”, G. Sophia, P. Baranek, C. Sarrazin, M. Rérat and R. Dovesi, *Phase Transitions*, 86, p. 1069-1084 (2013) ;
- 37 “Sound velocities and elastic properties of PbTiO_3 and PbTiO_3 under pressure: First principles study”, N. Pandech, K. Sarasamak and S. Limpijumnong, *Ceram. Int.*, 39, p. S277-S281 (2013) ;
- 38 “Composition dependence of the ferroelectric-paraelectric transition in the mixed system $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ”, B. Noheda, N. Cereceda, T. Iglesias, G. Lifante, J. A. Gonzalo, H. T. Chen and Y. L. Wang, *Phys. Rev. B*, 51, p. 16388-16391 (1995) ;
- 39 “First-principles study of piezoelectricity in PbTiO_3 ”, G. Sághi-Szabó and R. E. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, 80, p. 4321-4324 (1998) ;

-
- 40 “ First-principles predictions of structure and piezoelectric properties of PbTiO_3 single crystal”, M. C. Kim, S. G. Lee, C. Joh and H. S. Seo, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 17, p. 29-32 (2016) ;
- 41 “Raman scattering intensities in BaTiO_3 and PbTiO_3 prototypical ferroelectrics from density functional theory”, P. Hermet, M. Veithen and Ph. Ghosez, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, p. 215901 1-10 (2009) ;
- 42 “First-principles study of stability and vibrational properties of tetragonal PbTiO_3 ”, A. García and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 54, p. 3817-3824 (1996) ;
- 43 “Anharmonicity of the lowest-frequency A_1 (TO) phonon in PbTiO_3 ”, C. M. Foster, Z. Li, M. Grimsditch, S. K. Chan and D. J. Lam, *Phys. Rev. B*, 48, p. 10160-10167 (1993) ;
- 44 “ Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of BaTiO_3 and PbTiO_3 ”, R. E. Cohen and H. Krakauer, *Ferroelectrics*, 136, p. 65-83 (1992) ;
- 45 “Origin of ferroelectricity in perovskite oxides”, R. E. Cohen, *Nature*, 358, p. 136-138 (1992) ;
- 46 “First-principle calculations of the cohesive energy and the electronic properties of PbTiO_3 ”, S. M. Hosseini, T. Movlaroooy and A. Kompany, *Physica B*, 391, p. 316-321 (2007) ;
- 47 “Evidence for Pb-O Covalency in Tetragonal PbTiO_3 ”, Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Sawada, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, *Phys. Rev. Lett.*, 87, p. 217601 1-4 (2001) ;
- 48 “Microscopic origin of lattice instability in ferroelectric PbTiO_3 ”, M. Choi, D. H. Kim and C.-H. Park, *J. Korean Phys. Soc.*, 49, p. S481-S484 (2006) ;
- 49 “First-principles investigation of ferroelectricity in perovskite compounds”, R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 49, p. 5828-5844 (1994) ;
- 50 “Crystal stability and the theory of ferroelectricity”, W. Cochran, *Phys. Rev. Lett.*, 3, p. 412-414 (1959) ;
- 51 “Crystal stability and the theory of ferroelectricity”, W. Cochran, *Adv. Phys.*, 9, p. 387-423 (1960) ;
- 52 “The crystal structure of tetragonal PbTiO_3 at room temperature and at 700 K”, R.J. Nelmes and W.F. Kuhs, *Solid State Commun.*, 54, p. 721-723 (1985) ;
- 53 “New Raman results in PbTiO_3 ”, M.D. Fontana, H. Idrissi, G.E. Kugel and K. Wojcik, *Ferroelectrics*, 80, p.117-120 (1988) ;
- 54 “Raman spectrum in PbTiO_3 re-examined: dynamics of the soft phonon and the central peak”, M.D. Fontana, H. Idrissi, G.E. Kugel and K. Wojcik, *J. Phys.: Condens. Matter*, 3, p. 8695-8705 (1991) ;

-
- 55 “Nature of the ferroelectric phase transition in PbTiO_3 ”, N. Sicron, B. Ravel, Y. Yacoby, E. A. Stern, F. Dogan and J. J. Rehr, *Phys. Rev. B*, 50, p. 13168-13180 (1994) ;
- 56 “Ferroelectric phase transitions in perovskites with off-center ion displacements”, Y. Girshberg and Y. Yacobi, *Solid State Communications*, 103, p. 425-430 (1997) ;
- 57 “Ferroelectric phase transitions and off-centre displacements in systems with strong electron–phonon interaction”, Y. Girshberg and Y. Yacoby, *J. Phys.: Condens. Matter*, 11, p. 9807-9822 (1999) ;
- 58 “Spontaneous local distortions and structural phase transitions”, Y. Yacoby, Y. Girshberg and E. A. Stern, *Z. Phys. B*, 104, p. 725-731 (1997) ;
- 59 “Nature of ferroelectric-paraelectric phase transition and origin of negative thermal expansion in PbTiO_3 ”, Huazhi Fang, Yi Wang, Shunli Shang and Zi-Kui Liu, *Phys. Rev. B*, 91, p. 024104 1-6 (2015) ;
- 60 “Crystal structure of double oxides of the perovskite type”, H. D Megaw, *Proc. Phys. Soc.*, 58, p. 133-152 (1946) ;
- 61 “Antiferroelectric structure of lead zirconate”, E. Sawaguchi, E Maniwa and S. Hoshino, *Phys. Rev.*, 83, p. 1078 (1951) ;
- 62 “X-Ray and Neutron Diffraction Study of Antiferroelectric Lead Zirconate, PbZrO_3 ”, F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi and R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, 105, p. 849-856 (1957) ;
- 63 “A Re-investigation of the Crystal Structure of the Perovskite PbZrO_3 by X-ray and Neutron Diffraction”, D. L. Corker, A. M. Glazer, J. Dec, K. Roleder and R. W. Whatmore, *Acta Cryst. B*, 53, p. 135-142 (1997) ;
- 64 “Crystal structure and electric field gradients of PbZrO_3 from density functional calculations”, M. D. Johannes and D. J. Singh, *Phys. Rev. B*, 71, p. 212101 1-4 (2005) ;
- 65 “Structure and energetics of antiferroelectric PbZrO_3 ”, D. J. Singh, *Phys. Rev. B*, 52, p. 12559-12563 (1995) ;
- 66 “Structural and electronic properties of PbTiO_3 , PbZrO_3 , and $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$: first-principles density-functional studies”, J. A. Rodriguez, A. Etxebarria, L. González and A. Maiti, *J. Chem. Phys.*, 117, p. 2699-2709 (2002) ;
- 67 “Direct observation of covalency between O and disordered Pb in cubic PbZrO_3 ”, S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, H. Tanak, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 71, p. 2353-2356 (2002);

-
- 68 “Atomic and electronic structure of perfect and defective PbZrO_3 perovskite: hybrid DFT calculations of cubic and orthorhombic phases”, S. Piskunov, A. Gopeyenko, E. A. Kotomin, Y. F. Zhukovskii and D. E. Ellis, *Comp. Mater. Sci.*, 41, p. 195-201 (2007) ;
- 69 “Polar phonons and central mode in antiferroelectric PbZrO_3 ceramics”, T. Ostapchuk, J. Petzelt, V. Zelezny, S. Kamba, V. Bovtun, V. Porokhonsky, A. Pashkin, P. Kuzel, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, B. Gorshunov and M. Dressel, *J. Phys.: Condens. Matter*, 13, p. 2677-2689 (2001) ;
- 70 “Anisotropic dielectric response of lead zirconate crystals in the terahertz and infrared range at low temperature”, T. Ostapchuk, C. Kadlec, P. Kuzel, J. Kroupa, V. Zelezny, J. Hlinka, J. Petzelt and J. Dec, *Phase Transitions*, 87, p. 1129-1137 (2014) ;
- 71 “Piezoelectric ceramics”, B. Jaffe, W. R. Cook Jr. and H. Jaffe, academic press, London (1971) ;
- 72 “Review of crystal and domain structures in the $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ”, D. I. Woodward, J. Knudsen and I. M. Reaney, *Phys. Rev. B*, 72, p. 104110 1-8 (2005) ;
- 73 “Molecular mechanisms in smart materials”, R. E. Newnham, *R. Mater Res. Soc Bull.*, 22, p. 20-34 (1997) ;
- 74 “ A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution”, B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross and S.-E. Park, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 2059 (1999) ;
- 75 “Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions”, B. Noheda, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 6, p. 27–34 (2002) ;
- 76 “Finite-Temperature Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Alloys from First Principles”, L. Bellaiche, A. García and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.*, 84, p. 5427-5430 (2000) ;
- 77 “Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ”, B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D. E. Cox and G. Shirane, *Phys. Rev. B*, 61, p. 8687-8695 (2000) ;
- 78 “Monoclinic–tetragonal phase transition in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ studied by infrared spectroscopy”, E. B. Araújo, K. Yukimitu, J. C. S. Moraes, L. H. Z. Peláio and J. A. Eiras, *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, p. 5195–5199 (2002) ;
- 79 “Infrared studies of the monoclinic–tetragonal phase transition in $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics”, C. A. Guarany, L. H. Z. Peláio, E. B. Araújo, K. Yukimitu, J. C. S. Moraes and J. A. Eiras, *J. Phys.: Condens. Matter*, 15, p. 4851–4857 (2003) ;
- 80 “Polar lattice vibrations and phase transition dynamics in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ”, E. Buixaderas, D. Nuzhnyy, J. Petzelt, L. Jin and D. Damjanovic, *Phys. Rev. B*, 84, p. 184302 1-12 (2011) ;

-
- 81 “Infrared dielectric response of relaxor ferroelectrics”, J. Hlinka , J. Petzelt , S. Kamba , D. Noujni and T. Ostapchuk, *Phase Trans.*, 79, p. 41-78 (2006) ;
- 82 “Soft mode behavior in PZT compounds by infrared reflectivity spectroscopy”, V. Zelezny, P. Simon, F. Gervais and T. Kala, *Mat. Res. Bull.*, 22, p. 1695-1702 (1987) ;
- 83 “Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials”, P. K. Panda, *J. Mater. Sci.*, 44, p. 5049–5062 (2009) ;
- 84 “PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review”, P. K. Panda and B. Sahoo, *Ferroelectrics*, 474, p. 128-143 (2015) ;
- 85 “Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics”, J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton and T. Granzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, p. 1153–1177 (2009) ;
- 86 “The infrared vibrational spectrum of andradite-grossular solid solutions: A quantum mechanical simulation”, M. De La Pierre, Y. Noël, S. Mustapha, A. Meyer, P. D’Arco and R. Dovesi, *Am. Mineral.*, 98, p. 966–976 (2013) ;
- 87 “Ab initio modelling of the effects of varying Zr (Ti) concentrations on the atomic and electronic properties of stoichiometric PZT solid solutions”, A. Gopejenko, S. Piskunov and Yu F. Zhukovskii, *Comput. Theor. Chem.*, 1104, p. 56–60 (2017) ;
- 88 “Oxide chemistry and local structure of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ studied by density-functional theory supercell calculations”, I. Grinberg, V. R. Cooper and A. M. Rappe, *Phys. Rev. B*, 69, p. 144118 1-17 (2004) ;
- 89 “Piezoelectricity in $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Studied by Density-Functional Perturbation Theory Supercell Calculations”, S. Kim, W.-J. Lee, Y.-H. Cho, M. Shim and S. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52, p. 091101 1-4 (2013) ;
- 90 “Modelling the structure of Zr-rich $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, $x = 0.4$ by a multiphase approach”, A. Bogdanov, A. Mysovsky, C. J. Pickard and A. V. Kimmel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, p. 28316—28324 (2016).

Chapitre II

Outils et méthodes

« Mais alors, dit Alice, si le monde n'a absolument aucun sens, qui nous empêche d'en inventer un ? »

Lewis Carrol, dans « Alice au pays des merveilles »

I. Introduction

Les méthodes de spectroscopie optique sont des outils généralement non destructifs très utilisés pour sonder les états de la matière à travers l'interaction lumière-matière. En particulier, les spectroscopies utilisant la lumière IR permettent de recueillir des informations sur les états vibrationnels d'un système et donc sur une partie de la dynamique nucléaire d'un édifice polyatomique. Cependant, les spectres expérimentaux peuvent être très complexes et, conséquemment, difficiles à interpréter. Une étude combinant mesures expérimentales et modélisations théoriques est, de ce fait, souvent nécessaire : la comparaison des résultats permet, d'un côté, de valider (ou au contraire d'invalider) les méthodes théoriques ainsi que les paramètres utilisés pour réaliser les calculs et, de l'autre côté, d'interpréter plus sûrement et précisément les spectres expérimentaux obtenus. Dans ce chapitre, nous ne détaillerons pas les paramètres utilisés dans le code de calcul CRYSTAL [Ref. 1 et 2] pour réaliser les différentes modélisations, ils sont donnés en annexe. Dans un premier temps, nous nous attacherons à décrire les fondements théoriques et les approximations successives permettant de passer d'un problème à plusieurs corps, qu'est la résolution de l'équation de Schrödinger, à un problème à un seul corps utilisable pour traiter des systèmes réels, à travers la DFT. Dans un deuxième temps, nous exposerons les principes fondamentaux de la spectroscopie IR ainsi que les approximations faites pour modéliser des spectres théoriques. Dans une troisième partie, nous nous intéresserons au cas particulier des systèmes périodiques, tels que les cristaux étudiés. Enfin, dans une quatrième, et dernière, partie nous expliciterons les méthodes expérimentales de mesures des spectres d'absorption IR utilisées sur la ligne AILES du Synchrotron SOLEIL.

II. De l'équation de Schrödinger à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

A. De l'équation de Schrödinger au problème de la corrélation électronique

i. Simplifications du problème

a) Comment se ramener à un problème indépendant du temps ?

On considère un système polyatomique ayant N noyaux et M électrons. Du point de vue de la mécanique quantique, ce dernier est entièrement décrit par sa fonction d'onde, $\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$ [Ref. 3], qui dépend du temps, t , de la position des noyaux, \vec{R} , et de celle des électrons, \vec{r} . Cette

fonction d'onde est solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps [Ref. 4] qui s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \hat{H}(\vec{r}, \vec{R}, t) \Psi(\vec{r}, \vec{R}, t),$$

où $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}, t)$ est le Hamiltonien du système, qui peut être décrit comme la somme d'un opérateur énergie cinétique, $\hat{T}(\vec{r}, \vec{R})$, et d'un opérateur énergie potentielle, $\hat{V}(\vec{r}, \vec{R}, t)$:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}, t) = \hat{T}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}(\vec{r}, \vec{R}, t).$$

$\hat{T}(\vec{r}, \vec{R})$ est la somme des opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux (en unités atomiques, u.a.) :

$$\hat{T}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) = - \sum_{I=1}^M \frac{1}{2} \widehat{\nabla}_I^2 - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2m_A} \widehat{\nabla}_A^2,$$

où m_A représente la masse du noyau A.

Concernant l'opérateur d'énergie potentielle, il est composé des opérateurs d'énergie électrostatique (interactions coulombiennes électron / électron, $\widehat{V}_{ee}(\vec{r})$, noyau / noyau, $\widehat{V}_{nn}(\vec{R})$, et électron / noyau, $\widehat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R})$), mais également d'un opérateur d'interaction avec le champ électromagnétique extérieur, $\widehat{V}_{EM}(\vec{r}, \vec{R}, t)$. En effet, ce dernier terme est nécessaire dans notre cas car le but de l'étude est d'interpréter les spectres d'absorption IR de systèmes cristallins dont les pics, ou bandes, caractéristiques correspondent à des transitions vibrationnelles, induites par une onde électromagnétique incidente. D'où :

$$\begin{aligned} \widehat{V}(\vec{r}, \vec{R}, t) &= \widehat{V}_{ee}(\vec{r}) + \widehat{V}_{nn}(\vec{R}) + \widehat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}) + \widehat{V}_{EM}(\vec{r}, \vec{R}, t) \\ &= \sum_{I=1}^M \sum_{J>I} \frac{1}{r_{IJ}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{I=1}^M \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{\mathcal{R}_{IA}} + \widehat{V}_{EM}(\vec{r}, \vec{R}, t), \end{aligned}$$

avec $r_{IJ} = \|\vec{r}_I - \vec{r}_J\|$, $R_{AB} = \|\vec{R}_A - \vec{R}_B\|$, $\mathcal{R}_{IA} = \|\vec{r}_I - \vec{R}_A\|$ et Z_A le nombre de charges de A.

Au final, $\widehat{V}(\vec{r}, \vec{R}, t)$ dépend du temps à travers $\widehat{V}_{EM}(\vec{r}, \vec{R}, t)$. Cependant, l'énergie d'interaction avec le champ électromagnétique est très faible devant l'énergie d'interaction

coulombienne. On s'intéresse donc, dans un premier temps, au cas sans champ électromagnétique, $\widehat{V}_{EM}(\vec{r}, \vec{R}, t)$, ce dernier terme pouvant être traité, *a posteriori*, comme un terme perturbatif ; on pose donc :

$$\widehat{H}(\vec{r}, \vec{R}, t) = \widehat{H}_0(\vec{r}, \vec{R}) + \widehat{V}_{EM}(\vec{r}, \vec{R}, t) \quad \text{et} \quad \widehat{H}_0(\vec{r}, \vec{R}) = \widehat{T}(\vec{r}, \vec{R}) + \widehat{V}_0(\vec{r}, \vec{R}).$$

L'opérateur énergie potentielle $\widehat{V}_0(\vec{r}, \vec{R}) = \widehat{V}(\vec{r}, \vec{R}, t) - \widehat{V}_{EM}(\vec{r}, \vec{R}, t)$ est donc indépendant du temps et l'équation de Schrödinger associée à $\widehat{H}_0(\vec{r}, \vec{R})$, de solution $\Psi_0(\vec{r}, \vec{R}, t)$, s'écrit :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_0(\vec{r}, \vec{R}, t) &= \widehat{H}_0(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_0(\vec{r}, \vec{R}, t) = [\widehat{T}(\vec{r}, \vec{R}) + \widehat{V}_0(\vec{r}, \vec{R})] \Psi_0(\vec{r}, \vec{R}, t) \\ &= [\widehat{T}_e(\vec{r}) + \widehat{T}_n(\vec{R}) + \widehat{V}_{ee}(\vec{r}) + \widehat{V}_{nn}(\vec{R}) + \widehat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R})] \Psi_0(\vec{r}, \vec{R}, t) \\ &= \left[- \sum_{I=1}^M \frac{1}{2} \widehat{\nabla}_I^2 - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2m_A} \widehat{\nabla}_A^2 + \sum_{I=1}^M \sum_{J>I} \frac{1}{r_{IJ}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{I=1}^M \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{\mathcal{R}_{IA}} \right] \Psi_0(\vec{r}, \vec{R}, t). \end{aligned}$$

Dans ce cas, les variables d'espace et de temps sont découplées et la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi_0(\vec{r}, \vec{R}, t) = \psi(\vec{r}, \vec{R}) \theta(t),$$

avec $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ solution de l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$\widehat{H}_0(\vec{r}, \vec{R}) \psi(\vec{r}, \vec{R}) = [\widehat{T}(\vec{r}, \vec{R}) + \widehat{V}_0(\vec{r}, \vec{R})] \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}),$$

où E correspond aux valeurs propres du Hamiltonien du système, qui sont les énergies des différents états stationnaires de ce dernier ; c'est l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Par ailleurs, on a :

$$\theta(t) \quad \text{solution de} \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \theta(t) = E \theta(t) \quad \text{soit} \quad \theta(t) = e^{-iEt/\hbar},$$

d'où,

$$\Psi_0(\vec{r}, \vec{R}, t) = \psi(\vec{r}, \vec{R}) e^{-iEt/\hbar}.$$

Dans toute la suite, nous nous intéresserons uniquement à la dépendance spatiale de la

fonction d'onde, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ sans nous préoccuper du facteur de phase.

Au final, le problème a donc été simplifié et ramené à une équation aux valeurs propres. Malheureusement, dans le cas d'édifices polyatomiques, et donc polyélectroniques, comme ceux qui nous intéressent, on reste confronté à un problème à plusieurs corps et il est donc nécessaire de le simplifier encore : pour cela on fait généralement appel à l'approximation de Born-Oppenheimer.

b) Approximation de Born-Oppenheimer

Les électrons étant beaucoup plus légers que les noyaux du système, ces derniers vont avoir tendance à bouger bien plus lentement que les premiers. Les électrons vont donc s'adapter instantanément au potentiel créé par les noyaux et, inversement, la dynamique des noyaux va être dirigée par le potentiel exercé par le nuage électronique qui les entoure [Ref. 5]. En d'autres termes, cela signifie que l'on peut écrire la fonction d'onde comme suit :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}; \vec{R})\psi_n(\vec{R}),$$

où la fonction d'onde nucléaire, ψ_n , ne dépend que des coordonnées nucléaires et la fonction d'onde électronique, ψ_e , dépend des coordonnées des électrons et, de façon paramétrique, des coordonnées nucléaires. D'où :

$$\begin{aligned} \widehat{H}_0(\vec{r}, \vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{R}) &= [\widehat{T}_e(\vec{r}) + \widehat{T}_n(\vec{R}) + \widehat{V}_0(\vec{r}, \vec{R})]\psi(\vec{r}, \vec{R}) \\ &= [\widehat{T}_e(\vec{r}) + \widehat{T}_n(\vec{R}) + \widehat{V}_0(\vec{r}, \vec{R})]\psi_e(\vec{r}; \vec{R})\psi_n(\vec{R}) \\ &= W + \psi_e(\vec{r}; \vec{R})\widehat{T}_n(\vec{R})\psi_n(\vec{R}) + \psi_n(\vec{R})\widehat{T}_e(\vec{r})\psi_e(\vec{r}; \vec{R}) + \widehat{V}_0(\vec{r}, \vec{R})\psi_e(\vec{r}; \vec{R})\psi_n(\vec{R}). \end{aligned}$$

Le terme W , qui sera négligé par la suite, est un terme de couplage entre les mouvements nucléaires et électroniques :

$$W = - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2m_A} [\psi_n(\vec{R})\widehat{\nabla}_A^2\psi_e(\vec{r}; \vec{R}) + 2\widehat{\nabla}_A\psi_n(\vec{R}) \times \widehat{\nabla}_A\psi_e(\vec{r}; \vec{R})].$$

En effet, ce terme est négligeable car on suppose que la fonction d'onde électronique varie peu avec les coordonnées nucléaires, ce qui est valable dans notre cas puisqu'on s'intéresse uniquement à ce qu'il se passe autour de la position d'équilibre du niveau électronique

fondamental. Finalement, en réarrangeant les termes, l'équation de Schrödinger stationnaire peut s'écrire :

$$\psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \widehat{T}_n(\vec{R}) \psi_n(\vec{R}) + [\widehat{T}_e(\vec{r}) \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) + \widehat{V}_0(\vec{r}, \vec{R}) \psi_e(\vec{r}; \vec{R})] \psi_n(\vec{R}) = E \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \psi_n(\vec{R}),$$

ou encore :

$$\psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \widehat{T}_n(\vec{R}) \psi_n(\vec{R}) + [\{\widehat{T}_e(\vec{r}) + \widehat{V}_e(\vec{r}, \vec{R}) + \widehat{V}_{nn}(\vec{R})\} \psi_e(\vec{r}; \vec{R})] \psi_n(\vec{R}) = E \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \psi_n(\vec{R}),$$

$$\text{avec } \widehat{V}_e(\vec{r}, \vec{R}) = \widehat{V}_{ee}(\vec{r}) + \widehat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}).$$

Étant donné que $\psi_e(\vec{r}; \vec{R})$ ne dépend que de façon paramétrique des positions atomiques, le potentiel d'interaction noyau-noyau est une constante ; on peut alors définir une équation électronique :

$$\widehat{H}_e(\vec{r}, \vec{R}) \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = [\widehat{T}_e(\vec{r}) + \widehat{V}_e(\vec{r}, \vec{R})] \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E_e \psi_e(\vec{r}; \vec{R}).$$

On obtient alors l'équation nucléaire suivante :

$$[\widehat{T}_n(\vec{R}) + E_{e,\text{tot}}] \psi_n(\vec{R}) = E \psi_n(\vec{R}),$$

$$\text{où } E_{e,\text{tot}} = E_e + V_{nn}(\vec{R}).$$

Au final, on doit résoudre une équation électronique pour obtenir la fonction d'onde électronique, $\psi_e(\vec{r}; \vec{R})$, et l'énergie électronique, E_e , ceci à noyaux fixes. On peut ensuite retrouver la dynamique des noyaux en résolvant l'équation nucléaire : les noyaux se meuvent dans le potentiel créé par le nuage électronique, $E_{e,\text{tot}}$. L'hypersurface formée par $E_{e,\text{tot}} = f(\vec{R})$ est appelée hypersurface d'énergie potentielle (SEP).

On remarquera que la fonction d'onde électronique ne dépend que paramétriquement des coordonnées nucléaires, donc nous adopterons dorénavant la notation $\psi_e(\vec{r})$, ou $\psi_e(\vec{r}; \vec{R})$ lorsqu'il sera utile de préciser le rôle des coordonnées nucléaires. Cependant, pour obtenir cette fonction d'onde, il faut résoudre l'équation aux valeurs propres électronique, qui reste un problème à plusieurs corps car, si on a éliminé les coordonnées nucléaires, les coordonnées électroniques subsistent. Une méthode de résolution de cette équation est appelée théorie HF.

ii. La théorie Hartree-Fock (HF)

a) Expression de la fonction d'onde électronique

La théorie HF [Ref. 6] et les théories post-HF prennent comme base de conserver le Hamiltonien réel et de travailler sur l'expression de la fonction d'onde, $\psi_e(\vec{r})$. Cette fonction d'onde est solution de l'équation de Schrödinger électronique dont le Hamiltonien dérive du Hamiltonien $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}, t)$ non relativiste. Cependant, afin de décrire correctement les électrons, il est nécessaire de préciser leur spin, α ou β . Nous introduisons pour cela une coordonnée de spin, ω , et noterons dorénavant \vec{x} les coordonnées électroniques afin de prendre en compte cette coordonnée de spin en plus des coordonnées d'espace, \vec{r} , des électrons : $\psi_e(\vec{x})$. En première approche, afin de simplifier cette fonction d'onde, on peut penser à découpler les coordonnées des différents électrons en l'écrivant comme le produit de fonctions d'ondes monoélectroniques, $\phi_I(\vec{x}_I)$: c'est l'approximation orbitale. Ces fonctions d'ondes monoélectroniques, appelées spin-orbitales, sont exprimées comme le produit d'une fonction d'onde d'espace, $\varphi_I(\vec{r}_I)$, et d'une fonction de spin, $\sigma_I(\omega_I)$: $\phi_I(\vec{x}_I) = \varphi_I(\vec{r}_I)\sigma_I(\omega_I)$. D'autre part, les électrons étant des fermions, ils doivent respecter le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde. Pour cela, la fonction d'onde sera écrite comme un produit antisymétrisé de spin-orbitales, appelé déterminant de Slater :

$$\psi_e(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{M}} \det \begin{bmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \cdots & \phi_M(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_M) & \cdots & \phi_M(\vec{x}_M) \end{bmatrix},$$

où M est le nombre total d'électrons dans le système.

Afin d'avoir une expression pour les orbitales spatiales, il est nécessaire de les exprimer comme une combinaison linéaire, avec des coefficients c_{IJ} , sur une base de fonctions connues, χ_J :

$$\varphi_I = \sum_{J=1}^m c_{IJ} \chi_J.$$

Lorsqu'on étudie des systèmes cristallins, il est assez courant de prendre comme fonctions de base des ondes planes, qui ont la particularité d'être périodiques et qui sont donc bien adaptées à ce type de système. D'autres bases sont toutefois possibles. Physiquement, la

spin-orbitale $\phi_I(\vec{x}_L)$ est telle que $\rho_I(\vec{r}_L) = \int \phi_I^*(\vec{x}_L)\phi_I(\vec{x}_L)d\omega_L = \phi_I^*(\vec{r}_L)\phi_I(\vec{r}_L) = |\phi_I(\vec{r}_L)|^2$, où ρ_I est la contribution de ϕ_I à la densité électronique. Or, en première approche, la densité électronique autour d'un atome, dans un système polyélectronique, est assez proche de celle autour de l'atome isolé. On choisit donc d'écrire les orbitales spatiales comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (méthode CLOA), qui constitueront les fonctions de base utilisées dans notre étude. Plus précisément, dans notre cas, les fonctions de base utilisées sont des OA construites comme des combinaisons linéaires de gaussiennes. Étant donné que la base d'OA, χ_I , n'est pas complète (base finie, de dimension m) cette méthode introduit une approximation supplémentaire.

En utilisant une telle expression pour la fonction d'onde dans l'équation de Schrödinger électronique, on se ramène à un ensemble d'équations appelées équations de HF.

b) Équations de HF et de Roothaan

Pour obtenir ces équations, on utilise le fait que la fonction d'onde d'essai respecte nécessairement le principe variationnel. Si ψ_0 est la vraie fonction d'onde électronique, alors :

$$E_e = \langle \psi_e(\vec{r}) | \widehat{H}_e | \psi_e(\vec{r}) \rangle \geq \langle \psi_0 | \widehat{H}_e | \psi_0 \rangle = E_0 .$$

Donc, en minimisant l'énergie E_e par rapport au choix de spin-orbitales (plus précisément par rapport aux coefficients c_{IJ}), on obtient l'énergie la plus proche possible (accessible par cette méthode) de l'énergie réelle du système, E_0 . Cette minimisation mène au système d'équations monoélectroniques suivant :

$$\widehat{f}(\vec{x}_1)\phi_I(\vec{x}_1) = \varepsilon_I\phi_I(\vec{x}_1) ,$$

où ε_I représente l'énergie de la spin-orbitale ϕ_I et \widehat{f} est l'opérateur de Fock, tel que :

$$\widehat{f}(\vec{x}_1) = -\frac{1}{2}\widehat{\nabla}_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{\mathcal{R}_{1A}} + v^{\text{HF}}(\vec{x}_1) ,$$

où v^{HF} est le potentiel moyen HF :

$$v^{\text{HF}}(\vec{x}_1) = \sum_{k=1}^M \widehat{J}_k(\vec{x}_1) - \widehat{K}_k(\vec{x}_1) \quad , \quad \text{où } k \text{ décrit les spin-orbitales occupées.}$$

Les opérateurs de Coulomb, \widehat{J}_k , et d'échange, \widehat{K}_k , sont tels que :

$$\widehat{J}_k(\vec{x}_1)\phi_I(\vec{x}_1) = \left[\int \phi_k^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right] \phi_I(\vec{x}_1) = \left[\int \frac{\rho_k(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 \right] \phi_I(\vec{x}_1)$$

et :

$$\widehat{K}_k(\vec{x}_1)\phi_I(\vec{x}_1) = \left[\int \phi_k^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_I(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right] \phi_k(\vec{x}_1) .$$

De plus, dans de nombreux systèmes les électrons sont appariés, ce qui est le cas de tous les matériaux étudiés ici. Il est donc d'usage d'intégrer ces équations par rapport aux coordonnées de spin afin de se ramener à un problème concernant uniquement la partie spatiale des orbitales et en considérant ces dernières doublement occupées (spin α et β). En faisant cela, on se ramène à un système d'équations équivalent :

$$\widehat{f}_{\text{bis}}(\vec{r}_1)\phi_I(\vec{r}_1) = \varepsilon_I\phi_I(\vec{r}_1) \quad , \quad \text{avec} \quad \widehat{f}_{\text{bis}}(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2}\widehat{\nabla}_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{\mathcal{R}_{1A}} + v_{\text{bis}}^{\text{HF}}(\vec{r}_1)$$

$$\text{et} \quad v_{\text{bis}}^{\text{HF}}(\vec{r}_1) = \sum_{k=1}^{M/2} 2\widehat{J}_k(\vec{r}_1) - \widehat{K}_k(\vec{r}_1) \quad , \quad \text{où } k \text{ décrit les orbitales occupées.}$$

À partir de ces équations, on peut écrire :

$$\varepsilon_I = \langle \phi_I | \widehat{h} | \phi_I \rangle + \sum_{b=1}^{M/2} [2J_{\text{ib}} - K_{\text{ib}}] \quad , \quad \text{avec} \quad \widehat{h} = -\frac{1}{2}\widehat{\nabla}_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{\mathcal{R}_{1A}}$$

et

$$E_e = 2 \sum_{a=1}^{M/2} \langle \phi_a | \widehat{h} | \phi_a \rangle + \sum_{a=1}^{M/2} \sum_{b=1}^{M/2} [2J_{\text{ab}} - K_{\text{ab}}] \quad , \quad \text{où } a \text{ et } b \text{ décrivent les orbitales occupées.}$$

On remarquera que l'interaction entre électrons fait intervenir deux types d'intégrales doubles :

- des intégrales de Coulomb, qui correspondent à l'interaction coulombienne d'un électron avec les autres :

$$J_{\text{ab}} = \langle \phi_a | \widehat{J}_b | \phi_a \rangle = \iint \frac{\phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b^*(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_2) \phi_a(\vec{r}_1)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \iint \frac{\rho_a(\vec{r}_1) \rho_b(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 ;$$

- des intégrales d'échange, non classiques, qui rendent compte du caractère fermionique des électrons :

$$K_{ab} = \langle \varphi_a | \widehat{K}_b | \varphi_a \rangle = \int \int \frac{\varphi_a^*(\vec{r}_1) \varphi_b^*(\vec{r}_2) \varphi_a(\vec{r}_2) \varphi_b(\vec{r}_1)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 .$$

Si on développe ces équations sur la base choisie d'OA, χ_I , on obtient la version matricielle des équations de HF, appelées équations de Roothaan [Ref. 7] :

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} ,$$

où \mathbf{F} est la représentation matricielle de l'opérateur de Fock dans la base d'OA, \mathbf{C} est la matrice des coefficients c_{IJ} intervenant dans l'expression des orbitales comme combinaisons linéaires d'OA, \mathbf{S} est la matrice des recouvrements des OA de base et $\boldsymbol{\varepsilon} = \underset{I}{\text{diag}} \boldsymbol{\varepsilon}_I$.

En revanche, l'opérateur de Fock fait intervenir les fonctions d'ondes monoélectroniques solutions des équations de HF. Ces équations doivent donc être résolues de façon itérative. Pour ce faire, la méthode du champ auto-cohérent (SCF pour 'self-consistent field' en anglais) est utilisée : on part d'un ensemble de fonctions d'ondes monoélectroniques, avec des coefficients c_{IJ} connus, qu'on utilise pour calculer les termes de \mathbf{F} . À partir de là, par quelques opérations d'algèbre matricielle, on obtient un nouveau jeu de coefficients c_{IJ} définissant un nouvel ensemble de fonctions d'ondes monoélectroniques qui vont pouvoir être utilisées de la même manière, et ainsi de suite jusqu'à convergence.

Cette méthode possède le grand intérêt, à partir d'une unique équation polyélectronique, de ramener le problème à un système d'équations monoélectroniques. Cependant, pour ce faire, il est nécessaire de découpler les coordonnées électroniques. De ce fait, les résultats obtenus par cette théorie HF ne prennent pas en compte les corrélations électroniques. Afin de rajouter, *a posteriori*, une partie de cette corrélation, différentes méthodes, dites post-HF, ont été développées. Ce sont des méthodes de type multidéterminantales, dans lesquelles la fonction d'onde est exprimée comme une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater, voir même multiconfigurationnelles. Ces méthodes sont extrêmement intéressantes pour modéliser avec précision des systèmes moléculaires de petite taille mais restent trop complexes pour être mises en œuvre sur des systèmes de taille importante ou sur des solides cristallins. Une autre façon de traiter le problème de la corrélation électronique est apportée par la DFT.

B. La DFT

i. La DFT comme théorie de la densité électronique

Les théories HF et post-HF sont des théories dites de la fonction d'onde électronique. Cependant, ψ_e n'est pas observable. La densité électronique, $\rho(\vec{r})$, quant à elle, peut être sondée expérimentalement [Ref. 8 et 9]. Or, cette dernière s'exprime justement à partir de ψ_e de la manière suivante :

$$\rho(\vec{r}) = M \int \dots \int |\psi_e(\vec{r}_1, \omega_1, \vec{r}_2, \omega_2, \dots, \vec{r}_M, \omega_M)|^2 d\omega_1 d\vec{r}_2 d\omega_2 \dots d\vec{r}_M d\omega_M .$$

Intuitivement, il semble que la densité électronique contienne toute l'information nécessaire pour déterminer les propriétés du système. La question se pose donc de savoir s'il est possible de créer une théorie non plus de la fonction d'onde électronique mais de la densité électronique, qui est un objet plus simple et plus intuitif à manipuler. En d'autres termes, est-il possible d'exprimer l'énergie totale du système comme une fonctionnelle de la densité électronique ? La réponse à cette question a été apportée par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK).

ii. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK)

a) Le premier théorème de HK comme preuve d'existence

HK [Ref. 10] ont considéré un système, dans son état fondamental, dans lequel les électrons sont plongés dans un potentiel extérieur, V_{ext} , tel que :

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee}(\vec{r}) + \sum_I \widehat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_I) .$$

Ils ont alors prouvé que ce potentiel est défini de façon univoque par $\rho(\vec{r})$, à une constante additive près. De ce fait, $\rho(\vec{r})$ définit entièrement le Hamiltonien du système, donc sa fonction d'onde et donc son énergie ainsi que toutes les propriétés qui en découlent. Dans notre cas, on a :

$$\widehat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_I) = - \sum_A \frac{Z_A}{\mathcal{R}_{IA}} .$$

Au final, l'énergie peut être exprimée comme une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$, qu'il est d'usage de partager en plusieurs contributions :

$$E_e[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + E_{en}[\rho(\vec{r})],$$

avec

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})]$$

et

$$E_{en}[\rho(\vec{r})] = \int \dots \int \psi_e^*(\vec{r}; \vec{R}) \sum_I \widehat{V}_{ext}(\vec{r}_I) \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) d\vec{r}_1 d\omega_1 \dots d\vec{r}_M d\omega_M = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}.$$

Ce premier théorème montre qu'une telle fonctionnelle existe, mais ne nous donne pas la méthode pour l'obtenir, ce qui a été résolu par le second théorème de HK.

b) Le second théorème de HK

HK ont démontré que l'on peut définir une fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, universelle dans le sens où elle ne dépend pas du système étudié, dont la connaissance serait suffisante pour déterminer la densité électronique et l'énergie exacte de l'état fondamental du système. En effet, connaissant cette fonctionnelle universelle, d'après le principe variationnel, on pourrait minimiser l'énergie électronique, $E_e[\rho(\vec{r})]$ par rapport à $\rho(\vec{r})$: la densité au minimum correspond à celle de l'état fondamental et la valeur obtenue pour $E_e[\rho(\vec{r})]$ à cette densité correspond à l'énergie de l'état fondamental. Le problème se résume donc à trouver la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ puis à appliquer le principe variationnel à $E_e[\rho(\vec{r})]$.

c) Formalisme de recherche sous contraintes de Levy et Lieb

Afin de proposer une méthode de recherche de la fonctionnelle à minimiser, Levy [Ref. 11 et 12] et Lieb [Ref. 13] ont formulé le problème de la manière suivante : pour chaque densité électronique, $\rho(\vec{r})$, on considère toutes les fonctions d'ondes, ψ , qui donnent cette densité. La minimisation de l'énergie décrite précédemment peut alors s'écrire formellement :

$$E_{e,0} = \min_{\rho(\vec{r})} \left[\min_{\psi \rightarrow \rho(\vec{r})} E_e \right] = \min_{\rho(\vec{r})} \left[\min_{\psi \rightarrow \rho(\vec{r})} \left(\langle \psi | \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} | \psi \rangle + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \right) \right].$$

La fonctionnelle universelle peut alors s'exprimer sous la forme :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \min_{\psi \rightarrow \rho(\vec{r})} \langle \psi | \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} | \psi \rangle.$$

Si le problème a été maintenant formalisé, il reste un problème à plusieurs corps que l'on ne sait pas résoudre. Cette difficulté a été surmontée à travers la formulation de Kohn et Sham (KS) de la DFT, KS-DFT.

iii. Formulation de Kohn et Sham (KS) de la DFT, KS-DFT

L'idée originale de KS [Ref. 14] est de ramener le système réel d'électrons en interactions à un système auxiliaire d'électrons indépendants. En effet, l'ansatz de KS suppose que, si l'on note $\rho(\vec{r})$ la densité réelle du système, alors il existe un système, fictif, d'électrons indépendants dont la densité électronique est identique : on va donc se servir de ce système, dit auxiliaire, pour déterminer la densité électronique du système réel, suffisante pour déterminer toutes ses propriétés d'après les deux théorèmes de HK. Les électrons de ce système étant indépendants, la fonction d'onde associée s'écrit, de même que dans la théorie HF, comme un déterminant de Slater de fonctions d'ondes monoélectroniques, $\Psi_{e,KS}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{M}} \det [\phi_{I,KS}(\vec{r}_I) \sigma_I(\omega_I)]$, dites orbitales de KS :

$$\Psi_{e,KS}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{M}} \det \begin{bmatrix} \phi_{1,KS}(\vec{x}_1) & \cdots & \phi_{M,KS}(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{1,KS}(\vec{x}_M) & \cdots & \phi_{M,KS}(\vec{x}_M) \end{bmatrix}.$$

Dans un tel système, la densité électronique prend alors la forme suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{I=1}^M \rho_{I,KS}(\vec{r}) = \sum_{I=1}^M |\phi_{I,KS}(\vec{r})|^2.$$

$\Psi_{e,KS}(\vec{x})$ est donc fonction propre du Hamiltonien de KS :

$$\widehat{H}_{KS} = \sum_{I=1}^M \left[-\frac{1}{2} \widehat{\nabla}_I^2 + v_I^{KS}(\vec{r}) \right] = \sum_{I=1}^M \widehat{f}_I^{KS},$$

où \widehat{f}_I^{KS} est l'opérateur de KS, dont sont fonctions propres les orbitales de KS :

$$\widehat{f}_I^{KS} \phi_{I,KS}(\vec{x}_1) = \left[-\frac{1}{2} \widehat{\nabla}_I^2 + v_I^{KS}(\vec{r}_1) \right] \phi_{I,KS}(\vec{x}_1) = \epsilon_I^{KS} \phi_{I,KS}(\vec{x}_1).$$

Il faut alors trouver l'expression de v_I^{KS} ; pour cela, on reprend la partition de l'énergie suivante :

$$E_e[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{en}}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r}.$$

Cependant, nous ne connaissons pas la forme explicite de T_e comme fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$. On décide donc de l'exprimer par rapport à l'énergie cinétique du système auxiliaire :

$$T_e[\rho(\vec{r})] = T_{\text{aux}}[\rho(\vec{r})] + \Delta T[\rho(\vec{r})] = \sum_{I=1}^M \left[-\frac{1}{2} \langle \Phi_{I,\text{KS}} | \widehat{\nabla}_I^2 | \Phi_{I,\text{KS}} \rangle \right] + \Delta T[\rho(\vec{r})],$$

où $\Delta T[\rho(\vec{r})]$ est l'écart entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système auxiliaire, qui tient compte de la non localité de l'énergie cinétique. D'autre part, l'expression de $E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue, elle aussi, et divisée en deux contributions : une énergie de répulsion coulombienne moyenne entre électrons (équivalent de l'intégrale de Coulomb en théorie HF), $E_{\text{ee,cl}}[\rho(\vec{r})]$, et une contribution non classique, $E_{\text{ee,ncl}}[\rho(\vec{r})]$, contenant l'énergie d'échange et la corrélation électronique. Mathématiquement, cela s'écrit :

$$E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{ee,cl}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ee,ncl}}[\rho(\vec{r})] = \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{\text{ee,ncl}}[\rho(\vec{r})].$$

Au final, l'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E_e[\rho(\vec{r})] = - \sum_{I=1}^M \frac{\langle \Phi_{I,\text{KS}} | \widehat{\nabla}_I^2 | \Phi_{I,\text{KS}} \rangle}{2} + \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})],$$

où $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{ee,ncl}}[\rho(\vec{r})] + \Delta T[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle d'échange et corrélation, seul terme de l'énergie exacte que l'on ne sait pas exprimer.

Tout comme en HF, les équations de KS sont obtenues en appliquant le principe variationnel, sous la contrainte d'orthonormalisation des orbitales de KS, grâce auquel on montre que ces orbitales sont bien fonctions propres d'un opérateur monoélectronique, l'opérateur de KS tel que :

$$\widehat{v}_I^{\text{KS}}(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}_1) + V_{\text{xc}}(\vec{r}_1),$$

où V_{xc} est le potentiel d'échange et corrélation, seul terme que l'on ne sait pas exprimer, sauf sous la forme de la dérivée fonctionnelle de $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}.$$

Supposons V_{xc} connu. On est alors ramené à un problème très similaire à celui rencontré en HF et on peut donc appliquer les mêmes techniques : les orbitales de KS sont exprimées dans une base, qui dans notre cas est une base d'OA, et on se ramène à une équation matricielle identique aux équations de Roothaan, mais en remplaçant la matrice \mathbf{F} par la représentation matricielle de l'opérateur de KS dans la base choisie, \mathbf{F}_{KS} . Enfin, tout comme l'opérateur de Fock, l'opérateur de KS dépend des fonctions d'onde monoélectroniques solutions des équations de KS et le système d'équations ainsi obtenu se résout à nouveau par la méthode SCF.

La KS-DFT permet donc, tout en restant une théorie exacte, de se ramener à un problème plus simple. Une difficulté subsiste cependant : la fonctionnelle d'échange et corrélation reste inconnue et doit être approximée, c'est la DFA (pour 'density functional approximation' en anglais).

iv. Fonctionnelles d'échange et corrélation

Grâce à la séparation des termes d'échange et de corrélation des autres contributions à l'énergie, la fonctionnelle d'échange et corrélation, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, peut être correctement décrite comme une fonctionnelle locale de la densité (LDA pour 'local density approximation' en anglais) :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r},$$

où $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation par particule autour du point \vec{r} .

Un bon système modèle pour décrire les systèmes étudiés en physique du solide est celui du gaz homogène d'électrons libres. $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ étant universelle, il suffit donc de la déterminer pour ce système modèle et de l'utiliser pour décrire n'importe quel autre système. Pour cela, on sépare la densité d'énergie d'échange et corrélation en deux contributions :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})].$$

L'échange peut être calculé explicitement pour le gaz homogène d'électrons libres [Ref. 15] :

$$\epsilon_x^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}}.$$

Quant à la partie correspondant à la corrélation, elle a été déterminée numériquement par Ceperley et Alder [Ref. 16] à l'aide de la méthode Monte-Carlo quantique. Différentes expressions ont été paramétrées sur ces résultats pour obtenir une forme analytique de $\epsilon_c^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})]$: on peut citer, par exemple les fonctionnelles ZP [Ref. 17], VWN [Ref. 18] ou encore la PW92 [Ref. 19], nommées d'après les initiales de leurs créateurs.

La LDA donne des résultats souvent satisfaisants, notamment parce que sa forme respecte de très nombreuses propriétés que doit également respecter la "vraie" fonctionnelle. Cependant, l'énergie d'échange et corrélation n'est pas purement locale ; afin de restaurer une partie de la non localité, l'idée d'écrire la densité électronique comme un développement de Taylor, dont l'ordre 0 serait le terme local précédent, a été proposée : c'est la GEA (pour 'gradient expansion approximation' en anglais). Malheureusement, cette méthode donne des résultats souvent moins représentatifs de la réalité que la LDA car la forme analytique de la fonctionnelle viole alors certaines règles mathématiques que respectait la LDA. Ainsi, pour tout de même apporter de la non localité, en conservant certaines des propriétés évoquées ci-dessus, ϵ_{xc} est exprimée comme une fonctionnelle de la densité et de son gradient, $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$, c'est l'approximation du gradient généralisé, GGA :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] &= \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) \{ \epsilon_x^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] \} d\vec{r} \\ &= \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) \epsilon_c^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} = E_x^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] + E_c^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})]. \end{aligned}$$

Les deux fonctionnelles ci-dessus sont définies par rapport au terme en LDA :

$$E_x^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] F_x[\rho(\vec{r})] d\vec{r}$$

et

$$E_c^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_c^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_c^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] F_c[\rho(\vec{r})] d\vec{r}.$$

Il existe une multitude de fonctionnelles GGA selon, notamment, les propriétés mathématiques

ou physiques qui ont été considérées pour leur construction. Parmi elles, la fonctionnelle PBE [Ref. 20], du nom de ses créateurs, est extrêmement utilisée, en particulier en physique du solide (les expressions analytiques sont données en annexe). Plusieurs raffinements de cette fonctionnelle ont été proposés, dont deux principaux : la fonctionnelle PBEsol [Ref. 21], optimisée pour mieux décrire les solides, et la fonctionnelle SOGGAXC (pour ‘second-order GGA’, fonctionnelle d’échange et de corrélation, en anglais) [Ref. 22]. La seconde est la fonctionnelle la mieux adaptée à l’étude réalisée ici comme nous le verrons dans le chapitre 3. En SOGGAXC, la corrélation est décrite exactement de la même manière que dans la PBE, mais l’échange est légèrement modifié pour, entre autres choses, restaurer son exactitude au second ordre tout en conservant son caractère purement théorique (aucun paramètre empirique dans son expression) : voir en annexe pour les expressions analytiques. Ces fonctionnelles, et d’autres comme la PW91, sont construites sans paramètres empiriques et conçues pour respecter certaines propriétés mathématiques jugées importantes. Une autre variété de GGA est semi-empirique car paramétrée sur des données expérimentales afin de décrire au mieux un certain nombre de propriétés physiques : c’est notamment le cas de la fonctionnelle BLYP ([Ref. 23] pour l’échange et [Ref. 24] pour la corrélation).

Les fonctionnelles GGA, en prenant partiellement en compte la non localité de la densité électronique, donnent des résultats généralement plus sûrs que la LDA. Afin de continuer dans cette voie, on peut créer des fonctionnelles qui dépendent non seulement de la densité et de son gradient, mais également du gradient des orbitales, correspondant à la densité d’énergie cinétique ; parmi ces fonctionnelles dites meta-GGA, on peut notamment citer la fonctionnelle M06L [Ref. 25].

Cependant, toutes ces fonctionnelles restent semi-locales et loin de la fonctionnelle exacte qui est entièrement non locale. Or, c’est le cas du terme d’échange de la théorie HF, d’où l’idée de remplacer une partie de l’échange DFT par l’échange exact HF. Cette méthode mène à la construction d’une pléthore de fonctionnelles hybrides, selon le pourcentage d’échange HF par rapport à l’échange DFT ainsi que les fonctionnelles d’échange et de corrélation utilisées pour la partie DFT. Parmi elles, on peut notamment citer B3LYP [Ref. 26], PBE0 [Ref. 27], ou encore B1WC [Ref. 28], toujours nommées d’après les initiales de leurs développeurs. Certaines de ces fonctionnelles permettent de mieux décrire les solides, en particulier pour ce qui est de la largeur de bande interdite (ou ‘gap’ électronique) des semi-conducteurs. En effet, la DFT pure, basée sur le modèle du gaz d’électrons libres, a tendance à sur-délocaliser les

électrons (et donc sous-estimer le ‘gap’ électronique) alors que la théorie HF présente l’effet inverse ; de ce fait les fonctionnelles hybrides vont mieux reproduire le ‘gap’ électronique. De plus, là où les fonctionnelles de DFT pures échouent à décrire des systèmes moléculaires de façon acceptable, les fonctionnelles hybrides vont être bien plus efficaces et permettre d’obtenir des résultats satisfaisants avec des ressources numériques beaucoup moins importantes que la plupart des méthodes post-HF.

D’autres raffinements sont sans cesse apportés pour créer de nouvelles fonctionnelles GGA, meta-GGA, hybrides et même d’autres types comme les fonctionnelles à séparation de portée ou bien les fonctionnelles double hybride : la liste est longue. Malgré tout, en déterminant convenablement la fonctionnelle à utiliser en fonction du type de système étudié, des propriétés à examiner, du degré de précision désiré, ... la DFT reste une méthode de choix pour s’intéresser à des systèmes polyatomiques dans leur état fondamental et à leurs propriétés. Par exemple, elle peut être utile pour analyser les propriétés vibrationnelles et les données de spectroscopie IR.

III. Spectroscopie infrarouge (IR) et vibrations nucléaires

A. Modes de vibration et approximation de l’oscillateur harmonique

i. Approximation de l’oscillateur harmonique

On a vu, au paragraphe II. A. i. b de ce chapitre, que l’énergie totale du système est composée d’une énergie électronique, obtenue en résolvant l’équation de Schrödinger portant sur la fonction d’onde électronique, et d’une énergie due à la dynamique des noyaux, obtenue en résolvant l’équation nucléaire associée :

$$[\widehat{T}_n(\vec{R}) + E_{e,tot}] \psi_n(\vec{R}) = E \psi_n(\vec{R}).$$

Dans le cas des molécules, cette énergie peut être décomposée en deux termes : une énergie de vibration et une de rotation. Dans un système infini, périodique, comme les cristaux, qui sont les systèmes qui nous intéressent ici, seule la vibration subsiste, ce qui simplifie le problème. Dans l’équation précédente, $E_{e,tot}$ dépend paramétriquement des coordonnées des noyaux, \vec{R} , et $E_{e,tot} = f(\vec{R})$ correspond à la SEP sur laquelle évoluent les noyaux. Pour que le système soit stable, il faut nécessairement que cette énergie soit minimale et que la dynamique des noyaux ait lieu autour de ce minimum d’énergie potentielle. On peut donc écrire la

dépendance de cette énergie avec les coordonnées nucléaires autour de ce minimum comme un développement limité en série de Taylor. Notons $u_{\alpha i}$ le déplacement dans la direction i de l'atome α par rapport à sa position d'équilibre. Sachant que $u_{\alpha i} = R_{\alpha i} - R_{\alpha i,eq}$, ce développement s'écrit :

$$E_{e,tot}(u) = E_{e,tot}(0) + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial u_{\alpha i}} \right)_0 u_{\alpha i} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^N \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha i} \partial u_{\beta j}} \right)_0 u_{\alpha i} u_{\beta j} + \dots$$

Dans cette expression, les sommes sur les atomes, α et β , vont de 1 à N , pour un cristal possédant N atomes dans sa maille primitive, et les sommes sur i et j vont de 1 à 3 pour les trois directions (x , y et z) de l'espace. Par ailleurs, puisqu'on étudie les variations autour d'un minimum de la SEP, les dérivées premières de cette dernière sont toutes nulles, d'où :

$$E_{e,tot}(u) = E_{e,tot}(0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^N \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha i} \partial u_{\beta j}} \right)_0 u_{\alpha i} u_{\beta j} + \dots$$

Notons $q_{\alpha i} = \sqrt{m_{\alpha}} u_{\alpha i}$ les coordonnées de déplacement des noyaux autour de leur position d'équilibre, dans la direction i , pondérées par les masses, m_{α} . On a :

$$E_{e,tot}(q) = E_{e,tot}(0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^N \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_{\alpha i} \partial q_{\beta j}} \right)_0 q_{\alpha i} q_{\beta j} + \dots$$

Dans notre cas, nous n'allons étudier que des vibrations de petites amplitudes autour de la position d'équilibre, donc nous restreignons le développement ci-dessus à l'ordre 2 : c'est l'approximation harmonique.

ii. Fréquences de vibration propres d'un système

Dans le cadre de l'approximation harmonique, l'énergie de vibration s'exprime ainsi :

$$E_{vib}(q) = E_{e,tot}(q) - E_{e,tot}(0) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^N \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_{\alpha i} \partial q_{\beta j}} \right)_0 q_{\alpha i} q_{\beta j} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^N \sum_{i,j=1}^3 f_{\alpha i, \beta j} q_{\alpha i} q_{\beta j},$$

où les $f_{\alpha i, \beta j}$ sont les coefficients de la matrice Hessienne, \mathbf{f} , pondérée par les masses, qui est une matrice symétrique.

Maintenant que l'on a une expression pour l'énergie potentielle, on en cherche une pour l'énergie cinétique :

$$E_{\text{cin}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^N \sum_{i,j=1}^3 m_{\alpha} \dot{R}_{\alpha i}^2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^N \sum_{i,j=1}^3 (\sqrt{m_{\alpha}} \dot{R}_{\alpha i})^2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^N \sum_{i,j=1}^3 \dot{q}_{\alpha i}^2 .$$

La mécanique lagrangienne [Ref. 29] nous permet de déterminer les équations du mouvement dans le système de coordonnées généralisées, q , *via* le Lagrangien, $\mathcal{L} = E_{\text{vib}} - E_{\text{cin}}$:

$$\forall \alpha \in \llbracket 1, N \rrbracket, \quad \forall i \in \{x; y; z\}, \quad 0 = \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_{\alpha i}} \right] - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_{\alpha i}} .$$

La simplification de ces expressions mène aux $3N$ équations du mouvement suivantes :

$$\forall \alpha \in \llbracket 1, N \rrbracket, \quad \forall i \in \{x; y; z\}, \quad \ddot{q}_{\alpha i} + \sum_{\beta=1}^N \sum_{j=1}^3 f_{\alpha i, \beta j} q_{\beta j} = 0 ,$$

dont les solutions sont de la forme :

$$\forall \alpha \in \llbracket 1, N \rrbracket, \quad \forall i \in \{x; y; z\}, \quad q_{\alpha i} = A_{\alpha i} \cos(\omega t + \Phi) .$$

Tous les atomes vibrent avec la même fréquence $\nu = \omega/2\pi$, mais avec des amplitudes, $A_{\alpha i}$, différentes. En reportant ces solutions dans les équations du mouvement, on obtient :

$$\forall \alpha \in \llbracket 1, N \rrbracket, \quad \forall i \in \{x; y; z\}, \quad -\omega^2 A_{\alpha i} + \sum_{\beta=1}^N \sum_{j=1}^3 f_{\alpha i, \beta j} A_{\beta j} = 0 .$$

Résoudre ce système d'équations revient à résoudre l'équation séculaire suivante :

$$\det(\mathbf{f} - \omega^2 \mathbf{I}_{3N}) = 0 \quad , \quad \text{où } \mathbf{I}_{3N} \text{ est la matrice identité.}$$

Au final, les pulsations propres du système correspondent donc aux racines carrées des valeurs propres de la matrice Hessienne pondérée par les masses, \mathbf{f} . Trois de ces valeurs sont nulles, correspondant aux translations du cristal dans les trois directions de l'espace. Les $3N-3$ fréquences de vibration restantes correspondent aux fréquences de vibration propres du système. Pour obtenir toutes ces fréquences, il faut construire la matrice Hessienne dont les composantes sont calculées comme des dérivées (à trois points) des forces par rapport aux déplacements atomiques. Les forces sont obtenues analytiquement *via* le théorème de

Hellmann-Feynman qui stipule que la composante selon i , $F_{\alpha i}$, du vecteur force s'exerçant sur l'atome α , pour un système décrit par la fonction d'onde ψ_e , s'exprime de la manière suivante :

$$F_{\alpha i} = \frac{dE_{e,tot}}{du_{\alpha i}} = \left\langle \psi_e \left| \frac{d\widehat{H}_{tot}}{du_{\alpha i}} \right| \psi_e \right\rangle, \quad \text{où} \quad \widehat{H}_{tot} = \widehat{H}_e + \widehat{V}_{nn}.$$

La diagonalisation de \mathbf{f} permet donc d'obtenir ses valeurs propres, correspondant aux fréquences propres de vibration du système, ainsi que ses vecteurs propres, qui correspondent aux vibrations propres du système, encore appelés modes normaux.

iii. Modes normaux de vibration

En reportant les différentes valeurs des fréquences propres de vibration déterminées ci-dessus dans les équations aux amplitudes, on peut déterminer les vecteurs propres associés. Ces derniers, chacun associé à une fréquence de vibration $\nu_k = \omega_k/2\pi$, forment une nouvelle base des mouvements nucléaires et sont appelés coordonnées normales :

$$Q_k = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^3 C_{\alpha i, k} q_{\alpha i}.$$

Le mouvement d'ensemble des atomes associé sera alors appelé mode normal. Ces modes normaux de vibration doivent respecter les propriétés de symétrie du système, *i.e.* chaque mode normal est support d'une représentation irréductible (RI) du groupe ponctuel de symétrie du cristal et peut donc, dans certains cas, être doublement, voir triplement, dégénéré.

Par ailleurs, le Hamiltonien de vibration du système peut être exprimé dans la base des coordonnées normales. En utilisant \mathbf{C} , la matrice des coefficients $C_{\alpha i, k}$, et les relations de changement de base, on peut montrer que (voir annexe) :

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{vib} &= \widehat{T}_n(\vec{R}) + E_{e,tot} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^3 \dot{q}_{\alpha i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^N \sum_{i, j=1}^3 f_{\alpha i, \beta j} q_{\alpha i} q_{\beta j} + E_{e,tot}(0) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 Q_i^2 + E_{e,tot}(0), \end{aligned}$$

soit, du point de vue quantique et avec l'impulsion $P_i = \dot{Q}_i$:

$$\widehat{H}_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} P_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 Q_i^2 + E_{e,\text{tot}}(0).$$

Le Hamiltonien ne contenant aucun terme croisé, chacun de ces modes normaux est indépendant et, dans la base des coordonnées normales, la fonction d'onde vibrationnelle totale peut être écrite comme un produit de fonctions propres, solution de l'équation d'un oscillateur harmonique quantique (pour leur expression, voir annexe) :

$$\psi_n(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-3}) = \prod_{i=1}^{3N-3} \psi_{v_i}(Q_i),$$

et l'énergie de vibration est la somme des énergies de vibration des différents oscillateurs quantiques :

$$E_{\text{vib}} = \sum_{k=1}^{3N-3} \hbar \omega_k \left(v_k + \frac{1}{2} \right) = \sum_{k=1}^{3N-3} h \nu_k \left(v_k + \frac{1}{2} \right).$$

Dans ces expressions, les v_k sont les nombres quantiques vibrationnels associés aux modes normaux ; pour chaque mode, v_k est un entier naturel. L'état fondamental du système correspond au cas où tous ces nombres quantiques valent 0. On remarquera que, même dans cet état fondamental, l'énergie vibrationnelle n'est pas nulle (les noyaux ne sont jamais strictement immobiles, même à 0 K) ; l'énergie résiduelle est appelée énergie de point zéro (ZPE pour 'zero-point energy' en anglais) :

$$E_{\text{ZPE}} = \sum_{k=1}^{3N-3} \frac{\hbar \omega_k}{2}$$

Chaque état quantique, si on se restreint à l'état électronique fondamental, peut donc être caractérisé par l'ensemble des nombres quantiques v_k . Ces états peuvent être peuplés si on apporte de l'énergie au système. Cette énergie peut être thermique, mais nous ne nous y intéresserons pas puisque tous nos calculs sont réalisés dans des conditions athermiques. En revanche, cette énergie peut être apportée par une onde électromagnétique.

B. Interaction lumière-matière ; excitation vibrationnelle

i. Approximation dipolaire électrique

Dans notre cas, le but est de sonder la dynamique vibrationnelle d'un système donné. Or, l'énergie associée à une transition vibrationnelle correspond à l'énergie d'un photon IR (lointain ou moyen) donc les transitions vibrationnelles vont pouvoir être étudiées *via* l'interaction de la matière avec un rayonnement IR. La lumière étant composée d'un champ électrique et d'un champ magnétique, elle est susceptible d'interagir avec les moments électriques et magnétiques de la matière. Cependant, les interactions magnétiques étant faibles devant les interactions électriques pour un tel type de rayonnement, on se contente d'étudier les interactions du champ électrique avec la matière. Pour cela, on se place dans l'approximation dipolaire électrique, dans laquelle le Hamiltonien d'interaction du champ électromagnétique avec la matière, $\widehat{V}_{EM}(\vec{r}, \vec{R}, t)$, est simplifié et remplacé par :

$$\widehat{H}_1(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon} \quad , \quad \text{où} \quad \vec{\epsilon} = \epsilon_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \vec{e}.$$

Dans cette expression, $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire électrique instantané, ϵ_0 est l'amplitude du champ électrique $\vec{\epsilon}$, \vec{k} son vecteur d'onde, ω sa pulsation et \vec{e} est le vecteur unitaire indiquant la direction de polarisation [Ref. 30]. Par ailleurs, la longueur d'onde associée à un rayonnement IR est beaucoup plus grande que les paramètres de maille d'un cristal, donc on peut s'affranchir de la dépendance spatiale et écrire :

$$\vec{\epsilon} = \epsilon_0 \cos(-\omega t) \vec{e} = \epsilon_0 \cos(\omega t) \vec{e}.$$

En utilisant la théorie des perturbations au premier ordre, on peut montrer (voir annexe) que la probabilité de transition d'un état $|i\rangle$ à un état $|f\rangle$ vaut :

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{\epsilon_0^2}{4\hbar^2} |\langle f | \vec{\mu} \cdot \vec{e} | i \rangle|^2 y(\omega, t; \omega_0) ,$$

où ω_0 correspond à la pulsation du photon pour lequel il y a résonance : $E_f - E_i = \hbar\omega_0$, et $y(\omega, t; \omega_0)$ est une fonction réelle, positive dont l'expression est donnée en annexe.

À partir de cette expression, on va pouvoir en déduire les conditions nécessaires pour qu'une transition puisse avoir lieu.

ii. Moment de transition dipolaire et règles de sélection

Pour qu'une transition entre un état $|i\rangle$ et un état $|f\rangle$ soit possible, il est nécessaire que son moment de transition dipolaire soit non nul. On appelle moment de transition dipolaire l'élément de matrice :

$$M_{if} = \langle f | \vec{\mu} \cdot \vec{e} | i \rangle .$$

$\vec{\mu}$ peut être exprimé comme une série de Taylor, dans la base des coordonnées normales, de la façon suivante :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_{k=1}^{3N-3} \left[\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right]_0 Q_k + \sum_{k=1}^{3N-3} \sum_{l=1}^{3N-3} \left[\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right]_0 \frac{Q_k Q_l}{2} + \dots ,$$

d'où,

$$\begin{aligned} M_{if} &= \langle f | \left(\vec{\mu}_0 + \sum_{k=1}^{3N-3} \left[\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right]_0 Q_k + \sum_{k=1}^{3N-3} \sum_{l=1}^{3N-3} \left[\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right]_0 \frac{Q_k Q_l}{2} + \dots \right) \cdot \vec{e} | i \rangle \\ &= \langle f | \vec{\mu}_0 \cdot \vec{e} | i \rangle + \langle f | \left(\sum_{k=1}^{3N-3} \left[\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right]_0 Q_k \right) \cdot \vec{e} | i \rangle + \langle f | \left(\sum_{k=1}^{3N-3} \sum_{l=1}^{3N-3} \left[\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right]_0 \frac{Q_k Q_l}{2} \right) \cdot \vec{e} | i \rangle + \dots \\ &= \vec{\mu}_0 \cdot \vec{e} \langle f | i \rangle + \sum_{k=1}^{3N-3} \langle f | Q_k | i \rangle \left[\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right]_0 \cdot \vec{e} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-3} \sum_{l=1}^{3N-3} \langle f | Q_k Q_l | i \rangle \left[\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right]_0 \cdot \vec{e} + \dots \end{aligned}$$

Le premier terme de cette expression est nul du fait de l'orthogonalité des états propres vibrationnels, et donc des états $|i\rangle$ et $|f\rangle$. Par ailleurs, nous arrêtons le développement ci-dessus à l'ordre 1 (approximation d'harmonicité électrique) qui sont les termes prépondérants et sont responsables des phénomènes d'absorption étudiés. Les termes d'ordre 2 seront responsables des phénomènes de diffusion Rayleigh et Raman. Au final :

$$M_{if} = \sum_{k=1}^{3N-3} \langle f | Q_k | i \rangle \left[\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right]_0 \cdot \vec{e} = \sum_{k=1}^{3N-3} \vec{M}_{if}^{(k)} \cdot \vec{e} \quad , \quad \text{avec} \quad \vec{M}_{if}^{(k)} = \langle f | Q_k | i \rangle \left[\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right]_0 .$$

$\vec{M}_{if}^{(k)}$ est le moment de transition associé au mode normal k . Ainsi, pour qu'un mode de vibration soit visible en absorption IR, deux conditions doivent être respectées :

$$\langle f|Q_k|i\rangle \neq 0 \quad \text{et} \quad \left[\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right]_0 \neq 0 .$$

La première condition peut se réécrire, en explicitant les fonctions d'ondes associées aux états initial et final et en tenant compte de leur orthonormalité, comme suit :

$$\begin{aligned} 0 \neq \langle f|Q_k|i\rangle &= \left\langle \prod_{j=1}^{3N-3} \psi_{v_{j,f}}(Q_j) \middle| Q_k \middle| \prod_{j=1}^{3N-3} \psi_{v_{j,i}}(Q_j) \right\rangle \\ &= \langle \psi_{v_{k,f}}(Q_k) | Q_k | \psi_{v_{k,i}}(Q_k) \rangle \prod_{j=1, j \neq k}^{3N-3} \langle \psi_{v_{j,f}}(Q_j) | \psi_{v_{j,i}}(Q_j) \rangle . \end{aligned}$$

Par orthogonalité des fonctions propres de l'oscillateur harmonique, le terme $\prod_{j=1, j \neq k}^{3N-3} \langle \psi_{v_{j,f}}(Q_j) | \psi_{v_{j,i}}(Q_j) \rangle$ est non nul à condition que toutes les fonctions qui interviennent dans ce produit soient identiques dans l'état initial et l'état final, c'est-à-dire que tous les modes de vibrations autres que le mode k doivent voir leur nombre quantique vibrationnel, $v_{j,j \neq k}$, inchangé. Quant au terme $\langle \psi_{v_{k,f}}(Q_k) | Q_k | \psi_{v_{k,i}}(Q_k) \rangle$, on peut montrer (voir annexe) que sa non nullité équivaut à la règle de sélection suivante :

$$\Delta v_k = v_{k,f} - v_{k,i} = \pm 1 \quad , \quad \text{soit en absorption} \quad \Delta v_k = v_{k,f} - v_{k,i} = +1 .$$

Dans l'approximation harmonique, on ne peut donc voir que les transitions dites fondamentales. Les modes étant, en réalité, anharmoniques, on va pouvoir violer cette règle et observer des bandes harmoniques ($\Delta v_k = \pm 2, \pm 3, \dots$) et / ou des bandes de combinaisons ($\Delta v_k = +1$ et $\Delta v_{k'} = +1$), entraînant des intensités correspondantes plus faibles.

La seconde condition correspond à une autre règle de sélection : seuls les modes polaires, *i.e.* les modes qui induisent une variation du moment dipolaire, sont actifs en spectroscopie d'absorption IR. Cette activité des modes peut être déterminée par symétrie, à l'aide de la théorie des groupes. En effet :

$$M_{if} = \langle f | \vec{\mu} \cdot \vec{e} | i \rangle \neq 0 \quad \text{revient à dire que} \quad \Gamma_f \otimes \Gamma_{\vec{\mu}} \otimes \Gamma_i \supset \Gamma_1 ,$$

où Γ_1 est la RI totalement symétrique, Γ_f est la RI associée à la fonction d'onde de l'état final, Γ_i est la RI associée à la fonction d'onde de l'état initial et $\Gamma_{\vec{\mu}}$ est la représentation associée au moment dipolaire.

L'état $|i\rangle$ étant l'état fondamental, on a $\Gamma_i = \Gamma_1$. Par ailleurs, comme on ne peut exciter qu'un

seul mode de vibration à la fois, noté k , Γ_f correspond à la symétrie de $\psi_{v_{k,f}=1}(Q_k)$, qui est la symétrie du mode k . D'où, finalement :

$$\Gamma_{Q_k} \otimes \Gamma_{\vec{\mu}} \supset \Gamma_1 .$$

Certains modes de vibration seront donc inactifs en spectroscopie d'absorption IR et il faudra faire appel à d'autres techniques (diffusion Raman par exemple) pour les observer. Pour ceux qui sont actifs, on voit bien que la valeur du moment de transition, $\vec{M}_{if}^{(k)}$, va jouer un rôle important dans l'intensité d'absorption.

iii. Intensité d'absorption en spectroscopie vibrationnelle

Dans les paragraphes ci-dessus, on a pu remarquer l'importance du moment dipolaire, et plus précisément de sa variation au cours d'une vibration, en spectroscopie d'absorption IR. Cependant, cette notion est difficile à définir pour un solide infini périodique, mais la méthode de la phase de Berry permet une évaluation du tenseur de Born atomique, *i.e.* le tenseur, pour un atome α donné, des dérivées du moment dipolaire par rapport aux déplacements atomiques :

$$Z_{ij}^{\alpha} = \Omega \frac{\partial P_i}{\partial u_{\alpha j}} ,$$

où Ω est le volume de la maille primitive et P_i est la composante, selon i , du vecteur polarisation, \vec{P} , qui est l'équivalent microscopique du moment dipolaire (macroscopique), à savoir le moment dipolaire dans un volume élémentaire dV :

$$\vec{P} = \frac{d\vec{\mu}}{dV} .$$

On voit donc que l'intensité d'absorption en spectroscopie IR va pouvoir s'exprimer à partir de ce tenseur de Born. En effet, pour un mode normal k , de dégénérescence d_k , l'intensité d'absorption (en $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), dans le cas isotrope, s'exprime de la manière suivante :

$$I_k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\pi\mathcal{N}_a}{3c_0^2} d_k (Z_{k,x}^2 + Z_{k,y}^2 + Z_{k,z}^2) ,$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, c_0 est la vitesse de la lumière dans le vide, \mathcal{N}_a est la constante d'Avogadro et les $Z_{k,i}$ sont les composantes, associées au mode k , selon x , y et z du tenseur de Born exprimé dans la base des modes normaux :

$$Z_{k,i} = \Omega \frac{\partial P_i}{\partial Q_k}.$$

On a donc vu comment, à partir de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, et moyennant certaines approximations, il est possible de déterminer différentes propriétés d'un système polyatomique, et plus particulièrement comment calculer son spectre d'absorption IR. Comme nous l'avons vu, notamment en nous intéressant au calcul de l'intensité d'absorption, les systèmes cristallins présentent des spécificités qu'il faut prendre en compte pour déterminer l'énergie du système, et donc toutes les propriétés qui en découlent. Ces particularités sont dues à la symétrie de translation présente dans les systèmes périodiques.

IV. Applications aux réseaux cristallins, périodiques

A. Symétrie de translation et fonctions de Bloch

Afin de décrire un réseau cristallin, on n'utilise qu'une seule maille que l'on reproduit dans les trois directions de l'espace, ce qui se traduit par une symétrie de translation de vecteur \vec{T}_r tel que :

$$\vec{T}_r = \text{Tr}_1 \vec{a}_1 + \text{Tr}_2 \vec{a}_2 + \text{Tr}_3 \vec{a}_3,$$

où \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{a}_3 sont les trois vecteurs de base du trièdre direct définissant la maille primitive du réseau direct, et Tr_1 , Tr_2 et Tr_3 sont des entiers relatifs. Or, toute fonction périodique (comme la densité électronique par exemple), $f(\vec{x})$, avec \vec{x} la position dans l'espace direct, doit vérifier :

$$f(\vec{x}) = f(\vec{x} + \vec{T}_r).$$

f étant périodique, on peut la décomposer en série de Fourier :

$$c \iiint f(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{x}} d^3\vec{G} = c \iiint f(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot(\vec{x}+\vec{T}_r)} d^3\vec{G} = c \iiint f(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{x}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}_r} d^3\vec{G},$$

d'où :

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}_r} = 1.$$

Les vecteurs qui vérifient cette relation sont les vecteurs de translation d'un autre réseau, appelé réseau réciproque :

$$\vec{G} = G_1 \vec{b}_1 + G_2 \vec{b}_2 + G_3 \vec{b}_3 ,$$

où G_1, G_2 et G_3 sont des entiers relatifs et \vec{b}_1, \vec{b}_2 et \vec{b}_3 sont les vecteurs de base du réseau réciproque, définis par :

$$\forall (k, l) \in \{1 ; 2 ; 3\}^2, \quad \vec{a}_k \cdot \vec{b}_l = 2\pi \delta_{kl} \quad , \quad \text{où } \delta_{kl} \text{ est le symbole de Kronecker.}$$

Si l'effet de la symétrie de translation sur les fonctions périodiques est clair, il l'est moins sur d'autres fonctions, en particulier les fonctions d'ondes monoélectroniques, ϕ , du système, où ϕ est fonction propre de l'opérateur monoélectronique considéré, \hat{h} . Notons $\widehat{\text{Tr}}$ l'opérateur de translation tel que :

$$\widehat{\text{Tr}}\phi(\vec{x}) = \phi(\vec{x} + \vec{\text{Tr}}) .$$

Étant donné qu'une translation, $\vec{\text{Tr}}$, globale peut être décomposée en une somme de translations élémentaires de vecteurs de base, \vec{a}_s , on a :

$$\vec{\text{Tr}} = \text{Tr}_1 \vec{a}_1 + \text{Tr}_2 \vec{a}_2 + \text{Tr}_3 \vec{a}_3 = \sum_{s=1}^3 \text{Tr}_s \vec{a}_s .$$

Alors l'opérateur de translation peut s'écrire comme un produit d'opérateurs dits élémentaires, $\widehat{\text{Tr}}_{\vec{a}_s}$, de vecteurs de base, \vec{a}_s :

$$\widehat{\text{Tr}} = \prod_{s=1}^3 \widehat{\text{Tr}}_{\vec{a}_s}^{\text{Tr}_s} .$$

De plus, \hat{h} étant invariant par translation et deux translations pouvant toujours être réalisées indifféremment dans un ordre ou dans l'autre tous les opérateurs de translation du système et \hat{h} commutent. De ce fait, on peut imposer aux fonctions propres de \hat{h} d'être également fonctions propres des opérateurs de translation, ce qui est le cas si elles sont fonctions propres des opérateurs de translation élémentaires :

$$\forall s \in \{1 ; 2 ; 3\}, \quad \widehat{\text{Tr}}_{\vec{a}_s} \phi(\vec{x}) = \lambda_s \phi(\vec{x}) .$$

Par ailleurs, les systèmes réels ne possèdent qu'un nombre, certes grand, mais limité de mailles, N_k dans chaque direction \vec{a}_k . Il est alors nécessaire d'imposer des conditions aux limites qui,

dans notre cas, sont les conditions cycliques (périodiques) de Born-von Karman :

$$\forall s \in \{1; 2; 3\}, \quad \phi(\vec{x}) = \phi(\vec{x} + N_s \vec{a}_s) = \widehat{\text{Tr}}_{\vec{a}_s}^{N_s} \phi(\vec{x}) = \lambda_s^{N_s} \phi(\vec{x}),$$

d'où

$$\lambda_s^{N_s} = 1 \Leftrightarrow \lambda_s = \exp\left(i \frac{2\pi m_s}{N_s}\right), \quad \text{où } m_s \text{ est un entier relatif.}$$

En utilisant un opérateur de translation quelconque, $\widehat{\text{Tr}}$, on a donc :

$$\begin{aligned} \widehat{\text{Tr}}\phi(\vec{x}) &= \prod_{s=1}^3 \widehat{\text{Tr}}_{\vec{a}_s}^{\text{Tr}_s} \phi(\vec{x}) = \prod_{s=1}^3 \lambda_s^{\text{Tr}_s} \phi(\vec{x}) = \prod_{s=1}^3 \exp\left(i \frac{2\pi \text{Tr}_s m_s}{N_s}\right) \phi(\vec{x}) \\ &= \exp\left(\sum_{s=1}^3 i \frac{2\pi \text{Tr}_s m_s}{N_s}\right) \phi(\vec{x}) = \exp(i\vec{k} \cdot \overline{\text{Tr}}) \phi(\vec{x}), \end{aligned}$$

où l'on a introduit le vecteur d'onde, \vec{k} , défini par :

$$\vec{k} = \sum_{s=1}^3 \frac{m_s}{N_s} \vec{b}_s.$$

On a alors le théorème de Bloch suivant :

$$\phi(\vec{x} + \overline{\text{Tr}}) = \exp(i\vec{k} \cdot \overline{\text{Tr}}) \phi(\vec{x}).$$

Afin de respecter cette relation, la base pour réaliser les simulations est une base de fonctions de Bloch, ϕ , formée à partir de la base d'OA, χ_μ , choisie :

$$\phi_\mu(\vec{k}, \vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{t=1}^n \exp(i\vec{k} \cdot \overline{\text{Tr}}_t) \chi_\mu(\vec{x} - \vec{A}_\mu - \overline{\text{Tr}}_t),$$

où $n = N_x N_y N_z$ est le nombre total de mailles prises en compte et \vec{A}_μ est le vecteur position de χ_μ , désignant le point de l'espace où celle-ci est centrée. De plus, on appelle points \vec{k} les points situés aux extrémités des vecteurs \vec{k} à partir de l'origine du réseau réciproque, appelée Γ ; ces points \vec{k} forment un pavage de l'espace réciproque.

Ces fonctions de Bloch sont alors utilisées dans le processus SCF pour obtenir les orbitales du

système, appelées orbitales cristallines (OC), leurs énergies et l'énergie totale du système. Les courbes de dispersion de l'énergie des OC dans l'espace réciproque, en fonction de k , sont appelées diagrammes de bandes.

On a donc ramené le problème de l'étude d'un très grand nombre de mailles à l'étude d'une seule maille avec un grand nombre de points k au sein de la ZB1, qui correspond à la cellule de Wigner-Seitz (cellule élémentaire centrosymétrique) de l'espace réciproque ; en réalité, il suffit de s'intéresser à la partie irréductible de la ZB1 (voir chapitre I). Comme les OC, et donc leur énergie, sont très semblables pour deux points k proches dans la ZB1, il est possible de restreindre le nombre de points k à considérer en choisissant un pavage adéquat de la ZB1. Dans notre cas, nous utilisons la méthode de Monkhorst-Pack [Ref. 31] avec un pavage qui dépend du système étudié (voir annexe).

Pour plus de détails concernant l'implémentation dans le code de calcul CRYSTAL, voir les références 32 à 42 pour les méthodes HF et DFT, ainsi que les références 43 et 44 pour leurs utilisations dans la détermination des propriétés électroniques et les références 45 à 47 pour l'optimisation de structure géométrique.

On vient de voir qu'il est donc nécessaire de prendre en compte la périodicité du système cristallin pour obtenir une bonne évaluation de l'énergie totale ainsi que pour décrire correctement ses propriétés, notamment électroniques. Étant intéressés par la spectroscopie d'absorption IR, il est utile de se concentrer plus en détail sur les conséquences de cette périodicité sur les vibrations d'un système cristallin.

B. Spécificités des vibrations des systèmes cristallins

Les fonctions d'ondes vibrationnelles ont les mêmes propriétés vis-à-vis des translations de réseau que les fonctions d'ondes monoélectroniques. Tout comme les OC, qui sont délocalisées sur tout le cristal, les modes de vibration le sont également. En effet, ils forment des ondes stationnaires, souvent appelées, par abus de langage, du nom de la quasi-particule associée : phonon.

De même que l'on peut se contenter de l'étude d'une maille pour décrire les OC d'un cristal périodique, il suffit de s'intéresser aux vibrations au sein d'une maille. On peut alors obtenir des relations de dispersion de leurs énergies (fréquences de vibration) en fonction du point k dans la ZB1 et tracer l'équivalent des diagrammes de bandes : les courbes de dispersion

de phonons. De ce fait, on différencie généralement les modes de vibration en deux catégories : les modes acoustiques et les modes optiques. Les modes acoustiques sont au nombre de $3n$ et correspondent à des translations d'ensemble des atomes de la maille, plus ou moins en phase d'une maille à l'autre selon le point k de la ZB1 ; ils sont tous issus de la dispersion des trois modes (selon x , y et z) de translation du cristal au point Γ de la ZB1. Ils ont donc les fréquences de vibration les plus faibles, généralement de l'ordre de grandeur des fréquences des ondes sonores, d'où leur nom. Les modes optiques, quant à eux, sont plus hauts en énergie : ils doivent leur nom à leurs fréquences de vibration qui sont de l'ordre de la fréquence du champ électromagnétique d'un faisceau IR. Ils sont au nombre de $3Nn-3n$ pour un cristal contenant N atomes par maille. Certaines méthodes expérimentales, telle que la diffusion de neutrons, permettent d'accéder à ces courbes de dispersion. Cependant, la conservation du moment cristallin devant être respectée, et le module du vecteur d'onde associé à un rayonnement IR étant très faible, on peut considérer que l'absorption d'un photon IR se fait sans modification du moment cristallin : en somme, on ne sonde que des transitions vibrationnelles au point Γ de la ZB1 en spectroscopie IR. On se restreint donc, par la suite, à ce qu'il se passe en ce point k .

De plus, les phonons, en tant qu'ondes stationnaires d'un matériau tridimensionnel, peuvent être de deux types : des modes transversaux (TO pour 'transverse optical' et TA pour 'transverse acoustic' en anglais) ou longitudinaux (LO pour 'longitudinal optical' et LA pour 'longitudinal acoustic' en anglais) selon si l'onde se propage perpendiculairement ou colinéairement à la direction de déformation. Dans la suite, nous ne nous intéresserons qu'aux modes TO et LO car, au point Γ , les modes LA et TA sont des translations d'ensemble du cristal, de fréquence nulle. Chaque mode normal "localisé" dans une maille donne naissance à un mode longitudinal, selon la direction de déformation, et deux modes transversaux, selon les directions perpendiculaires. Les fréquences de vibration associées sont les mêmes pour ces deux types de modes, sauf dans le cas des modes polaires. En effet, pour ces modes-là, la vibration va provoquer une modification locale du champ électrique. Cependant, globalement, ce champ électrique s'annule pour tous les TO. En revanche, il est non nul pour les LO polaires et va donc interagir avec les particules chargées, rajoutant ainsi une force de rappel supplémentaire à prendre en compte pour déterminer la fréquence de vibration du mode LO. Afin de déterminer les fréquences de vibration et les modes normaux associés aux modes LO, on rajoute un terme, dit non-analytique, à la matrice \mathbf{f} [Ref. 48] :

$$f_{\alpha i, \beta j}^{\text{na}}(\vec{q} \rightarrow \vec{0}) = \frac{1}{\sqrt{m_\alpha m_\beta}} \frac{4\pi}{\Omega} \left[\left(\sum_{k=1}^3 q_k Z_{\alpha, ki}^* \right) \left(\sum_{k'=1}^3 q_{k'} Z_{\beta, k'j}^* \right) / \sum_{k, k'=1}^3 q_k \varepsilon_{kk'}^\infty q_{k'} \right].$$

Pour plus de détails concernant l'implémentation dans le code de calcul CRYSTAL de la modélisation des spectres IR, voir les références 49 à 52.

Dans la formule précédente, on voit que, pour déterminer l'amplitude de ce décalage LO / TO, il est nécessaire de commencer par déterminer les éléments du tenseur diélectrique, $\overline{\varepsilon}^\infty$.

C. Détermination du tenseur diélectrique

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, de nouvelles interactions sont mises en jeu et modifient l'énergie du système. En faisant un développement en série de Taylor de l'énergie électronique totale du système, $E_{e, \text{tot}}$, par rapport au champ électrique appliqué, $\vec{\epsilon}$, on a :

$$E_{e, \text{tot}} = E_{e, \text{tot}}(0) + \vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon} + \frac{1}{2} \overline{\alpha} \cdot \vec{\epsilon} \cdot \vec{\epsilon} + \frac{1}{6} \overline{\beta} \cdot \vec{\epsilon} \cdot \vec{\epsilon} \cdot \vec{\epsilon} + \frac{1}{24} \overline{\gamma} \cdot \vec{\epsilon} \cdot \vec{\epsilon} \cdot \vec{\epsilon} \cdot \vec{\epsilon} + \dots,$$

où $E_{e, \text{tot}}(0)$ est l'énergie électronique totale du système sans champ électrique, $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire, $\overline{\alpha}$ est le tenseur des polarisabilités, $\overline{\beta}$ est le premier tenseur d'hyper-polarisabilité, $\overline{\gamma}$ est le deuxième tenseur d'hyper-polarisabilité et ainsi de suite.

Par construction, on a :

$$\mu_t = \left. \frac{\partial E_{e, \text{tot}}}{\partial \epsilon_t} \right|_0 \quad \alpha_{tu} = \left. \frac{\partial^2 E_{e, \text{tot}}}{\partial \epsilon_t \partial \epsilon_u} \right|_0 \quad \beta_{tuv} = \left. \frac{\partial^3 E_{e, \text{tot}}}{\partial \epsilon_t \partial \epsilon_u \partial \epsilon_v} \right|_0 \quad \gamma_{tuvw} = \left. \frac{\partial^4 E_{e, \text{tot}}}{\partial \epsilon_t \partial \epsilon_u \partial \epsilon_v \partial \epsilon_w} \right|_0 \quad \dots$$

Dans la suite, nous ne traiterons que les termes $\overline{\alpha}$ et $\overline{\beta}$ car le moment dipolaire n'est pas défini dans un solide périodique et car nous ne nous sommes pas intéressés aux termes d'ordre supérieur. De plus, on définit le tenseur diélectrique, $\overline{\varepsilon}^\infty$, comme suit :

$$\overline{\varepsilon}^\infty = \overline{1} + \frac{4\pi}{\Omega} \overline{\alpha}.$$

Il va donc pouvoir être déterminé à partir du tenseur des polarisabilités. En considérant un champ électrique faible, cette détermination est possible *via* une méthode perturbative. Le

Hamiltonien de perturbation, \widehat{H}'_1 , lors de l'interaction, hors résonnance, avec un champ électrique $\vec{\epsilon}$ s'écrit :

$$\widehat{H}'_1 = \vec{x} \cdot \vec{\epsilon} .$$

Malheureusement, il est incompatible avec le caractère infini périodique de nos modélisations. Cependant, dans le cas de semi-conducteurs, on peut dériver un système d'équations auto-cohérentes permettant de remonter aux composantes de $\bar{\alpha}$ en les résolvant successivement, par la méthode SCF, avec un champ selon x, puis selon y et selon z. Cette méthode est appelée méthode CPHF / KS (pour 'Coupled-Perturbed HF / KS' en anglais). Les équations concernées ne sont pas détaillées ici mais de plus amples détails sur celles-ci, ou concernant leur implémentation dans le code de calcul CRYSTAL, sont disponibles dans les références 53 à 55.

Nous avons donc vu les fondements théoriques utilisés et les différentes étapes suivies lors de notre étude pour modéliser les spectres d'absorption IR de solides cristallins, mais notre but étant de les comparer à des spectres expérimentaux, il est nécessaire de présenter les techniques expérimentales mises en place pour obtenir ces derniers.

V. Méthodes expérimentales d'obtention du spectre d'absorption IR

A. Spectroscopie d'absorption IR

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, l'énergie totale du système peut être décomposée en deux contributions [Ref. 56], l'une électronique et l'autre vibrationnelle :

$$E = E_e + E_{\text{vib}} .$$

Dans notre cas, l'énergie électronique est fixée à celle de l'état électronique fondamental et seule l'énergie vibrationnelle peut varier par absorption de photons incidents : on va donc pouvoir faire de la spectroscopie vibrationnelle. Sur la figure II. 1, nous avons représenté les niveaux énergétiques et les transitions vibrationnelles possibles en absorption, dans l'approximation harmonique, pour un cristal dont la maille primitive contient N atomes. Ces transitions correspondant à des énergies de l'ordre de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, elles peuvent s'effectuer par l'absorption d'un photon IR. Pour sonder ces états vibrationnels, la méthode

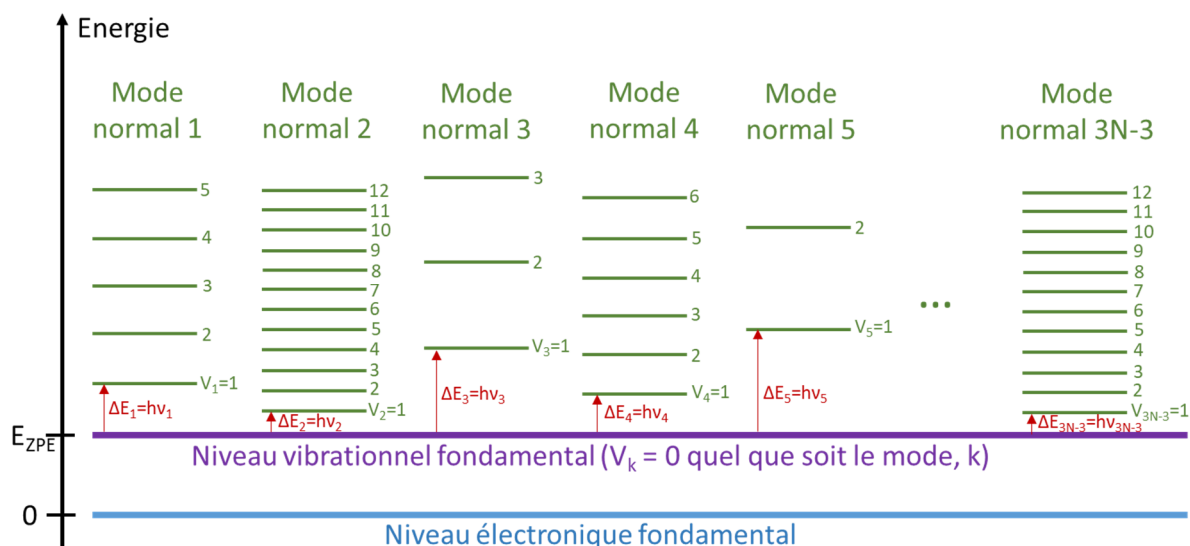


Figure II. 1 : Schéma des niveaux vibrationnels, au point Γ de la ZB1, de l'état électronique fondamental pour un cristal possédant N atomes par maille, dans le cadre de l'approximation harmonique. Les flèches rouges représentent les transitions permises dans cette approximation, sans prendre en compte la symétrie des modes.

consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau IR d'intensité I_0 puis de mesurer l'intensité I du faisceau qui a été transmise (voir figure II. 2). On définit alors la transmittance, $T(\sigma)$, et

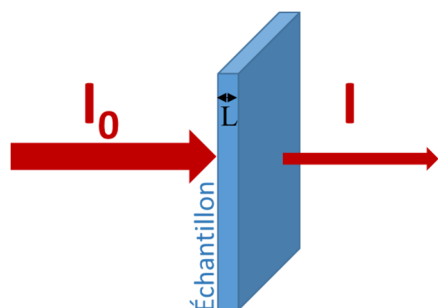


Figure II. 2 : Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption

l'absorbance, $A(\sigma)$, de l'échantillon, à un nombre d'onde, σ , donné comme suit :

$$T(\sigma) = \frac{I(\sigma)}{I_0(\sigma)}$$

$$\text{et } A(\sigma) = -\log[T(\sigma)] = \log\left[\frac{I_0(\sigma)}{I(\sigma)}\right].$$

Bien entendu, plus l'échantillon est épais, plus il absorbe, ce qui va se ressentir sur $I(\sigma)$, et donc sur le spectre d'absorbance, $A(\sigma)$. Si on note L l'épaisseur de l'échantillon, supposé homogène, ceci se traduit par la loi de Beer-Lambert :

$$T(\sigma) = e^{-\alpha(\sigma) \cdot L} \quad \text{et} \quad A(\sigma) = \log(e) \cdot \alpha(\sigma) \cdot L,$$

où $\alpha(\sigma)$ est le coefficient d'absorption du matériau, défini par :

$$\alpha(\sigma) = 4\pi \cdot \sigma \cdot k(\sigma),$$

avec $k(\sigma)$, l'indice d'absorption, partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe :

$$\bar{n}(\sigma) = n(\sigma) + i \cdot k(\sigma) .$$

Au final, pour un matériau avec les mêmes caractéristiques, l'absorbance, à un nombre d'onde donné, sera proportionnelle à son épaisseur L .

Pour obtenir ce spectre d'absorption, dans le cas des matériaux étudiés au cours de notre étude, le faisceau incident utilisé est celui produit par le synchrotron SOLEIL.

B. SOLEIL et la ligne AILES comme source de rayonnement IR

i. SOLEIL

SOLEIL [Ref. 57], qui signifie « Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE » (le LURE, « Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique » est un laboratoire actuellement remplacé par SOLEIL), est une infrastructure de recherche regroupant plusieurs laboratoires utilisant le rayonnement synchrotron produit sur place. Ce rayonnement est produit dans un synchrotron de troisième génération, schématiquement représenté sur la figure II. 3, et possède des caractéristiques qui le rendent extrêmement intéressant pour sonder

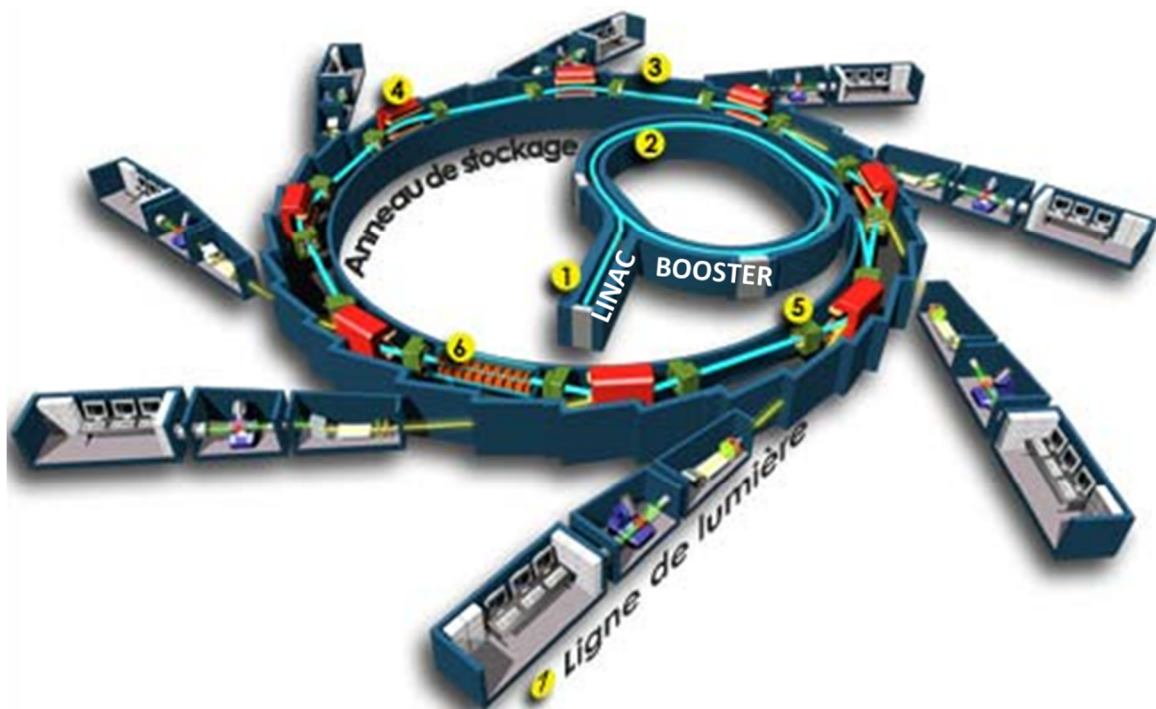


Figure II. 3 : Représentation schématique des différents éléments de SOLEIL, permettant l'émission du faisceau synchrotron, adapté de [Ref. 57].

la matière dans tous ces états (gazeux, liquide, solide, et même aux interfaces) ainsi que ses propriétés. À ce titre, on peut citer sa grande stabilité, sa brillance 10 000 fois plus grande que celle de l'astre solaire, son spectre s'étendant des THz jusqu'aux rayons X durs, sa résolution spatiale allant de quelques μm à l'échelle submicronique, ou encore son caractère pulsé, notamment utile pour les expériences de type pompe-sonde. Il est, pour cela, très utilisé dans de nombreux domaines de recherche liés à la physique, la chimie, la biologie, la géologie, les sciences des matériaux et même l'art, tant au niveau fondamental que dans le cadre d'applications industrielles.

La génération du faisceau se fait en sept étapes qui ont lieu aux points indiqués sur la figure II. 3. Tout d'abord, à l'entrée du LINAC (pour 'linear accelerator' en anglais, ❶), un élément chauffé, appelé canon à électrons, émet un faisceau extrêmement fin d'électrons libres, sous forme de paquets. Ceux-ci sont alors recueillis dans l'accélérateur linéaire, qui mesure 16 m de long. En son sein, ils sont accélérés, par le biais d'un champ électrique, jusqu'à atteindre une énergie de 100 MeV. Ensuite, le faisceau est injecté dans le Booster (❷) qui est un accélérateur circulaire de 157 m de circonférence permettant d'amener les électrons à une énergie de 2,75 GeV. Puis l'anneau de stockage (❸), de 113 m de diamètre, accueille les paquets d'électrons qui vont y circuler en conservant leur énergie grâce aux cavités radiofréquences (❹) dont le champ électrique permet de compenser la perte de vitesse des paquets d'électrons en les accélérant. Ces paquets d'électrons vont alors être utilisés pour produire le rayonnement sus-cité. Cette émission est provoquée à l'aide d'aimants de courbure (❺) et d'onduleurs (❻) qui appliquent un champ magnétique entraînant la déviation des électrons *via* la force de Lorentz. Étant donné que les électrons circulant dans l'anneau sont ultra-relativistes, leur accélération doit être contrebalancée par une perte d'énergie, qui se fait par émission de photons : c'est le rayonnement synchrotron. Le faisceau obtenu est alors conduit vers une ligne de lumière (❼) où il va pouvoir être utilisé pour des expériences de spectroscopie, de tomographie, de diffraction, ... Les propriétés du faisceau d'électrons avant d'entrer dans l'aimant de courbure ou l'onduleur ainsi que les spécificités de ces deux derniers vont définir les caractéristiques du rayonnement émis et donc des applications possibles. Il existe actuellement 29 lignes de lumière à SOLEIL, listées sur la figure II. 4, avec les gammes spectrales associées, dont fait partie la ligne AILES.

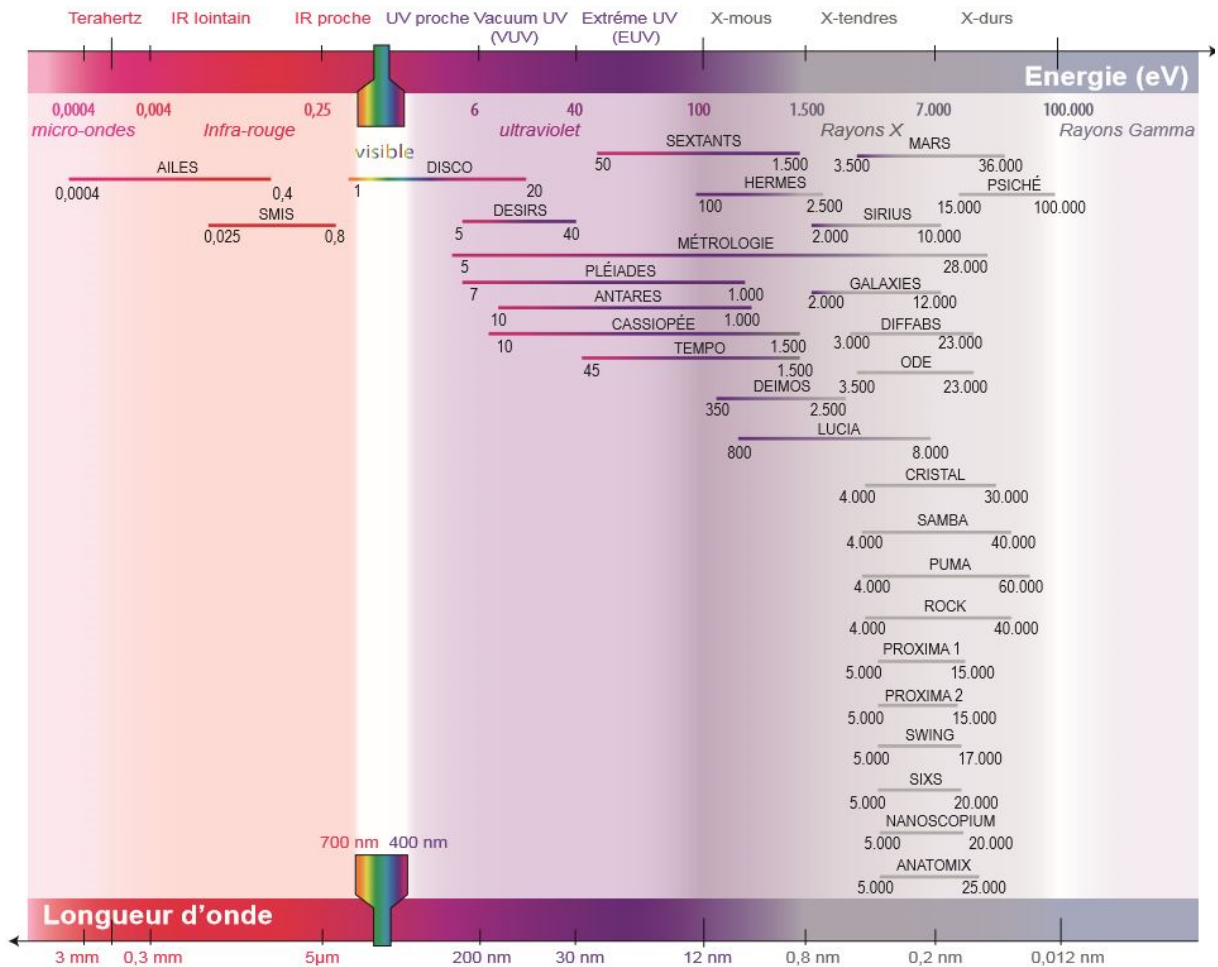


Figure II. 4 : Lignes de lumière à SOLEIL et gammes spectrales associées [Ref. 57].

ii. Ligne de lumière AILES

Le schéma général d'une ligne de lumière est représenté sur la figure II. 5. Le rayonnement synchrotron utilisé sur la ligne AILES ('Advanced Infrared Line Exploited for

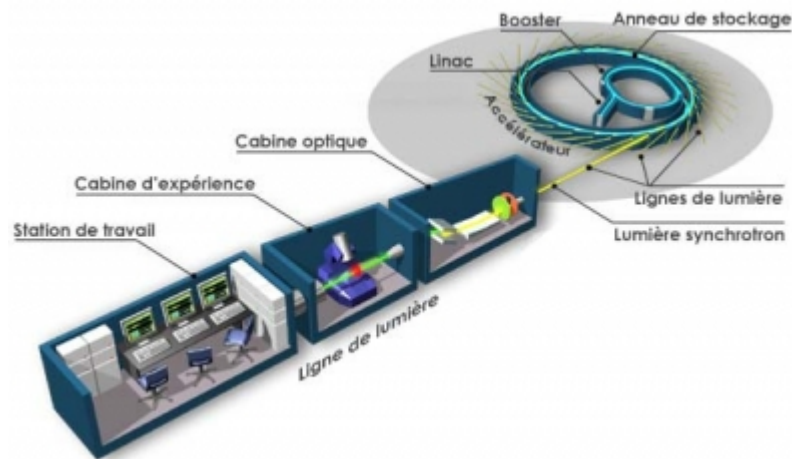


Figure II. 5 : Structure d'une ligne de lumière [Ref. 57].

Spectroscopy') [Ref. 58] correspond à la fois au rayonnement émis au sein (champ constant) et aux bords d'un aimant de courbure de l'anneau de stockage et dont la gamme spectrale s'étend sur tous les THz et les IR lointains (de 5 à 3 000 cm^{-1}), d'où son intérêt pour l'étude présente. Son flux est de l'ordre de $5 \cdot 10^{13}$ photons par seconde (avec une bande passante de 0,1 %) autour de 100 cm^{-1} , respectivement $1 \cdot 10^{13}$ photons par seconde autour de 10 cm^{-1} . De plus, ce flux important combiné au caractère très fin du faisceau (surtout celui émis au bord de l'aimant de courbure) permet d'avoir une forte brillance après focalisation sur l'échantillon. Cependant, les caractéristiques de l'émission et du montage d'extraction du faisceau font que ce dernier présente un profil légèrement asymétrique.

Ce rayonnement est ensuite amené, à travers la cabine optique, jusqu'à la cabine d'expérience où deux postes sont disponibles : AILES A, permettant l'étude de la structure rovibrationnelle de systèmes moléculaires en phase liquide ou gazeuse, et AILES B pour l'étude de matériaux en phase solide, sur laquelle nous avons travaillé. Sur ces deux postes, la mesure des spectres IR se fait par le biais d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF).

C. Spectroscopie IR à transformée de Fourier (IRTF)

L'utilisation d'un spectromètre IRTF pour mesurer les spectres IR permet d'atteindre de meilleures résolutions, avec un gain de temps conséquent : jusqu'à $0,0007 \text{ cm}^{-1}$ (haute résolution) sur AILES A et $0,001 \text{ cm}^{-1}$ (résolution intermédiaire) sur AILES B. Dans ce type de spectromètre, le rayonnement incident, d'intensité $I_0(\sigma)$, est envoyé dans un interféromètre de Michelson, monté en lame d'air, comme présenté sur la figure II. 6. Il est alors divisé en deux faisceaux par une lame séparatrice, traitée pour réfléchir à 50 %. Les deux faisceaux vont alors suivre des chemins optiques différents, la différence de chemin optique, δ , correspondant au double de la distance entre le miroir mobile, M2, et M1' (image de M1 par la séparatrice) : $\delta = 2d$. Les deux faisceaux sont alors renvoyés sur l'échantillon, qu'ils traversent avant d'être focalisés sur un détecteur qui mesure l'intensité totale du faisceau, intensité qui varie en fonction des interférences entre les deux faisceaux. En faisant varier d , on obtient alors un interférogramme, $I(d)$. Cependant, $2d = c_0 \cdot t$ donc balayer en distance revient à balayer en temps. Ainsi, I peut être exprimée comme une fonction du retard : $I(t)$. Finalement, la transformée de Fourier de cet interférogramme permet de passer dans l'espace des fréquences et d'obtenir le signal recherché, $I(\sigma)$. La résolution finale dépendra de la vitesse et de l'amplitude de balayage du miroir M2.

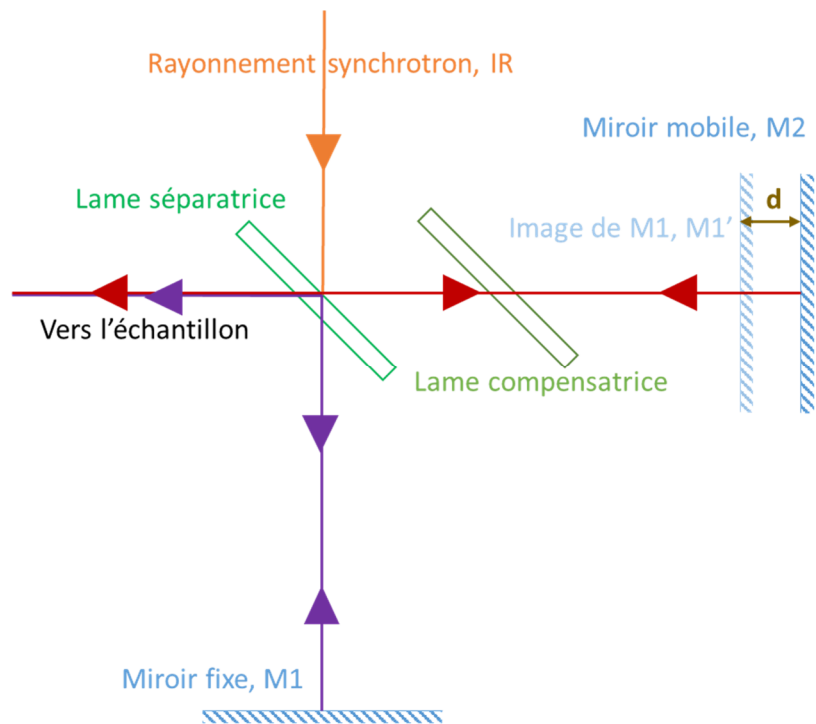


Figure II. 6 : Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson.

VI. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté comment les méthodes de modélisation dites *ab initio* permettent de décrire la matière à l'échelle électronique ; en partant de l'équation de Schrödinger d'un système polyatomique (et donc polyélectronique) et moyennant un certain nombre d'approximations, basées sur des considérations physiques rigoureuses, il est possible de se ramener à un jeu d'équations que l'on peut résoudre de façon itérative. Parmi ces méthodes, la DFT est une théorie exacte qui a fait ses preuves en permettant de modéliser efficacement de nombreux systèmes dans leur état fondamental. C'est notamment vrai dans le cas des systèmes cristallins qui sont très mal décrits par la méthode HF et sur lesquels les théories post-HF ne sont pas utilisables du fait de l'étendue de ces systèmes.

Par ailleurs, dans son état électronique fondamental, la matière vibre. Ces vibrations d'ensemble, appelées phonons dans le cas des systèmes cristallins, peuvent être sondées expérimentalement par des techniques de spectroscopie IR, notamment en absorption. Dans le cadre de l'approximation harmonique, nous avons rappelé les règles de sélection ainsi que les méthodes de modélisation qui permettent de prédire les spectres d'absorption à partir des résultats obtenus en DFT. Puis, afin de pouvoir comparer ces résultats théoriques à des données expérimentales, nous nous sommes attachés à décrire les méthodes utilisées sur la ligne AILES

du synchrotron SOLEIL pour mesurer de tels spectres d'absorption IR.

Les prochains chapitres sont donc dédiés à l'application de ces techniques de modélisations numériques de type DFT et expérimentales sur la solution solide de PZT. Cependant, avant de s'intéresser à un tel système, il est nécessaire de modéliser ses deux composés de bases, à savoir le PT et le PZ, ce qui fait l'objet du prochain chapitre.

Références

- 1 “CRYSTAL14 User's Manual”, 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, M. Llunell, M. Causà and Y. Noël (University of Torino, Torino, 2014) ;
- 2 “CRYSTAL14: A Program for the Ab Initio Investigation of Crystalline Solids”, R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noël, M. Causà, M. Rérat and B. Kirtman, *Int. J. Quantum Chem.*, 114, p. 1287-1317 (2014) ;
- 3 “Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry”, I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay and K. Kuchitsu, Oxford: Blackwell Scientific Publications ;
- 4 “Molecular quantum mechanics”, P. Atkins and R. Friedman, Oxford university press ;
- 5 “Quantum chemistry”, H. Eyring, J. Walter and G. E. Kimball, John Wiley and sons, Inc. ;
- 6 “Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory”, A. Szabo and N. S. Ostlund, Dover publications, Inc. ;
- 7 “New Developments in Molecular Orbital Theory”, C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, p. 69-89 (1951) ;
- 8 “Electronic structure: Basic theory and practical methods”, R. M. Martin, Cambridge university press ;
- 9 “A chemist's guide to density functional theory”, W. Koch and M. C. Holthausen, Wiley-VCH ;
- 10 “Inhomogeneous electron gas”, P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, p. 864-871 (1964) ;
- 11 “Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the n-representability problem”, M. Levy, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 76, p. 6062-6065 (1979) ;
- 12 “Electron densities in search of hamiltonians”, M. Levy, *Phys. Rev. A*, 26, p. 1200-1208 (1982) ;
- 13 “Density functionals for coulomb systems”, E. Lieb, *Int. J. Quantum Chem.*, 24, p. 243-277 (1983) ;
- 14 “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, p. A1133-A1138 (1965) ;

-
- 15 “Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom”, P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26, p. 376–385 (1930) ;
 - 16 “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”, D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, 45, p. 566-569 (1980) ;
 - 17 “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 23, p. 5048-5079 (1981) ;
 - 18 “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58, p. 1200-1211 (1980) ;
 - 19 “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 45, p. 13244-13249 (1992) ;
 - 20 “Generalized gradient Approximation made simple”, J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, p. 3865-3868 (1996) ;
 - 21 “Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces”, J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, 100, p. 136406 1 à 4 (2008) ;
 - 22 “Construction of a generalized gradient approximation by restoring the density-gradient expansion and enforcing a tight Lieb–Oxford bound”, Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 128, p. 184109 1 à 8 (2008) ;
 - 23 “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38, p. 3098-3100 (1988) ;
 - 24 “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, p. 785-789 (1988) ;
 - 25 “A New Local Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Transition Metal Bonding, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions”, Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 125, p. 194101 1 à 18 (2006) ;
 - 26 “Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields”, P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 98, p. 11623–11627 (1994) ;
 - 27 “Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model”, C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 110, p. 6158-6170 (1999) ;

-
- 28 “Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides”, D. I. Bilc, R. Orlando, R. Shaltaf, G. M. Rignanese, J. Iniguez and Ph. Ghosez, *Phys. Rev. B*, 77, p. 165170 1 à 13 (2008) ;
- 29 “Classical mechanics ”, H. Goldstein, C. Poole and J. Safko, Addison Wesley ;
- 30 “Mécanique quantique”, J.-L. Basdevant and J. Dalibard, Éditions de l’école polytechnique ;
- 31 “Special points for Brillouin-zone integrations”, H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, 13, p. 5188-5192 (1976) ;
- 32 “Exact exchange Hartree-Fock calculations for periodic systems. Illustration of the method”, C. Pisani and R. Dovesi, *Int. J. Quantum Chem.*, 17, p. 501-516 (1980) ;
- 33 “Ab initio Hartree-Fock calculations for periodic systems”, V. R. Saunders, *Faraday Symp. Chem. S.*, 19, p. 79-84 (1984) ;
- 34 “Hartree-Fock ab-initio of crystalline systems”, C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Springer-Verlag Heidelberg (1988) ;
- 35 “Treatment of Coulomb interactions in Hartree-Fock calculations of periodic systems”, R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti and V. R. Saunders, *Phys. Rev. B*, 28, p. 5781-5792 (1983) ;
- 36 “On the electrostatic potential in crystalline systems where the charge density is expanded in Gaussian Functions”, V. R. Saunders, C. Freyria Fava, R. Dovesi, L. Salasco and C. Roetti, *Mol. Phys.*, 77, p. 629-665 (1992) ;
- 37 “Treatment of the exchange interactions in Hartree-Fock LCAO calculation of periodic systems”, M. Causà, R. Dovesi, R. Orlando, C. Pisani and V. R. Saunders, *J. Phys. Chem.*, 92, p. 909-913 (1988) ;
- 38 “On the role of symmetry in the ab initio Hartree-Fock linear combination of atomic orbitals treatment of periodic systems”, R. Dovesi, *Int. J. Quantum Chem.*, 29, p. 1755-1774 (1986) ;
- 39 “On the use of Symmetry Adapted Crystalline Orbitals in SCF-LCAO periodic calculations. I. The construction of the Symmetrized Orbitals”, C. M. Zicovich-Wilson and R. Dovesi, *Int. J. Quantum Chem.*, 67, p. 299-309 (1998) ;
- 40 “On the use of Symmetry Adapted Crystalline Orbitals in SCF-LCAO periodic calculations. II. Implementation of the Self-Consistent-Field scheme and examples”, C. M. Zicovich-Wilson and R. Dovesi, *Int. J. Quantum Chem.*, 67, p. 309-320 (1998) ;
- 41 “Correlation correction to the Hartree-Fock total energy of solids”, M. Causà, R. Dovesi, C. Pisani, R. Colle and A. Fortunelli, *Phys. Rev. B*, 36, p. 891-897 (1987) ;
- 42 “Density Functional Theory in periodic systems using local Gaussian basis sets”, M. D. Towler, M. Causà and A. Zupan, *Comp. Phys. Comm.*, 98, p. 181-205 (1996) ;

-
- 43 “Quantum-Mechanical Ab-initio calculation of the Properties of Crystalline Materials”, C. Pisani, Springer-Verlag Heidelberg ;
- 44 “Ab initio quantum simulation in solid state chemistry”, R. Dovesi, B. Civalleri, R. Orlando, C. Roetti and V. R. Saunders, *Rev. Comput. Chem.*, 21, p. 1-125 (2005) ;
- 45 “Analytical Hartree-Fock gradients for periodic systems”, K. Doll, V. R. Saunders and N. M. Harrison, *Int. J. Quantum Chem.*, 82, p. 1-13 (2001) ;
- 46 “Analytical Hartree-Fock gradients with respect to the cell parameter for systems periodic in three dimensions”, K. Doll, R. Dovesi and R. Orlando, *Theor. Chem. Acc.*, 112, p. 394-402 (2004) ;
- 47 “Hartree-Fock geometry optimisation of periodic systems with the CRYSTAL code”, B. Civalleri, Ph. D'Arco, R. Orlando, V. R. Saunders and R. Dovesi, *Chem. Phys. Lett.*, 348, p. 131-138 (2001) ;
- 48 “Raman scattering intensities in α -quartz: A first-principles investigation”, P. Umari, A. Pasquarello and A. Dal Corso, *Phys. Rev. B*, 63, p. 094305 1 à 9 (2001) ;
- 49 “The ab initio calculation of the vibrational spectrum of crystalline compounds; the role of symmetry and related computational aspects”, R. Dovesi, F. Pascale and C. M. Zicovich-Wilson, p. 117-138 of “Beyond Standard Quantum Chemistry: Applications from Gas to Condensed Phases”, R. Hernández-Lamonedá (editor), Transworld Research Network, Trivandrum, Kerala, India ;
- 50 “The calculation of vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code”, F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. Lopez Gejo, B. Civalleri, R. Orlando and R. Dovesi, *J. Comput. Chem.*, 25, p. 888-897 (2004) ;
- 51 “Calculation of vibration frequencies of alpha-quartz: the effect of Hamiltonian and basis set”, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V. R. Saunders, R. Orlando and R. Dovesi, *J. Comput. Chem.*, 25, p. 1873-1881 (2004) ;
- 52 “Ab initio simulation of the IR spectra of pyrope, grossular and andradite”, C. M. Zicovich-Wilson, F. J. Torres, F. Pascale, L. Valenzano, R. Orlando and R. Dovesi, *J. Comput. Chem.*, 29, p. 2268-2278 (2008) ;
- 53 “Implementation of the finite field perturbation method in the CRYSTAL program for calculating the dielectric constant of periodic systems”, C. Darrigan, M. Rérat, G. Mallia and R. Dovesi, *J. Comput. Chem.*, 24, p. 1305-1312 (2003) ;

54 “Coupled perturbed Hartree-Fock for periodic systems: the role of symmetry and related computational aspects”, M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando and R. Dovesi, *J. Chem. Phys.*, 128, p. 014110 1-7 (2008) ;

55 “The calculation of static polarizabilities of periodic compounds. The implementation in the CRYSTAL code for 1D, 2D and 3D systems”, M. Ferrero, M. Rérat, P. Orlando and R. Dovesi, *J. Comput. Chem.*, 29, p. 1450-1459 (2008) ;

56 “Spectroscopies infrarouge et raman”, R. Poilblanc and F. Crasnier, EDP Sciences ;

57 Site internet officiel du synchrotron SOLEIL : <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr> ;

58 “The AILES Infrared Beamline on the third generation Synchrotron Radiation Facility SOLEIL”, P. Roy , M. Rouzières, Z. Qi and O. Chubar, *Infrared Phys. Tech.*, 49, p. 139-146 (2006).

Chapitre III

Oxydes binaires : PT et PZ

« Rien n'est inventé, parce que la nature a déjà tout écrit. L'originalité consiste toujours à revenir aux origines »

Antonio Gaudi

Une grande partie de ce chapitre a été publiée dans :

« *Ab initio* study for the IR spectroscopy of PbTiO_3 and PbZrO_3 , primary blocks of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ », Y. Peperstraete, E. Amzallag, R. Tétot and P. Roy, *J. Phys.: Condens. Matter* 30, p. 215702 1-8 (2018).

I. Introduction

Le PZT, possède un diagramme de phase très riche (voir figure I. 5 du chapitre I) avec une infinité de compositions selon la valeur de x . Avant de s'intéresser à ces différentes compositions, il est nécessaire d'étudier les deux cas extrêmes, à savoir les oxydes binaires : PT et PZ. Ces deux composés sont plus faciles à traiter et forment une bonne base pour l'étude plus complexe de la solution solide de PZT dérivée de ces deux pérovskites. Certes, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, le PT et le PZ ont déjà été modélisés avec succès. Cependant, il nous a été nécessaire de les modéliser, à notre tour, en nous basant sur les travaux déjà publiés, dans le but de trouver un jeu de paramètres utilisables pour étudier aussi bien le PT que le PZ, et donc transférable à l'étude du PZT. Outre les paramètres numériques déjà mentionnés au chapitre II, il a d'abord été question de choisir la fonctionnelle d'étude. En effet, si la DFT est une théorie exacte, elle n'est malheureusement pas applicable en l'état et nécessite l'approximation du terme d'échange et corrélation. Pour ce faire, il est nécessaire de choisir une fonctionnelle, parmi la pléthore de fonctionnelles disponibles (voir figure III. 1, adaptée de [Ref. 1]). Le choix de cette fonctionnelle de travail est délicat comme le montre le travail de Pernot *et al.* sur la prédiction des incertitudes concernant les propriétés des cristaux selon les fonctionnelles [Ref. 2]. Une fois cette fonctionnelle déterminée, elle a été utilisée pour analyser en détails les propriétés électroniques et, surtout, vibrationnelles du PT et du PZ dans leurs différentes phases en se basant sur leurs propriétés de symétrie.



Figure III. 1 : Nuage de fonctionnelles.

Ce chapitre se divise donc en quatre parties. La première concerne l'étude de l'effet de différentes fonctionnelles sur la structure géométrique optimisée du PT et du PZ, afin de déterminer la fonctionnelle de travail la mieux adaptée à la suite de l'étude. Dans les trois parties suivantes, nous avons utilisé la fonctionnelle choisie pour décrire et interpréter la structure électronique puis les propriétés diélectriques et enfin la dynamique vibrationnelle du PT et du PZ dans leurs différentes phases.

II. Structures géométriques des systèmes massifs parfaits

Comme nous l'avons vu au chapitre I, les deux matériaux étudiés ici possèdent chacun deux phases : une phase cubique, de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, à haute température et une phase quadratique ($P4mm$), respectivement orthorhombique ($Pbam$), à basse température pour le PT, respectivement PZ. L'équation de Schrödinger, base de toutes nos modélisations, ne faisant pas intervenir la température, tous les calculs sont réalisés dans des conditions athermiques. Le choix de la fonctionnelle a donc été mené en étudiant les phases à basse température.

A. Modélisation des phases à basse température

Ainsi que nous avons pu le constater dans le chapitre I, les modélisations de pérovskites de façon générale, et plus particulièrement de PT, PZ et PZT, ont fait l'objet de nombreuses publications faisant appel à différentes fonctionnelles selon la méthode de calcul employée, le matériau considéré ou encore la phase d'intérêt. En nous basant sur les données de la littérature, nous avons choisi d'utiliser la base d'OA suivantes, construite à partir de fonctions gaussiennes : 8-411(1d)G pour l'oxygène [Ref. 3], HAYWLC-211(1d)G pour le plomb [Ref. 4], HAYWSC-411(311d)G pour le titane [Ref. 3] et HAYWSC-311(31d)G pour le zirconium [Ref. 5]. Dans les cas du plomb, du titane et du zirconium, seuls les électrons de valence sont pris en compte explicitement : les électrons de cœur y sont décrits à travers un pseudo-potential effectif de Hay-Wadt, petit cœur (HAYWSC) [Ref. 6 et 7] ou large cœur (HAYWLC) [Ref. 8]. Ces derniers permettent de prendre en compte de façon implicite les effets relativistes du plomb et du zirconium.

Afin de déterminer quelle fonctionnelle utiliser dans la suite de notre étude, nous avons testé plusieurs d'entre elles et fixé le groupe d'espace ($P4mm$ pour PT et $Pbam$ pour PZ) avant de comparer les paramètres de maille obtenus après optimisation de la structure géométrique avec les valeurs expérimentales de la littérature. Nous avons regroupé ces données dans le tableau III. 1. La comparaison de ces paramètres calculés avec les paramètres expérimentaux de la littérature [Ref. 20 et 21] nous a conduit à choisir la fonctionnelle SOGGAXC, au vu des très faibles écarts relatifs entre théorie et expérience. Celle-ci est constituée de la fonctionnelle d'échange SOGGA [Ref. 12] et de la fonctionnelle de corrélation PBE [Ref. 9]. Cette très bonne modélisation du PT était attendue car elle avait déjà été remarquée [Ref. 12] mais il était impératif, avant de l'utiliser, de vérifier que cette fonctionnelle permettait également de bien modéliser le PZ, ce qui est nécessaire pour s'intéresser ensuite au PZT.

Tableau III. 1 : Paramètres de maille du PT et du PZ à basse température, calculés à l'aide de différentes fonctionnelles d'échange et de corrélation, et écarts relatifs obtenus par comparaison avec les données expérimentales de la littérature (mesures à 90 K pour PT [Ref. 20] et 10 K pour PZ [Ref. 21]). Les références du tableau correspondent aux articles d'origine pour chaque fonctionnelle testée.

Fonctionnelle	PbTiO ₃ (PT)		PbZrO ₃ (PZ)		
	a = b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
SVWN [Ref. 10 et 11]	3,862 -0,85 %	4,096 -1,80 %	5,849 -0,42 %	11,797 0,17 %	8,134 -0,69 %
PW91	3,845 -1,28 %	4,555 9,21 %	6,004 2,22 %	11,923 1,24 %	8,268 0,94 %
SOGGAXC [Ref. 12]	3,868 -0,69 %	4,145 -0,61 %	5,884 0,18 %	11,837 0,51 %	8,148 -0,53 %
PBEsol [Ref. 13]	3,825 -1,80 %	4,402 5,54 %	5,916 0,72 %	11,844 0,57 %	8,191 0,00 %
B3LYP [Ref. 14]	3,818 -1,98 %	4,907 17,65 %	6,046 2,94 %	11,978 1,71 %	8,281 1,10 %
PBE0 [Ref. 15]	3,804 -2,34 %	4,604 10,38 %	5,945 1,22 %	11,858 0,68 %	8,175 -0,19 %
PBEsol0	3,816 -2,03 %	4,332 3,86 %	5,881 0,12 %	11,794 0,14 %	8,128 -0,77 %
B1WC [Ref. 16]	3,825 -1,80 %	4,340 4,05 %	5,893 0,33 %	11,820 0,37 %	8,147 -0,54 %
WC1LYP [Ref. 17]	3,810 -2,18 %	4,743 13,71 %	5,989 1,96 %	11,929 1,29 %	8,235 0,54 %
HSE06 [Ref. 18]	3,804 -2,34 %	4,607 10,45 %	5,947 1,25 %	11,864 0,74 %	8,179 -0,15 %
HSEsol [Ref. 19]	3,819 -1,95 %	4,319 3,55 %	5,883 0,16 %	11,798 0,18 %	8,130 -0,74 %
Expérimental [Ref. 20 et 21]	3,895	4,171	5,8736	11,7770	8,1909

Cependant, outre les paramètres de maille, pour que la structure géométrique soit bien décrite, il faut également regarder les positions des atomes au sein de cette maille. Les résultats obtenus pour PT et PZ en utilisant la fonctionnelle sélectionnée sont comparés aux valeurs expérimentales et présentés dans le tableau III. 2.

Tableau III. 2 : Comparaison des positions atomiques relatives calculées en utilisant la fonctionnelle SOGGAXC avec les données expérimentales de la littérature, pour PT [Ref. 20] et PZ [Ref. 21]. Les valeurs en italiques correspondent aux valeurs fixées par symétrie.

	Valeurs expérimentales			Valeurs calculées		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
PT						
Pb	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
Ti	<i>0,5</i>	<i>0,5</i>	0,540	<i>0,5</i>	<i>0,5</i>	0,538
O ₍₁₎	<i>0,5</i>	<i>0,5</i>	0,118	<i>0,5</i>	<i>0,5</i>	0,108
O ₍₂₎	<i>0,5</i>	<i>0</i>	0,621	<i>0,5</i>	<i>0</i>	0,623
PZ						
Pb ₍₁₎	0,6991	0,1228	<i>0</i>	0,6940	0,1225	<i>0</i>
Pb ₍₂₎	0,7056	0,1294	<i>0,5</i>	0,7110	0,1255	<i>0,5</i>
Zr	0,2414	0,1248	0,2486	0,2406	0,1251	0,2501
O ₍₁₎	0,2756	0,1560	<i>0</i>	0,2837	0,1604	<i>0</i>
O _(1')	0,3011	0,0956	<i>0,5</i>	0,3144	0,0907	<i>0,5</i>
O ₍₂₎	0,0317	0,2622	0,2798	0,0419	0,2660	0,2832
O ₍₃₎	<i>0</i>	<i>0,5</i>	0,2026	<i>0</i>	<i>0,5</i>	0,1954
O ₍₄₎	<i>0</i>	<i>0</i>	0,2293	<i>0</i>	<i>0</i>	0,2320

À première vue, les positions atomiques semblent, elles aussi, bien décrites, pour une pérovskite comme pour l'autre. Afin de faire une analyse plus quantitative, nous avons calculé l'écart entre les positions relatives obtenues numériquement et expérimentalement. Les valeurs correspondantes sont reportées dans le tableau III. 3. La structure apparaît très bien décrite car les écarts absolus sont faibles. En effet, ces derniers restent inférieurs à 0,01 pour PT et 0,02 pour PZ.

Tableau III. 3 : Écart absolu ($\times 10^{-2}$) entre les valeurs expérimentales et théoriques du tableau III. 2.

Écart à l'expérience ($\times 10^{-2}$)			
	x/a	y/b	z/c
PT			
Pb	0	0	0
Ti	0	0	0,2
O ₍₁₎	0	0	1,0
O ₍₂₎	0	0	0,2
PZ			
Pb ₍₁₎	0,51	0,03	0
Pb ₍₂₎	0,54	0,39	0
Zr	0,08	0,03	0,15
O ₍₁₎	0,81	0,44	0
O _(1')	1,33	0,49	0
O ₍₂₎	1,02	0,38	0,34
O ₍₃₎	0	0	0,72
O ₍₄₎	0	0	0,27

Dans le but de réaliser une étude complète de ces oxydes binaires, puis du PZT par la suite, nous nous sommes également intéressés à la phase cubique haute température de ces derniers.

B. Modélisation des phases à haute température

Ces phases n'étant pas stables à basse température, leur modélisation a été réalisée en imposant le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Dans cette structure cubique, tous les atomes se situent sur des positions de Wyckoff de haute symétrie ; seul le paramètre de maille est modifié lors de l'optimisation de structure géométrique. Les valeurs obtenues par nos soins sont présentées et comparées aux valeurs expérimentales dans le tableau III. 4. Il apparaît que la structure géométrique du PZ est très bien décrite alors que le paramètre de maille déterminé pour PT est légèrement sous-estimé. Ce dernier point avait déjà été remarqué lors d'une étude précédente en utilisant une LDA [Ref. 22]. Cette différence était également attendue avec la fonctionnelle

utilisée ici car une valeur très similaire (3,913 Å) avait déjà été déterminée avec la même fonctionnelle, mais avec un autre code de calcul [Ref. 12]. Malgré cette différence, l'écart relatif reste suffisamment faible pour confirmer la validité de la fonctionnelle utilisée dans le but de décrire également la structure géométrique des phases cubiques du PT et du PZ.

Tableau III. 4 : Paramètres de maille calculés pour les phases cubiques du PT et du PZ et comparaison avec les valeurs expérimentales pour PT [Ref. 20] et pour PZ [Ref. 21], respectivement à 820 K et 510 K. L'écart relatif entre les valeurs calculées et mesurées est précisé entre parenthèses.

	PT , a = b = c (Å)	PZ , a = b = c (Å)
Expérimental	3,970	4,16
Théorique [notre étude]	3,912 (-1,5 %)	4,157 (0 %)

Après avoir sélectionné la SOGGAXC sur le critère de la structure géométrique, nous avons voulu vérifier qu'elle permettait également d'obtenir une bonne description d'autres caractéristiques des deux matériaux considérés. En effet, étant donné que notre étude vise à s'intéresser à la spectroscopie IR du PZT et plus généralement à ses propriétés vibrationnelles, il est également nécessaire que cette fonctionnelle permette de bien modéliser un certain nombre d'autres propriétés, à commencer par la structure électronique, dont dépend la structure vibrationnelle.

III. Structures électroniques des systèmes massifs parfaits

D'un point de vue chimique, la description de la structure électronique d'un système est souvent reliée à l'étude des types de liaisons interatomiques (métallique, ionique, covalente, ...) et donc à la localisation des électrons. Cependant, les nombres d'électrons autour d'atomes ou sur des liaisons ne sont pas des observables du point de vue de la physique quantique car les électrons sont délocalisés par nature. Il n'existe donc pas une manière unique de faire cette analyse : chacune possède ses avantages et ses inconvénients mais toutes sont purement qualitatives. En ce qui nous concerne, nous avons utilisé l'analyse de population de Mulliken, implémentée dans le code de calcul CRYSTAL.

A. Analyse de population de Mulliken

Ce type d'analyse permet d'avoir une estimation qualitative des charges portées par les différents atomes. Si l'analyse de Mulliken est contestable quant aux valeurs à proprement parler des charges obtenues, une comparaison entre les différents résultats permet de faire apparaître des tendances. Les charges calculées par cette méthode, pour les différents atomes et dans les deux phases du PT et du PZ, sont reportées dans le tableau III. 5.

Tableau III. 5 : Charges atomiques, estimées par la méthode de Mulliken, des différents atomes constitutifs du PT et du PZ, dans les phases basse température (quadratique pour PT et orthorhombique pour PZ) et haute température (cubique).

		Phase basse température	Phase haute température
PT	Pb	1,226	1,214
	Ti	2,167	2,185
	O ₍₁₎	-1,066	-1,133
	O ₍₂₎	-1,164	
PZ	Pb ₍₁₎	1,184	1,150
	Pb ₍₂₎	1,176	
	Zr	2,052	1,917
	O ₍₁₎	-1,076	-1,022
	O _(1')	-1,110	
	O ₍₂₎	-1,072	
	O ₍₃₎	-1,135	
	O ₍₄₎	-0,997	

La première chose remarquable est que, globalement et à atomes semblables, les atomes du PT sont plus chargés, en valeur absolue, que ceux du PZ, dans une phase comme dans l'autre : le PT possède donc un caractère plus ionique que le PZ. Pour le PZ, la charge des atomes diminue, en valeur absolue, lorsque l'on passe de la phase orthorhombique à la phase cubique, excepté pour O₍₄₎ dont la charge varie peu. PZ est donc globalement plus ionique à basse qu'à haute température. Dans le cas du PT, le même comportement est observé pour les atomes Pb et O₍₂₎. Cependant, Ti et O₍₁₎ voient leur charge augmenter, en valeur absolue : ceci est certainement dû au caractère fortement covalent de la liaison Ti-O₍₁₎ dans la phase quadratique, qui l'est

moins dans la phase cubique. Ces observations se vérifient en comparant les recouvrements, également obtenus par la méthode de Mulliken et présentés dans le tableau III. 6 .

Tableau III. 6 : Liste des deux premiers voisins (inéquivalents) de chaque atome constitutif du PT et du PZ dans leurs phases basse température (quadratique pour PT et orthorhombique pour PZ) et haute température (cubique). Pour chaque couple d'atomes, nous avons reporté la distance les séparant (en Å) et leur recouvrement orbitalaire total ($\times 10^{-3}$).

		Phase basse température			Phase haute température		
	Atome central	Atome voisin	Distance (Å)	Recouvrement ($\times 10^{-3}$)	Atome voisin	Distance (Å)	Recouvrement ($\times 10^{-3}$)
PT	Pb	O ₍₂₎	2,486	19	O	2,766	15
		O ₍₁₎	2,772	11	Ti	3,388	1
	Ti	O ₍₁₎	1,782	88	O	1,956	49
		O ₍₂₎	1,966	49	Pb	3,388	1
	O ₍₁₎	Ti	1,782	88	Ti	1,956	49
		Ti	2,364	18	Pb	2,766	15
	O ₍₂₎	Ti	1,966	49	/	/	/
		Pb	2,486	19	/	/	/
PZ	Pb ₍₁₎	O ₍₃₎	2,437	13	O	2,940	24
		O ₍₁₎	2,455	38	Zr	3,600	4
	Pb ₍₂₎	O _(1')	2,369	32	/	/	/
		O ₍₂₎	2,400	17	/	/	/
	Zr	O ₍₂₎	2,054	84	O	2,079	53
		O ₍₄₎	2,054	102	Pb	3,600	4
	O ₍₁₎	Zr	2,096	63	Zr	2,079	53
		Pb ₍₁₎	2,455	38	Pb	2,940	24
	O _(1')	Zr	2,121	53	/	/	/
		Pb ₍₂₎	2,369	32	/	/	/
	O ₍₂₎	Zr	2,054	84	/	/	/
		Zr	2,209	37	/	/	/
	O ₍₃₎	Zr	2,173	33	/	/	/
		Pb ₍₁₎	2,437	13	/	/	/
	O ₍₄₎	Zr	2,054	102	/	/	/
		O ₍₃₎	2,957	-8	/	/	/

On peut voir que le recouvrement est en effet beaucoup plus important entre Ti et O₍₁₎ dans la phase quadratique (recouvrement de 0,088) que dans la phase cubique (recouvrement de 0,049). Globalement, en passant de la phase cubique à la phase quadratique la liaison Ti-O₍₁₎ se raccourcit car elle se renforce et devient moins ionique, et ce au détriment de la liaison Ti-O₍₁₎ entre le Ti et l'O de la maille en-dessous qui, elle, s'affaiblit (on passe d'un recouvrement de 0,049 à 0,018). En revanche, la covalence des liaisons Ti-O₍₂₎ n'évolue pas. Concernant les liaisons Pb-O, il n'y a pas de changement drastique observé. Quant au PZ, il est difficile de déceler des tendances étant donné le nombre important d'atomes inéquivalents. Cependant, on peut tout de même remarquer que le PZ est plus covalent que le PT à haute température et que, à basse température, les liaisons Zr-O sont globalement plus covalentes que les liaisons Ti-O. En effet, les recouvrements des O avec le Zr, respectivement le Ti, dont ils forment l'octaèdre qui l'entoure sont les suivants :

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| - 0,102, respectivement 0,088 ; | - 0,053, respectivement 0,049 ; |
| - 0,084, respectivement 0,049 ; | - 0,033, respectivement 0,049 ; |
| - 0,063, respectivement 0,049 ; | - 0,037, respectivement 0,018. |

Bien que qualitative, cette analyse de la covalence des liaisons pourra être utile pour interpréter les spectres IR puisque les fréquences de vibration caractéristiques dépendent majoritairement des forces de liaisons, et donc de la structure électronique. Conséquemment, il est nécessaire de bien décrire la structure électronique pour modéliser correctement la structure vibrationnelle. Cependant, si l'analyse précédente permet une première approche de la structure électronique des matériaux étudiés, elle reste qualitative et une étude plus précise de cette dernière, *via* l'étude de leur structure de bandes, est essentielle.

B. Diagrammes de bandes

La figure III. 2 représente les diagrammes de bandes du PT et du PZ dans leurs différentes phases, en utilisant les chemins de haute symétrie présentés dans le chapitre I. À basse température, le diagramme de bandes du PZ est trop fourni pour être facilement étudié, mais celui du PT est cohérent avec ceux que l'on peut trouver dans la littérature [Ref. 23 et 24]. À haute température, la comparaison entre nos diagrammes de bandes et ceux de la littérature est à nouveau qualitativement satisfaisante [Ref. 25] et confirme que les structures électroniques des différentes phases du PT et du PZ sont bien décrites par notre modélisation, ce qui est nécessaire, rappelons-le encore une fois, pour correctement décrire les propriétés de vibration.

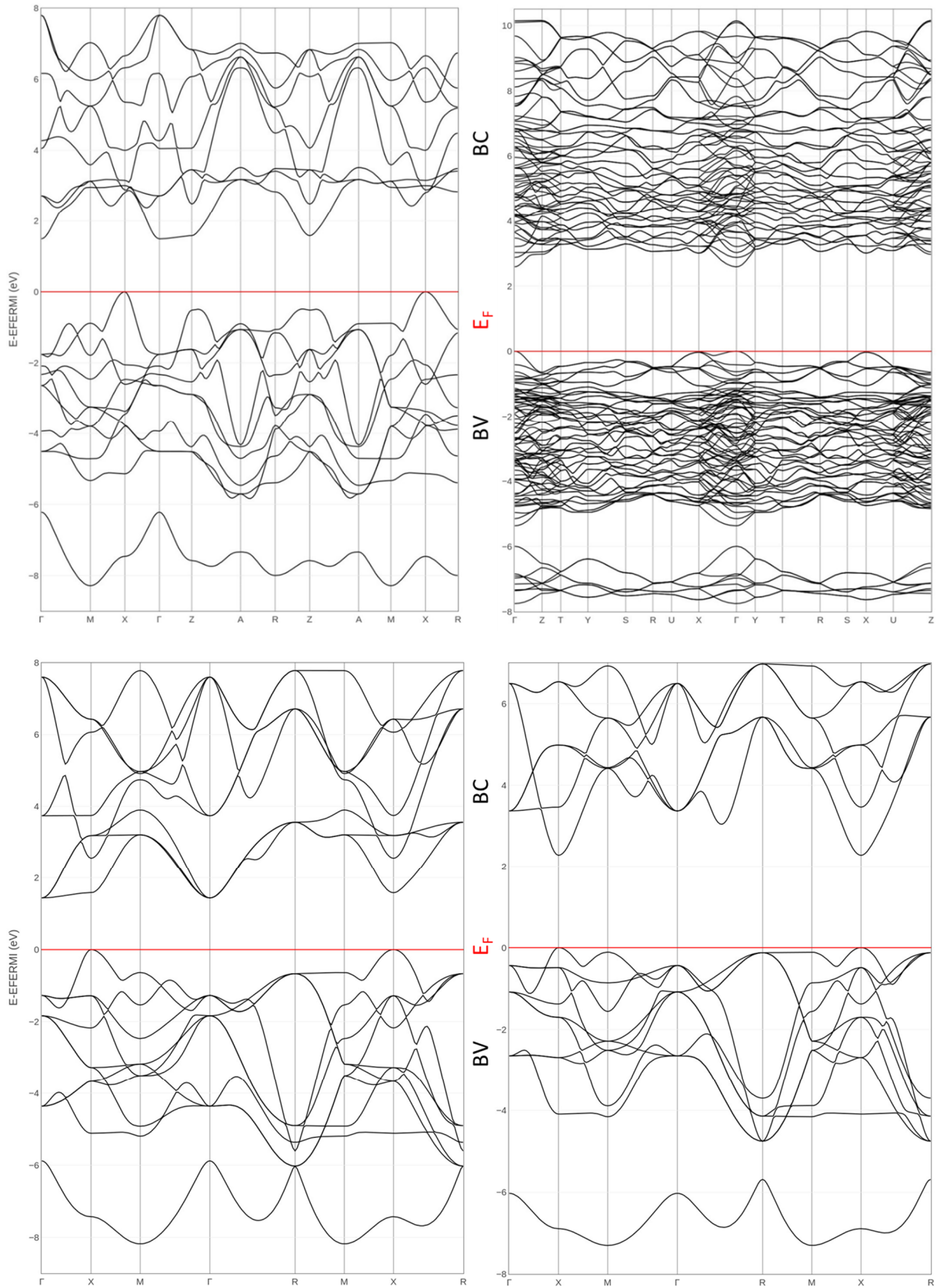


Figure III. 2 : Diagrammes de bandes, autour du niveau de Fermi, du PT (gauche) et du PZ (droite), dans leurs phase basse température (panneau supérieur) et haute température (panneau inférieur). Le niveau de Fermi est localisé par une ligne rouge.

Par ailleurs, étant donné que le niveau de Fermi se situe dans la bande interdite pour les deux composés étudiés, et ce dans les deux phases, ceux-ci sont bien décrits comme des isolants. La largeur calculée de la bande interdite, séparant la bande de conduction (BC) de la bande de valence (BV), ainsi que la largeur expérimentale, sont reportées dans le tableau III. 7 pour les deux phases de chaque composé.

Tableau III. 7 : Largeurs de bandes interdites calculées et expérimentales du PT et du PZ, dans leurs deux phases.

	Phase basse température		Phase haute température	
	'Gap' indirect (X- Γ) du PT	'Gap' direct (Γ - Γ) du PZ	'Gap' indirect (X- Γ) du PT	'Gap' direct (X-X) du PZ
Valeurs calculées	1,49 eV (0,0548 u.a.)	2,59 eV (0,0951 u.a.)	1,44 eV (0,0528 u.a.)	2,28 eV (0,0837 u.a.)
Valeurs expérimentales	3,6 eV [Ref. 26]	3,9 eV [Ref. 26]	3,4 eV [Ref. 27]	3,7 eV [Ref. 27]

Les valeurs calculées sont largement sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales. Cette tendance était attendue car la DFT est une théorie de l'état fondamental et n'est donc, par définition, pas capable de décrire correctement les états vides, contrairement à la TD-DFT (pour 'time-dependant DFT' en anglais) ou à certaines méthodes basées sur l'utilisation des fonctions de Green (méthode GW ou utilisation de l'équation de Bethe-Salpeter notamment). Cependant, puisque nous ne nous intéressons qu'aux propriétés vibrationnelles de l'état fondamental, il n'est pas utile pour nous de décrire de façon quantitative ce 'gap' électronique. Qualitativement, nous pouvons noter tout d'abord que, de même qu'expérimentalement, la largeur de bande interdite est plus grande pour le PZ que pour le PT, dans une phase comme dans l'autre. En outre, on décrit bien la légère ouverture de bande interdite lors du passage de la phase haute température à la phase basse température, pour un matériau comme pour l'autre.

Si les diagrammes de bandes présentés ici permettent une étude précise de la dispersion des niveaux d'énergie des OC, il peut être utile de les projeter sur l'axe des énergies et de tracer les densités d'états ('density of states', DOS) afin d'en faire une analyse simplifiée.

C. Densités d'états électroniques (DOS)

Les DOS totales n'apportant pas de nouvelles informations par rapport aux diagrammes de bandes, nous présentons sur la figure III. 3 ces DOS, par rapport au niveau de Fermi d'énergie E_F , directement projetées sur les atomes, dans le cas des phases cubiques du PT et du

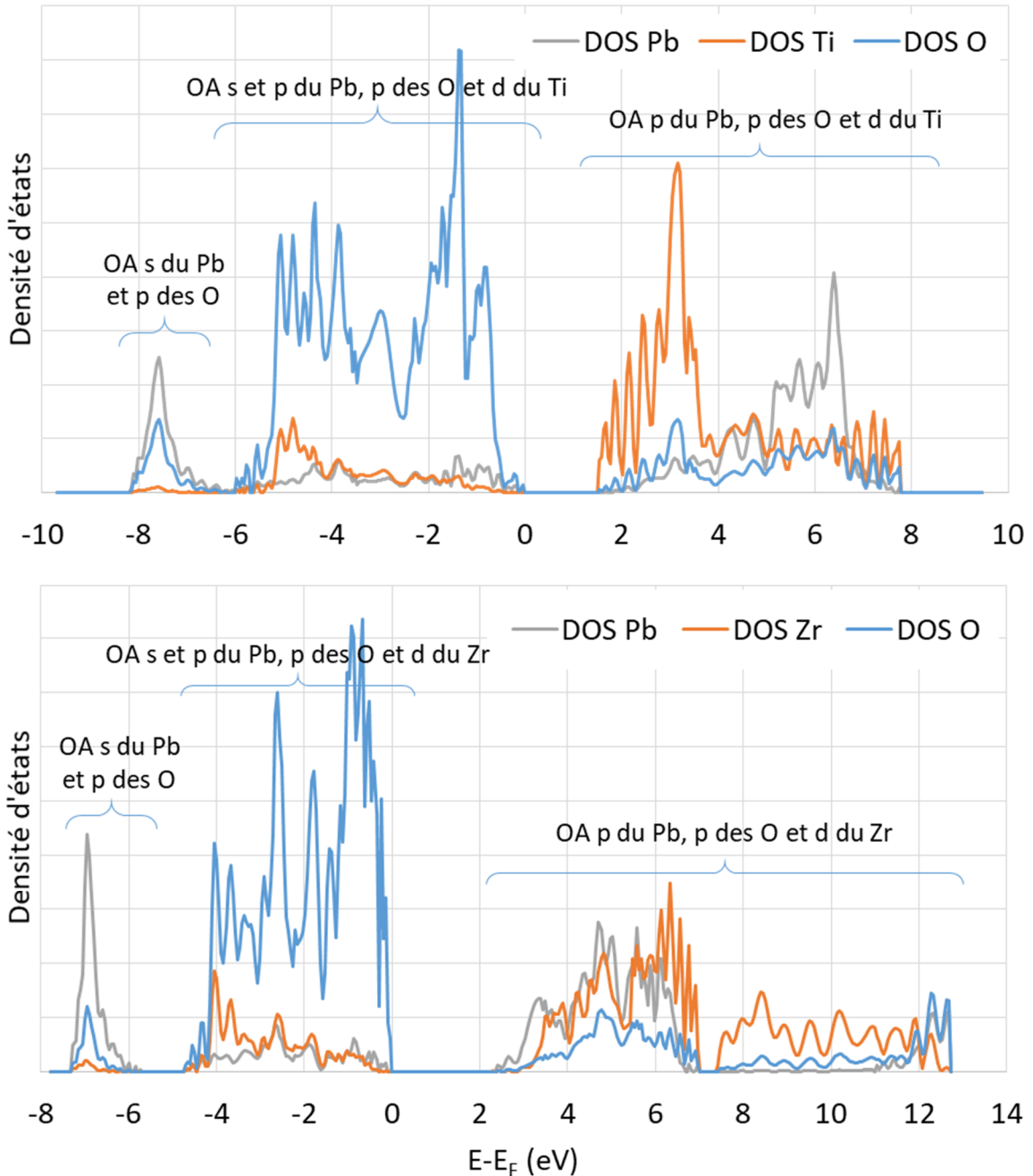


Figure III. 3 : DOS autour du niveau de Fermi projetée sur les atomes constitutifs du PT (haut) et du PZ (bas), dans leur phase haute température. Pour chaque DOS projetée, nous avons indiqué les principales OA impliquées, obtenues en réalisant une projection de ces DOS sur les OA. Pour le PZ, la DOS projetée sur les O a été divisée par 3 (nombre d'oxygène par groupement formulaire) pour faciliter la comparaison.

PZ. Les équivalents dans les phases basse température sont représentés sur la figure III. 4. De plus, *via* une projection de ces DOS sur les différents types d'OA, nous avons pu déterminer, pour chaque atome, la contribution de chaque OA aux DOS, comme indiqué sur les deux

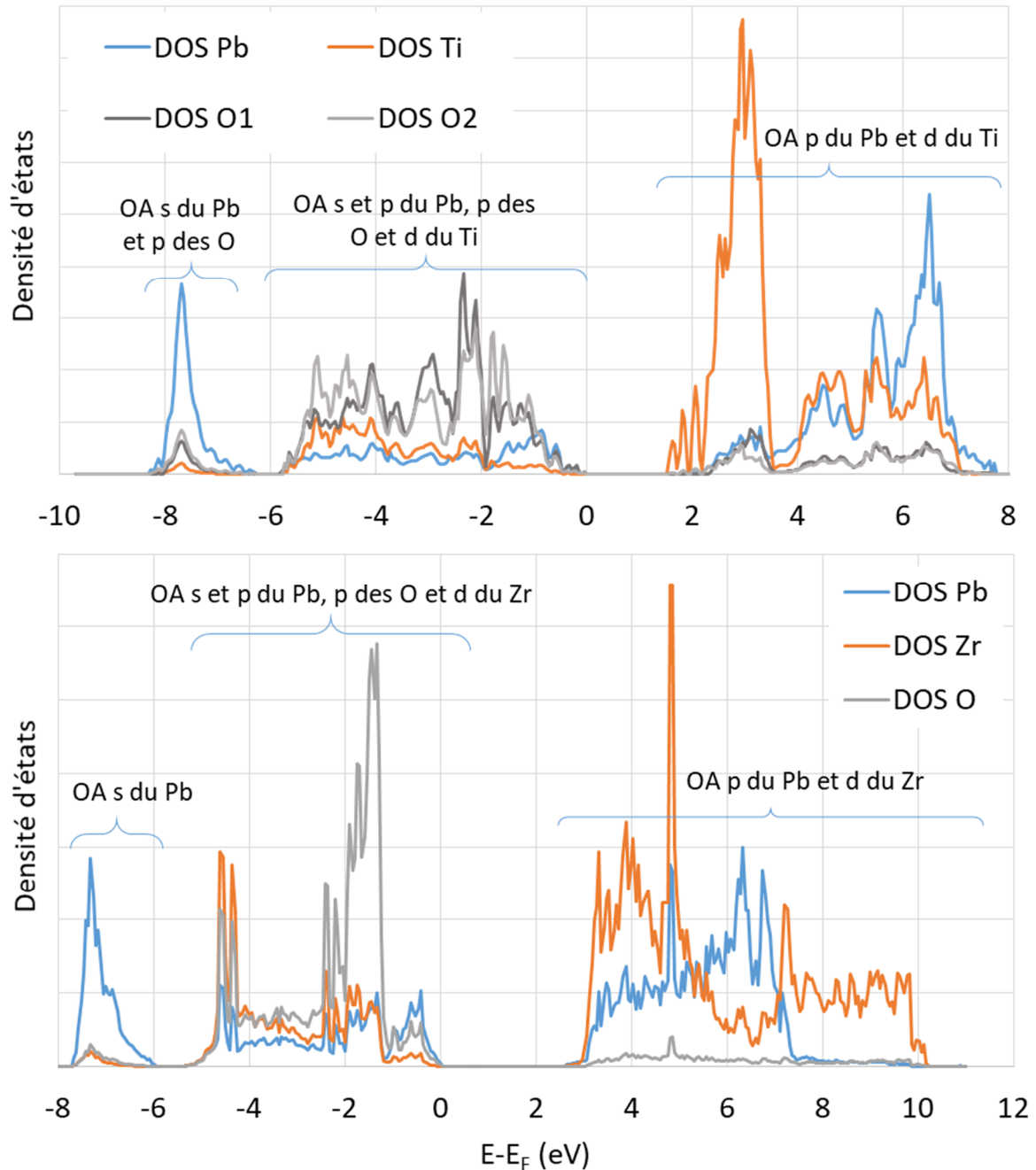


Figure III. 4 : DOS autour du niveau de Fermi projetée sur les atomes constitutifs du PT (haut) et du PZ (bas), dans leur phase basse température. Pour chaque DOS projetée, nous avons indiqué les principales OA impliquées, obtenues en réalisant une projection de ces DOS sur les OA. Pour le PZ, la DOS projetée sur les O a été divisée par 3 (nombre d'oxygène par groupement formulaire) pour faciliter la comparaison.

figures. Il s'avère que les résultats obtenus sont semblables à ceux que l'on peut trouver dans la littérature [Ref. 4, 23 à 25, 28, 29].

Une des spécificités du code de calcul CRYSTAL est qu'il utilise une base d'OA. Ainsi,

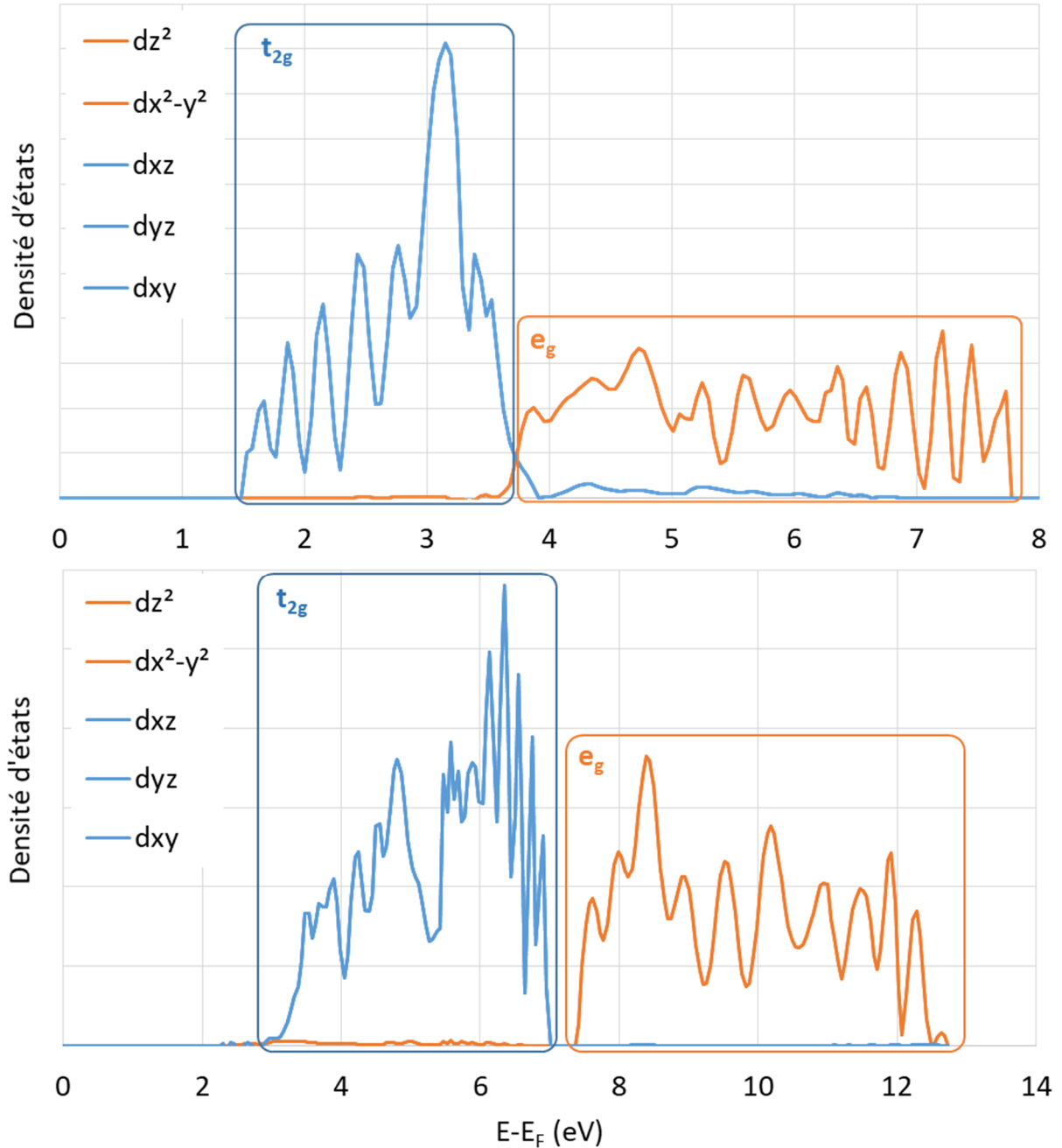


Figure III. 5 : Projection de la DOS associée à la BC sur les OA d de l'atome métallique central (Ti ou Zr) dans le cas du PT (panneau supérieur) et du PZ (panneau inférieur), dans leur phase haute température. Les blocs t_{2g} (bleu) et e_g (orange) correspondent aux deux blocs d'OA dégénérées en symétrie octaédrique, d'après la théorie du champ cristallin ; leur nom correspond à la symétrie de ces OA dans le groupe ponctuel O_h .

afin d'aller un peu plus loin dans l'analyse de la structure électronique, il est possible de projeter la DOS directement sur les différents types d'OA. Sur les figures III. 5 et III. 6, nous avons représenté la projection de la DOS associée à la BC du PT et du PZ sur les cinq OA d du métal de transition, respectivement dans leurs phases haute et basse température. Pour analyser ces

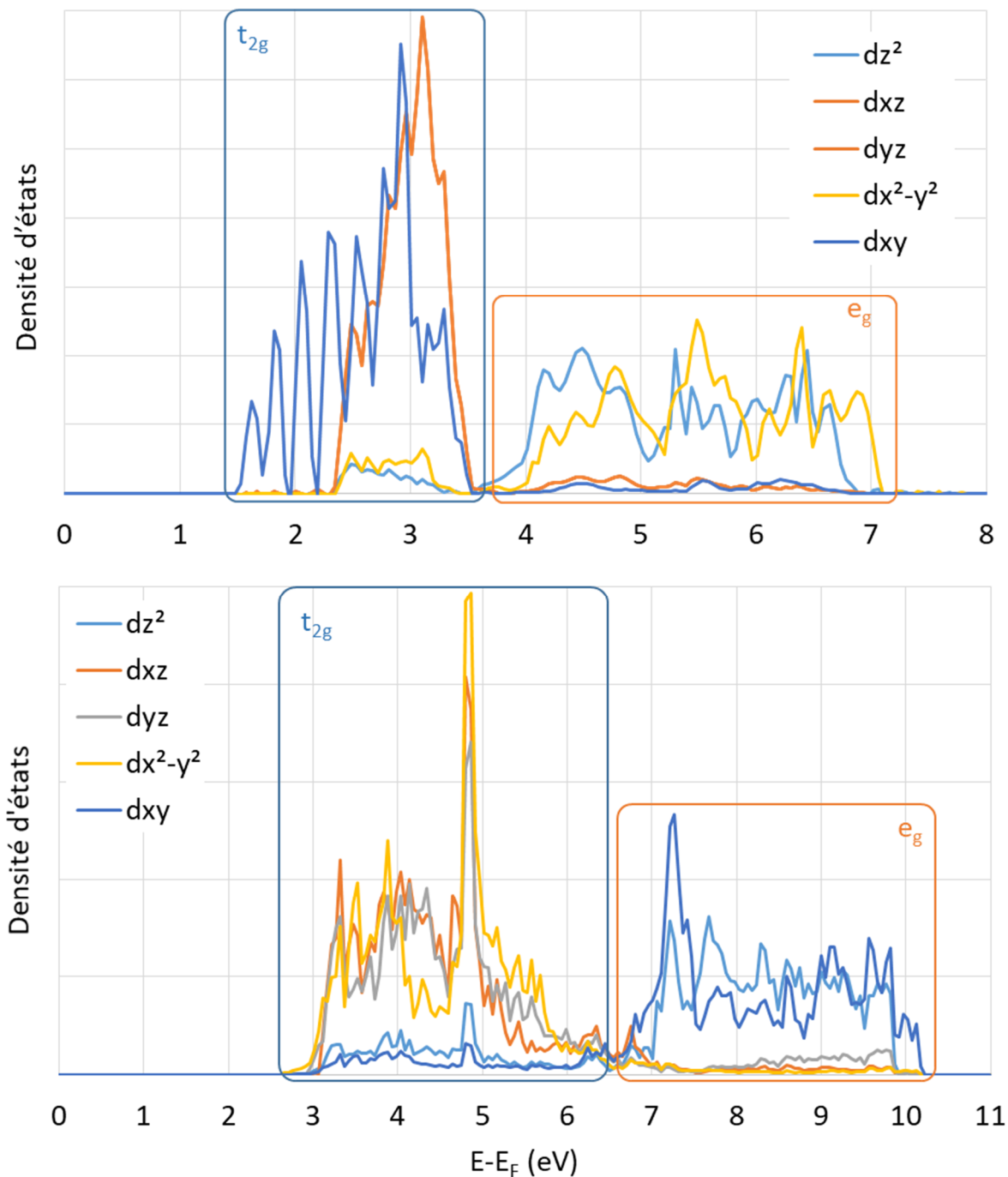


Figure III. 6 : Projection de la DOS associée à la BC sur les OA d de l'atome métallique central (Ti ou Zr) dans le cas du PT (panneau supérieur) et du PZ (panneau inférieur), dans leur phase basse température. Les blocs t_{2g} (bleu) et e_g (orange) correspondent aux deux blocs d'OA quasi-dégénérées, nommés dans le groupe ponctuel O_h , dont les structures dérivent.

DOS, il est nécessaire de remarquer que dans la phase haute température, les deux composés cristallisent dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, de groupe ponctuel associé O_h , puis qu'en passant en-dessous de leur température de transition ils subissent une modification structurale les menant à cristalliser dans les groupes d'espaces $P4mm$ et $Pbam$, pour le PT et le PZ respectivement. Or, ces groupes d'espaces sont respectivement associés aux groupes ponctuels C_{4v} et D_{2h} qui sont des sous-groupes d' O_h , ce qui est très utile pour l'analyse de la structure électronique. En effet, si on commence par s'intéresser à la phase haute température, on remarque que la DOS associée à la BC peut être divisée en deux blocs, pour le PT comme pour le PZ. Le premier est composé de trois OA (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}). Le second, à plus haute énergie, est quant à lui composé de deux OA ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}). Cette levée de dégénérescence des OA d est exactement celle attendue en symétrie octaédrique dans la théorie du champ cristallin ; ces deux blocs seront donc respectivement nommés t_{2g} et e_g , en utilisant la dénomination du groupe O_h , comme annoté sur la figure III. 5. Par ailleurs, si on regarde la structure géométrique de ces deux composés à basse température, on remarque vite que l'environnement des métaux de transitions n'est pas très éloigné d'un environnement octaédrique, comme on le retrouve sur les DOS de la figure III. 6 où l'on voit clairement que la BC peut à nouveau être divisée en deux blocs : l'un, constitué de trois OA à basse énergie (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} pour le PT et $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} et d_{yz} pour le PZ) et un à plus haute énergie, composé de deux OA ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} pour le PT et d_{xy} et d_{z^2} pour le PZ). Ces deux blocs seront donc notés t_{2g} et e_g , les assimilant aux blocs de la phase cubique. On remarquera que les OA constitutives des deux blocs sont les mêmes dans les deux phases du PT, mais pas du PZ, dans lequel les OA d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ ont été échangées. Cette permutation reste en accord avec la théorie du champ cristallin car elle est tout simplement due à la rotation de 45° du système de coordonnées autour de l'axe z lorsqu'on passe de la maille cubique du PZ à sa maille orthorhombique : contrairement au cas de la phase haute température, à basse température ce ne sont plus les lobes de l'OA d_{xy} qui pointent vers les O, mais ceux de l'OA $d_{x^2-y^2}$. Cette similarité des structures électroniques des deux phases pour chaque composé justifie l'étude préliminaire d'un certain nombre de propriétés de ces composés en considérant ces dernières comme de légères modifications de celles d'un environnement parfaitement octaédrique ainsi que les études réalisées sur les fréquences de vibration du PZT [Ref. 30 à 33].

Cependant, à basse température, la dégénérescence des OA au sein de chaque bloc n'est pas parfaite, sauf pour les OA d_{xz} et d_{yz} dans le PT. En effet, dans le cas du PZ, il y a une faible levée de dégénérescence de toutes les orbitales d du Zr au sein des deux blocs et cette levée de dégénérescence est encore plus claire dans le cas du PT, où l'on observe une assez grande

séparation entre l'OA d_{xy} d'avec le couple d'OA (d_{xz} , d_{yz}) au sein du bloc t_{2g} ainsi qu'entre les OA d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ au sein du bloc e_g . Ceci s'explique par l'effet pseudo-Jahn-Teller, dû à l'hybridation des OA 3d du Ti et 2p des O, responsable de la distorsion ferroélectrique du PT [Ref. 23 et 34]. À cause de ce phénomène, l'interprétation des spectres IR expérimentaux sur la base de la phase cubique dans le cadre de l'étude des autres phases constitue un bon point de départ, mais elle nécessite néanmoins des modélisations plus précises de la structure vibrationnelle, ce qui justifie pleinement notre étude. Cette levée de dégénérescence importante dans le PT est fortement susceptible d'apparaître dans le PZT, surtout dans la phase quadratique correspondant aux compositions riches en Ti, ce qui a d'ailleurs été observé expérimentalement [Ref. 35], d'où l'intérêt de modéliser précisément les propriétés vibrationnelles du PZT et tout d'abord de ses deux composés constitutifs : PT et PZ. Dans le but de faire une étude la plus complète possible, nous avons décidé de calculer les fréquences associées aux modes de vibration transversaux, TO, mais également longitudinaux, LO, dont la détermination nécessite, au préalable, une évaluation du tenseur diélectrique.

IV. Tenseurs diélectriques et premiers tenseurs d'hyper-polarisabilité

A. Tenseurs diélectriques

En utilisant la méthode CPKS, il est possible de déterminer les éléments du tenseur diélectrique, $\overline{\overline{\epsilon^\infty}}$, des cristaux étudiés. Quelle que soit leur phase, le PT et le PZ présentent toujours un tenseur diélectrique diagonal lié à leurs propriétés de symétrie (voir annexe). Ces propriétés de symétrie permettent également de montrer que les trois valeurs diagonales doivent être égales dans la phase cubique et que les deux valeurs, ϵ_{xx}^∞ et ϵ_{yy}^∞ , doivent aussi être égales pour le PT quadratique (voir annexe), comme on peut le voir à travers les valeurs reportées dans le tableau III. 8. Le remplacement du Ti par Zr conduit à une diminution des valeurs calculées, ceci pouvant s'expliquer par l'affaiblissement du caractère ionique qui s'accompagne d'une diminution de l'interaction du cristal avec un champ électrique quand on passe du PT au PZ. De même, en passant de la phase haute température à la phase basse température, on a une réduction de l'ionicté qui se caractérise par une diminution des valeurs des composantes du tenseur diélectrique. Lorsqu'on compare ces valeurs avec les valeurs expérimentales de la littérature, on remarque que les valeurs sont assez éloignées. Cependant, les tendances expérimentales (notamment l'ordre) sont bien reproduites. Ces valeurs théoriques ont donc été utilisées pour calculer les fréquences de vibration associées aux phonons longitudinaux.

Tableau III. 8 : Eléments non nuls (diagonaux) du tenseur diélectrique du PT et du PZ dans leurs deux phases et comparaison avec les données de la littérature précisées entre parenthèses (expérimentales lorsque disponibles, i.e. pour tous sauf PZ haute température).

	PT		PZ	
	Basse température	Haute température	Basse température	Haute température
ϵ_{xx}^{∞}	7,238 (6,64 [Ref. 36])	8,363 (8,7 [Ref. 37])	6,054 (4,5 [Ref. 38])	6,973
ϵ_{yy}^{∞}	7,238 (6,64 [Ref. 36])	8,363 (8,7 [Ref. 37])	6,455 (4,8 [Ref. 38])	6,973
ϵ_{zz}^{∞}	6,731 (6,63 [Ref. 36])	8,363 (8,7 [Ref. 37])	6,236 (4,7 [Ref. 38])	6,973

B. Premiers tenseurs d'hyper-polarisabilité

Étant donné que les valeurs précédentes ont été calculées *via* la théorie des perturbations et correspondent aux valeurs d'un tenseur d'ordre pair (2), le théorème 2n+1 permet de déduire du calcul précédent les valeurs associées au tenseur d'ordre supérieur (3), qui correspond au premier tenseur d'hyper-polarisabilité. À nouveau, les propriétés de symétrie permettent de simplifier l'écriture de ces tenseurs. Étant donné que ce tenseur est d'ordre impair (3), que le PZ possède un centre d'inversion dans ses deux phases, comme le PT dans sa phase haute température, les tenseurs d'hyper-polarisabilité associés sont nuls : seul le PT à basse température possède un tenseur d'hyper-polarisabilité non nul qui peut s'écrire, en notation de Voigt et après avoir pris en compte les opérations de symétrie (voir annexe) de la manière suivante :

$$\overset{\equiv}{\beta} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{31} & 0 & 0 \\ \beta_{31} & \beta_{31} & \beta_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

En général, en notant Ω le volume de la maille, on définit plutôt le tenseur $\overset{\equiv}{d}$ tel que :

$$\overset{\equiv}{d} = \frac{\pi}{\Omega} \overset{\equiv}{\beta} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Le calcul précédent nous a permis d'obtenir les valeurs tensorielles $d_{31} = -29,99 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ et

$d_{33} = -7,23 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$, dont les ordres de grandeur sont comparables, en valeur absolue, aux valeurs mesurées tirées de la littérature : $d_{15} = -38 \pm 6 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$, $d_{31} = -43 \pm 7 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ et $d_{33} = +9 \pm 2 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ [Ref. 39, 40]. On remarquera tout d'abord que les valeurs expérimentales de d_{15} et d_{31} sont égales, à l'incertitude près, ce qui est en accord avec nos calculs dans lesquels la symétrie de Kleinman impose leur stricte égalité. Par ailleurs, les valeurs théorique et expérimentale de d_{33} ont des signes opposés, ce qui a déjà été remarqué par Hermet *et al.* [Ref. 41] sur des calculs réalisés en LDA qui leur ont permis de trouver : $d_{31} = -27,69 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ et $d_{33} = -5,69 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$, valeurs très proches de celles que nous avons obtenues. Ces auteurs ont suggéré que les différences entre théorie et expérience peuvent être expliquées par la difficulté expérimentale de réaliser de telles mesures et ajoutent que le signe de d_{33} doit être positif, celui-ci étant théoriquement défini sans ambiguïté. Par ailleurs, les mêmes auteurs ont utilisé les valeurs calculées pour modéliser le spectre Raman IR du PT : leurs spectres calculés étant en bon accord avec les spectres expérimentaux et nos valeurs étant proches des leurs, on peut supposer que les calculs réalisés ici (premier tenseur d'hyperpolarisabilité et tenseur diélectrique dont il est issu) sont fiables. On peut donc utiliser ces données pour obtenir les propriétés vibrationnelles qui en découlent.

V. Analyse des propriétés vibrationnelles

A. Étude des phases à basse température

i. Cas du PT

La maille primitive du PT contenant 5 atomes, ce matériau possède 12 vibrations au point Γ de sa ZB1. En utilisant la théorie des groupes, on peut montrer (voir annexe) que l'ensemble des vibrations du PT, dans la phase quadratique, peut se décomposer en une somme de RI, dans le groupe de symétrie ponctuel C_{4v} associé au groupe d'espace $P4mm$, de la façon suivante :

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{PT}; C_{4v}) = 3A_1 \oplus B_1 \oplus 4E .$$

Chacune de ces vibrations donne naissance à trois modes normaux : deux modes TO et un mode LO. La fréquence de vibration de ces modes est la même, sauf dans le cas des modes polaires pour lesquels la fréquence de vibration des modes LO est décalée par rapport à celle des modes TO correspondants. Dans le cas du PT quadratique, les modes polaires sont (voir annexe) les modes de symétrie A_1 et E . Ce décalage LO / TO est déterminé grâce à la donnée du tenseur

diélectrique calculé au paragraphe précédent. Par ailleurs, ces modes polaires sont les seuls visibles en spectroscopie d'absorption IR et donc les seuls pour lesquels on peut calculer une intensité d'absorption *via* la méthode de la phase de Berry. Les fréquences calculées, ainsi que l'intensité déterminée pour l'absorption IR, sont reportées dans le tableau III. 9 et comparées aux valeurs expérimentales, pour les modes TO et LO. Les modes normaux γ sont numérotés par ordre de fréquences croissantes et en fonction de leur symétrie.

Tableau III. 9 : Fréquences de vibration (cm^{-1}) calculées pour les modes TO et LO du PT quadratique et intensité d'absorption ($\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les TO polaires. Ces fréquences sont également attribuées aux fréquences expérimentales de la littérature [Ref. 42]. Les modes sont nommés selon leur symétrie et numérotés par ordre de fréquences croissantes.

	Fréquences de vibration des modes TO (cm^{-1})		Fréquences de vibration des modes LO (cm^{-1})	
	Fréquences expérimentales, ν [Ref. 42]	Fréquences théoriques, f (intensité, $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Fréquences expérimentales, ν [Ref. 42]	Fréquences théoriques, f
1E	87,5	83,1 (1213)	128,0	123,9
1A ₁	148,5	144,9 (341)	194,0	191,7
2E	218,5	210,2 (3447)	440,5	414,1
3E	289,0	271,0 (0,8)	/	271,0
1B ₁	289,0	276,2	/	/
2A ₁	359,5	344,4 (835)	465,0	437,4
4E	505,0	515,5 (1573)	687,0	693,2
3A ₁	647,0	655,4 (1245)	795,0	796,2

L'erreur globale réalisée peut être évaluée par la moyenne quadratique suivante :

$$\Delta\nu = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{\substack{\text{modes} \\ i=1}}^n \left[\left(1 - \frac{f_i}{\nu_i} \right)^2 \right]}$$

Quels que soient les modes, TO ou LO, l'erreur réalisée est de 4 % en moyenne : la structure vibrationnelle du PT quadratique est donc très bien décrite par notre méthode (base d'OA et

fonctionnelle), d'autant que si l'on compare aux résultats de Sophia *et al.* [Ref. 43], cet estimateur suggère que nous avons une meilleure description des modes TO. Afin d'avoir une vision plus détaillée, les valeurs du tableau III. 9 ont été reportées sur un graphe représentant les fréquences théoriques en fonction des fréquences expérimentales (figure III. 7). On peut remarquer qu'il y a effectivement une excellente corrélation entre nos données calculées et les valeurs expérimentales de la littérature.

La bonne description des modes LO est un indice supplémentaire en faveur de notre calcul du tenseur diélectrique du paragraphe précédent. Par ailleurs, ces résultats confirment la fiabilité de la fonctionnelle SOGGAXC, pour l'étude des vibrations du PT.

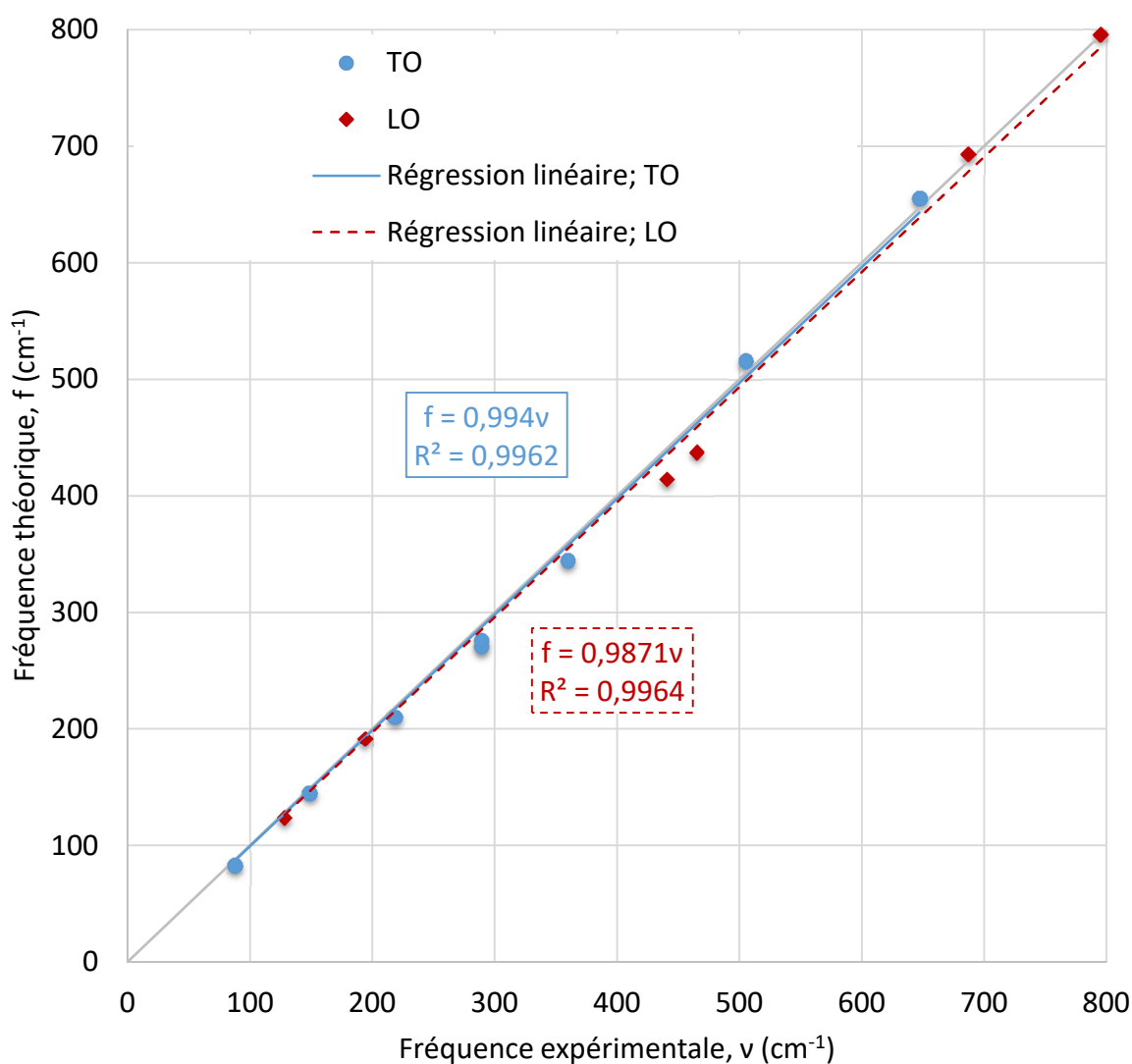


Figure III. 7 : Tracé des fréquences de vibration théoriques, f (cm^{-1}), en fonction des fréquences de vibration expérimentales, ν (cm^{-1}), pour les modes TO (disques bleus) et LO (carrés rouges) du PT quadratique ainsi que leurs régressions linéaires associées (trait bleu pour les TO et tirets rouges pour les LO).

Étant donnée la fiabilité apparente de nos calculs, nous pouvons utiliser nos résultats pour interpréter le spectre d'absorption IR expérimental. Tous les modes de vibration du PT quadratique sont représentés schématiquement sur la figure III. 8.

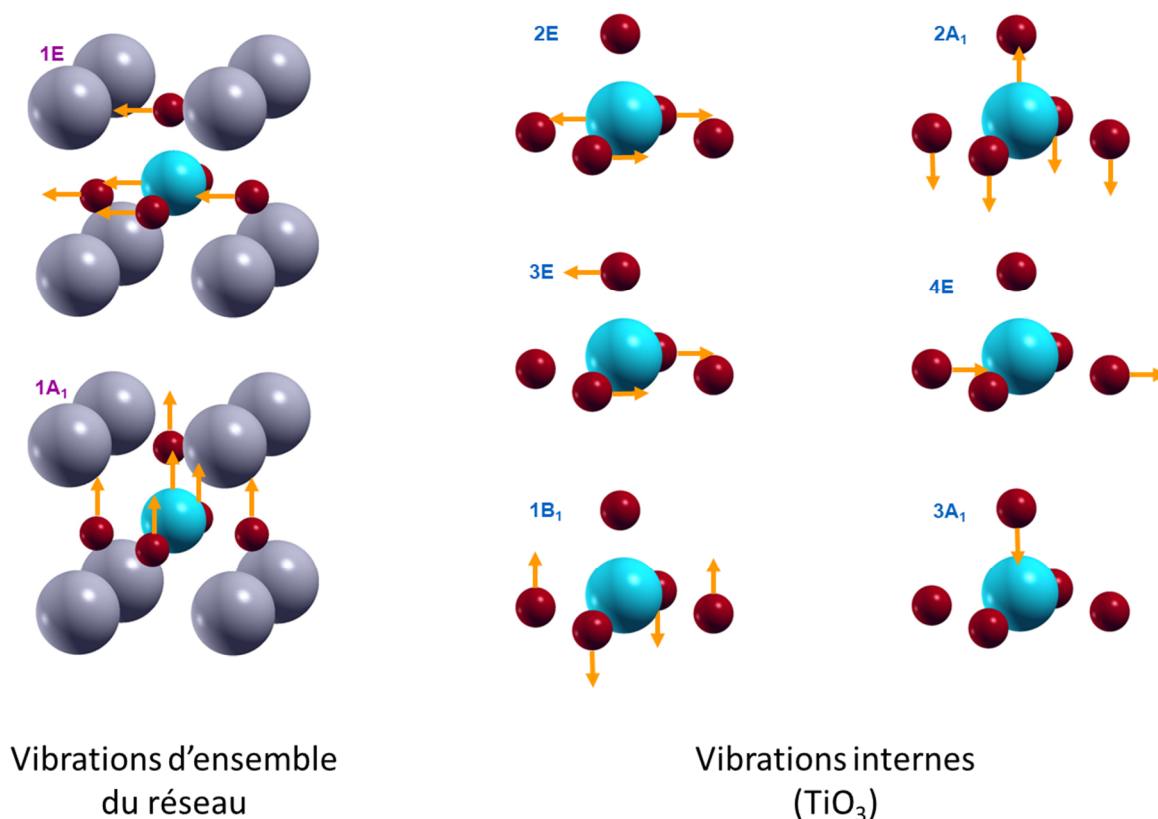


Figure III. 8 : Représentation schématique des modes de vibration du PT ; division en deux groupes : vibrations d'ensemble à basses fréquences et vibrations internes (de TiO₃) à hautes fréquences. Les sphères grises, bleues et rouges représentent respectivement les atomes de Pb, de Ti et d'O.

Les deux premiers modes, 1E et 1A₁, correspondent à des vibrations d'ensemble du réseau pouvant être décrites comme des oscillations, selon x et y pour le mode 1E et selon z pour le mode 1A₁, de l'édifice TiO₃ au sein de la cage de Pb. Ces modes vibrent à basses fréquences car ils font principalement intervenir des vibrations de liaisons Pb-O, relativement faibles comme nous l'avons observé en étudiant la structure électronique du PT. Il est possible d'en déduire que le PT peut en définitive être considéré comme un édifice covalent de TiO₃ au sein d'un cristal de Pb, ses vibrations pouvant donc être regroupées en deux catégories : des vibrations d'ensemble de réseau, décrites ci-dessus, et des vibrations internes, faisant intervenir principalement des vibrations de TiO₃. À ce titre, nous avons déterminé la décomposition en RI de l'édifice de TiO₃ du cristal de PT et avons obtenu (voir annexe) :

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{TiO}_3/\text{PT}; C_{4v}) = 2A_1 \oplus B_1 \oplus 3E.$$

Ces modes peuvent être attribués aux modes observés à plus haute fréquence : 2E, 3E, 1B₁, 2A₁, 4E et 3A₁. En effet, si on analyse ces modes normaux à plus haute énergie, il est évident qu'ils ne font pas, ou très peu, intervenir les atomes de Pb.

ii. Cas du PZ

La structure vibrationnelle de la phase orthorhombique du PZ est plus complexe que celle du PT quadratique car sa maille primitive n'est pas élémentaire : elle contient 8 groupements formulaires PbZrO₃. De ce fait, il existe 117 modes de vibration donnant chacun naissance à deux phonons TO et un phonon LO. De même que pour le PT, l'ensemble de ces modes normaux peut se décomposer dans le groupe de symétrie ponctuel D_{2h} associé au groupe d'espace Pbam de la façon suivante (voir annexe) :

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{PZ}; D_{2h}) = 16A_g \oplus 16B_{1g} \oplus 14B_{2g} \oplus 14B_{3g} \oplus 12A_u \oplus 11B_{1u} \oplus 17B_{2u} \oplus 17B_{3u}.$$

Parmi eux, les modes polaires, actifs en absorption IR et donnant naissance à des décalages de fréquence pour les modes LO associés, sont les modes de symétrie B_{1u}, B_{2u} et B_{3u} (voir annexe). Les valeurs obtenues pour les fréquences de vibration associées aux modes non polaires sont présentées dans le tableau III. 10. Concernant les modes polaires, nous proposons dans le tableau III. 11 une attribution des pics expérimentaux [Ref. 38] à partir des modes calculés et en tenant compte de leur symétrie. Les erreurs globales réalisées sont évaluées à 8 % et 7 %, respectivement pour les modes TO et LO. L'erreur réalisée sur les modes TO est plus importante que celle obtenue par Sophia *et al.* [Ref. 43], mais contrairement à eux qui ont utilisé les fréquences de [Ref. 44], nous avons fait une attribution en tenant compte de la symétrie des modes. Par ailleurs, afin d'avoir une vision plus détaillée de l'erreur commise, nous avons représenté sur la figure III. 9 les fréquences théoriques calculées comme une fonction des fréquences expérimentales du tableau III. 11. Dans ce cas, quels que soient les modes, TO ou LO, la corrélation est moins bonne que celle pour le PT mais ce résultat était prévisible étant donné que l'erreur globale calculée ci-dessus l'est également. Cependant, l'écart expérience-théorie reste suffisamment faible pour utiliser les résultats de nos calculs pour interpréter le spectre IR du PZ.

Tableau III. 10 : Fréquences de vibration (cm^{-1}) calculées pour les modes non polaires du PZ orthorhombique.

Mode normal	Fréquence théorique (cm^{-1})	Mode normal	Fréquence théorique (cm^{-1})	Mode normal	Fréquence théorique (cm^{-1})
1B _{3g}	17,5	6A _g	166,9	9B _{2g}	309,8
1A _u	44,8	6B _{1g}	175,9	12A _g	312,0
1B _{2g}	46,0	6B _{2g}	187,4	13A _g	319,6
2B _{3g}	46,6	6B _{3g}	187,6	12B _{1g}	321,1
1A _g	51,4	7B _{1g}	191,8	13B _{1g}	334,7
1B _{1g}	55,2	5A _u	202,4	14A _g	346,0
2A _u	56,3	7A _g	212,7	14B _{1g}	406,4
2A _g	57,1	8B _{1g}	213,0	15B _{1g}	409,8
3A _g	62,8	7B _{3g}	215,3	15A _g	421,1
2B _{2g}	62,8	7B _{2g}	221,9	10B _{2g}	443,2
2B _{1g}	66,2	8A _g	227,6	10B _{3g}	451,8
3B _{1g}	75,3	6A _u	232,5	11B _{3g}	476,1
4A _g	81,2	9A _g	239,1	11B _{2g}	478,7
4B _{1g}	87,2	9B _{1g}	241,1	10A _u	480,9
3B _{3g}	97,9	8B _{3g}	246,6	12B _{2g}	505,8
3B _{2g}	107,3	10A _g	254,1	11A _u	522,2
3A _u	111,9	7A _u	257,7	12B _{3g}	529,1
4B _{3g}	121,2	8B _{2g}	267,2	16A _g	530,5
5B _{3g}	122,6	10B _{1g}	274,0	13B _{2g}	549,1
4B _{2g}	125,4	8A _u	277,0	13B _{3g}	555,8
5B _{2g}	138,7	9B _{3g}	281,3	16B _{1g}	698,0
5B _{1g}	140,5	11A _g	290,5	12A _u	724,5
5A _g	141,2	11B _{1g}	296,1	14B _{3g}	738,7
4A _u	156,3	9A _u	309,0	14B _{2g}	763,4

Tableau III. 11 : Fréquences de vibration (cm^{-1}) calculées pour les modes TO polaires, intensités d'absorption théoriques ($\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$) de ces derniers et fréquences de vibration théoriques (cm^{-1}) des LO du PZ orthorhombique. Les fréquences des deux types de modes ont été attribuées aux fréquences expérimentales de [Ref. 38] en tenant compte de la symétrie. Les modes marqués d'un astérisque (*) sont en-dehors de la gamme de fréquences accessibles expérimentalement.

Mode normal	Intensité théorique des TO ($\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Fréquence théorique des TO (cm^{-1})	Fréquence expérimentale des TO (cm^{-1})	Fréquence théorique des LO (cm^{-1})	Fréquence expérimentale des LO (cm^{-1})
1B _{1u}	3850	61,4	67,3	107,9	117,2
2B _{1u}	12	87,4	76,9	87,3	84,5
3B _{1u}	473	155,6	197,8	156,5	174,5
4B _{1u}	3576	162,8	204,2	196,3	201,0
5B _{1u}	2306	221,1	233,5	234,6	228,5
6B _{1u}	2507	245,5	260,1	366,2	380,0
7B _{1u}	128	284,1	280,2	283,1	280,1
8B _{1u}	<1	295,9	293,0	286,0	291,2
9B _{1u}	5781	484,4	504,6	635,2	650,2
10B _{1u}	377	523,4	533,0	520,9	527,5
11B _{1u}	90	677,1	*	682,0	*
1B _{2u}	11	29,0	28,7	29,4	29,7
2B _{2u}	51	60,9	69,4	61,6	71,4
3B _{2u}	61	70,3	77,6	71,0	84,3
4B _{2u}	146	79,8	109,2	81,4	118,6
5B _{2u}	1896	113,0	123,2	131,6	132,3
6B _{2u}	1304	164,5	171,7	176,7	174,0
7B _{2u}	55	187,7	185,0	188,4	188,7
8B _{2u}	2078	220,8	232,1	229,3	246,1
9B _{2u}	277	238,6	247,7	239,7	252,8
10B _{2u}	5889	255,3	260,1	614,5	639,2

11B _{2u}	85	284,6	280,2	284,1	279,7
12B _{2u}	446	290,5	292,1	288,5	289,0
13B _{2u}	1062	376,6	392,0	354,7	378,2
14B _{2u}	22	401,5	402,9	401,0	397,4
15B _{2u}	3995	487,2	509,2	417,8	441,4
16B _{2u}	189	545,5	529,8	542,5	528,0
17B _{2u}	710	720,7	*	738,8	*
1B _{3u}	1671	48,3	45,0	66,0	72,1
2B _{3u}	302	56,1	56,5	54,4	49,5
3B _{3u}	16	65,2	64,1	64,0	60,0
4B _{3u}	2160	86,6	86,1	116,9	119,7
5B _{3u}	489	102,4	99,8	98,8	98,1
6B _{3u}	3948	155,9	185,0	673,4	666,7
7B _{3u}	2830	183,5	194,6	172,4	174,9
8B _{3u}	697	222,1	230,3	215,1	189,0
9B _{3u}	983	230,2	247,9	226,6	220,2
10B _{3u}	255	277,8	254,6	272,8	252,8
11B _{3u}	857	295,7	280,6	295,9	279,2
12B _{3u}	199	298,8	296,7	298,3	289,4
13B _{3u}	5	342,0	380,8	341,9	378,2
14B _{3u}	66	395,3	414,8	397,1	423,1
15B _{3u}	3842	471,3	499,1	367,5	398,4
16B _{3u}	3845	528,2	541,1	499,9	525,7
17B _{3u}	34	742,5	*	743,7	*

Comme précédemment, puisque les liaisons Pb-O sont faibles en comparaison des liaisons Zr-O, le PZ peut être considéré comme un édifice de Zr₈O₂₄ au sein d'un cristal de Pb et le spectre d'absorption IR peut donc être divisé en deux : des vibrations externes à basses fréquences et des vibrations internes, de Zr₈O₂₄, à hautes fréquences. Ces modes internes se décomposent de la manière suivante (voir annexe) :

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{Zr}_8\text{O}_{24}/\text{PZ}; D_{2h})$$

$$= 12A_g \oplus 12B_{1g} \oplus 12B_{2g} \oplus 12B_{3g} \oplus 10A_u \oplus 9B_{1u} \oplus 13B_{2u} \oplus 13B_{3u} .$$

Comme pour le PT, toutes les vibrations d'ensemble du réseau sont à basse énergie alors que les modes de vibration internes sont situés à haute énergie, comme présenté sur la figure III. 9.

Au final, les résultats obtenus pour la structure vibrationnelle du PT et du PZ dans leurs phases basse température sont très encourageants pour l'étude du PZT dans ses phases basse température. Cependant, si l'on veut pouvoir l'étudier à haute température, il nous faut également nous intéresser à la phase cubique du PT et du PZ.

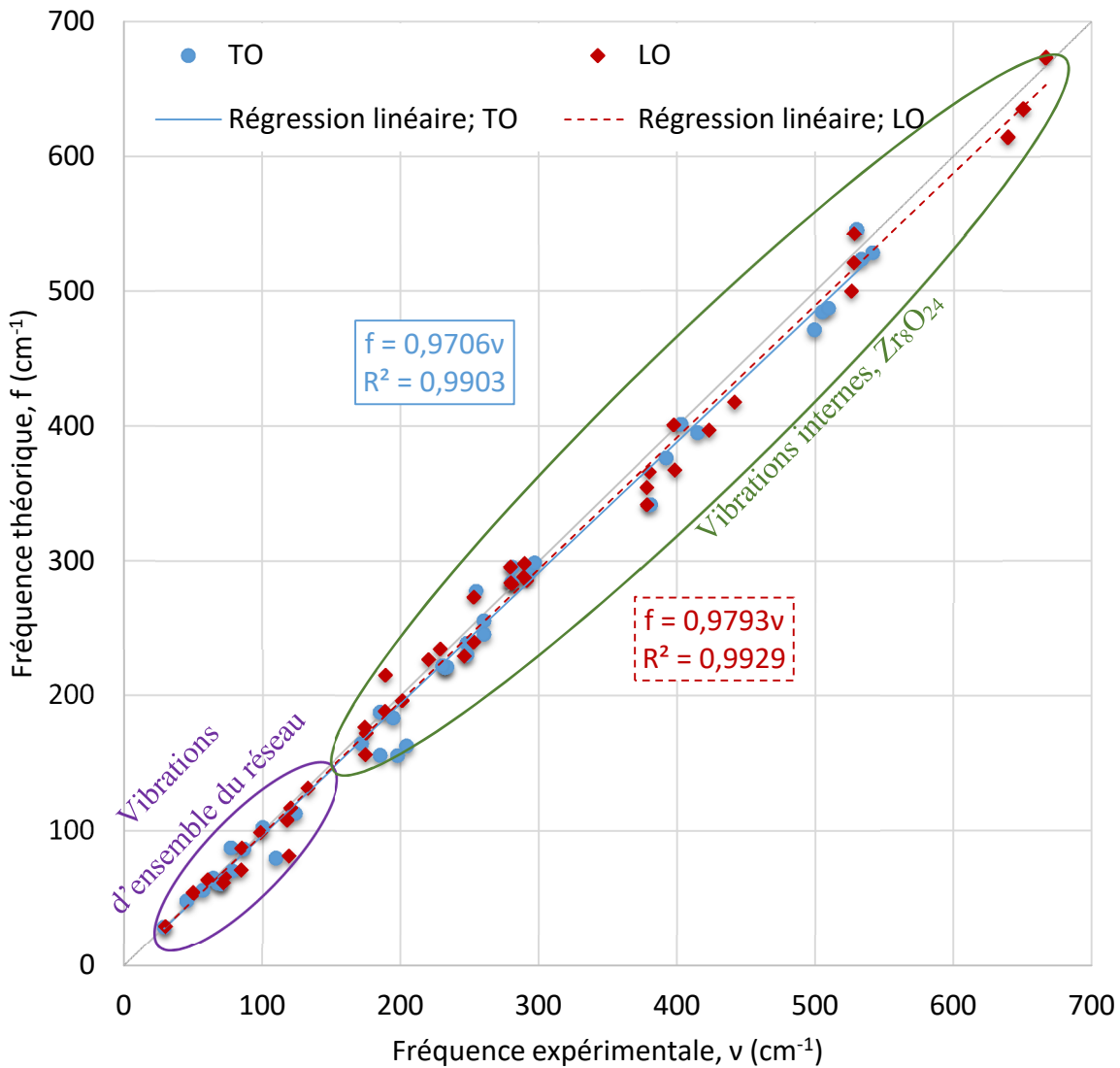


Figure III. 9 : Tracé des fréquences de vibration théoriques, f (cm^{-1}), en fonction des fréquences de vibration expérimentales, ν (cm^{-1}), pour les modes TO (disques bleus) et LO (carrés rouges) du PZ orthorhombique ainsi que leurs régressions linéaires associées (trait bleu pour les TO et tirets rouges pour les LO).

B. Étude des phases à haute température

À haute température, le PT et le PZ cristallisent dans la même phase cubique, $Pm\bar{3}m$, correspondant au groupe de symétrie ponctuelle O_h . En notant X l'atome central (Ti ou Zr), la décomposition des modes normaux en RI est donc la même pour les deux composés (voir annexe) :

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{PbXO}_3) = 3T_{1u} \oplus T_{2u} .$$

Seuls les modes T_{1u} sont polaires. Les fréquences calculées pour les modes TO et LO sont renseignées dans le tableau III. 12 et comparées aux valeurs expérimentales, lorsqu'elles sont disponibles. La première chose importante à remarquer est que certains modes possèdent des fréquences de vibration imaginaires ce qui signifie que l'énergie du système n'est pas au niveau d'un minimum de la SEP. En effet, une fréquence de vibration imaginaire signifie une valeur propre négative de la matrice Hessienne, donc une dérivée seconde de l'énergie par rapport au mode de vibration correspondant négative. En laissant le système évoluer selon ce mode de vibration, il devrait donc diminuer en énergie. Cependant, la symétrie des modes ayant des fréquences de vibration imaginaire ne correspond pas à la RI totalement symétrique (A_1). De ce fait, laisser évoluer le système en suivant la modification imposée par un tel phonon provoquerait un abaissement de symétrie du système, et donc un changement de phase (dit transition de phase displacive), vers une phase plus stable : ces phonons sont généralement qualifiés de modes mous. Expérimentalement, un tel phonon possède une fréquence de vibration fortement anharmonique et réelle, mais qui tend vers zéro lorsque le système se rapproche des conditions (température, pression) auxquelles a lieu la transition de phase. Étant donné que nos modélisations ne prennent pas la température en compte, de tels phonons ne peuvent pas avoir de fréquences de vibration réelles puisque la phase étudiée, cubique, n'est ni stable ni métastable à 0 K. L'analyse des modes de vibration, représentés sur la figure III. 10, montre en effet que le mode mou va mener à la phase quadratique, dans laquelle l'atome de Ti se situe au centre d'une pyramide à base carrée d'O, s'il s'accompagne d'une élongation selon c ainsi que d'une contraction selon a et b. Par ailleurs, on remarquera que les fréquences réelles ne sont pas très bien décrites non plus, du moins quantitativement. Qualitativement, au contraire, les fréquences de vibration associées aux modes du PZ sont plus grandes que celles des modes du PT, ce qui correspond bien à l'évolution attendue après l'analyse des liaisons présentée au chapitre III. A. En effet, le PZ étant plus covalent que le PT, les liaisons métal-

oxygène sont plus fortes dans le PZ que dans le PT. Les résultats des calculs de fréquences de vibration peuvent donc être utilisés qualitativement.

Tableau III. 12 : Fréquences de vibration (cm^{-1}) calculées pour les modes TO et LO du PT et du PZ cubiques et intensité d'absorption ($\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les TO polaires. Ces fréquences sont également attribuées aux fréquences expérimentales de la littérature pour PZ [valeurs à 510 K de Ref. 44] et PT [Ref. 45 et références incluses] lorsque disponibles. Les modes sont nommés selon leur symétrie et numérotés par ordre de fréquences croissantes ; un numéro 0 signifie que la fréquence de vibration obtenue est imaginaire. i représente l'unité imaginaire telle que $i^2 = -1$.

		Fréquences de vibration des modes TO (cm^{-1})		Fréquences de vibration des modes LO (cm^{-1})	
		Fréquences expérimentales	Fréquences théoriques (intensité, $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Fréquences expérimentales	Fréquences théoriques
PT	0T _{1u}	/	146·i (8555)	/	402
	1T _{1u}	210	123 (1222)	/	100
	1T _{2u}	/	219	/	/
	2T _{1u}	500	503 (2300)	750	693
PZ	0T _{1u}	36	152·i (3640)	391	300
	0T _{2u}	200	52·i		/
	1T _{1u}	293	138 (1024)	112	81
	2T _{1u}	519	551 (3613)	659	694

Les résultats obtenus sur les phases à haute température sont donc moins fiables que ceux obtenus sur les phases à basse température, mais ils peuvent tout de même être utilisés qualitativement. De plus, en vue de s'intéresser un peu plus en détails aux modes mous, il peut être utile de regarder la corrélation des modes dans les deux phases (haute et basse température).

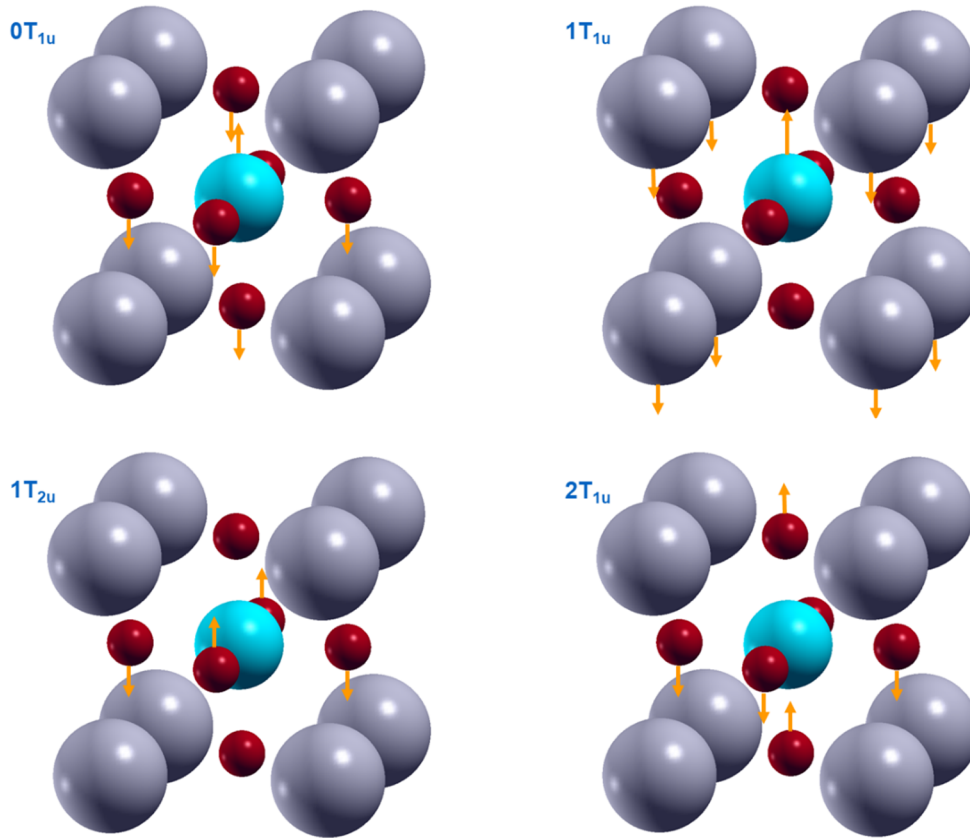


Figure III. 10 : Représentation des modes normaux de vibration de la phase cubique du PT. Les sphères grises, bleues et rouges représentent respectivement les atomes de Pb, de Ti et d'O.

C. Corrélation des deux phases de chaque composé

i. Cas du PT

Le passage de la phase cubique, $Pm\bar{3}m$, à la phase quadratique, $P4mm$, entraîne une modification des modes de vibration du matériau. Cependant, les vecteurs propres obtenus dans chacune des phases forment une base complète de la dynamique de réseau. Les vecteurs de l'une des bases peuvent donc s'exprimer comme une combinaison linéaire des vecteurs de l'autre base, à condition que ces vecteurs soient normalisés. Pour faciliter cette étude, on doit tenir compte du fait que le changement de phase (cubique vers quadratique) s'accompagne d'une descente en symétrie du type $O_h \rightarrow C_{4v}$. De ce fait, les phonons changent également de symétrie en suivant la règle suivante (voir annexe) : $T_{1u} \rightarrow A_1 \oplus E$ et $T_{2u} \rightarrow B_1 \oplus E$. Les modes de type E sont doublement dégénérés et correspondent à des déformations selon x et y alors que les modes de type A_1 et B_1 correspondent à des déformations selon z. Sachant cela, on peut associer à chaque vecteur propre obtenu en phase cubique une symétrie de la phase quadratique. De ce fait, l'expression des vecteurs propres de la phase quadratique comme combinaison

linéaire des vecteurs propres de la phase cubique se scinde en plusieurs problèmes plus simples car on sait qu'un vecteur d'une symétrie donnée ne pourra s'exprimer que comme une combinaison linéaire de vecteurs propres de même symétrie. Cette décomposition a été réalisée (voir annexe) en utilisant la méthode des moindres carrés et les coefficients des combinaisons linéaires ont été reportés dans le tableau III. 13.

Tableau III. 13 : Décomposition des vecteurs propres du PT dans sa phase quadratique (lignes) sur la base des vecteurs propres dans la phase cubique (colonnes). Les valeurs entre parenthèses correspondent aux pourcentages des modes de la phase cubique dans la décomposition des modes de la phase quadratique. Les modes sont nommés selon leur symétrie dans la phase quadratique et numérotés par ordre de fréquences croissantes (indiquées entre parenthèses, cm^{-1}) ; un numéro 0 signifie que la fréquence de vibration obtenue est imaginaire. Pour les vecteurs propres de la phase cubique, les noms entre crochets correspondent aux modes de symétrie cubique dont ils sont issus.

Mode normal	0E [0T _{1u}] (146·i)	0A ₁ [0T _{1u}] (146·i)	1A ₁ [1T _{1u}] (123)	1E [1T _{1u}] (123)	1B ₁ [1T _{2u}] (219)	2E [1T _{2u}] (219)	3E [2T _{1u}] (503)	2A ₁ [2T _{1u}] (503)
1E (83)	0,88 (63 %)	0	0	0,44 (31 %)	0	0,06 (4 %)	0,03 (2 %)	0
1A ₁ (145)	0	0,83 (58 %)	0,53 (37 %)	0	0	0	0	0,07 (5 %)
2E (210)	-0,81 (47 %)	0	0	0,53 (30 %)	0	-0,27 (15 %)	0,13 (7 %)	0
3E (271)	-0,08 (6 %)	0	0	0,09 (7 %)	0	0,98 (75 %)	0,16 (12 %)	0
1B ₁ (276)	0	0	0	0	1 (100 %)	0	0	0
2A ₁ (344)	0	0,76 (46 %)	-0,37 (22 %)	0	0	0	0	-0,53 (32 %)
4E (516)	0,08 (7 %)	0	0	-0,05 (4 %)	0	-0,14 (11 %)	0,99 (79 %)	0
3A ₁ (655)	0	0,30 (21 %)	-0,18 (13 %)	0	0	0	0	0,94 (66 %)

La première chose remarquable lorsqu'on étudie ce tableau est que le mode quadratique 3E possède une très forte composante du mode 1T_{2u} de la phase cubique. Ce dernier étant inactif en absorption IR, cela explique la très faible intensité calculée pour le mode quadratique 3E. D'autre part, il est intéressant de noter que la corrélation entre les modes des deux phases n'est

pas évidente car certains modes de la phase quadratique sont issus de façon plus ou moins équivalente de plusieurs modes de la phase cubique, contrairement à ce qui avait été observé sur BaTiO₃ [Ref. 46]. Cette caractéristique est particulièrement vraie pour les modes qui ont une forte contribution d'un mode mou tels que les modes 1E, 2E, 1A₁, et 2A₁, ce qui signifie que la transition du PT de la phase cubique à la phase quadratique s'accompagne d'un mélange conséquent du mode mou avec les autres modes.

Par ailleurs, même si l'attribution des modes des deux phases n'est pas évidente, on remarquera que globalement tous les modes de la phase cubique se durcissent (ils voient leur fréquence de vibration augmenter) lors du passage à la phase quadratique, ce qui est bien en accord avec le renforcement des liaisons qui semble avoir lieu au cours de cette même transition, d'après l'étude de la structure électronique.

Enfin, la non trivialité de la correspondance entre les modes des deux phases confirme la conclusion faite lors de l'étude de la structure électronique du PT : l'interprétation des données expérimentales, et donc des spectres IR, à partir de nos connaissances sur le PT cubique est un bon point de départ mais n'est pas suffisante. Nous montrons ici que des modélisations plus précises sont nécessaires.

ii. Cas du PZ

Le cas du PZ est plus complexe. En effet, la maille primitive dans la phase orthorhombique est une maille contenant 8 groupements formulaires PbZrO₃ alors que la maille cubique est élémentaire. De plus, le changement de maille s'opère avec une rotation de $\pi/4$ autour de l'axe z, dans le sens indirect. Ce grossissement de la maille de l'espace direct s'accompagne d'un repliement de la ZB1. En effet, après le passage de la maille cubique à la maille orthorhombique, les points situés initialement en Γ (0, 0, 0), M (1/2, 1/2, 0), R (1/2, 1/2, 1/2), X₃ (0, 0, 1/2), Σ (-1/4, -1/4, 0), Σ' (1/4, 1/4, 0), S (-1/4, -1/4, 1/2) et S' (1/4, 1/4, 1/2) se retrouvent au centre, Γ , de la ZB1. De ce fait, les vibrations associées à ces points de la phase cubique doivent être considérées pour réaliser la correspondance des modes. Afin de résoudre ce problème, nous avons refait l'étude vibrationnelle (sans ré-optimisation de la structure géométrique) du PZ cubique, mais en utilisant la maille orthorhombique et le groupe d'espace Pbam, afin d'obtenir des modes normaux corrélables à ceux de la phase orthorhombique. Comme pour PT, chaque mode de la phase orthorhombique a ensuite été décomposé sous la forme d'une combinaison linéaire des modes normaux de la phase cubique. Les résultats sont rassemblés en annexe. Le point essentiel que nous pouvons

remarquer est que les modes de la phase orthorhombique vont être très faiblement issus des modes de la phase cubique ayant des fréquences de vibration très éloignées (voir annexe). Cependant, la corrélation n'est pas non plus triviale : comme pour le PT, le changement de phase s'accompagne d'un mélange non négligeable des modes de même symétrie, d'où la nécessité de modélisations précises.

VI. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié différentes propriétés des deux oxydes binaires, PT et PZ, constituant les briques de base du PZT. Pour ce faire, nous avons commencé par déterminer une fonctionnelle capable de correctement décrire ces deux oxydes binaires sur la base des données de la littérature concernant leurs propriétés structurales. La SOGGAXC s'est révélée être la mieux adaptée pour la structure géométrique des composés dans leur phase à basse température. Nous avons ensuite vérifié que cette fonctionnelle permet aussi de modéliser un certain nombre d'autres propriétés. Nous avons donc pu valider l'utilisation de cette fonctionnelle pour analyser les données structurales, les propriétés électroniques, diélectriques et d'hyper-polarisabilité ainsi que la structure vibrationnelle du PT et du PZ à basse température. Concernant leur phase haute température, la SOGGAXC permet une étude des mêmes propriétés de ces deux composés, sinon quantitative du moins qualitative.

L'étude plus approfondie de ces propriétés a permis de mettre en lumière différents points. Tout d'abord, il apparaît que PZ est globalement plus covalent que PT. Ensuite, la proximité structurale des deux phases de chaque composé est également visible sur la structure électronique, justifiant ainsi la complémentarité et la comparaison des données acquises en étudiant les deux phases, ainsi que l'interprétation des données de l'une en fonction des résultats obtenus sur la seconde. Cependant, des différences notables sont tout de même à remarquer, en particulier sur la force des liaisons métal-oxygène (notamment la liaison Ti-O dans PT), ce qui a une forte influence sur les spectres d'absorption IR et sur les modes de vibration. En effet, l'attribution mode à mode des vibrations d'une phase avec celles de l'autre phase n'est pas possible car la transition s'accompagne d'un mélange des modes, notamment avec le mode mou de la phase cubique.

Finalement, à la vue des résultats prometteurs obtenus sur les deux composés binaires PT et PZ, la fonctionnelle SOGGAXC apparaît comme un bon candidat pour la modélisation du PZT, dont les résultats pourront être analysés à la lumière de ceux obtenus dans ce chapitre.

Références

- 1 “Perspective on density functional theory”, K. Burke, *J. Chem. Phys.*, 136, p. 150901-1 à 9 (2012) ;
- 2 “Prediction Uncertainty of Density Functional Approximations for Properties of Crystals with Cubic Symmetry”, P. Pernot, B. Civalleri, D. Presti and A. Savin, *J. Phys. Chem. A*, 119, p. 5288-5304 (2015) ;
- 3 “The performance of hybrid density functionals in solid state chemistry: the case of BaTiO₃”, F. Corà, *Mol. Phys.*, 103, p. 2483-2496 (2005) ;
- 4 “Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites: an ab initio HF/DFT study”, S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis and G. Borstel, *Comp. Mater. Sci.*, 29, p. 165-178 (2004) ;
- 5 “Anion Distribution in Zr₂ON₂”, T. Bredow and M. Lerch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, p. 2262-2266 (2004) ;
- 6 “Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg”, P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 82, p. 270-283 (1985) ;
- 7 “Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi”, P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 82, p. 284-298 (1985) ;
- 8 “Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals”, P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 82, p. 299-310 (1985) ;
- 9 “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, p. 3865-3868 (1996) ;
- 10 “Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom”, P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26, p. 376–385 (1930) ;
- 11 “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58, p. 1200-1211 (1980) ;
- 12 “Construction of a generalized gradient approximation by restoring the density-gradient expansion and enforcing a tight Lieb–Oxford bound”, Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 128, p. 184109 1 à 8 (2008) ;

-
- 13 “Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces”, J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, 100, p. 136406 1 à 4 (2008) ;
- 14 “Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields”, P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 98, p. 11623–11627 (1994) ;
- 15 “Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model”, C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 110, p. 6158-6170 (1999) ;
- 16 “Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides”, D. I. Bilc, R. Orlando, R. Shaltaf, G. M. Rignanese, J. Iniguez and Ph. Ghosez, *Phys. Rev. B*, 77, p. 165170 1 à 13 (2008) ;
- 17 “On the performance of eleven DFT functionals in the description of the vibrational properties of aluminosilicates”, R. Demichelis, B. Civalleri, M. Ferrabone, and R. Dovesi, *Int. J. Quantum Chem.*, 110, p. 406-415 (2010) ;
- 18 “Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals”, A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 125, p. 224106 1 à 5 (2006) ;
- 19 “Improved hybrid functional for solids: The HSEsol functional”, L. Schimka, J. Harl and G. Kresse, *J. Chem. Phys.*, 134, p. 024116 1 à 11 (2011) ;
- 20 “Powder Profile Refinement of Lead Zirconate Titanate at Several Temperatures. II. Pure PbTiO_3 ”, A. M. Glazer and S. A. Mabud, *Acta Cryst. B*, 34, p. 1065-1070 (1978) ;
- 21 “Crystal structure and order parameters in the phase transition of antiferroelectric PbZrO_3 ”, H. Fujishita, Y. Ishikawa, S. Tanaka, A. Ogawaguchi and S. Katano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 72, p. 1426-1435 (2003) ;
- 22 “Lattice dynamics of BaTiO_3 , PbTiO_3 , and PbZrO_3 : A comparative first-principles study”, Ph. Ghosez, E. Cockayne, U. V. Waghmare and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B*, 60, p. 836-843 (1999) ;
- 23 “Microscopic Origin of Lattice Instability in Ferroelectric PbTiO_3 ”, M. Choi, D. H. Kim, and C.-H. Park, *J. Korean Phys. Soc.*, 49, p. S481-S484 (2006) ;
- 24 “First-principle calculations of the cohesive energy and the electronic properties of PbTiO_3 ”, S. M. Hosseini, T. Movlaroooy and A. Kompany, *Physica B*, 391, p. 316-321 (2007) ;
- 25 “Structure and energetics of antiferroelectric PbZrO_3 ”, D. J. Singh, *Phys. Rev. B*, 52, p. 12559-12563 (1995) ;

-
- 26 “Absorption Edge Anomalies in Polar Semiconductors and Dielectrics at Phase Transitions”, V. I. Zametin, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 124, p. 625-640 (1984) ;
- 27 “Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices”, J. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18, p. 1785–1791 (2000) ;
- 28 “Atomic and electronic structure of perfect and defective PbZrO_3 perovskite: Hybrid DFT calculations of cubic and orthorhombic phases”, S. Piskunov, A. Gopeyenko, E. A. Kotomin, Y. F. Zhukovskii and D. E. Ellis, *Comput. Mater. Sci.*, 41, p. 195-201 (2007) ;
- 29 “Origin of ferroelectricity in perovskite oxides”, R. E. Cohen, *Nature*, 358, 136-138 (1992) ;
- 30 “Monoclinic-tetragonal phase transition in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ studied by infrared spectroscopy”, E. B. Araújo, K. Yukimitu, J. C. S. Moraes, L. H. Z. Peláio and J. A. Eiras, *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, p. 5195–5199 (2002) ;
- 31 “Infrared studies of the monoclinic-tetragonal phase transition in $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics”, C. A. Guarany, L. H. Z. Peláio, E. B. Araújo, K. Yukimitu, J. C. S. Moraes and J. A. Eiras, *J. Phys.: Condens. Matter*, 15, p. 4851–4857 (2003) ;
- 32 “Polar lattice vibrations and phase transition dynamics in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ”, E. Buixaderas, D. Nuzhnyy, J. Petzelt, L. Jin and D. Damjanovic, *Phys. Rev. B*, 84, p. 184302 1-12 (2011) ;
- 33 “Infrared dielectric response of relaxor ferroelectrics”, J. Hlinka, J. Petzelt, S. Kamba, D. Noujni and T. Ostapchuk, *Phase Trans.*, 79, p. 41-78 (2006) ;
- 34 “Pseudo-Jahn–Teller Effect—A Two-State Paradigm in Formation, Deformation, and Transformation of Molecular Systems and Solids”, I. B. Bersuker, *Chem. Rev.*, 113, p. 1351-1390 (2013) ;
- 35 “Structure of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Near the Morphotropic Phase Boundary”, W. Dmowski, T. Egami, L. Farber and P. K. Davies, *AIP Conf. Proc.*, 582, p. 33-44 (2001) ;
- 36 S. Singh, in “Handbook of Laser Science and Technology”, edited by M. J. Weber (CRC Boca Raton, FL, 1986), Vol. 3, Part 1, p. 15 ;
- 37 “Classical behavior of the index of refraction in two ferroelectrics in the high-temperature phase”, G. Burns, F. H. Dacol, J. P. Remeika and W. Taylor, *Phys Rev B*, 26, p. 2707-2709 (1982) ;
- 38 “Anisotropic dielectric response of lead zirconate crystals in the terahertz and infrared range at low temperature”, T. Ostapchuk, C. Kadlec, P. Kuzel, J. Kroupa, V. Zelezny, J. Hlinka, J. Petzelt and J. Dec, *Phase Transitions*, 87, p. 1129-1137 (2014) ;
- 39 “Nonlinear Optical Properties of Ferroelectric Lead Titanate”, S. Singh, J. P. Remeika and J. R. Potopowicz, *Appl. Phys. Lett.*, 20, p. 135-137 (1972) ;

-
- 40 “Further Measurements of Absolute Signs of Second-Harmonic-Generation Coefficients of Piezoelectric Crystals”, R. C. Miller and W. A. Nordland, *Phys. Rev. B*, 5, p. 4931-4934 (1972) ;
- 41 “Raman scattering intensities in BaTiO₃ and PbTiO₃ prototypical ferroelectrics from density functional theory”, P. Hermet, M. Veithen and Ph. Ghosez, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 21, p. 215901 1-10 (2009) ;
- 42 “Anharmonicity of the lowest-frequency A₁ (TO) phonon in PbTiO₃”, C. M. Foster, Z. Li, M. Grimsditch, S. K. Chan and D. J. Lam, *Phys. Rev. B*, 48, p. 10160-10167 (1993) ;
- 43 “First-principles study of the mechanisms of the pressure-induced dielectric anomalies in ferroelectric perovskites”, G. Sophia, P. Baranek, C. Sarrazin, M. Rérat and R. Dovesi, *Phase Transitions*, 86, p. 1069-1084 (2013) ;
- 44 “Polar phonons and central mode in antiferroelectric PbZrO₃ ceramics”, T. Ostapchuk, J. Petzelt, V. Zelezny, S. Kamba, V. Bovtun, V. Porokhonsky, A. Pashkin, P. Kuzel, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, B. Gorshunov and M. Dressel, *J. Phys.: Condens. Mat.*, 13, p. 2677-2689 (2001) ;
- 45 “Giant LO-TO splittings in perovskite ferroelectrics”, W. Zhong, R. D. King-Smith and David Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.*, 72, p. 3618-3621 (1994) ;
- 46 “Coulomb interaction and ferroelectric instability of BaTiO₃”, Ph. Ghosez, X. Gonze and J.-P. Michenaud, *Europhys. Lett.*, 33, p. 713-718 (1996).

Chapitre IV

Modélisation d'une solution solide : le $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT)

« Plus les télescopes seront perfectionnés et plus il y aura d'étoiles »

Gustave Flaubert

I. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons mis en évidence la nécessité de réaliser des modélisations précises pour interpréter les spectres IR de pérovskites telles que PT et PZ. Dans ce quatrième chapitre, nous avons voulu appliquer les mêmes méthodes sur le $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), dont PT et PZ sont les constituants de base. Cependant, nous nous sommes heurtés à une difficulté supplémentaire : le PZT étant une solution solide, il n'existe pas de maille que l'on pourrait directement utiliser dans la modélisation. En effet, les mailles expérimentales sont du type $(\text{PbXO}_3)_n$, où n est un nombre entier (nombre de groupements formulaires) et X est une moyenne de Ti et Zr, pondérée par la valeur de x (selon la position dans le diagramme de phase) pour Ti et par $1-x$ pour Zr. Pour réaliser la modélisation, il a donc été nécessaire de prendre en compte cette statistique. Pour cela, nous avons choisi la méthode de la supermaille qui consiste à prendre une maille de type $(\text{PbXO}_3)_m$, le coefficient m étant un entier naturel non nul, et à la reproduire dans les trois directions de l'espace. À chaque fois, ce coefficient m a été choisi de manière à respecter la géométrie du système et de façon à avoir une statistique raisonnable. Nous avons alors pu faire varier x en changeant le nombre d'atomes de Ti (et par conséquent le nombre d'atomes de Zr) par maille, ce qui règle le problème du traitement de la solution solide. Cependant, pour faire correctement l'étude statistique, toutes les configurations (équivalentes ou non) doivent être prises en compte, c'est-à-dire les différentes manières de placer le nombre de Ti souhaité (et donc de Zr) dans les positions des atomes X. Cette méthode sera tout d'abord illustrée sur le cas de la phase cubique du PZT en étudiant l'évolution de ses propriétés pour x variant de 0 à 1. Nous présenterons ensuite l'étude de la phase quadratique ainsi que l'évolution de ses propriétés, plus précisément lorsqu'on se rapproche de la MPB en partant de $x = 1$ et en allant jusqu'à $x = 0,5$.

II. La phase cubique de PZT

A. Étude configurationnelle

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, l'étude d'une telle solution solide a été réalisée en utilisant la méthode de la supermaille, solution déjà proposée par différents auteurs [Ref. 1, 2 et 3]. Afin de respecter la géométrie cubique du système, nous avons choisi de travailler dans une supermaille $2 \times 2 \times 2$, représentée sur la figure IV. 1, qui est octuple : $(\text{PbXO}_3)_8$. Dans cette nouvelle maille, il y a 8 atomes X et elle permet donc de modéliser le PZT avec une valeur de x variant de 0 à 1 par pas de $1/8$. Les cas $x = 0$ et $x = 1$ correspondent

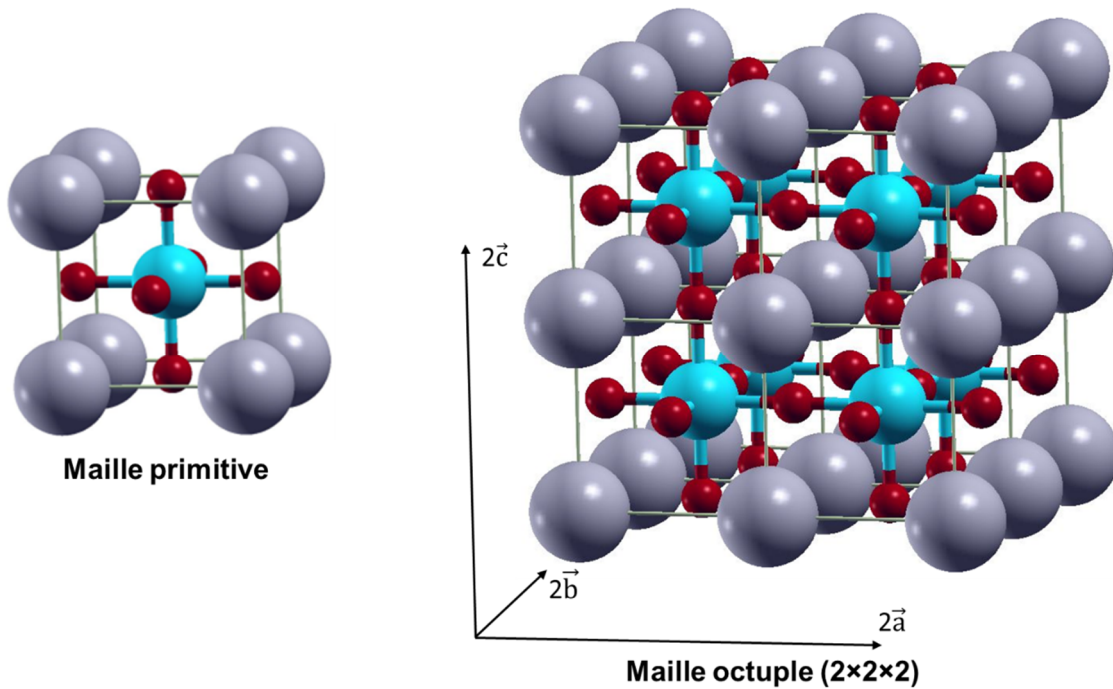


Figure IV. 1 : Passage de la maille cubique primitive à la supermaille $2 \times 2 \times 2$. Les atomes de Pb sont représentés en gris, les atomes d'O en rouge et les atomes bleus sont soit des Ti soit des Zr.

respectivement au PZ et au PT purs qui ont déjà été traités au chapitre précédent. Nous allons donc présenter ici les autres valeurs de x . Notons dès à présent que les structures correspondant à une valeur de x donnée sont identiques à celles correspondant à la valeur $1-x$, puisqu'il suffit d'échanger les rôles des atomes de Zr et de Ti pour passer de l'une à l'autre. Nous ne détaillerons donc, par la suite, que les cas pour $x \leq 0,5$.

i. Cas $x = 0,125$ et $x = 0,875$

Partant de la phase PZ, le cas $x = 0,125$ ($X = \text{Zr}_{7/8}\text{Ti}_{1/8}$) correspond à la substitution d'un atome de Zr par un atome de Ti. Il y a donc *a priori* 8 possibilités de substitution différentes. Cependant, toutes les configurations générées sont équivalentes par symétrie donc il suffit de n'en traiter qu'une seule : la configuration A représentée sur la figure IV. 2 a. Pour simplifier les discussions à venir, nous décrirons cette supermaille comme un regroupement de 8 cellules élémentaires que l'on peut représenter par une vue projetée selon \vec{c} . Sur cette représentation schématique, utilisée tout au long du manuscrit, on ne présentera qu'un seul type d'atome (Zr pour la région riche en Ti, *i.e.* $x \geq 0,5$, et Ti pour la région riche en Zr, c'est-à-dire $x < 0,5$). Par ailleurs, les croix représenteront des atomes situés dans la partie inférieure de la supermaille ($z = c/2$) et les cercles des atomes positionnés dans la partie supérieure de la supermaille

($z = 3c/2$). Un exemple de cette représentation est donné sur la figure IV. 2 b, dans le cas de la configuration A du PZT pour $x = 0,125$.

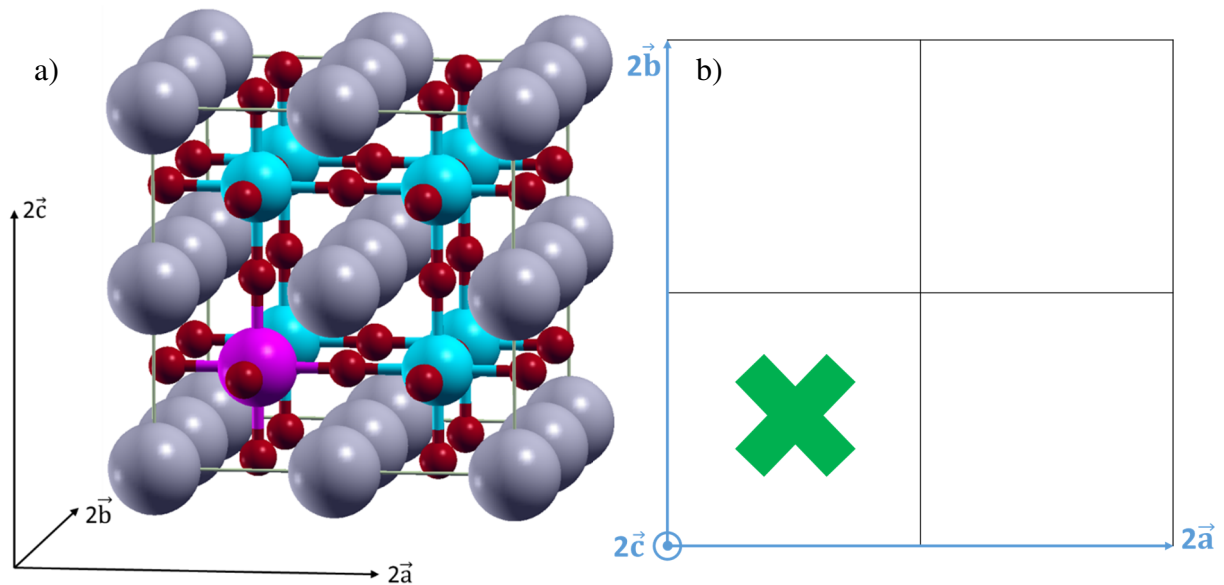


Figure IV. 2 : Configuration A du PZT dans les cas $x = 0,125$ et $0,875$. a) Représentation tridimensionnelle : les atomes gris et rouge correspondent aux Pb et O respectivement. Les atomes bleus et roses correspondent respectivement aux atomes de Zr et de Ti pour le cas où x vaut $0,125$ et l'inverse pour le cas où x vaut $0,875$. b) Représentation bidimensionnelle (projection selon \vec{c}) : la croix signifie que l'atome minoritaire (parmi Zr et Ti) se situe dans la cellule inférieure (en $c/2$).

L'étude de ces deux compositions chimiques ne demande pas d'étude statistique étant donné qu'il n'y a qu'une seule configuration. La nouveauté par rapport au PT et au PZ provient de la symétrie. En effet, la symétrie expérimentale de la phase cubique du PZT est $Pm\bar{3}m$. Or, la substitution fait que cette symétrie n'est pas respectée dans la supermaille choisie, ce qui n'est pas aberrant puisque le groupe d'espace expérimental correspond à la symétrie locale au sein d'une seule cellule. Pour contourner cette difficulté, nous avons travaillé sans symétrie (dans le groupe d'espace P1) tout en fixant les coordonnées atomiques et en imposant les contraintes suivantes sur les paramètres de maille :

$$a = b = c \quad \text{et} \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

La même méthodologie a été appliquée sur les autres compositions chimiques de la phase cubique du PZT.

ii. Cas $x = 0,25$ et $x = 0,75$

Le cas $x = 0,25$ ($X = \text{Zr}_{6/8}\text{Ti}_{2/8}$) correspond à la substitution de deux atomes de Zr par deux atomes de Ti, ce qui conduit, *a priori*, à :

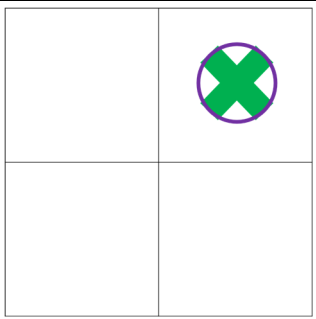
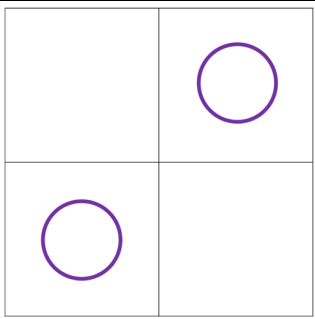
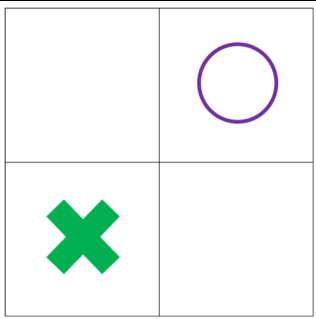
$$\binom{8}{2} = 28 \text{ possibilités.}$$

Heureusement, certaines sont équivalentes entre elles et une analyse des symétries permet de révéler lesquelles :

- toutes les configurations où les deux atomes de Ti sont dans deux cellules côte à côte ;
- toutes les configurations où les deux atomes de Ti sont dans deux cellules disposées selon une petite diagonale du cube ;
- toutes les configurations où les deux atomes de Ti sont dans deux cellules disposées selon une grande diagonale du cube.

Il est donc possible de simplifier le problème en ne considérant que trois configurations, dénommées A, B et C par la suite. Afin de mener une étude statistique, il est nécessaire de considérer la dégénérescence associée à chacune de ces configurations. L'ensemble de ces configurations est présenté en annexe où elles sont regroupées comme il convient, et un récapitulatif est présenté dans le tableau IV. 1.

Tableau IV. 1 : Présentation des trois configurations étudiées pour les cas $x = 0,25$ et $0,75$. Dans le cas $x = 0,75$ les configurations sont les mêmes, il suffit d'invertir les atomes de Ti et de Zr.

Configuration (dégénérescence)	A (12)	B (12)	C (4)
Représentation 2D			










iii. Cas $x = 0,375$ et $x = 0,625$

Le cas $x = 0,375$ ($X = \text{Zr}_{5/8}\text{Ti}_{3/8}$) correspond à la substitution de trois atomes de Zr par trois atomes de Ti, ce qui conduit, *a priori*, à :

$$\binom{8}{3} = 56 \text{ possibilités.}$$

À nouveau, la prise en compte des symétries permet de regrouper des configurations équivalentes entre elles ; l'ensemble de ces configurations est présenté en annexe. Présentées dans le tableau IV. 2, on trouve les trois configurations nommées A, B et C, ainsi que leur dégénérescence, résultats de cette analyse des symétries.

Tableau IV. 2 : Présentation des trois configurations étudiées pour les cas $x = 0,375$ et $0,625$. Dans le cas $x = 0,625$ les configurations sont les mêmes, il suffit d'intervertir les atomes de Ti et de Zr.

Configuration (dégénérescence)	A (24)		B (24)		C (8)	
Représentation 2D						
						

iv. Cas $x = 0,5$

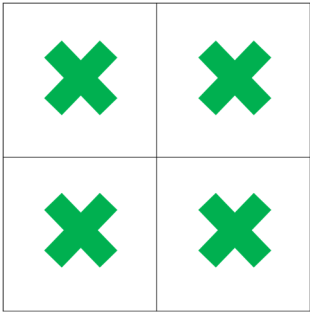
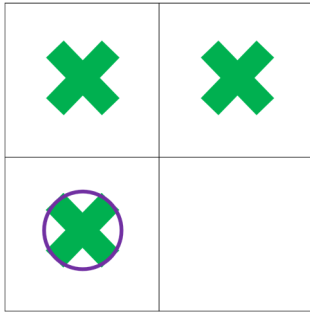
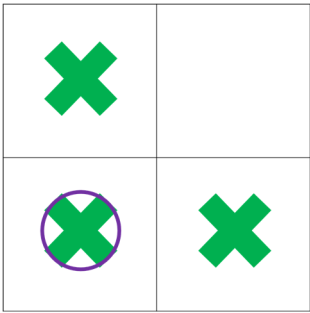
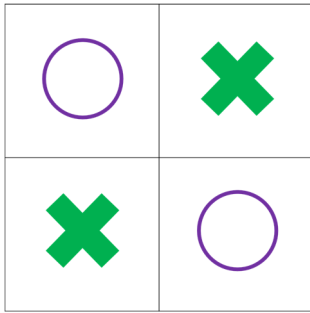
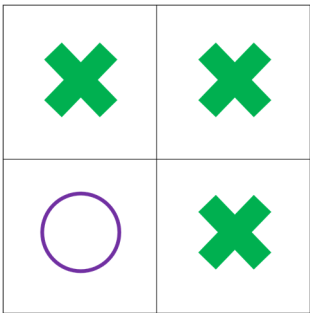
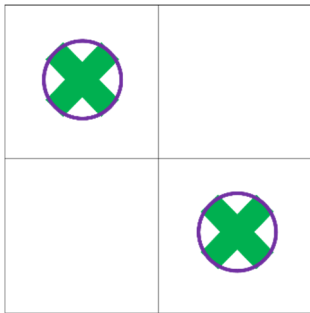
Le cas $x = 0,5$ correspond à la substitution de quatre atomes de Zr par quatre atomes de Ti, ce qui correspond, *a priori*, à :

$$\binom{8}{4} = 70 \text{ possibilités.}$$

Une fois encore, l'analyse des symétries permet de regrouper les configurations équivalentes entre elles ; comme dans les cas précédents, l'ensemble de ces configurations est présenté en annexe où elles sont regroupées comme il convient. Le problème se simplifie de nouveau en considérant uniquement six configurations indexées de A à E et pour lesquelles il faut aussi

tenir compte de la dégénérescence. Ces configurations sont présentées dans le tableau IV. 3.

Tableau IV. 3 : Présentation des six configurations étudiées pour le cas $x = 0,5$.

Configuration (dégénérescence)	Représentation 2D	Configuration (dégénérescence)	Représentation 2D
A (6)		D (24)	
B (8)		E (2)	
C (24)		F (6)	

Les différents systèmes étudiés étant maintenant présentés, nous allons nous attacher à étudier l'évolution des propriétés du PZT cubique en fonction de la composition chimique.

B. Évolution des propriétés avec la composition chimique

i. Optimisation de structure géométrique

a) Énergies des différentes configurations

Dans le cas des solutions solides pour lesquelles plusieurs configurations doivent être envisagées, il peut être intéressant de comparer les énergies des différentes configurations. L'énergie calculée en DFT n'ayant pas de réalité physique en elle-même, pour chaque

composition chimique (valeur de x) nous avons attribué une énergie nulle à la configuration la plus stable et déduit l'énergie des autres configurations, par rapport à cette origine arbitraire. Ces énergies, rapportées à un groupement formulaire $PbXO_3$ pour obtenir une grandeur intensive, sont présentées dans le tableau IV. 4.

Tableau IV. 4 : Comparaison des énergies des différentes configurations pour chaque composition chimique nécessitant une étude statistique. Pour chaque valeur de x , les valeurs reportées correspondent à l'écart en énergie de chaque configuration (Conf.), rapportées à un groupement formulaire $PbXO_3$, avec celle de la configuration la plus stable : elles sont données en meV, et arrondies au μeV .

Conf. \ x	25 %	37,5 %	50 %	62,5 %	75 %
A	8,515	17,780	38,365	21,105	12,386
B	0,356	8,385	28,923	9,767	0,977
C	0	0	18,583	0	0
D	/	/	28,198	/	/
E	/	/	0	/	/
F	/	/	17,882	/	/

En analysant le lien entre l'énergie d'une configuration et sa géométrie, on peut remarquer une certaine systématique. Pour cela, concentrons-nous sur l'atome minoritaire (soit le Ti soit le Zr) et comptabilisons le nombre de ces atomes présents dans des mailles élémentaires juxtaposées (reliées par une face de la maille élémentaire). On remarque alors que plus il y en a moins la configuration est stable. En cas d'égalité, il faut alors compter le nombre de ces atomes situés dans des mailles élémentaires reliées par un côté de la cellule : on remarque de nouveau que plus il y en a moins la configuration est stable. Un récapitulatif de ces dénombrements et des classements énergétiques associés est donné dans le tableau IV. 5. Ce modèle très simple permet d'estimer l'ordre énergétique des différentes configurations du PZT dans la phase cubique pour une composition chimique donnée, conformément à ce qui est attendu pour une solution solide. En effet, une solution solide correspond à un mélange

aléatoire ; on s'attend donc à ce que les atomes identiques aient tendance à s'écarter les uns des autres, sinon on aurait plutôt un comportement ségrégationniste.

Si on s'intéresse aux valeurs de ces différences d'énergie, on remarque quelques écarts assez conséquents. De ce fait certaines configurations auront un poids très faible, voire négligeable, dans une statistique de Maxwell-Boltzmann. Cependant, par soucis de complétude, nous continuerons à nous intéresser à l'ensemble des configurations présentées ci-dessus.

Tableau IV. 5 : Dénombrement des positionnements côte à côte (cc), selon la petite diagonale du cube (pd) et selon la grande diagonale du cube (gd) des atomes minoritaires, puis classement énergétique associé.

Conf.	x = 25 % & x = 75 %			x = 37,5 % & x = 62,5 %			x = 50 %		
	cc	pd	gd	cc	pd	gd	cc	pd	gd
A	1	0	0	2	1	0	4	2	0
B	0	1	0	1	1	1	3	3	0
C	0	0	1	0	3	0	2	3	1
D	/	/	/	/	/	/	3	2	1
E	/	/	/	/	/	/	0	6	0
F	/	/	/	/	/	/	2	2	2
Classement énergétique	C < B << A			C << B << A			E << F < C << D < B << A		

Ces critères énergétiques étant étudiés, nous allons nous intéresser aux autres caractéristiques de ces différents systèmes, en commençant par leurs paramètres de maille.

b) Paramètre de maille

Étant données les contraintes appliquées pour réaliser la modélisation de la phase cubique du PZT, l'étude de la structure géométrique se limite à celle de l'évolution du paramètre de maille a. Les valeurs obtenues après optimisation sont comparées à une étude théorique

(fonctionnelle B3PW) et reportées dans le tableau IV. 6. Nos valeurs sont en accord qualitatif avec les résultats de la [Ref. 4]. Cependant, contrairement à ces travaux précédents, nous avons analysé toutes les configurations et on peut remarquer que pour une composition chimique donnée, la valeur du paramètre de maille ne varie pas beaucoup d'une configuration à l'autre. Ce résultat est encourageant puisqu'il signifie que l'enchaînement côte à côte de deux configurations différentes ne va pas créer de contraintes mécaniques d'une part, et qu'il est en faveur de la formation d'une solution solide d'autre part puisque n'importe quelles configurations peuvent alors se succéder les unes à côté des autres.

Tableau IV. 6 : Paramètres de maille calculés (en Å) pour les différentes configurations de chaque composition chimique, x , et valeur moyenne en ne tenant compte que de la dégénérescence de chacune des configurations. Comparaison avec les valeurs calculées dans la [Ref. 4].

x (%) Conf.	0	12,5	25	37,5	50	62,5	75	87,5	100
A	8,314	8,263	8,208	8,152	8,093	8,030	7,964	7,896	7,824
B	/	/	8,207	8,150	8,092	8,028	7,963	/	/
C	/	/	8,207	8,149	8,090	8,027	7,963	/	/
D	/	/	/	/	8,092	/	/	/	/
E	/	/	/	/	8,088	/	/	/	/
F	/	/	/	/	8,090	/	/	/	/
Moyenne	8,314	8,263	8,207	8,151	8,091	8,029	7,963	7,896	7,824
Gopejenko <i>et al.</i> [Ref. 4]	8,352	8,294	8,232	8,204	8,176	8,088	7,984	7,926	7,826

Intéressons-nous un peu plus en détail au cas $x = 0,5$. Dans une étude en PBE utilisant la même méthodologie que la nôtre, Rodriguez *et al.* [Ref. 1] ont obtenu des résultats proches de ceux de Gopejenko *et al.* [Ref. 4] ainsi que des nôtres. Ils montrent également que la configuration E présente un paramètre de maille de 8,16 Å, qui, comme pour nous, est légèrement inférieur à leur paramètre de maille moyen de 8,18 Å. Par ailleurs, un paramètre de

maille de 8,16 Å a été mesuré expérimentalement [Ref. 5] dans le cas $x = 0,48$, ce qui est en très bon accord avec les résultats de nos calculs puisqu'il conduit à un écart relatif inférieur à 0,9 % en valeur absolue.

On peut aussi noter que le paramètre de maille moyen augmente avec le taux de Zr, ce qui peut s'expliquer par son plus grand rayon par rapport à celui du Ti. De plus, en traçant l'évolution de ce paramètre de maille moyen avec la composition chimique (présenté sur la figure IV. 3 a), on remarque que ce dernier ne s'écarte que très légèrement d'une loi de Végard : nos calculs suggèrent donc que le PZT dans sa phase cubique se comporte comme une solution solide quasi-idéale. La figure IV. 3 b présente une comparaison de nos valeurs avec celles de la

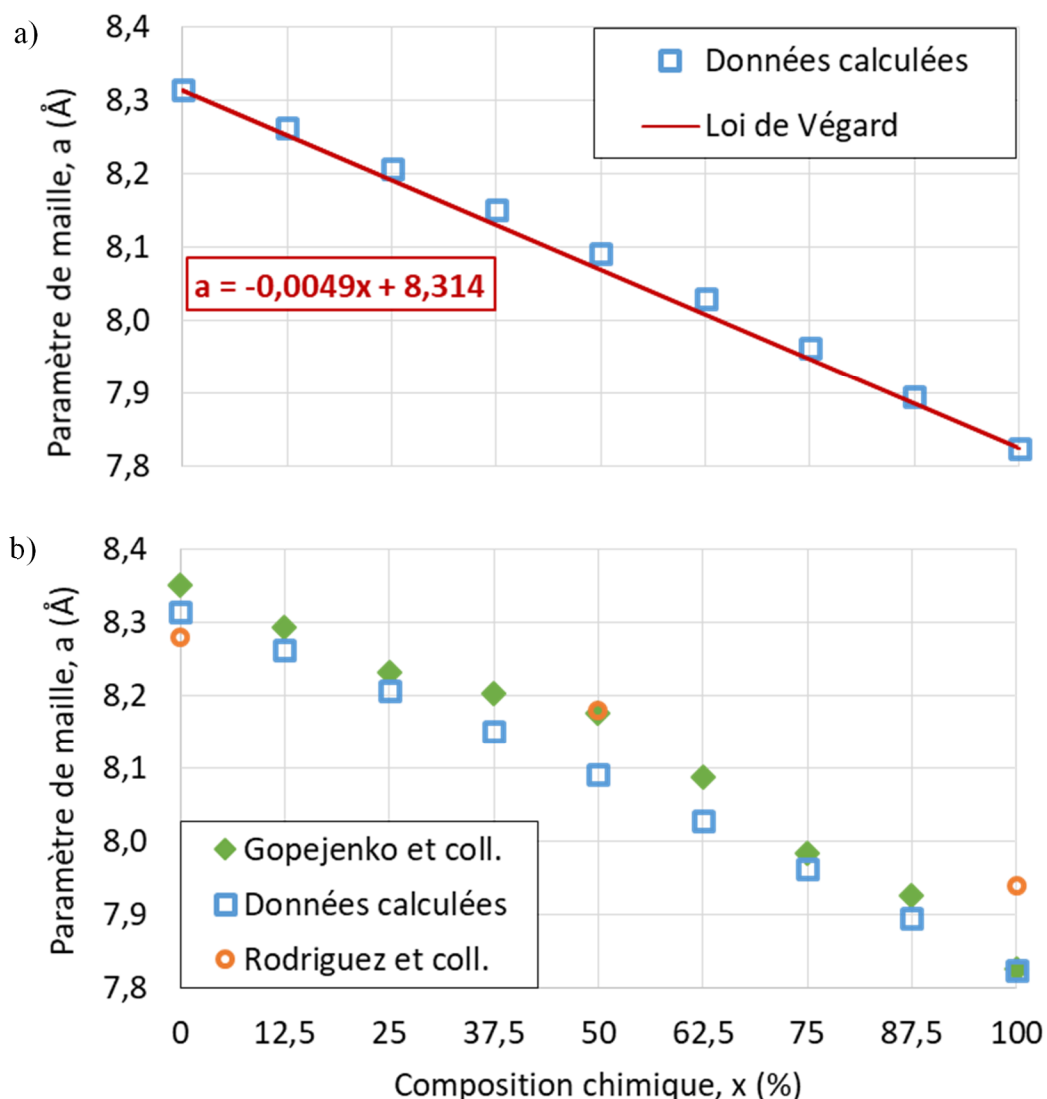


Figure IV. 3 : a) Graphique représentant l'évolution du paramètre de maille moyen calculé avec la composition chimique et comparaison avec une loi de Végard ; b) Graphique représentant l'évolution du paramètre de maille moyen calculé avec la composition chimique et comparaison avec les données de la littérature.

littérature. La tendance générale montre que toutes les valeurs obtenues sont très similaires, mis à part autour de $x = 0,5$ où les calculs de Gopejenko *et al.* [Ref. 4] et de Rodriguez *et al.* [Ref. 1] montrent un écart positif à la loi de Végard plus important. Par ailleurs, les résultats de Rodriguez *et al.* ont une allure légèrement différente des autres résultats, avec notamment une différence accrue pour $x = 1$, ce qui s'explique par la difficulté que la fonctionnelle PBE a pour modéliser le PT [Ref. 6].

Avant de nous intéresser à leurs propriétés vibrationnelles, nous allons tout d'abord nous intéresser à la structure électronique des différents systèmes.

ii. Structure électronique

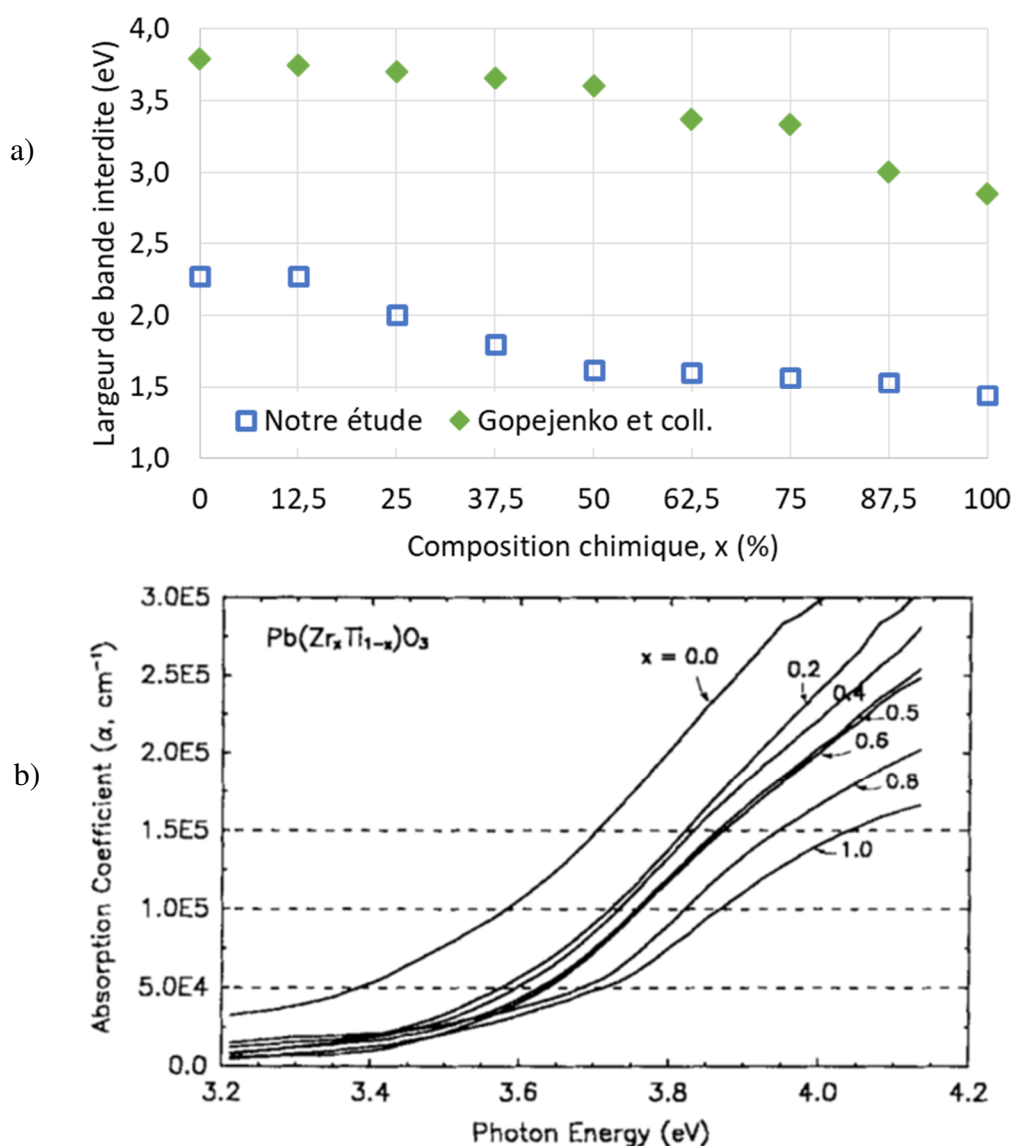
a) Largeur de bande interdite

Quelles que soient la composition et la configuration, les calculs réalisés montrent l'apparition d'une bande interdite entre la BV et la BC : les systèmes décrits sont donc bien non métalliques. Les valeurs obtenues pour la largeur de cette bande interdite sont reportées dans le tableau IV. 7.

Tableau IV. 7 : Valeur de la largeur de bande interdite (eV) calculée pour chaque configuration des différentes compositions étudiées du PZT ; pour chaque valeur de x , la valeur en bleu correspond au maximum et la valeur en gras correspond au minimum, qui est reporté sur la figure IV. 4 a.

Conf. \ x (%)	0	12,5	25	37,5	50	62,5	75	87,5	100
A	2,28	2,28	2,01	1,80	1,62	1,60	1,57	1,53	1,44
B	/	/	2,05	2,00	1,79	1,75	1,58	/	/
C	/	/	2,28	2,04	1,78	1,75	1,69	/	/
D	/	/	/	/	1,79	/	/	/	/
E	/	/	/	/	1,98	/	/	/	/
F	/	/	/	/	1,95	/	/	/	/

Ces valeurs varient de façon non négligeable d'une configuration à l'autre pour une même composition chimique et on remarquera que la configuration la plus stable énergétiquement est celle qui a systématiquement la valeur de largeur de bande interdite la plus élevée. Pour analyser plus précisément l'évolution avec la composition chimique de ce 'gap' électronique, nous considérons par la suite uniquement le minimum obtenu pour chaque composition, car il correspond à l'énergie à fournir pour qu'au moins une des configurations absorbe un rayonnement incident. Globalement, ces valeurs diminuent avec l'augmentation du taux de Ti mais ne suivent pas une loi de Végard comme le montre la figure IV. 4 a. Par ailleurs, les valeurs



obtenues sont fortement sous-estimées quand on les compare aux valeurs expérimentales présentées sur la figure IV. 4 b [Ref. 7], contrairement à celles de Gopejenko *et al.* Ce résultat était attendu puisque ces derniers ont utilisé une fonctionnelle hybride, plus apte à décrire le ‘gap’ électronique que les GGA telle que celle utilisée ici. En revanche, si l’amplitude des variations du ‘gap’ n’est pas respectée, la tendance générale est plutôt bien décrite : lorsque le taux de Ti augmente, la valeur du ‘gap’ diminue progressivement dans la partie riche en Zr du diagramme de phase jusqu’à atteindre un plateau, puis finit par chuter proche du PT pur.

b) Analyse de population de Mulliken

Sur la figure IV. 5, nous présentons l’évolution des charges moyennes obtenues sur chaque type d’atome pour les différentes compositions du PZT. Ces valeurs sont obtenues en

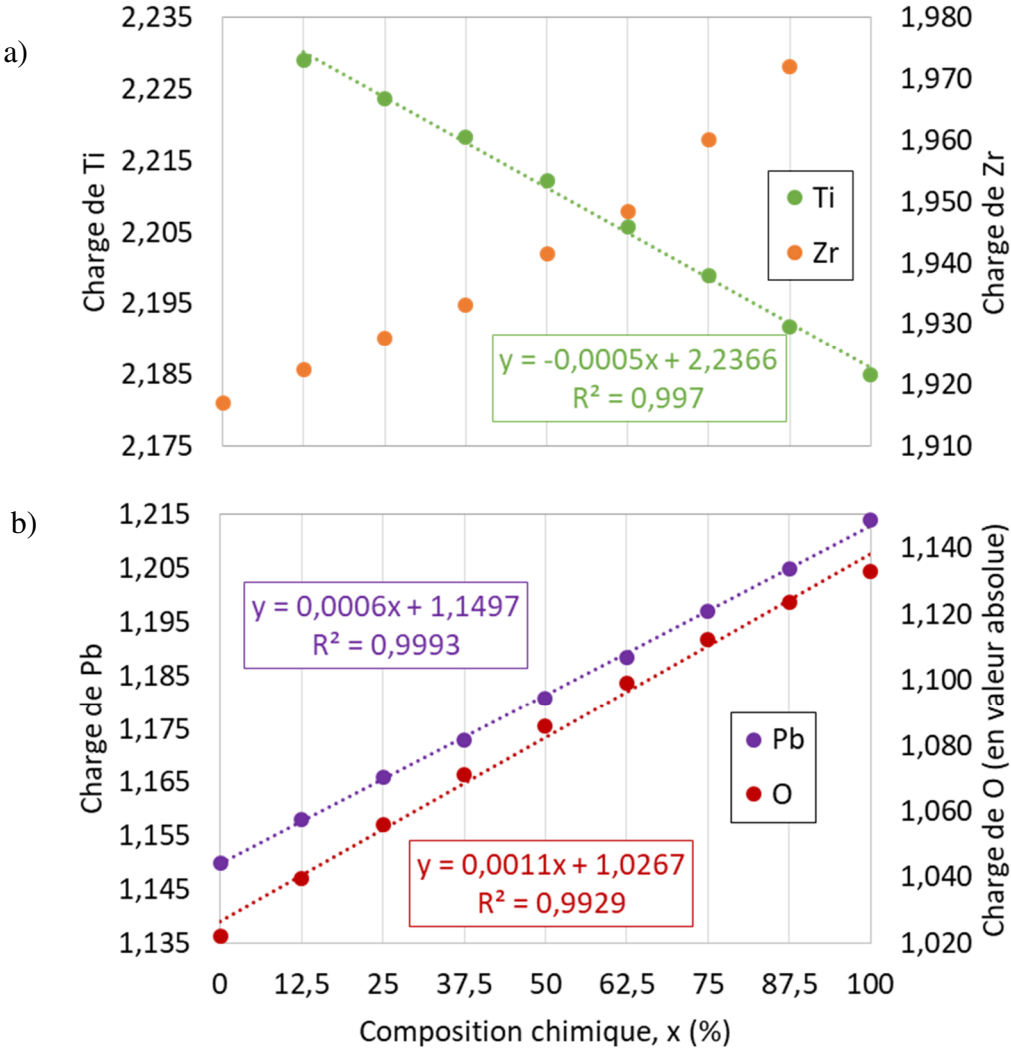


Figure IV. 5 : Évolution des charges de Mulliken moyennes des différents atomes du PZT avec la composition chimique, x (%) ; a) Cas des atomes de Ti et de Zr et b) Cas des atomes de Pb et d’O.

calculant la valeur moyenne dans chaque configuration puis en faisant une moyenne pondérée sur ces configurations. Les moyennes obtenues pour chaque configuration ainsi que les valeurs extrêmes peuvent être trouvées en annexe.

On a vu dans le chapitre précédent que le PT est globalement plus ionique que le PZ, ce qui est en accord avec la tendance observée dans le PZT pour les atomes de Pb, de Zr et d'O qui voient leur charge augmenter, en valeur absolue, avec la valeur de x . L'évolution des charges des atomes de Ti est, quant à elle, moins intuitive car ils voient leur charge diminuer. Cette évolution s'explique en partie par la forte ionicité de la liaison Ti-O : en effet, les atomes d'O liés aux atomes de Ti vont avoir tendance à attirer les électrons de ces derniers (ce transfert est d'ailleurs très visible lorsqu'on s'intéresse à l'évolution des charges extrêmes des atomes d'O présentée et interprétée en annexe). Si un atome d'O est lié à deux atomes de Ti, le transfert d'électrons de chacun des deux atomes de Ti vers l'atome d'O sera moins important que si l'atome d'O était lié à un seul atome de Ti. En conclusion, plus il y a de Ti dans le cristal, plus les atomes d'O vont avoir d'atomes de Ti premiers voisins en moyenne, et plus le transfert d'électrons des atomes de Ti vers les atomes d'O sera réparti entre les atomes de Ti, ce qui explique partiellement la diminution de la charge des atomes de Ti.

Comme on peut le voir sur la figure IV. 6, cette augmentation du caractère ionique de PZT est concomitante de l'affaiblissement de la covalence des liaisons métal-O, en particulier pour les liaisons Zr-O dont le recouvrement chute fortement.

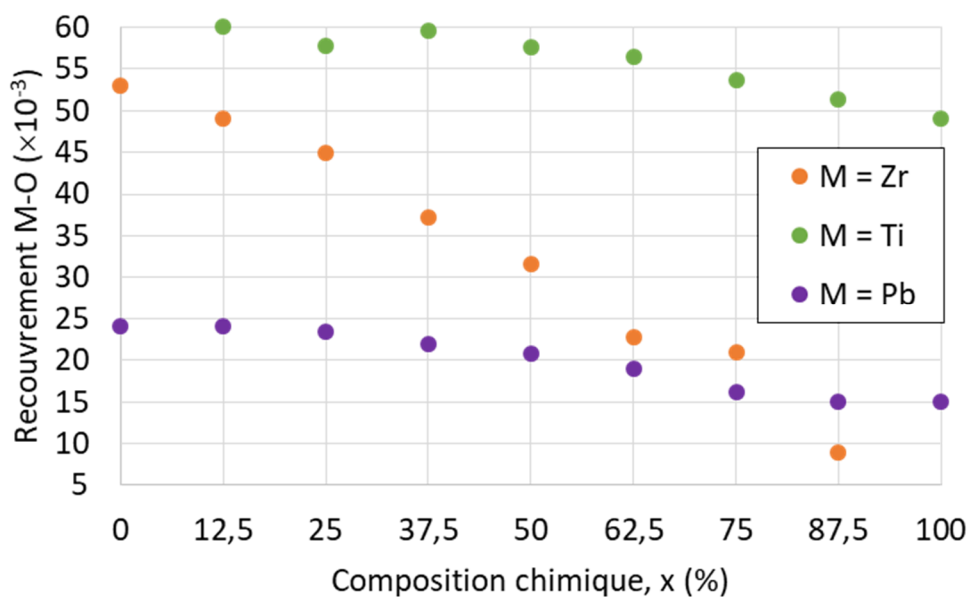


Figure IV. 6 : Évolution des recouvrements de Mulliken moyens entre les différents atomes métalliques ($M = \text{Zr}, \text{Ti}$ et Pb) et les atomes d'O avec la composition chimique, x (%).

Ces caractéristiques électroniques du cristal, notamment son ionicité, peuvent être utilisées pour comprendre l'évolution des propriétés diélectriques.

iii. Tenseur diélectrique

Pour chaque configuration de toutes les compositions chimiques étudiées, nous avons déterminé les éléments de matrice du tenseur diélectrique, listés dans le tableau IV. 8.

Tableau IV. 8 : Valeurs calculées des éléments diagonaux du tenseur diélectrique pour chaque configuration des différentes compositions étudiées de PZT cubique et valeur moyenne calculée en prenant en compte la dégénérescence de chaque configuration ainsi que l'orientation aléatoire de chacune d'entre elles. Les résultats des configurations les plus stables sont en gras et les valeurs égales, pour un système donné, sont présentées en bleu.

Conf.	Élément	x = 0	x = 0,125	x = 0,25	x = 0,375	x = 0,5	x = 0,625	x = 0,75	x = 0,875	x = 1
A	ϵ_{xx}^{∞}	6,9733	7,1560	7,3376	7,5325	7,7212	7,8782	8,0381	8,2014	8,3633
	ϵ_{yy}^{∞}	6,9733	7,1560	7,3376	7,5325	7,7212	7,8782	8,0381	8,2014	8,3633
	ϵ_{zz}^{∞}	6,9733	7,1560	7,3579	7,5128	7,6889	7,8657	8,0481	8,2014	8,3633
B	ϵ_{xx}^{∞}	/	/	7,3326	7,5230	7,6992	7,8713	8,0308	/	/
	ϵ_{yy}^{∞}	/	/	7,3326	7,5068	7,6992	7,8584	8,0308	/	/
	ϵ_{zz}^{∞}	/	/	7,3301	7,5068	7,6992	7,8584	8,0322	/	/
C	ϵ_{xx}^{∞}	/	/	7,3297	7,5016	7,6915	7,8521	8,0316	/	/
	ϵ_{yy}^{∞}	/	/	7,3297	7,5016	7,6915	7,8521	8,0316	/	/
	ϵ_{zz}^{∞}	/	/	7,3297	7,5016	7,6761	7,8521	8,0316	/	/
D	ϵ_{xx}^{∞}	/	/	/	/	7,6977	/	/	/	/
	ϵ_{yy}^{∞}	/	/	/	/	7,6987	/	/	/	/
	ϵ_{zz}^{∞}	/	/	/	/	7,6977	/	/	/	/
E	ϵ_{xx}^{∞}	/	/	/	/	7,6641	/	/	/	/
	ϵ_{yy}^{∞}	/	/	/	/	7,6641	/	/	/	/
	ϵ_{zz}^{∞}	/	/	/	/	7,6641	/	/	/	/
F	ϵ_{xx}^{∞}	/	/	/	/	7,6756	/	/	/	/
	ϵ_{yy}^{∞}	/	/	/	/	7,6756	/	/	/	/
	ϵ_{zz}^{∞}	/	/	/	/	7,7047	/	/	/	/
Moyenne	6,9733	7,1560	7,3369	7,5166	7,6932	7,8660	8,0357	8,2014	8,3633	

Malgré notre modélisation en P1 et la réduction du nombre d'éléments de symétrie par rapport aux phases PT et PZ pures, nous n'avons obtenu que des tenseurs diagonaux dont les trois composantes non nulles ne sont pas toujours égales. Les valeurs obtenues pour une même configuration d'une composition chimique donnée sont égales dans deux directions différentes lorsque le champ électrique incident "voit" la même chose dans ces deux directions, *i.e.* lorsque la représentation en projection utilisée dans ce manuscrit est la même dans les deux directions considérées. Il est important de noter que la configuration la plus stable possède systématiquement la même valeur de constante diélectrique dans les trois directions principales, ce qui confirme que les atomes de Ti et de Zr ont tendance à se répartir de façon homogène dans cette solution solide. On remarque également que les valeurs obtenues croissent de PZ à PT (voir figure IV. 7).

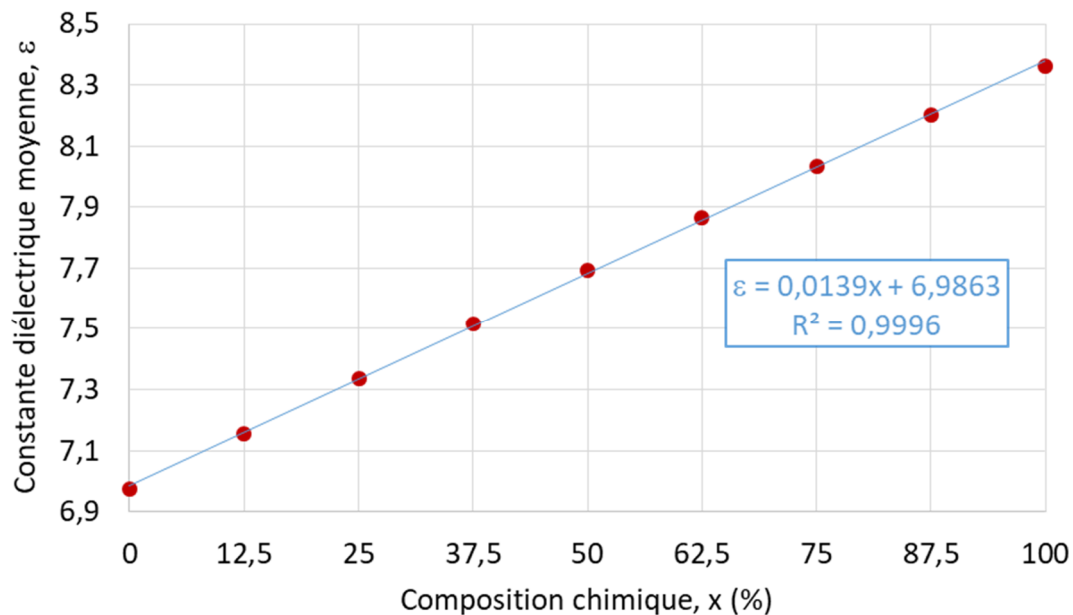


Figure IV. 7 : Évolution de la constante diélectrique théorique moyenne avec la proportion de Ti pour PZT cubique et sa régression linéaire.

Cette constante diélectrique moyenne évolue donc avec la composition chimique du système en suivant une loi affine croissante, ce qui est en accord avec les observations faites plus tôt concernant l'ionicté des différents atomes : ces derniers étant de plus en plus ioniques, de PZ vers PT, ils sont également plus sensibles à la présence d'un champ électrique.

Si la valeur de ϵ nous permet de mesurer l'importance de l'interaction de PZT avec un champ électrique en-dehors des résonances, c'est grâce à la spectroscopie IR que nous allons pouvoir observer le phénomène de résonance dans le cas des niveaux vibrationnels.

iv. Spectres d'absorption IR

a) Allure globale des spectres

Le but de notre étude étant de modéliser des spectres d'absorption IR et puisqu'il y a 117 modes de vibration par configuration, nous ne nous intéressons ici qu'aux modes TO actifs en absorption IR. Les spectres calculés pour chaque configuration sont présentés en annexe, et ce pour toutes les compositions chimiques étudiées. Pour simplifier la visualisation, dans tout le manuscrit (sauf mention contraire), les spectres de raies obtenus par calculs ont été convolués par une fonction gaussienne normalisée ayant une largeur à mi-hauteur FWHM (pour 'full width at half maximum' en anglais) de 30 cm^{-1} :

$$G(\sigma) = \frac{2}{\text{FWHM}} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \exp\left(-\frac{4 \cdot \ln(2) \cdot \sigma^2}{\text{FWHM}^2}\right)$$

L'analyse a montré que les spectres des différentes configurations pour une même composition chimique sont assez semblables et qu'il y a une certaine systématique dans l'allure de ces spectres : ils possèdent tous un grand nombre de pics d'absorption d'intensités relativement faibles entre 0 et 400 cm^{-1} ainsi que un, deux ou trois pics plutôt intenses entre 400 et 800 cm^{-1} . Pour une composition chimique donnée, si la position des pics à bas nombres d'onde est variable d'une configuration à l'autre, elle est au contraire très peu modifiée pour les pics à hauts nombres d'onde, lorsqu'on s'intéresse à une composition chimique donnée. Étant donné que ces pics ne dépendent pas de la configuration, on peut alors penser que la position et le nombre de pics entre 400 et 800 cm^{-1} est uniquement caractéristique de la composition chimique et non de l'environnement local. Le spectre d'absorption IR peut ainsi être un indicateur efficace de la composition chimique.

Pour analyser maintenant l'évolution de ces spectres avec la composition chimique, nous avons calculé un spectre moyen pour chaque valeur de x , en le pondérant une fois de plus par la dégénérescence de chaque configuration. Ceux-ci sont représentés sur la figure IV. 8. On peut voir l'apparition de nombreuses bandes supplémentaires dans les spectres de PZT par rapport à ceux de PZ et de PT, ce qui est dû à la brisure de symétrie locale provoquée par la substitution atomique. Par ailleurs, la position des bandes dans la partie des hauts nombres d'onde du spectre est effectivement bien distincte d'une composition à l'autre, ce qui confirme l'observation faite précédemment. D'autre part, l'évolution de ces bandes est assez régulière et

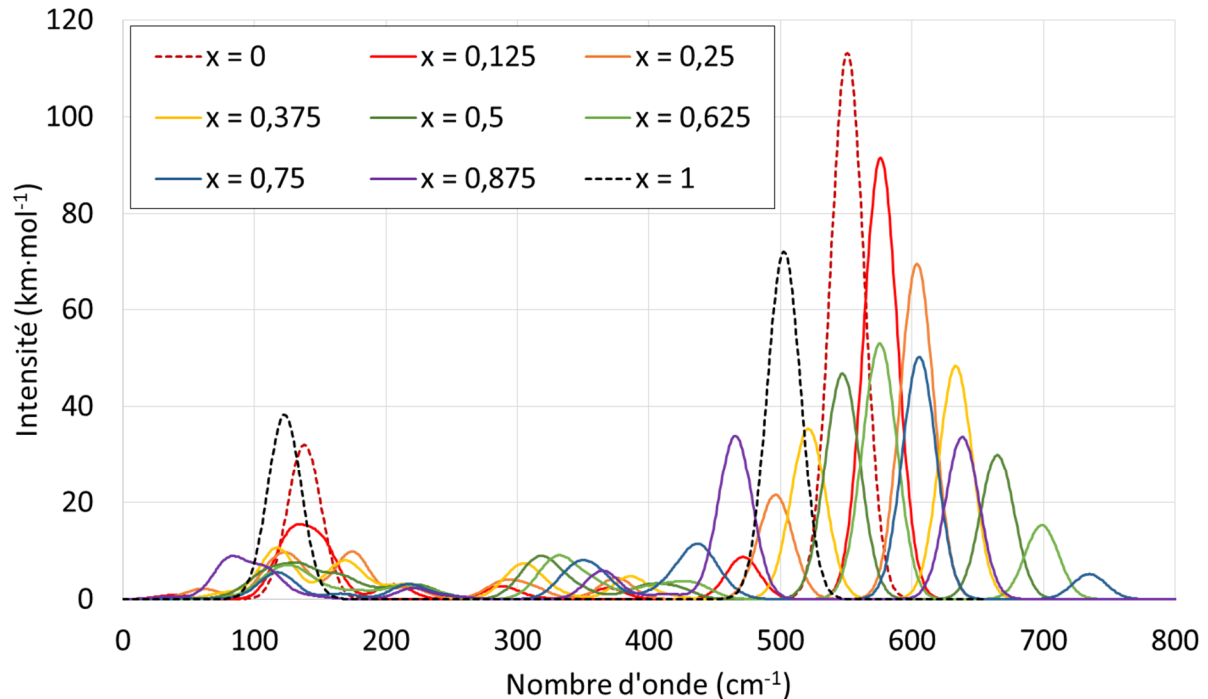


Figure IV. 8 : Évolution du spectre d'absorption IR moyen calculé pour les différentes compositions chimiques de PZT dans sa phase cubique.

on peut distinguer trois types de bandes qui vont avoir des comportements similaires :

- l'augmentation de la valeur de x provoque un décalage progressif vers les hauts nombres d'onde de la bande (appelée bande 1) vers 550 cm⁻¹ observée pour le PZ pur, accompagné d'une baisse d'intensité puis d'une disparition à partir de x = 0,875 (quand elle arrive autour de 750 cm⁻¹) ;
- l'apparition d'une bande (appelée bande 2) pour un nombre d'onde à 475 cm⁻¹ à partir de x = 0,125. Cette bande va elle aussi subir un décalage progressif vers les hauts nombres d'onde avec tout d'abord une augmentation d'intensité, jusqu'à son maximum pour x = 0,625 suivie d'une baisse d'intensité qui se termine par une disparition complète lorsque x = 1 ;
- une troisième bande (appelée bande 3) fait son apparition vers 430 cm⁻¹ pour x = 0,75 et croît en intensité, tout en se décalant elle aussi vers les hauts nombres d'onde, jusqu'au cas de PT pur.

Une évolution similaire est observée pour la bande située entre 280 et 370 cm⁻¹ : elle apparaît pour x = 0,125, se décale petit à petit vers les hauts nombres d'onde et augmente en intensité jusqu'à x = 0,625 avant de diminuer jusqu'à disparaître lorsque x = 1. Cependant, cette bande étant faible en intensité et variant dans une gamme moins étendue de nombres d'onde que les

bandes évoquées précédemment, elle serait plus difficile à utiliser expérimentalement pour caractériser la composition chimique d'un PZT cubique.

Les autres bandes observées à plus faibles nombres d'onde ne présentent pas de systématique notable concernant leur évolution avec la composition chimique. Elles sont très peu intenses, sauf pour le PZ et le PT purs qui ont déjà été étudiés dans le chapitre précédent. Par la suite, nous allons donc nous intéresser uniquement aux modes associés aux bandes observées entre 400 et 800 cm^{-1} .

b) Analyse des modes de vibration associés aux bandes observées entre 400 et 800 cm^{-1}

Afin de comprendre ce qu'il se passe dans la région située entre 400 et 800 cm^{-1} en allant de PZ vers PT, nous avons analysé les modes normaux de vibration associés aux bandes observées dans cette région.

La bande 1 correspond à des vibrations d'élongations symétriques des liaisons Zr-O de chaque chaîne $\dots - \text{O} - \text{Zr} - \text{O} - \text{Zr} - \text{O} - \dots$, en phase entre elles. Ces chaînes sont de moins en moins nombreuses au fur et à mesure que certains atomes de Zr sont remplacés par des atomes de Ti. Cette réduction du nombre de chaînes alternées explique la baisse en intensité de la bande, jusqu'à sa disparition totale pour $x = 0,875$, c'est-à-dire lorsque plus aucune chaîne de ce type n'est modélisée avec notre supermaille ; dans le matériau réel, une composante doit subsister tant que $x < 1$, avec une intensité fortement diminuée.

La bande 2 correspond à des vibrations d'élongations symétriques des liaisons Zr-O et Ti-O des chaînes alternées $\dots - \text{O} - \text{Zr} - \text{O} - \text{Ti} - \text{O} - \dots$, en phase les unes avec les autres, accompagnées de faibles déformations angulaires $\text{O} - \widehat{\text{Ti}} - \text{O}$ avec les atomes d'oxygène situés en-dehors de la chaîne. L'intensité associée commence par augmenter puis diminue jusqu'à son annulation pour PT pur. Cependant, la modification de la quantité de chaîne alternée ne suffit pas à expliquer les variations observées car on s'attendrait alors à une évolution symétrique de part et d'autre de la bande à $x = 0,5$, ce qui n'est pas le cas. En effet, l'intensité d'absorption pour un mode donné étant proportionnelle à la variation du moment dipolaire lors de la vibration associée, l'étude statistique ne permet de donner qu'une image qualitative et le calcul précis du tenseur de Born reste nécessaire pour pouvoir prévoir cette évolution.

Enfin, la bande 3 correspond à des vibrations d'élongations symétriques des liaisons Ti-O des chaînes $\dots - \text{O} - \text{Ti} - \text{O} - \text{Ti} - \text{O} - \dots$, en phase les unes avec les autres. Si ces vibrations existent dès le cas $x = 0,25$, elles ne commencent à avoir des intensités non

négligeables qu'à partir de $x = 0,75$ et augmentent en intensité jusqu'au cas de PT pur.

Dans tous les cas, l'augmentation de la valeur de x provoque un décalage vers les grands nombres d'onde des pics observés. Dans le chapitre III, nous avons montré que PZ étant plus covalent que PT, ses fréquences de vibration sont plus grandes. Or, en étudiant la structure électronique, on a vu que le système est de moins en moins covalent lors du passage de PZ à PT. On s'attendrait donc à avoir une diminution progressive des fréquences de vibration associées. Malheureusement, cette analyse n'est valable que si l'on compare des systèmes analogues, ce qui est le cas de PT et de PZ purs, mais pas des PZT. En effet, la substitution progressive des atomes de Zr par des atomes de Ti va entraîner une contraction tout aussi progressive de la maille, menant à des distances Ti-O plus longues que la distance d'équilibre idéale qu'on trouve dans PT, ainsi qu'à des distances Zr-O plus courtes que la distance d'équilibre idéale de PZ. De ce fait, l'ensemble du cristal est à son état d'équilibre, mais localement chaque liaison est contrainte. Pour rationaliser les évolutions des positions des bandes, on peut ici avancer le fait que la contraction de la maille, et donc des liaisons, a tendance à durcir les modes : les atomes étant de plus en plus proches, la répulsion à courte distance due au principe d'exclusion de Pauli est de plus en plus forte pour une même amplitude de déplacement d'un atome vers ses voisins. Cette tendance resserre le puits de potentiel autour de la position d'équilibre dans l'approximation harmonique, d'où le décalage vers les hauts nombres d'onde des bandes associées aux différents modes. Cette évolution est nette pour les modes à haute énergie (tous ceux entre 280 et 800 cm^{-1}) mais n'est pas observée pour les modes à basse énergie, certainement parce que ces derniers ne correspondent pas à des modes d'élongation mais à des déformations angulaires et sont donc moins sensibles.

Jusqu'ici nous avons analysé le spectre d'absorption IR calculé et avons présenté les principaux éléments utiles à l'interprétation d'un spectre expérimental. Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, PT et PZ possèdent dans leur phase cubique des modes de vibration ayant une fréquence de vibration imaginaire, liée au caractère instable de la phase cubique à 0 K. Le même phénomène se retrouve lors de la modélisation des compositions chimiques intermédiaires de PZT dans sa phase cubique. Une partie de ces modes (fréquence, dégénérescence et intensité) est présentée en annexe. Tous ces modes correspondent principalement à des déformations angulaires $\text{O}-\widehat{\text{Ti}}-\text{O}$ et $\text{O}-\widehat{\text{Zr}}-\text{O}$ et l'on retrouve généralement un mode intense issu du mode mou 0T_{1u} de PT et de PZ cubiques (mode en gras dans le tableau de l'annexe).

C. Conclusion

Dans cette partie, nous avons mis en place une méthode statistique pour modéliser une solution solide, telle que PZT dans sa phase cubique, basée sur l'étude *ab initio* des différentes configurations possibles lors de l'utilisation de la méthode de la supermaille. Le caractère de solution solide semble être bien décrit par cette méthode, ce qui n'était pas évident *a priori*. De plus, les résultats obtenus concernant les structures géométrique et électronique sont en accords avec les données expérimentales disponibles et nous ont permis d'aller jusqu'à l'interprétation du spectre d'absorption IR de PZT cubique, en expliquant notamment son évolution lors du passage progressif de PZ pur à PT pur *via* la substitution des atomes de Zr par des atomes de Ti. Cependant, nous avons montré au chapitre précédent que nous décrivons moins bien les phases cubiques de PT et de PZ que leurs phases à basse température, ce qui doit donc également être le cas pour PZT. De plus, nous avons vu au chapitre I que les phases à basse température ont de plus nombreuses applications potentielles. Pour cette étude, nous avons choisi de nous concentrer sur la phase quadratique de PZT.

III. La phase quadratique de PZT

A. Présentation des systèmes et énergies associées

La même méthodologie que pour la phase cubique a été utilisée pour la phase quadratique. Ici, en revanche, nous avons pris en compte la symétrie de chaque configuration en déterminant son groupe d'espace et n'avons utilisé aucune contrainte supplémentaire.






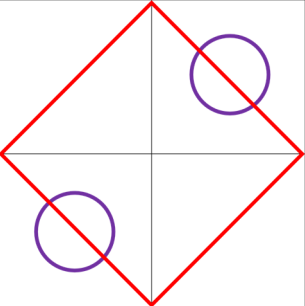


Le nombre total de configurations est le même que dans la phase cubique et nombre d'entre elles sont équivalentes par symétrie, comme précédemment. Cependant, la baisse en symétrie par rapport à la phase cubique entraîne un nombre de configurations à prendre en compte beaucoup plus important. Heureusement, la prise en compte des éléments de symétrie, lorsqu'il y en a, permet de diminuer la dimensionnalité des systèmes.


































Une synthèse des différentes configurations (avec leur dégénérescence et leur groupe d'espace) de chaque composition chimique considérée ($0,5 \leq x \leq 1$) est donnée dans le tableau IV. 9, avec la même nomenclature que précédemment. L'ensemble des configurations, classées, est présenté en annexe.

D'autre part, les énergies relatives, ramenées à un groupement PbXO_3 , obtenues après

optimisation de structure géométrique sont présentées dans le tableau IV. 10 pour toutes les configurations de chaque composition chimique.

Tableau IV. 9 : Présentation des configurations étudiées pour x valant 0,875, 0,75, 0,625 et 0,5. Ces configurations sont présentées dans la supermaille $2 \times 2 \times 2$ qui est la maille considérée, sauf pour certaines configurations où, pour des raisons de symétries, nous avons travaillé dans la supermaille symbolisée en rouge.

x	Configuration Groupe d'espace (dégénérescence)	Représentation 2D		Configuration Groupe d'espace (dégénérescence)	Représentation 2D	
0,875	A Cm11 (8)			/	/	
0,75	A Pm (8)			D P1 (8)		
						
	B Pmm2 (4)			E Cm11 (4)		
	C Cm11 (4)			/	/	

0,625	A Cm11 (8)			D Cm11 (8)		
						
	B P1 (16)			E Cm11 (8)		
						
	C P1 (16)			/	/	
						
0,5	A P4mm (2)			F P1 (16)		
						
	B Cm11 (8)			G P1 (8)		
						
	C P1 (16)			H Pm (4)		
						












	D			I	
	Cm11			Pmm2	
	(8)			(2)	
	E			J	
Pm			Pmm2		
(4)			(2)		

Tableau IV. 10 : Comparaison des énergies des différentes configurations pour les compositions chimiques nécessitant une étude statistique. Pour chaque x , les valeurs reportées correspondent à l'écart en énergie de la configuration correspondante, ramenée à un groupement $PbXO_3$, avec celle de la configuration la plus stable (donnée en meV et arrondie au μeV).

Conf.	$x = 75 \%$	$x = 62,5 \%$	$x = 50 \%$
A	21,393	28,086	59,087
B	0	28,112	53,169
C	3,161	31,741	45,043
D	14,116	0	52,508
E	7,583	15,807	63,166
F	/	/	41,605
G	/	/	62,149
H	/	/	56,085
I	/	/	0
J	/	/	34,101

Contrairement au cas de la phase cubique, on n'observe aucune systématique dans le classement énergétique des différentes configurations : l'éloignement des atomes de Ti n'est apparemment pas le facteur de stabilité prépondérant, certainement parce que les liaisons Ti-O et Zr-O ne sont pas toutes équivalentes ici. Par ailleurs, les énergies relatives deviennent très vite élevées, ce qui signifie que peu de configurations vont avoir un poids statistique conséquent dans une statistique de Maxwell-Boltzmann. Cependant, nous allons à nouveau nous intéresser à toutes ces configurations, en commençant par leur structure géométrique.

B. Évolution de la structure géométrique avec la composition

i. Cas $x = 0,875$

Pour le cas $x = 0,875$, on ne trouve qu'une configuration. Cette dernière est monoclinique avec un mode de réseau C ; nous présentons donc les paramètres de maille dans la maille primitive :

$$a = b = 7,7834 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 8,3852 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90,0003^\circ \approx 90^\circ \quad \text{et} \quad \gamma = 90,0000^\circ$$

Pour analyser la structure locale de la cage d'atomes d'O autour des atomes de Ti et de Zr nous reportons dans le tableau IV. 11 les distances aux premier et deuxième voisins.

Tableau IV. 11 : Distances moyennes Ti-O et Zr-O dans PZT avec $x = 0,875$; comparaison avec PT et PZ purs.

	Liaison Ti-O (Å)		Liaison Zr-O (Å)	
	Distance au premier voisin, O ₍₁₎	Distance au deuxième voisin, O ₍₂₎	Distance au premier voisin, O ₍₁₎	Distance au deuxième voisin, O ₍₂₎
PZT	1,777	1,958	1,963	2,068
PT et PZ purs	1,784	1,966	2,054	2,054

Les paramètres de maille et les distances métal-O ont été déterminés pour chaque configuration des différentes compositions chimiques du PZT ; nous les listons dans les paragraphes qui suivent avant de les interpréter.

ii. Cas $x = 0,75$

Tableau IV. 12 : Paramètres de maille des cinq configurations de PZT ($x = 0,75$) ; les valeurs en italiques sont fixées par symétrie. Comparaison avec les valeurs expérimentales obtenues sur un film mince de 91 nm d'épaisseur (les pourcentages entre parenthèses représentent les écarts relatifs entre la théorie et l'expérience).

Conf.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
A	7,8247 (- 2 %)	7,8314 (-2 %)	8,4669 (4 %)	90	89,9996 (0 %)	90
B	7,8338 (-2 %)	7,8338 (-2 %)	8,4298 (3 %)	90	90	90,0000 (0 %)
C	7,8092 (-2 %)	7,8092 (-2 %)	8,5780 (5 %)	89,9999 (0 %)	89,9999 (0 %)	90,0000 (0 %)
D	7,8439 (-2 %)	7,8613 (-1 %)	8,4033 (3 %)	90,0002 (0 %)	90,0003 (0 %)	90,0000 (0 %)
E	7,8481 (-2 %)	7,8481 (-2 %)	8,4202 (3 %)	89,9998 (0 %)	89,9998 (0 %)	90,0000 (0 %)
Moyenne	7,8361 (-2 %)		8,4526 (4%)	90,0 (0 %)	90,0 (0 %)	90,0 (0 %)
Exp. ^a	7,94		8,20	90	90	90

Tableau IV. 13 : Distances moyennes Ti-O et Zr-O dans PZT avec $x = 0,75$; comparaison avec PT et PZ purs.

Conf.	Liaison Ti-O (Å)		Liaison Zr-O (Å)	
	Distance au premier voisin, O ₍₁₎	Distance au deuxième voisin, O ₍₂₎	Distance au premier voisin, O ₍₁₎	Distance au deuxième voisin, O ₍₂₎
A	1,772	1,962	1,964	2,036
B	1,778	1,972	1,963	2,076
C	1,766	1,940	1,966	2,083
D	1,784	1,943	1,955	2,072

^a Le film a été réalisé au C2N par Thomas Maroutian par ablation LASER pulsé (PLD pour 'Pulsed LASER Deposition' en anglais) à partir d'une cible de $\text{PbZr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ synthétisée au SP2M, au sein de l'ICMMO, par Raphaël Haumont.

E	1,772	1,953	1,976	2,074
Moyenne	1,775	1,954	1,963	2,064
PT / PZ purs	1,784	1,966	2,054	2,054

iii. Cas $x = 0,625$

Tableau IV. 14 : Paramètres de maille des cinq configurations de PZT ($x = 0,625$) ; comparaison avec les valeurs expérimentales tirées de [Ref. 8] et réalisées à 10 K sur un échantillon de $PbZr_{0,4}Ti_{0,6}O_3$ (les pourcentages entre parenthèses représentent les écarts relatifs entre la théorie et l'expérience).

Conf.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
A	7,8773 (-2 %)	7,8773 (-2 %)	8,5016 (2 %)	89,9986 (0 %)	89,9986 (0 %)	90,0000 (0 %)
B	7,8845 (-2 %)	7,8581 (-2 %)	8,5912	89,9998 (0 %)	90,0014 (0 %)	90,0000 (0 %)
C	7,9066 (-1 %)	7,9116 (-1 %)	8,4506 (1 %)	89,9995 (0 %)	89,9983 (0 %)	90,0000 (0 %)
D	7,8743 (-2 %)	7,8743 (-2 %)	8,5672 (3 %)	89,9998 (0 %)	89,9998 (0 %)	90,0000 (0 %)
E	7,9152 (-1 %)	7,9152 (-1 %)	8,4063 (1 %)	90,0014 (0 %)	90,0014 (0 %)	89,9999 (0 %)
Moyenne	7,8897 (-1 %)		8,5084 (2 %)	90,0 (0 %)	90,0 (0 %)	90,0 (0 %)
Exp.	7,984		8,3516	90	90	90

Tableau IV. 15 : Distances moyennes Ti-O et Zr-O dans PZT avec $x = 0,625$; comparaison avec PT et PZ purs.

Conf.	Liaison Ti-O (Å)		Liaison Zr-O (Å)	
	Distance au premier voisin, $O_{(1)}$	Distance au deuxième voisin, $O_{(2)}$	Distance au premier voisin, $O_{(1)}$	Distance au deuxième voisin, $O_{(2)}$
A	1,771	1,983	1,967	2,048
B	1,767	1,940	1,957	2,057

C	1,772	1,953	1,967	2,053
D	1,765	1,951	1,971	2,087
E	1,789	1,954	1,951	2,081
Moyenne	1,772	1,953	1,962	2,062
PT / PZ purs	1,784	1,966	2,054	2,054

iv. Cas $x = 0,5$

Tableau IV. 16 : Paramètres de maille des cinq configurations de PZT ($x = 0,5$) ; comparaison avec les valeurs expérimentales tirées de [Ref. 9] et réalisées à 20 K sur un échantillon de $PbZr_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ (les pourcentages entre parenthèses représentent les écarts relatifs entre la théorie et l'expérience).

Conf.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
A	7,9330 (-2 %)	7,9330 (-2 %)	8,5246 (3 %)	90,0000 (0 %)	90,0000 (-0,5 %)	90,0000 (0 %)
B	7,9679 (-2 %)	7,9679 (-2 %)	8,4665 (2 %)	90,0000 (0 %)	90,0000 (-0,5 %)	90,0000 (0 %)
C	7,9413 (-2 %)	7,9241 (-2 %)	8,5901 (4 %)	90,0000 (0 %)	90,0013 (-0,5 %)	90,0000 (0 %)
D	7,9351 (-2 %)	7,9351 (-2 %)	8,5765 (4 %)	89,9992 (0 %)	89,9992 (-0,5 %)	90,0000 (0 %)
E	7,9785 (-1 %)	7,9803 (-1 %)	8,4626 (2 %)	90,0000 (0 %)	90,0005 (-0,5 %)	90,0000 (0 %)
F	7,9513 (-2 %)	7,9369 (-2 %)	8,5639 (3 %)	90,0005 (0 %)	90,0017 (-0,5 %)	90,0000 (0 %)
G	7,9447 (-2 %)	7,9449 (-2 %)	8,5834 (4 %)	89,9998 (0 %)	89,9997 (-0,5 %)	90,0000 (0 %)
H	7,8890 (-3 %)	7,9477 (-2 %)	8,6751 (5 %)	90,0000 (0 %)	90,0015 (-0,5 %)	90,0000 (0 %)
I	7,9172 (-2 %)	7,9172 (-2 %)	8,6468 (4 %)	90,0000 (0 %)	90,0000 (-0,5 %)	90,0000 (0 %)
J	7,9803 (-1 %)	7,9803 (-1 %)	8,3983 (1 %)	90,0000 (0 %)	90,0000 (-0,5 %)	89,9999 (0 %)
Moyenne	7,9438 (-2 %)		8,5595 (3 %)	90,0 (0 %)	90,0 (0 %)	90,0 (0 %)
Exp.	8,091	8,072	8,276	90	90,496	90

Tableau IV. 17 : Distances moyennes Ti-O et Zr-O dans PZT avec $x = 0,5$; comparaison avec PT et PZ purs.

Conf.	Liaison Ti-O (Å)		Liaison Zr-O (Å)	
	Distance au premier voisin, O ₍₁₎	Distance au deuxième voisin, O ₍₂₎	Distance au premier voisin, O ₍₁₎	Distance au deuxième voisin, O ₍₂₎
A	1,766	2,005	1,971	2,062
B	1,776	1,969	1,965	2,064
C	1,762	1,958	1,966	2,062
D	1,774	1,956	1,956	2,063
E	1,767	1,958	1,969	2,049
F	1,772	1,951	1,957	2,067
G	1,764	1,948	1,960	2,046
H	1,762	1,932	1,956	2,048
I	1,756	1,960	1,975	2,094
J	1,811	1,964	1,942	2,092
Moyenne	1,798	1,956	1,961	2,062
PT / PZ purs	1,784	1,966	2,054	2,054

v. Bilans et interprétations

Par comparaison des paramètres de maille des différentes configurations d'une composition chimique donnée, il apparaît que, comme pour la phase cubique, il y a peu de différences entre eux. La même conclusion que dans la partie précédente peut donc être faite : toutes les configurations peuvent se succéder les unes à côté / en-dessous des autres sans créer de contraintes trop importantes, ce qui est en accord avec une répartition aléatoire des atomes de Ti et de Zr dans la solution solide.

D'autre part, il s'avère que ces résultats de calculs (ainsi que les valeurs moyennes pour

chaque composition chimique) sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles : l'écart relatif entre la théorie et l'expérience est toujours strictement inférieur à 5 % en valeur absolue. Notre méthodologie semble donc adaptée à l'étude de la phase quadratique de PZT.

Sur la figure IV. 9, nous avons reporté les valeurs moyennes des paramètres de maille calculés en fonction de la composition chimique. Si la référence est le PT ($x = 100 \%$), on remarque que les paramètres de maille augmentent de droite à gauche. Comme dans PZT cubique, l'ajout d'atomes de Zr, plus gros que les atomes de Ti, provoque une expansion de la maille. Cette expansion est linéaire pour a et b alors que l'on observe un léger écart positif à une loi de Végard pour c . Cependant, on peut comparer les coefficients directeurs des lois de Végard obtenus : $5,4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA} \cdot \%^{-1}$ pour c , contre $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA} \cdot \%^{-1}$ pour a et b . Ces valeurs sont proches et encadrent la valeur obtenue pour la phase cubique : $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ \AA} \cdot \%^{-1}$. On doit donc avoir une expansion volumique du même ordre de grandeur pour les deux phases de PZT. Ces résultats sont donc cohérents et encourageants car le comportement observé s'écarte peu de celui attendu pour une solution solide idéale.

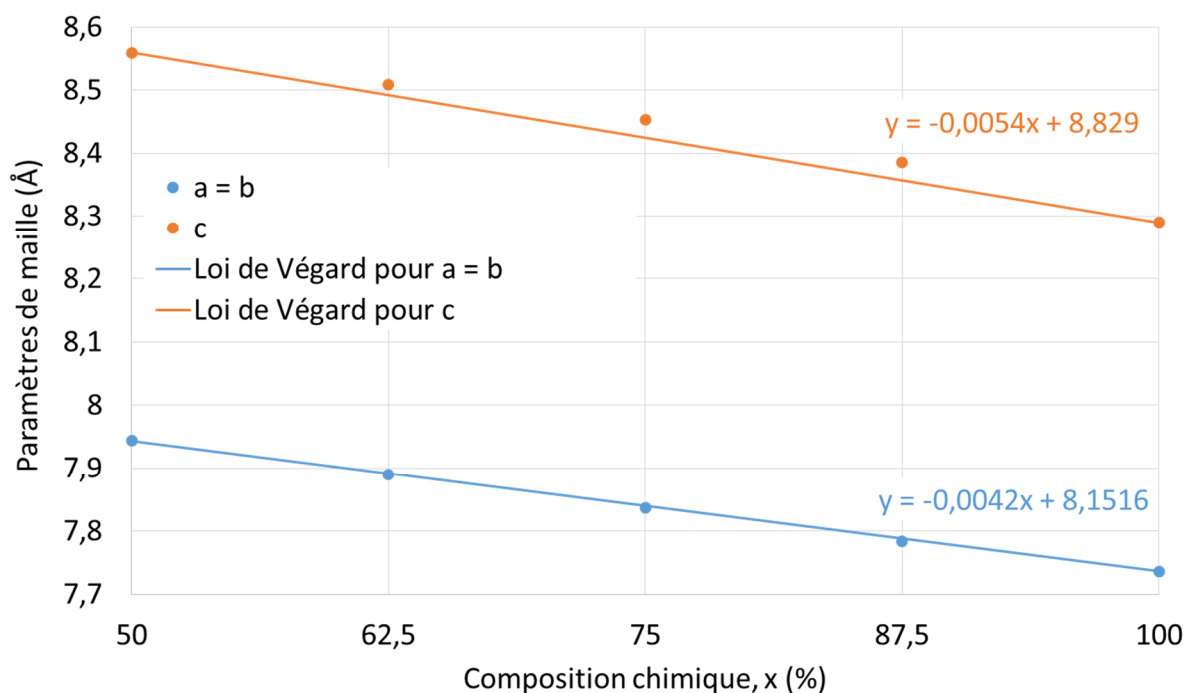


Figure IV. 9 : Représentation graphique de l'évolution des paramètres de maille quadratique, a ($a = b$) et c , de PZT en fonction de la proportion en Ti par rapport au Zr, x (en %) ; comparaison avec une loi de Végard.

Après nous être intéressé à la géométrie globale, il est légitime de se demander quelles sont les caractéristiques locales observées autour des atomes de Ti et de Zr. En effet, dans la phase cubique du PT et du PZ purs, les deux atomes possèdent le même environnement structural, ce qui n'est pas le cas du PT et du PZ à basse température. On remarque tout d'abord que les distances Ti-O varient très peu avec l'ajout d'atomes de Zr et restent très proches des valeurs du PT pur. Concernant les liaisons Zr-O, elles sont elles aussi de longueurs très similaires pour toutes les compositions chimiques du PZT quadratique et les distances Zr-O₍₂₎ sont les mêmes que dans le PZ pur. Cependant, les liaisons Zr-O₍₁₎ sont plus courtes dans PZT que dans PZ : dans cette phase, les atomes de Zr prennent la place des atomes de Ti en adoptant le même environnement chimique que ce dernier, c'est-à-dire qu'ils se trouvent au centre d'une pyramide à base carrée formée d'un O₍₁₎ au sommet et de quatre O₍₂₎ sur la base.

Au final, la substitution d'atomes de Ti par des atomes de Zr dans PT quadratique (en-dessous de 50 % de substitution) conserve la géométrie globale et locale du cristal sans changement significatif de structure, excepté l'expansion volumique due à la différence de taille entre les atomes de Ti et de Zr. Qu'en est-il de la structure électronique ?

C. Évolution de la structure électronique avec la composition

i. Population de Mulliken

Commençons par nous intéresser aux valeurs du recouvrement moyen métal-O lors de la substitution d'atomes de Ti par des atomes de Zr dans PZT quadratique : cette évolution est présentée sur la figure IV. 10 (valeurs calculées en prenant en compte toutes les liaisons de chaque configuration avec la dégénérescence de ces dernières). On remarque tout d'abord que cette évolution peut être considérée comme linéaire pour tous les recouvrements étudiés ici. Par ailleurs, on peut diviser le graphique en trois parties :

- les liaisons Pb-O à bas recouvrements ;
- les liaisons Ti-O₍₂₎ et Zr-O₍₂₎ à recouvrements intermédiaires ;
- les liaisons Ti-O₍₁₎ et Zr-O₍₁₎ à forts recouvrements.

Les comportements étant quasi-identiques au sein de chacune de ces portions du graphique, les atomes de Ti et de Zr ont non seulement le même environnement géométrique mais aussi des comportements chimiques semblables : leurs liaisons avec des atomes d'O₍₂₎ ne changent pas, ou très peu, avec la proportion de Zr, ce qui n'est pas le cas des liaisons avec les atomes d'O₍₁₎.

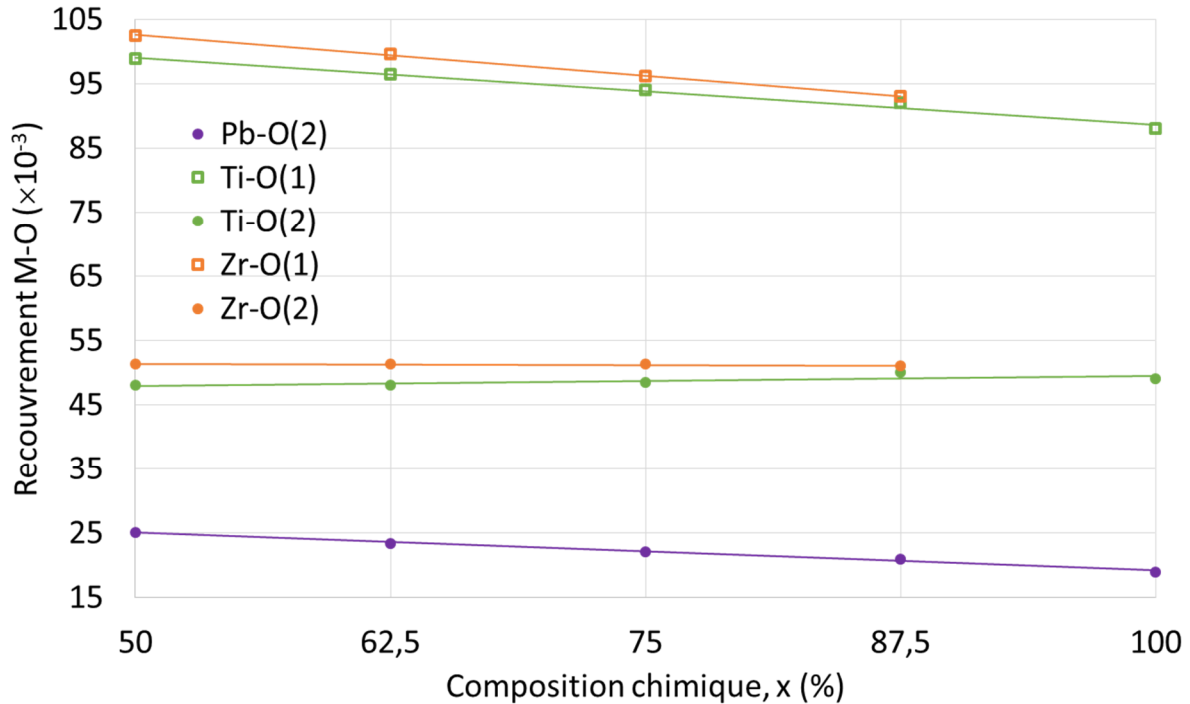


Figure IV. 10 : Évolution avec la composition chimique, x (en %), des recouvrements moyens $M-O$ pour les trois métaux ($M = Pb, Ti$ ou Zr) avec les différents types d'atomes d'O.

En effet, on observe un renforcement non négligeable de ces liaisons de droite à gauche, *i.e.* par augmentation du taux de Zr dans PZT. Les liaisons Pb-O subissent une évolution similaire mais dans une moindre mesure. Ce résultat peut paraître surprenant puisque les paramètres de maille ont plutôt tendance à augmenter, mais comme montré précédemment, malgré cette évolution du paramètre de maille, les distances Ti-O et Zr-O ne varient pas, ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour les recouvrements. De plus, cette observation concorde avec ce qui a déjà été observé dans la phase cubique de PZT

Outre les recouvrements interatomiques, l'analyse de population de Mulliken donne une estimation des charges atomiques. Les valeurs moyennes obtenues en prenant en compte tous les atomes de chaque configuration puis en faisant une moyenne statistique à l'aide des dégénérescences ont été calculées et reportées en fonction de la composition chimique sur la figure IV. 11. De même que les recouvrements, toutes les charges évoluent de façon linéaire avec la valeur de x . Comme pour la phase cubique, l'augmentation du caractère covalent s'accompagne d'une diminution de l'ionicté lorsqu'on substitue de plus en plus d'atomes de Ti par des atomes de Zr. En effet, si les charges des atomes de Ti et de Zr ne changent pas au cours de la substitution, celles des atomes de Pb et d'O diminuent assez fortement. Cependant, il y a une différence notable avec la phase cubique : dans cette dernière, l'augmentation du taux

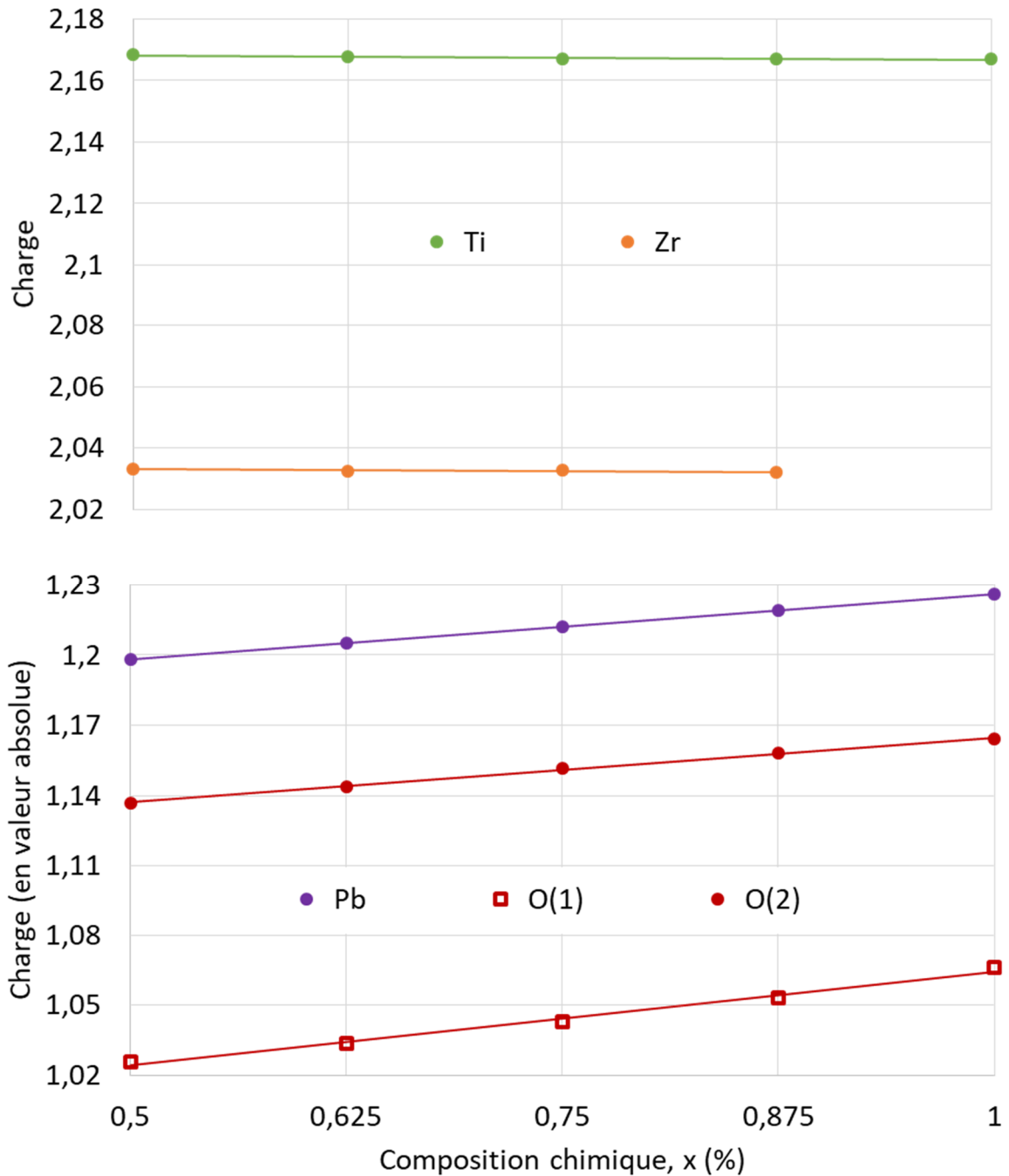


Figure IV. 11 : Évolution des charges atomiques moyennes (en valeur absolue) des atomes constituant le PZT en fonction de la composition chimique de ce dernier, x (en %).

de Zr s'accompagnait d'un transfert d'électrons des atomes de Ti vers les atomes de Zr, ce qui n'est pas le cas ici puisque les charges restent constantes. Cette analyse confirme bien que les atomes de Ti et de Zr jouent, ici, des rôles équivalents.

Cette analyse de Mulliken donne un premier aperçu de la structure électronique du PZT dans sa phase quadratique, vision que nous allons compléter par l'étude de la largeur de bande interdite.

ii. Étude de la largeur de bande interdite

Les largeurs de bandes interdites obtenues dans la maille $2 \times 2 \times 2$ pour les différentes configurations de chaque composition sont présentées dans le tableau IV. 18 avec les points de la ZB1 entre lesquels se situe ce ‘gap’.

Tableau IV. 18 : Valeur de la largeur de bande interdite (eV) calculée dans la supermaille $2 \times 2 \times 2$ pour chaque configuration des différentes compositions étudiées du PZT ; la valeur en bleu correspond au maximum pour chaque valeur de x ; celle en gras correspond au minimum pour chaque valeur de x ; celle en italique correspond à celle de la configuration la plus stable. Nous avons précisé entre parenthèses les points de la ZB1 (de la BV vers la BC) entre lesquels se situe ce ‘gap’ dans la maille de travail, en utilisant la notation d’un système cristallin orthorhombique et avec $Z/2$ le point k situé en $(0 \ 0 \ 1/2)$ dans la ZB1.

Conf. \ x	0,5	0,625	0,75	0,875	1
A	1,66 (X → Γ)	1,64 (Γ → Γ)	1,61 (Γ → Γ)	<i>1,58</i> (Γ → Γ)	<i>1,49</i> (X → Γ)
B	1,85 (Γ → Z)	1,85 (Γ → Z)	1,61 (S → Γ)	/	/
C	1,87 (Γ → Z)	1,83 (Γ → Z)	<i>1,82</i> (Γ → Γ)	/	/
D	1,86 (Γ → Z)	<i>1,87</i> (Γ → Z)	1,81 (Γ → Γ)	/	/
E	2,06 (Γ → Γ)	1,81 (Γ → Γ)	1,81 (Γ → Γ)	/	/
F	2,07 (Γ → Z/2)	/	/	/	/
G	2,09 (Γ → Γ)	/	/	/	/
H	2,09 (Γ → Γ)	/	/	/	/
I	<i>2,13</i> (S → Z)	/	/	/	/
J	1,97 (S → Γ)	/	/	/	/

Si on se ramène dans la supermaille $2 \times 2 \times 2$ tous les ‘gaps’ sont directs et obtenus en Γ

pour x variant entre 0,75 et 1. Cependant ce n'est pas le cas de toutes les configurations des deux autres compositions étudiées : il est également direct et mesuré en Γ pour les configurations A et E de PZT avec $x = 0,625$ ainsi que pour les configurations A, E, G, H et J de PZT avec $x = 0,5$, mais il est indirect pour les autres configurations. En effet, il se situe entre Γ et le point k de coordonnées $(0\ 0\ \frac{1}{2})$ pour la configuration F de PZT avec $x = 0,5$ et entre Γ et Z pour les autres configurations : la direction $(0\ 0\ 1)$ semble donc jouer un rôle particulier par rapport aux autres directions.

Contrairement à la phase cubique, aucune corrélation notable n'apparaît entre la stabilité des configurations et la valeur de la largeur de bande interdite.

Comme dans le cas de la phase cubique, le 'gap' a tendance à augmenter par substitution du Ti par le Zr, certainement à cause de l'augmentation du caractère covalent observé pour certaines liaisons métal-O avec l'augmentation du taux d'atomes de Zr. Cependant, si on s'intéresse au 'gap' minimal, on remarque qu'il ne varie pas beaucoup. Il reste proche de la valeur obtenue pour PT pur et se rapproche peu de celle de PZ pur (2,59 eV). Par ailleurs, l'évolution est similaire dans les deux phases de PZT : la valeur augmente du PT pur au $\text{PbZr}_{0,125}\text{Ti}_{0,875}\text{O}_3$ puis ne croit plus que légèrement jusqu'au $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$. Cet accroissement peut être relié au renforcement de la covalence observé lors de l'analyse de Mulliken des liaisons du cristal, ce qui a tendance à creuser l'écart entre la BV et la BC. D'autre part, et sans doute pour les mêmes raisons, les valeurs calculées pour la phase cubique sont systématiquement inférieures à celles de la phase quadratique.

Comme dans le cas du PZT cubique, les propriétés électroniques, et notamment le caractère plus ou moins ionique des atomes, peuvent influencer les propriétés diélectriques du PZT quadratique.

D. Évolution des propriétés diélectriques avec la composition

Même si tous les systèmes étudiés ici n'ont pas été modélisés dans un groupe d'espace quadratique, les tenseurs diélectriques obtenus sont tous diagonaux, ce qui confirme le fait que les axes x , y et z restent les axes optiques principaux du système. Dans le tableau IV. 19, nous avons reporté les valeurs des éléments du tenseur diélectrique théorique dans chacun des cas étudiés, ainsi que la valeur moyenne calculée en utilisant les dégénérescences des configurations et en considérant que les directions x et y sont équivalentes.

Tableau IV. 19 : Valeurs calculées des éléments diagonaux du tenseur diélectrique pour chaque configuration des différentes compositions étudiées de PZT et valeur moyenne calculée en prenant en compte le poids statistique de chaque configuration ainsi que l'orientation aléatoire (selon x et y) de chacune d'entre elles. Les éléments sont écrits en bleu lorsque les valeurs sont identiques selon x et y pour un système donné.

Conf.	Élément tensoriel	x = 50	x = 62,5	x = 75	x = 87,5	x = 100
A	ϵ_{xx}^{∞}	6,8066	6,7220	6,8405	7,0153	7,2379
	ϵ_{yy}^{∞}	6,8066	6,7219	6,8184	7,0153	7,2379
	ϵ_{zz}^{∞}	6,2645	6,3530	6,4299	6,5667	6,7313
B	ϵ_{xx}^{∞}	6,6191	6,5820	6,8784	/	/
	ϵ_{yy}^{∞}	6,6191	6,6210	6,8784	/	/
	ϵ_{zz}^{∞}	6,3001	6,2329	6,4749	/	/
C	ϵ_{xx}^{∞}	6,5076	6,7039	6,7085	/	/
	ϵ_{yy}^{∞}	6,5231	6,7177	6,7085	/	/
	ϵ_{zz}^{∞}	6,1681	6,3597	6,2966	/	/
D	ϵ_{xx}^{∞}	6,5459	6,6248	6,8772	/	/
	ϵ_{yy}^{∞}	6,5459	6,6248	6,8615	/	/
	ϵ_{zz}^{∞}	6,2055	6,2418	6,4833	/	/
E	ϵ_{xx}^{∞}	6,5992	6,7921	6,8425	/	/
	ϵ_{yy}^{∞}	6,5672	6,7921	6,8425	/	/
	ϵ_{zz}^{∞}	6,2655	6,4458	6,4481	/	/
F	ϵ_{xx}^{∞}	6,5226	/	/	/	/
	ϵ_{yy}^{∞}	6,5521	/	/	/	/
	ϵ_{zz}^{∞}	6,1971	/	/	/	/
G	ϵ_{xx}^{∞}	6,4957	/	/	/	/
	ϵ_{yy}^{∞}	6,4958	/	/	/	/
	ϵ_{zz}^{∞}	6,1593	/	/	/	/
H	ϵ_{xx}^{∞}	6,4793	/	/	/	/
	ϵ_{yy}^{∞}	6,3982	/	/	/	/
	ϵ_{zz}^{∞}	6,0927	/	/	/	/
I	ϵ_{xx}^{∞}	6,4706	/	/	/	/
	ϵ_{yy}^{∞}	6,4706	/	/	/	/

	ϵ_{zz}^{∞}	6,1002	/	/	/	/
J	ϵ_{xx}^{∞}	6,7396	/	/	/	/
	ϵ_{yy}^{∞}	6,7396	/	/	/	/
	ϵ_{zz}^{∞}	6,4401	/	/	/	/
Moyenne	$\epsilon_{xx}^{\infty} = \epsilon_{yy}^{\infty}$	6,5464	6,6805	6,8324	7,0153	7,238
	ϵ_{zz}^{∞}	6,2029	6,3180	6,4351	6,5667	6,731

On remarque que certains systèmes possèdent la même valeur de constante diélectrique selon x et y : en effet, si on analyse les configurations qui ont une telle propriété, on peut voir qu'elles sont identiques par inversion de a et de b. De plus, lorsqu'elles ne sont pas strictement égales, elles sont relativement proches, ce qui signifie que ces deux directions se comportent de façon semblable et justifie, de ce fait, le calcul d'une valeur moyenne sur ces deux directions. Par ailleurs, comme pour la phase cubique, on note que les configurations les plus stables ont systématiquement $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$.

L'analyse de ces données montre une diminution des éléments du tenseur diélectrique par substitution du Ti par le Zr, comme on peut le voir sur la figure IV. 12. De même que dans la phase cubique, cette évolution peut s'expliquer par la diminution concomitante de l'ionicité. Ces valeurs sont aussi inférieures à celles de la phase cubique pour la même raison. D'autre

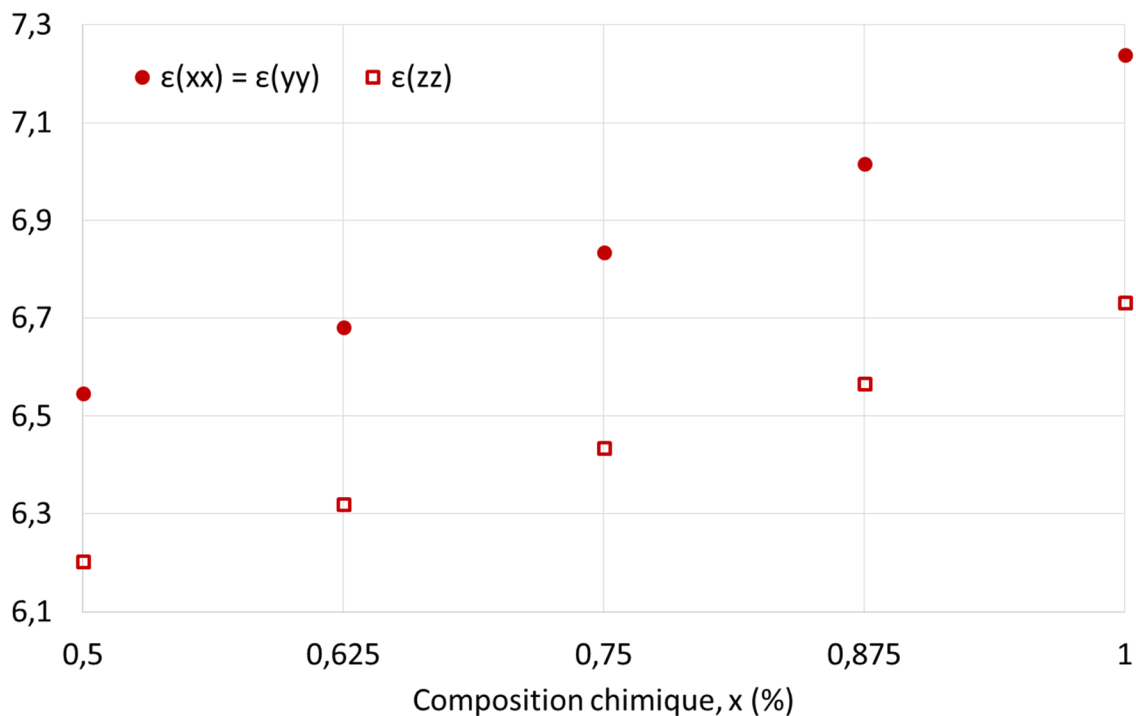


Figure IV. 12 : Évolution des éléments diagonaux du tenseur diélectrique de PZT quadratique en fonction de la composition chimique, x (en %).

part, la différence observée entre la direction z et les deux autres directions est peut-être due au caractère très covalent des liaisons dirigées selon z (en particulier Zr-O₍₁₎ et Ti-O₍₁₎) par rapport aux liaisons selon x et y.

Etant donnée la cohérence de tous ces résultats, notre modélisation semble prometteuse pour la suite, c'est-à-dire l'étude de la spectroscopie IR du PZT dans sa phase quadratique.

E. Évolution du spectre d'absorption IR et de la structure vibrationnelle de PZT avec la composition

Comme dans le cas de la phase cubique, nous nous concentrons ici uniquement sur les modes normaux actifs en absorption IR parmi les 117 modes obtenus dans chaque supermaille. Nous avons présenté en annexe les spectres de toutes les configurations des différentes compositions chimiques étudiées. Pour chaque valeur de x, toutes les configurations possèdent un spectre semblable. Contrairement à ce qui a été observé pour la phase cubique, les modes ayant de faibles fréquences de vibration (compris entre 0 et 400 cm⁻¹) présentent des bandes d'absorption dont la position ne varie pas beaucoup d'une configuration à l'autre. Au contraire, cette position est très variable à hautes fréquences (au-delà de 400 cm⁻¹) où l'on note également une multiplication des bandes d'absorption due à la brisure de symétrie causée par la substitution et à l'utilisation d'une supermaille qui ramène au point Γ de la ZB1 des modes situés, pour la maille primitive de PT pur, sur des points de haute symétrie (différents de Γ) de la ZB1. Globalement, les modes de vibration observés à basses fréquences sont très similaires aux modes 1E, 1A₁, 2E et 2A₁ observés dans le PT pur et ne semblent bouger que très peu en fréquence avec la modification de la composition chimique. Pour le vérifier, nous avons tracé les spectres d'absorption IR moyens, en ne tenant compte que de la dégénérescence des différentes configurations de chaque composition chimique et les avons reportés sur la figure IV. 13. On remarque en effet que les positions des bandes à bas nombres d'onde ne varient quasiment pas avec la composition chimique et qu'aucune systématique n'est visible à grands nombres d'onde où toutes les bandes d'absorption se rassemblent en une unique bande large située entre 450 et 750 cm⁻¹. Il paraît donc difficile d'espérer pouvoir différencier deux compositions différentes sur la base du spectre d'absorption IR : le spectre d'absorption calculé semble caractéristique de la phase quadratique mais pas forcément de la composition chimique. On peut cependant remarquer que les modes 1A₁ et 2E se rapprochent en fréquence lorsque la proportion en Zr augmente : le mode 1A₁ voit sa fréquence de vibration augmenter alors que le mode 2E la voit plutôt diminuer. Une autre évolution notable des spectres est la baisse en

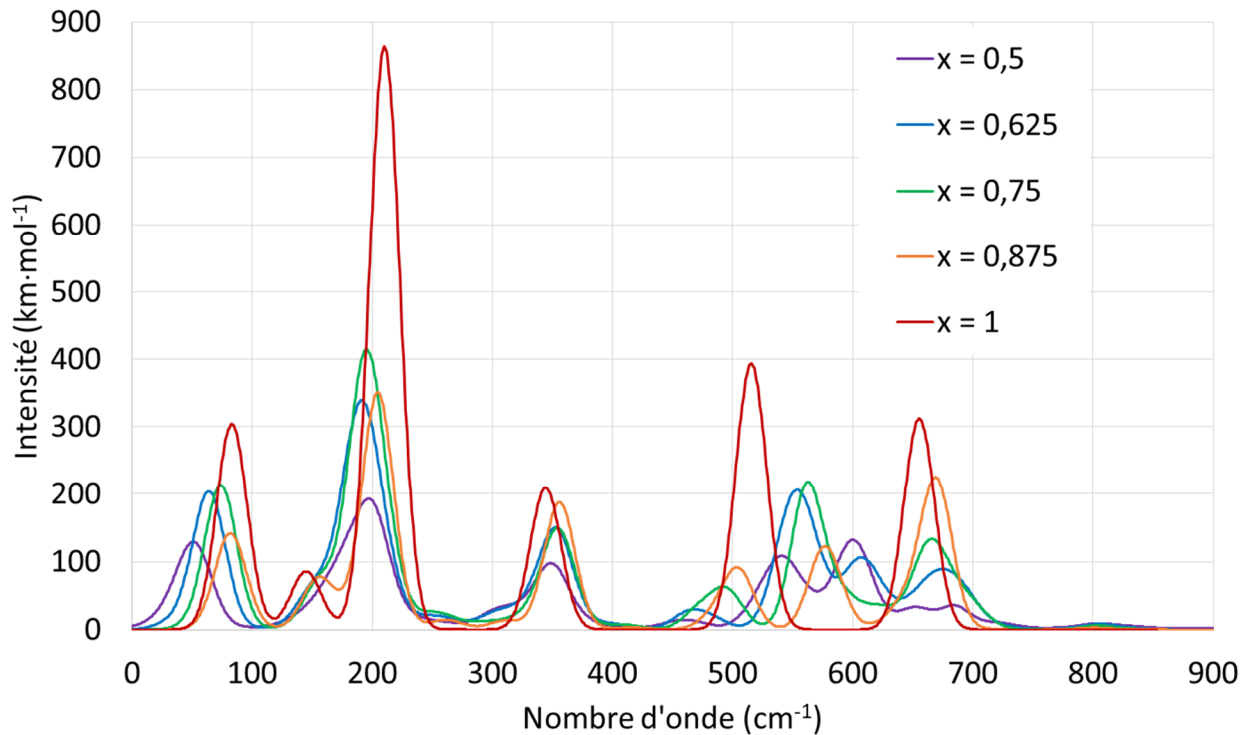


Figure IV. 13 : Spectres d'absorption IR théoriques moyens de PZT quadratique.

intensité avec l'augmentation du taux de Zr, ce qui est en accord avec le fait que les intensités d'absorption IR du PZ pur sont globalement plus faibles que celles du PT pur (voir la comparaison en annexe).

Les spectres ci-dessus ne présentent que les modes ayant des fréquences de vibration réelles, mais l'étude des fréquences imaginaires apporte des informations complémentaires sur la stabilité des systèmes étudiés. En effet, pour x compris entre 0,625 et 1, aucune configuration ne possède de fréquence de vibration imaginaire : ces systèmes-là sont donc stables. Cependant, il est intéressant de remarquer que certaines configurations présentent des modes ayant des fréquences de vibration imaginaires (de quelques dizaines de cm^{-1}) dans le cas où $x = 0,5$: les configurations C, D, F, G, H et J possèdent une ou deux fréquences de vibration imaginaire, dont une au moins est d'intensité non nulle pour les configurations C, D, F, G et J. Les modes associés correspondent principalement à des rotations autour d'un axe situé dans le plan (x, y) des octaèdres d'O autour des atomes de Zr qui, quelques fois, entraînent les mêmes rotations autour de certains atomes de Ti et des mouvements de translation d'atomes de Pb dans le plan (x, y) . Ce résultat est très intéressant car on sait que pour $x = 0,5$, la phase quadratique n'existe pas à 0 K : on attend plutôt une phase monoclinique ; notre modélisation semble donc prédire une instabilité dynamique au point Γ de la ZB1, *i.e.* une transition structurale sans

agrandissement de la maille primitive. De plus, il est important de noter qu'une combinaison de rotations telles que celles observées pour les modes ayant une fréquence de vibration imaginaire peut entraîner une rotation de la polarisation dans le plan $(1 \bar{1} 0)$ pour atteindre une phase monoclinique puis rhomboédrique, comme expliqué dans le chapitre I. Il est donc fort possible que la structure optimisée obtenue ici pour chaque configuration de PZT avec $x = 0,5$ ne corresponde qu'à un minimum local, le minimum global étant une phase monoclinique avec une polarisation selon une direction comprise dans le plan $(1 \bar{1} 0)$ et située entre les directions $[0 0 1]$ et $[1 1 1]$. Pour le vérifier, il pourrait être instructif de laisser le système évoluer en suivant le mode de vibration ayant une fréquence de vibration imaginaire et / ou d'optimiser la structure en partant de la structure expérimentale avec un angle β de $90,496^\circ$ (ici nous sommes partis de 90° pour étudier la phase quadratique). Par ailleurs, nous avons remarqué précédemment que ce sont surtout les octaèdres d'O situés autour des atomes de Zr qui subissent ces rotations : ce sont donc bien les atomes de Zr qui sont la cause de cette transition structurale. On note aussi la similitude de ces modes de vibration avec les changements structuraux observés lors de la transition du PZ pur de sa phase cubique vers sa phase orthorhombique : rotations antisymétriques des octaèdres d'O. On peut supposer que c'est la présence des atomes de Ti qui s'oppose à la transition vers une phase AFE, provoquant ainsi l'apparition d'une phase monoclinique responsable du fort caractère piézoélectrique de PZT dans cette région du diagramme de phase.

IV. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la modélisation de la phase cubique (haute température) et de la phase quadratique (basse température avec x compris entre 0,5 et 1) de PZT. Les deux phases subissent une expansion volumique par substitution des atomes de Ti de PT par des atomes de Zr et se comportent comme des solutions solides quasi-idéales. Ce résultat est un peu moins évident pour la phase quadratique dans laquelle l'éloignement des atomes minoritaires n'est pas le facteur de stabilité principal des configurations, contrairement au cas de la phase cubique. Pour chaque composition, les différentes configurations étudiées possèdent des propriétés similaires ; c'est notamment le cas des paramètres de maille, ce qui nous a permis de conclure que les différentes configurations peuvent se succéder les unes à côté / en-dessous des autres sans création de contraintes internes importantes. Sachant cela, nous avons décidé d'utiliser un modèle de champ moyen pour comparer les propriétés. Les résultats obtenus pour les différentes caractéristiques, qu'elles

soient géométriques, électroniques ou encore diélectriques, des deux phases évoluent de façon presque linéaire, conformément à une loi de Végard. Ils sont cohérents entre eux et avec les données expérimentales ou théoriques disponibles, confirmant ainsi la validité de notre approche statistique et des paramètres de calcul déterminés au chapitre précédent. Nous avons alors modélisé les spectres d'absorption IR de tous les composés étudiés.

Pour ce qui est de la phase cubique, les modes vibrant à basses fréquences se multiplient dans les PZT par rapport aux composés purs à cause de la rupture de symétrie et de l'utilisation d'une supermaille qui ramène en Γ certains modes initialement présents dans des points de haute symétrie de la ZB1 de PT et / ou de PZ. Ces modes n'évoluent pas de façon facilement interprétable avec la composition chimique. Au contraire, les modes vibrant à hautes fréquences évoluent de façon rationnelle en allant de PZ vers PT : au fur et à mesure de la substitution des atomes de Zr par des atomes de Ti, les modes impliquant des vibrations uniquement autour des atomes de Zr baissent en intensité pour laisser la place à des vibrations simultanées des liaisons Ti-O et Zr-O qui deviennent de plus en plus intenses avant de diminuer pour être remplacées par des vibrations mettant en jeu uniquement des vibrations Ti-O. Avec la substitution, tous ces modes voient leur fréquence de vibration augmenter, ce qui peut être dû à la contraction de la maille.

Par ailleurs, tous les systèmes modélisés dans cette phase présentent des modes polaires ayant une fréquence de vibration imaginaire, gage d'une instabilité dynamique de cette phase.

Le spectre d'absorption IR de la phase quadratique évolue très peu avec la composition chimique mais semble être uniquement caractéristique de la structure quadratique, les modes de vibration restant semblables à ceux du PT quadratique pur. On observe principalement un rapprochement des modes $1A_1$ et $2E$ ainsi qu'une baisse en intensité des bandes d'absorption par substitution des atomes de Ti par des atomes de Zr en allant du PT pur vers la MPB (PZT avec $x = 0,5$). On note également l'apparition de nombreuses bandes à hauts nombres d'onde qui donnent naissance à une unique bande large. Elle est due, comme dans la phase cubique, à la rupture de symétrie ainsi qu'à l'utilisation d'une supermaille.

Pour x compris entre 0,625 et 1, toutes les configurations sont dynamiquement stables car on n'observe pas de mode vibrant avec une fréquence de vibration imaginaire. Ce n'est pas le cas pour $x = 0,5$ où plusieurs configurations possèdent un mode mou correspondant principalement à des rotations des octaèdres d'O encadrant les atomes de Zr autour d'axes situés dans le plan (x, y) . Cette observation suggère que les atomes de Zr sont à l'origine d'une instabilité

dynamique qui pourrait mener à une transition structurale vers une phase plus stable telle que la phase monoclinique observée expérimentalement pour une telle composition chimique.

Références

- 1 “Structural and electronic properties of PbTiO_3 , PbZrO_3 , and $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$: First-principles density-functional studies”, J. A. Rodriguez, A. Etxeberria, L. González and A. Maiti, *J. Chem. Phys.*, 117, p. 2699-2709 (2002) ;
- 2 “Piezoelectricity in $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Studied by Density-Functional Perturbation Theory Supercell Calculations”, S. M. Kim, W. J. Lee, Y. H. Cho, M. Shim and S. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52, p. 091101-1 à 4 (2013) ;
- 3 “Oxide chemistry and local structure of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ studied by density-functional theory supercell calculations”, I. Grinberg, V. R. Cooper and A. M. Rappe, *Phys. Rev. B*, 69, p. 144118-1 à 17 (2004) ;
- 4 “Ab initio modelling of the effects of varying Zr (Ti) concentrations on the atomic and electronic properties of stoichiometric PZT solid solutions”, A. Gopejenko, S. Piskunov and Yu F. Zhukovskii, *Comput. Theor. Chem.*, 1104, p. 56–60 (2017) ;
- 5 “Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ”, B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D. E. Cox and G. Shirane, *Phys. Rev. B*, 61, p. 8687-8695 (2000) ;
- 6 “Construction of a generalized gradient approximation by restoring the density-gradient expansion and enforcing a tight Lieb–Oxford bound”, Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 128, p. 184109 1 à 8 (2008) ;
- 7 “Modified Envelope Method for Obtaining Optical Properties of Weakly Absorbing Thin Films and Its Application to Thin Films of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}$, Solid Solutions”, Chien H. Peng and Seshu B. Desu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, p. 929-938 (1994) ;
- 8 “Structure of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ near the morphotropic phase boundary”, W. Dmowski, T. Egami, L. Farber and P. K Davies, *AIP Conf. Proc.*, 582, p. 33-44 (2001) ;
- 9 “Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ”, B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D. E. Cox and G. Shirane, *Phys. Rev. B*, 61, p. 8687-8695 (2000).

Chapitre V

Au-delà du cristal parfait : surfaces de PT et lacunes d'oxygènes dans PT massif

« Il existe depuis très longtemps une immense secte d'imbéciles qui oppose sensualité et intelligence. C'est un cercle vicieux : ils se privent de volupté pour exalter leurs capacités intellectuelles, ce qui a pour résultat de les appauvrir. Ils deviennent de plus en plus stupides, ce qui les conforte dans leur conviction d'être brillants - car on n'a rien trouvé de mieux que la bêtise pour se croire intelligent. »

Amélie Nothomb dans « Métaphysique des tubes »

La seconde partie de ce chapitre, qui concerne la modélisation de lacunes d'O dans le PT massif, a été réalisée dans le cadre du stage de fin d'étude à Polytech Paris-Sud de Guoshun Qin, que j'ai co-encadré avec Émilie Amzallag et Jérôme Creuze, au sein de l'équipe SP2M, à l'ICMMO.

I. Introduction

Jusque-là, nous nous sommes attachés à décrire le PT, le PZ et le PZT en tant que matériaux massifs, infinis, parfaits, ce qui constitue un bon point de départ mais reste un modèle au-delà duquel il peut être nécessaire d'aller pour comprendre et interpréter certains phénomènes. Nous avons choisi de nous concentrer dans un premier temps sur un seul matériau : le PT.

D'une part, les matériaux réels ont une taille finie qui, avec l'essor des nouvelles technologies et la tendance à la miniaturisation qui l'accompagne, tend à diminuer chaque jour un peu plus. Or, les nanomatériaux ont parfois des propriétés très différentes de celles des matériaux massifs, ce qui nécessite de mener de nouvelles investigations avant de pouvoir les utiliser. Nous nous sommes donc intéressés à la modélisation de couches ultraminces à minces de PT dirigées selon la direction $[0\ 0\ 1]$, direction de plus haute symétrie. Nous testerons donc, dans la première partie de ce chapitre, l'effet de l'épaisseur de la couche sur son spectre d'absorption IR.

D'autre part, un matériau parfait n'existe pas à température finie car il n'est pas stable thermodynamiquement : outre les défauts mono, bi et tridimensionnels, qui dépendent souvent des conditions de synthèse et des traitements subis par le matériau, on observe l'apparition de défauts ponctuels. Parmi ces défauts, les lacunes, et plus particulièrement les lacunes d'oxygène, sont les plus observés dans les oxydes. Elles peuvent y être introduites de façon intentionnelle, ou non, selon les conditions de synthèse (atmosphère réductrice, oxydante ou addition de dopants chargés par exemple). À ce titre, nous nous sommes interrogés sur l'effet des lacunes d'O sur le spectre d'absorption IR du PT massif. Nous présenterons les résultats de cette étude théorique dans une seconde partie.

II. Surfaces $[0\ 0\ 1]$ de PT

A. Construction du 'slab'

i. Principe des modélisations

Le principe général des modélisations de couches minces en DFT périodique est présenté sur la figure V. 1. À partir de la maille primitive du cristal massif, on définit des plans atomiques par rapport à leur normale, dans notre cas la direction $[0\ 0\ 1]$. On va ensuite

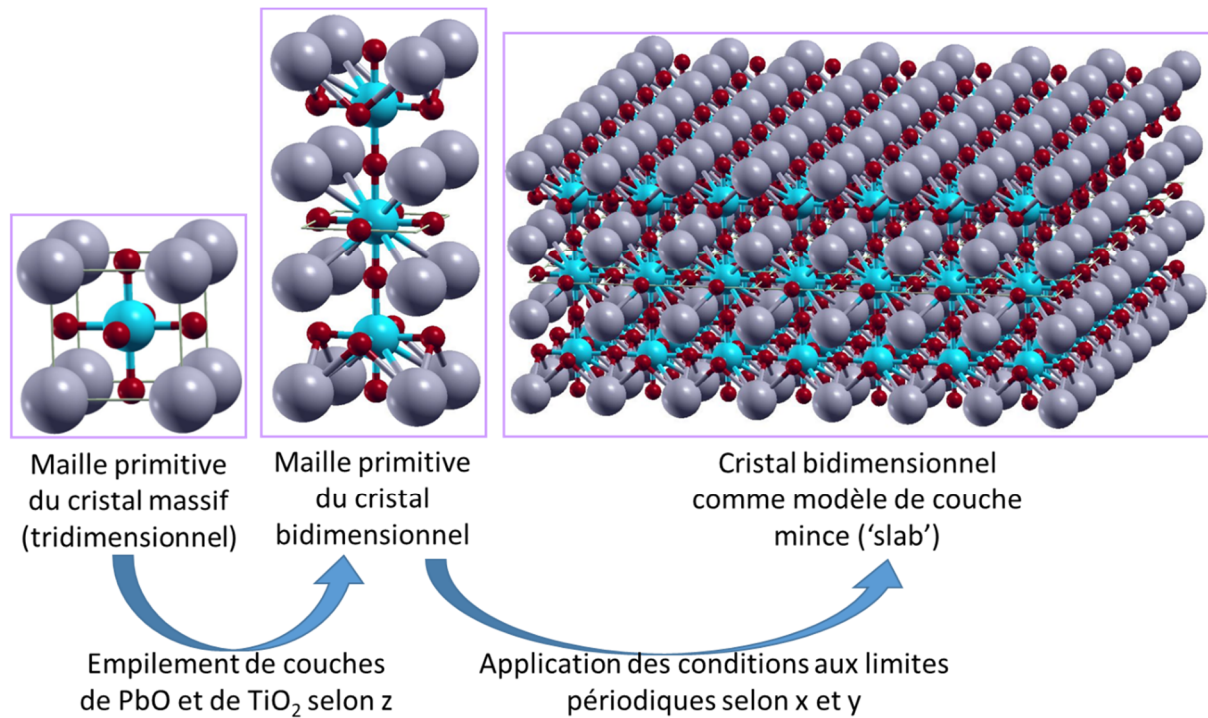


Figure V. 1 : Schéma de principe des modélisations des couches minces.

reproduire cette maille autant de fois que l'on souhaite dans cette direction du cristal bidimensionnel, qui sera la direction c , dans le but d'obtenir une nouvelle maille "épaisse". Cette dernière sera la maille primitive du 'slab'. Enfin, les conditions aux limites périodiques sont appliquées afin d'obtenir la couche désirée. Pour étudier un cristal bidimensionnel, et non tridimensionnel, un espace vide est ensuite imposé de part et d'autre de la maille dans la direction c pour éviter toute interaction entre deux surfaces dans cette direction. Le paramètre de maille c est donc contraint de valoir 500 Å quelle que soit l'épaisseur de la couche. Au final, les couches minces sont ici modélisées par des 'slabs' correspondant à des couches infinies dans deux directions de l'espace, autosupportées et dans le vide à 0 K.

ii. Stœchiométrie et symétrie

Le PT et le PZT ont déjà été modélisés en couches minces par des méthodes de type DFT [Ref. 1 à 5]. Dans ces travaux, la plupart des auteurs ont utilisé une maille symétrique par rapport à un plan σ_z situé au niveau de la couche centrale du 'slab', comme c'est le cas dans l'exemple présenté sur la figure V. 1. Ce choix permet de raccourcir les temps de calcul et donc de traiter des systèmes plus épais. Cette méthode impose une contrainte sur la couche centrale dans laquelle tous les atomes doivent être coplanaires : elle est donc, notamment, non polarisée, ce qui peut avoir une influence sur la relaxation des couches situées de part et d'autre de ce plan. Par ailleurs, nous avons réalisé une étude préliminaire avec la fonctionnelle LDA pour

étudier l'effet de cette symétrie sur le spectre d'absorption IR en travaillant sur deux 'slabs' ultraminesces :

- un 'slab' $\text{Pb}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ constitué de 4 couches de PbO et de 3 couches de TiO_2 alternées, terminé à chaque bout par une couche de PbO et qui possède un plan de symétrie σ_z . Son groupe d'espace est $P4/mmm$ (D_{2h}^1) ;
- un 'slab' $\text{Pb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ constitué de 4 couches de PbO et de 4 couches de TiO_2 alternées, terminé d'un côté par une couche de PbO et de l'autre par une couche de TiO_2 , et qui ne possède pas de plan de symétrie σ_z . Son groupe d'espace est $P4mm$ (C_{4v}^1).

Ces deux 'slabs' sont représentés sur la figure V. 2, qui présente également les résultats obtenus concernant les spectres IR de ces deux 'slabs'.

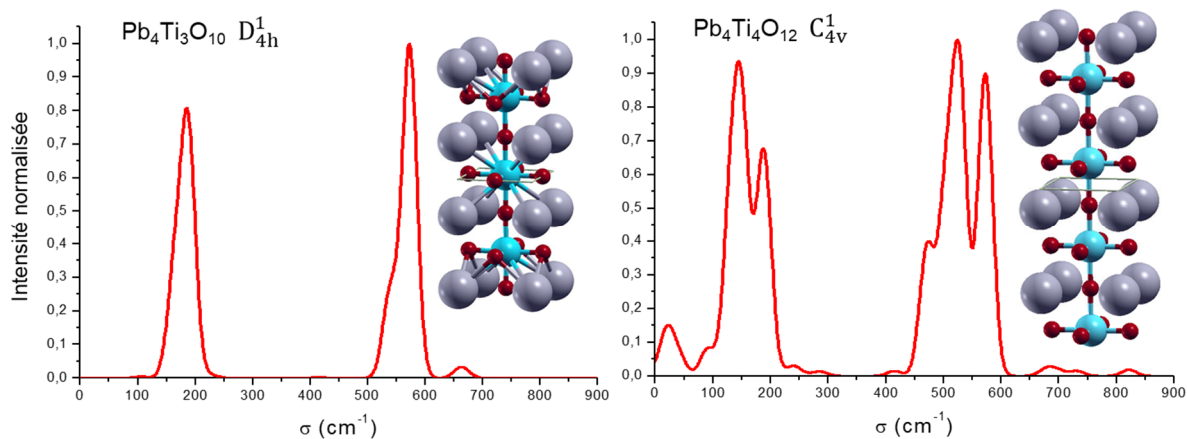


Figure V. 2 : Comparaison des spectres d'absorption IR théoriques des 'slabs' de symétrie différente : $\text{Pb}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (D_{4h}) à gauche et $\text{Pb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (C_{4v}) à droite.

On remarque que même si les pics principaux sont situés autour des mêmes nombres d'ondes, la structure du spectre est plus complexe dans le cas du $\text{Pb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ que dans celui du $\text{Pb}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. En effet, ce dernier présente plus de bandes d'absorption que son homologue symétrique. La présence du plan miroir, σ_z , fait que les modes symétriques par rapport à ce plan sont inactifs en absorption IR, ce qui réduit le nombre de modes actifs par rapport aux 'slabs' de symétrie C_{4v} (voir annexes).

Cette première analyse nous a poussé à choisir de ne modéliser que les composés non symétriques contenant autant de couches de PbO que de TiO_2 et respectant donc la stœchiométrie globale, $(\text{PbTiO}_3)_n$ où n est un entier naturel non nul, du PT. Dans toute la suite, les systèmes étudiés seront dénommés par ce nombre n de couches de la manière suivante : SLAB n , où nous avons fait varier n de 1 à 20.

Enfin, il a été montré dans la littérature [Ref. 6] que, théoriquement et en étudiant un système avec une maille doublée dans les deux directions parallèles aux surfaces du ‘slab’, une rotation des octaèdres d’O stabilise le système. Cependant, cette distorsion n’est visible que dans les deux octaèdres les plus proches des surfaces et n’est donc plus effective dès la deuxième couche de PbTiO_3 . De ce fait, pour raccourcir les temps de calculs et ainsi pouvoir modéliser des ‘slabs’ plus épais, nous avons décidé de ne pas considérer cet effet dans un premier temps.

B. Étude des ‘slabs’ non symétriques

Chaque ‘slab’ modélisé est constitué de n couches de PbTiO_3 superposées dont les paramètres et les positions atomiques de départ sont définis à partir de ceux de la phase cubique du PT massif. Chacun d’entre eux subit ensuite une optimisation de structure géométrique dans le groupe d’espace $P4mm$ sans autre contrainte, ni sur les positions atomiques ni sur les paramètres de maille. Nous présentons ici les résultats obtenus pour les ‘slabs’ optimisés.

i. Structure géométrique

Les ‘slabs’ les plus fins que nous avons modélisés sont composés de seulement quelques plans atomiques et ne font que quelques angströms d’épaisseur ; à ce titre ils sont difficilement comparables à des couches expérimentales. Cependant, le ‘slab’ le plus épais, constitué de 20 couches de PT, mesure 76 \AA d’épaisseur, ce qui est du même ordre de grandeur que les couches les plus minces synthétisables expérimentalement. Sur la figure V. 3, nous présentons l’évolution de l’épaisseur du ‘slab’ en fonction du nombre n de couches qui le composent. On obtient une excellente modélisation affine : chaque couche rajoutée provoque une augmentation systématique de $3,915 \text{ \AA}$ de l’épaisseur. On remarquera que cette valeur est plus faible que le paramètre de maille calculé pour la phase quadratique ($4,145 \text{ \AA}$), ce qui signifie que l’on a globalement une contraction selon c du PT en ‘slab’ par rapport au PT massif, quadratique ; en revanche, cette valeur est extrêmement proche de celle du paramètre de maille, c , de la phase cubique du PT massif ($3,912 \text{ \AA}$). La régression affine indique une ordonnée à l’origine loin de 0 car on ne modélise pas des ‘slabs’ symétriques : l’épaisseur pour le cas $n = 1$ correspond à l’écart entre deux plans PbO et TiO_2 , et non entre deux plans du même type.

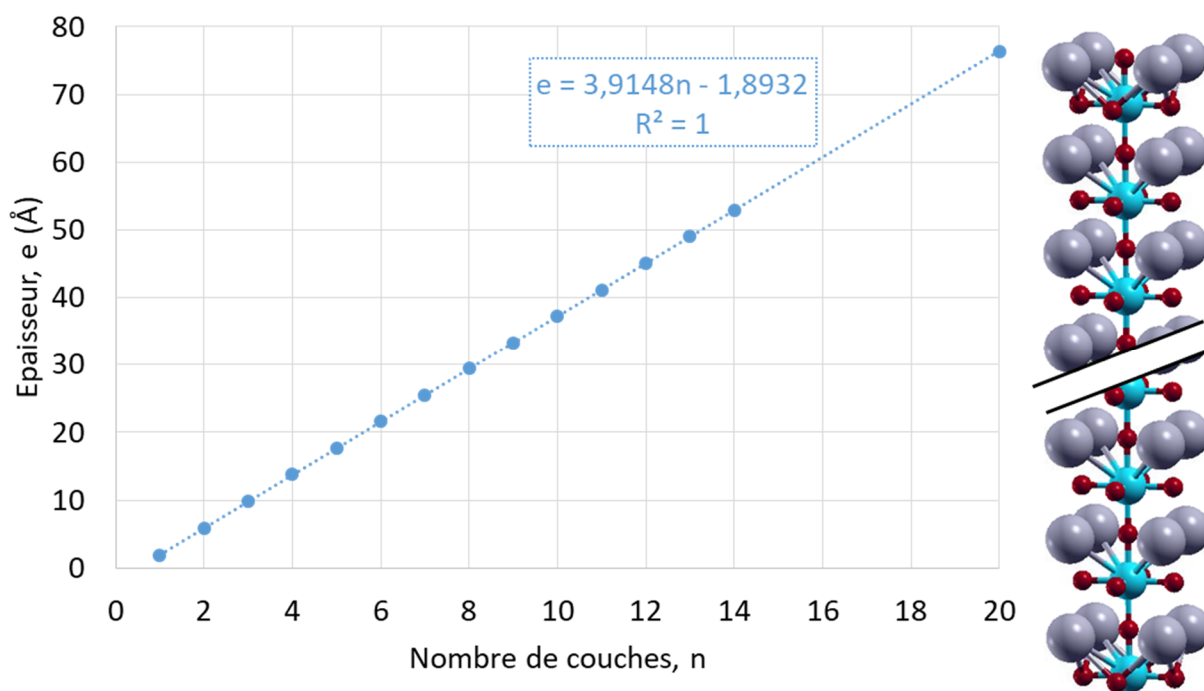


Figure V. 3 : Variation de l'épaisseur du 'slab' de PT en fonction du nombre de couches, n , qui le constitue et sa régression affine. À droite du graphique, nous avons représenté la structure optimisée de la maille d'un 'slab' de PT : les sphères rouges, grises et bleues représentent respectivement les atomes d'O, de Pb et de Ti.

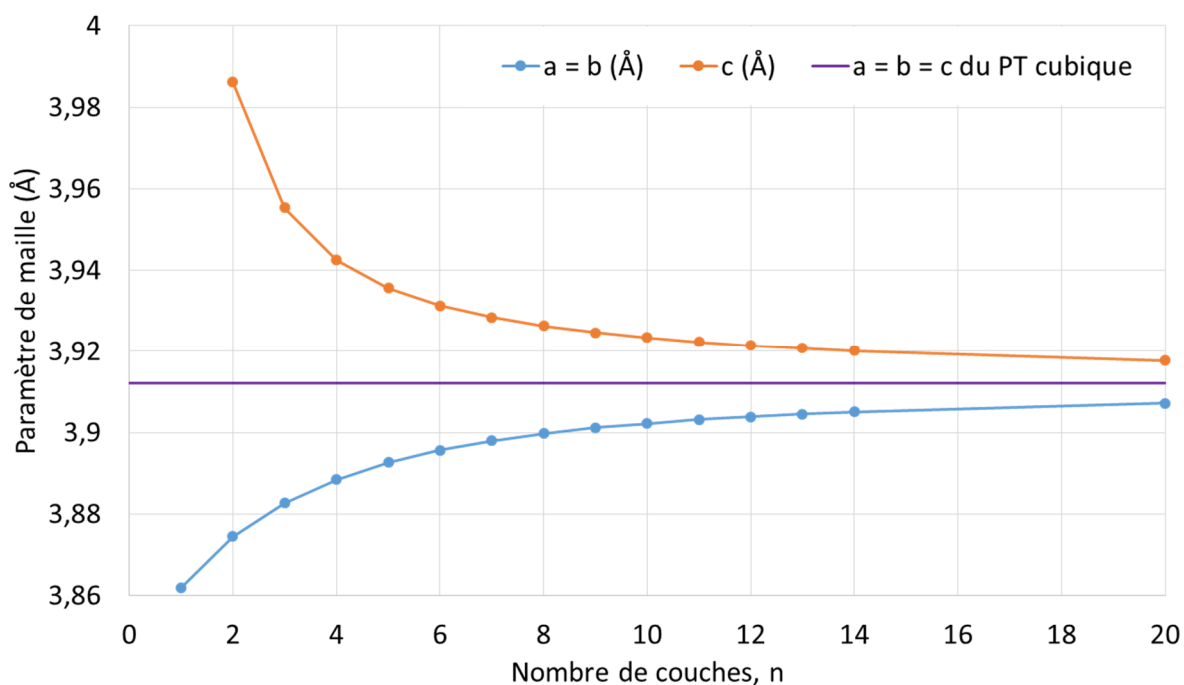


Figure V. 4 : Évolution, en fonction du nombre n de couches, des paramètres de maille $a = b$ et c calculés pour les 'slabs' de PT et comparaison avec le paramètre théorique de la phase cubique.

Malgré l'utilisation du groupe d'espace $P4mm$, le coefficient directeur obtenu sur la figure V. 3 ($3,915 \text{ \AA}$) suggère une structure plus proche de la phase cubique que de la phase quadratique, ce que laisse également présager, visuellement, la structure des différents 'slabs' tel que celui représenté sur la figure V. 3. Afin d'analyser plus en détail les aspects structuraux des 'slabs' modélisés et de les comparer aux structures du PT massif, nous avons estimé le paramètre de maille c en faisant une moyenne sur les distances Pb-Pb, Ti-Ti, $O_{(1)}-O_{(1)}$ ainsi que $O_{(2)}-O_{(2)}$ des couches successives. Les valeurs calculées, ainsi que celles obtenues pour le paramètre de maille $a = b$, sont reportées et comparées au paramètre de maille de la phase cubique du PT massif sur la figure V. 4. On remarque tout de suite que les deux paramètres de maille convergent vers la valeur du paramètre de maille de la phase cubique en s'éloignant des paramètres de maille de la phase quadratique (voir annexe pour une comparaison avec cette dernière). De plus, à partir de seulement 4 couches, les paramètres de maille sont éloignés de moins de 1 % du paramètre de la phase cubique.

Contrairement aux résultats préliminaires obtenus au niveau LDA [Ref. 2 et 4] qui prédisent une contraction selon z des 'slabs' symétriques, en SOGGA nous observons plutôt une légère dilatation globale de la maille, ceci que la surface se termine par une couche de PbO ou de TiO_2 . Avec la fonctionnelle hybride B3PW, Eglitis *et al.* [Ref. 3] ont montré une contraction pour les 'slabs' symétriques terminés par une couche de PbO et une dilatation, identique en valeur absolue, pour ceux terminés par une couche de TiO_2 . Cependant, nos résultats sont en accord avec tous les calculs réalisés jusqu'à présent et qui montrent que, quelle que soit la couche terminale, les atomes les plus externes sont les O, les atomes métalliques (Pb ou Ti) se décalant systématiquement vers l'intérieur de la maille.

La structure géométrique s'apparente donc plutôt à celle de la phase cubique, mais qu'en est-il des propriétés ? En effet, un intérêt supplémentaire d'utiliser une maille non symétrique vient du fait que les polarisations des deux surfaces du 'slab' ne se compensent pas : nous nous sommes donc intéressés à l'évolution de cette polarisation avec le nombre de couches du 'slab'.

ii. Polarisation de la couche en fonction de son épaisseur

Contrairement aux systèmes cristallins tridimensionnels, la détermination du moment dipolaire n'est pas problématique dans la direction non périodique des 'slabs'. Nous l'avons donc calculé pour les différents 'slabs' modélisés : son évolution en fonction du nombre, n , de couches est présentée sur la figure V. 5 a. La polarisation augmente drastiquement jusqu'à

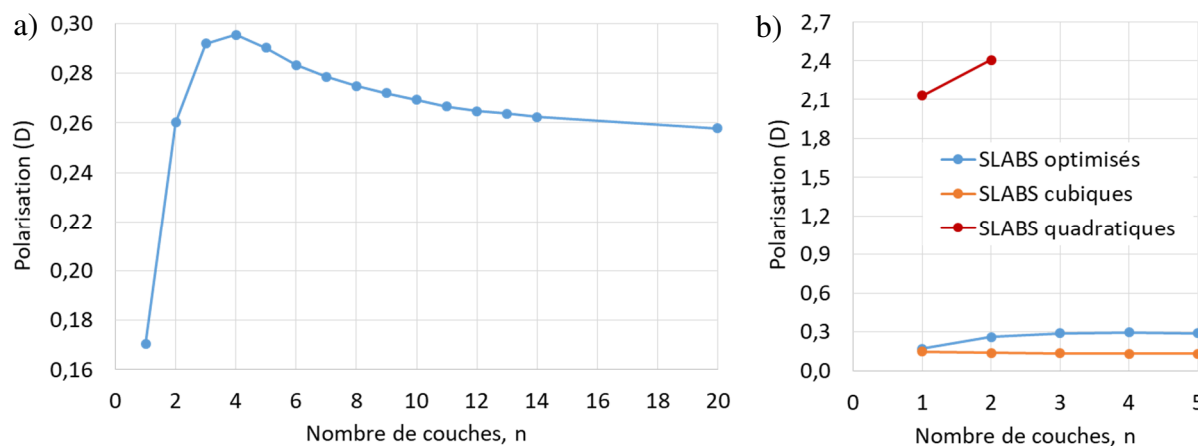


Figure V. 5 : a) Évolution du moment dipolaire, suivant z , des 'slabs' en fonction du nombre n de couches ; b) Comparaison du moment dipolaire des 'slabs' modélisés (bleu) avec le moment dipolaire d'un 'slab' cubique (orange) et d'un 'slab' quadratique (rouge) dont la structure (non optimisée) correspond à celle du matériau massif.

atteindre un maximum pour la quadruple couche avant de diminuer progressivement jusqu'à, au moins, $n = 20$ couches. L'augmentation observée pour les quatre premières couches témoigne d'une polarisation non nulle des deux premières couches de chaque surface. Celle-ci est moins importante dans le cœur du matériau qui est très peu, voire pas du tout, polarisé, sans doute car la polarisation globale se stabilise. En effet, si le cœur du matériau était polarisé, on observerait une augmentation régulière du moment dipolaire total avec le nombre de couches. La faible diminution qui accompagne la stabilisation est d'ailleurs probablement due à une légère réorganisation de la structure électronique en surface qui tend à amenuiser le moment dipolaire. Cette très faible polarisation du cœur du 'slab' est en accord avec le caractère PE de la phase cubique qui semble le constituer.

Par ailleurs, sur la figure V. 5 b, nous avons comparé les valeurs obtenues pour les moments dipolaires des quatre 'slabs' les plus fins avec les valeurs de polarisation calculées pour des 'slabs' construits à partir de la structure en matériau massif du PT quadratique et du PT cubique, mais sans optimisation de structure géométrique. On remarque que l'ordre de grandeur de la polarisation des 'slabs' optimisés est le même que celui de la phase cubique, mais est bien plus faible que celui obtenue pour la phase quadratique, ce qui confirme une fois encore que le PT cubique en couches minces semble énergétiquement favorisé par rapport au PT quadratique.

L'analyse du moment dipolaire dans la direction non périodique des 'slabs' modélisés confirme donc la stabilisation de la phase cubique par rapport à la phase quadratique du PT en

couches minces. De plus, les résultats obtenus jusqu'à présent nous permettent de penser qu'au moins 4 couches de PT sont nécessaires pour correctement modéliser ces couches minces : à partir de 4 couches, les 'slabs' ont atteint leur structure géométrique et leur structure électronique stable. Cette conclusion devrait donc se confirmer avec le spectre d'absorption IR.

iii. Spectres d'absorption IR

Les spectres d'absorption IR des 10 premiers 'slabs' ont été calculés puis tracés sur la figure V. 6 a. Comme attendu, les deux plus fins présentent des spectres très différents des

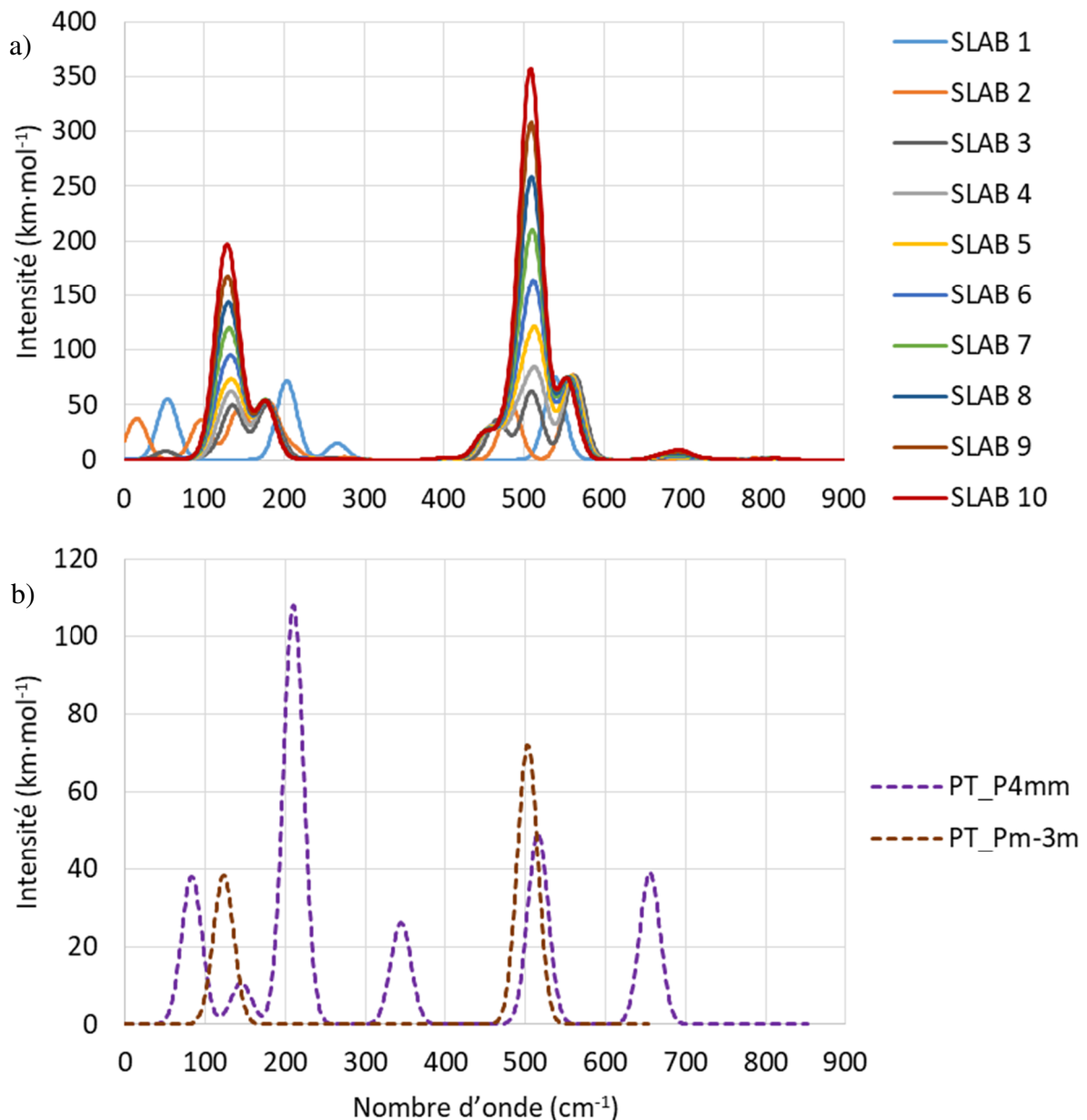


Figure V. 6 : a) Spectres d'absorption IR calculés pour les 'slabs' contenant un nombre, n , de couches variant de 1 à 10, sans normalisation par n de l'intensité, et comparaison avec b) le spectre d'absorption IR du PT massif, dans ses deux phases.

autres. Pour les ‘slabs’ contenant 3 couches de PT ou plus, la structure des spectres est sensiblement la même : ils présentent deux bandes d’absorption, autour de 130 et 520 cm^{-1} , dont l’intensité augmente avec l’épaisseur du ‘slab’ et trois bandes d’intensité constante, quelle que soit l’épaisseur, à des nombres d’onde situés aux alentours de 175, 450 et 560 cm^{-1} . Comme on pouvait s’y attendre, ces spectres ne ressemblent pas à celui du PT massif dans sa phase quadratique mais s’apparentent plutôt au spectre du PT massif cubique, comme on peut le voir sur la figure V. 6 b. En effet, les deux bandes d’absorption d’intensité variable sur les spectres des ‘slabs’ sont positionnées quasi-exactement à l’emplacement des deux pics d’absorption du PT cubique. L’amplification des intensités est due à l’augmentation du nombre de mailles cubiques empilées selon z au sein du ‘slab’, les spectres n’ayant pas été renormalisés par n. Si les autres bandes n’évoluent pas en intensité, c’est donc parce que le nombre de maille qui participe aux vibrations qui leurs sont associées ne varie pas. En effet, les trois bandes d’intensité constante correspondent à des vibrations de surface du matériau. En fait, en analysant les modes de vibration actifs, on peut diviser le spectre en deux groupes de vibrations apparentées à celles de la phase cubique :

- un groupe entre 100 et 200 cm^{-1} correspondant au mode $1T_{1u}$ de la phase cubique, sauf qu’ils sont, ici, de symétrie E puisque les vibrations actives et équivalentes sont seulement selon les directions x et y (la vibration selon z est de symétrie A_1 et d’intensité négligeable). La bande d’intensité croissante (125 cm^{-1}) correspond à la vibration des mailles du cœur du matériau, et ce à partir de la deuxième maille en partant de la surface, tandis que la bande à 175 cm^{-1} correspond à la vibration de la surface de PbO ;
- un second groupe entre 450 et 600 cm^{-1} correspondant au mode $2T_{1u}$ de la phase cubique, qui sont eux aussi de symétrie E (pour les mêmes raisons que ci-dessus). La bande d’intensité croissante (510 cm^{-1}) correspond de nouveau à la vibration des mailles du cœur du matériau, toujours à partir de la deuxième maille en partant de la surface, tandis que les bandes à 450 et 560 cm^{-1} correspondent à la vibration des surfaces de TiO_2 et de PbO, respectivement.

Outre ces modes vibrant à des fréquences réelles, tous les ‘slabs’ possèdent des modes dont les fréquences de vibration sont imaginaires. Ces modes, actifs, de symétrie E, et d’intensité non négligeable, sont semblables au mode $0T_{1u}$ de la phase cubique avec une vibration selon x ou y : un tel mode semble suggérer une transition de phase vers un matériau polarisé dans une direction parallèle à la surface, ce qui n’est pas permis par le groupe d’espace

P4mm utilisé ici ; il faudrait alors travailler dans le sous-groupe Pm. Cependant, en laissant relaxer les ‘slabs’ étudiés dans ce sous-groupe, la nouvelle structure va correspondre à celle d’une surface [1 0 0] de PT. Ces résultats sous-tendent une plus grande stabilité des surfaces [1 0 0] par rapport aux surfaces [0 0 1]. Malheureusement, très peu de données expérimentales sont disponibles sur ces systèmes et nous ne pouvons donc ni confirmer ni infirmer cette hypothèse pour le moment ; des calculs supplémentaires afin de déterminer les énergies de surface des différentes orientations seraient nécessaires pour préciser ce point et font partie des perspectives liées à ces travaux.

Finalement, l’étude de la structure géométrique, du moment dipolaire et du spectre d’absorption IR de ‘slabs’ non symétriques, orientés selon [0 0 1], de PT montre qu’à partir de quatre couches de PT, les différentes propriétés du matériau ont convergé. L’augmentation de l’épaisseur ne fait que rajouter, au sein du ‘slab’, des mailles de PT cubique, qui semble être la phase stabilisée au niveau des surfaces [0 0 1]. Cette observation est visible sur la structure géométrique mais est également confirmée par la polarisation du matériau qui n’augmente plus à partir de quatre couches et reste de l’ordre de grandeur de la polarisation d’une couche de phase cubique pure. Naturellement, le spectre d’absorption IR possède, lui aussi, les caractéristiques du spectre de vibration du PT cubique avec, toutefois, des bandes satellites, correspondant à des vibrations de surface, qui viennent se rajouter. Cependant, ces ‘slabs’ de PT présentent des vibrations caractérisées par des fréquences imaginaires qui tendent à faire évoluer le matériau vers une phase moins symétrique polarisée parallèlement à la surface.

On a vu ici que le PT peut présenter des propriétés différentes en couches ultra-minces par rapport au matériau massif : ceci est dû à la rupture de périodicité provoquée par la surface. D’autres phénomènes peuvent être sources de ruptures de périodicité, c’est notamment le cas de la présence de défauts cristallins, dont font partie les lacunes d’oxygène.

III. PT massif avec lacunes d’oxygène

A. Présentation et méthode

À température non nulle, un matériau possède naturellement des défauts ponctuels. Les oxydes présentent notamment des lacunes d’O, qui correspondent à l’absence d’un atome d’O sur un site occupé par un tel atome dans le cristal parfait. Ces lacunes d’O peuvent se former par équilibre avec le dioxygène de l’air, ce qui s’écrit de la manière suivante dans la notation

de Kröger-Vink :

- $O_O \rightleftharpoons V_O^{\cdot\cdot} + 2e' + \frac{1}{2}O_{2(g)}$ pour une lacune chargée ;
- $O_O \rightleftharpoons V_O + \frac{1}{2}O_{2(g)}$ pour une lacune neutre.

De façon générale, ces lacunes vont entraîner, localement, une modification de la structure du cristal ainsi que des propriétés électroniques. Dans notre cas, nous nous intéressons aux lacunes neutres, qui peuvent être assimilées à des centres F et sur lesquels les calculs de premiers principes ont déjà fait leurs preuves pour de nombreux oxydes métalliques, dont des pérovskites [Ref. 7]. Afin de décrire correctement ces lacunes d'un point de vue théorique, il est nécessaire de permettre à la densité électronique de se délocaliser au sein de la lacune, ce qui est réalisé en utilisant un atome d'O dit fantôme lors du calcul : la base d'OA de l'atome d'O retiré est maintenue sur le site de la lacune, contrairement au noyau et aux 8 électrons de l'O neutre.

Il faut aussi tenir compte du fait que le taux de lacunes d'oxygène est variable et peut aller jusqu'à quelques pourcents. Or, on s'intéresse ici au PT massif dans sa phase quadratique, qui possède 3 atomes d'O dans une maille donc retirer un atome d'O reviendrait à avoir :

$$P_{(1 \times 1 \times 1)} = \frac{1}{3} = 0,\bar{3} \approx 33,3 \% \text{ de lacunes d'O.}$$

Ce pourcentage n'étant pas raisonnable d'un point de vue expérimental, il est nécessaire de travailler dans des supermailles, $2 \times 2 \times 2$ voire $3 \times 3 \times 3$, pour diluer les lacunes, comme cela a déjà été réalisé lors d'études en DFT de lacunes sur le même composé [Ref. 8 à 11] :

$$P_{(2 \times 2 \times 2)} = \frac{1}{3 \times 8} = 0,041\bar{6} \approx 4,2 \% \quad \text{et} \quad P_{(3 \times 3 \times 3)} = \frac{1}{3 \times 27} = 0,\overline{012345679} \approx 1,2 \%,$$

ce qui conduit à une meilleure cohérence avec les résultats expérimentaux.

Pour modéliser au mieux la présence de lacunes d'O, il faut s'intéresser aux sites susceptibles d'être libérés ; ici, on a deux sites occupés par des atomes d'O inéquivalents, $O_{(1)}$ et $O_{(2)}$, donc deux types de lacunes possibles. En réalisant l'optimisation de la structure géométrique de la maille $2 \times 2 \times 2$ du PT quadratique avec une lacune en $O_{(1)}$, on trouve le composé conducteur (voir le diagramme de bande correspondant présenté en annexe), ce qui n'est pas le cas lorsque la lacune est placée en $O_{(2)}$ dans la même supermaille. De plus, la lacune est plus facile à former en $O_{(2)}$ qu'en $O_{(1)}$ (voir annexe). Pour ces deux raisons, nous nous

sommes intéressés uniquement au cas des lacunes en position $O_{(2)}$ par la suite.

Dans le tableau V. 1, nous avons représenté schématiquement les supermailles modélisées, avec tous leurs atomes d'O de type $O_{(2)}$. Les supermailles utilisées permettent de conserver le groupe d'espace $P4mm$ pour le cristal parfait, mais l'introduction de la lacune d'O provoque un abaissement de la symétrie : nous avons ici choisi de remplacer un atome d'O permettant de conserver le maximum d'éléments de symétrie, ce qui nous amène à travailler, pour les deux supermailles étudiées, dans le groupe d'espace Pm .

Tableau V. 1 : Représentation schématique des mailles utilisées pour modéliser les lacunes d'O dans les supermailles $2 \times 2 \times 2$ et $3 \times 3 \times 3$. Les croix vertes, les croix rouges et les cercles violets représentent les atomes d'O de type $O_{(2)}$ situés respectivement dans la « couche » inférieure, la deuxième « couche » et la troisième « couche » de PT. L'emplacement de la lacune correspond à celui de l'O enlevé dans la représentation schématique.

	Supermaille $2 \times 2 \times 2$	Supermaille $3 \times 3 \times 3$
Cristal parfait ($P4mm$)		
Cristal avec lacune d'O (Pm)		

Pour les deux lacunes étudiées, nous avons réalisé une optimisation de structure géométrique globale de la supermaille avant d'analyser ses propriétés géométriques, électroniques et, finalement, vibrationnelles à travers l'étude de son spectre d'absorption IR. Les résultats obtenus sont détaillés dans les paragraphes qui suivent.

B. Résultats des modélisations

i. Structure géométrique

Les paramètres de maille obtenus après optimisation de structure géométrique pour les deux supermailles étudiées sont reportés dans le tableau V. 2 et comparés aux valeurs obtenues pour le PT parfait.

Tableau V. 2 : Paramètres de maille calculés pour le PT possédant une lacune de type $O_{(2)}$ dans les supermailles $2 \times 2 \times 2$ et $3 \times 3 \times 3$ et comparaison avec les paramètres de maille du PT quadratique parfait ; les valeurs en italiques sont fixées par symétrie.

Supermaille	Matériau	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha = \gamma$ (°)	β (°)
2×2×2	Parfait	7,7365		8,2910	90	
	Avec lacune	7,7394	7,8012	8,1416	90	89,9994
3×3×3	Parfait	11,6047		12,4364	90	
	Avec lacune	11,6049	11,6049	12,4359	90	90,0000

Intéressons-nous tout d'abord à la supermaille $2 \times 2 \times 2$. On observe une forte contraction selon c (-1,8 %), accompagnée d'une plus faible dilatation selon a et b (respectivement 0,04 % et 0,8 %). Si les longueurs a, b et c varient de façon relativement conséquente, ce n'est pas le cas de l'angle β (le seul angle pouvant varier) qui n'est modifié que d'une valeur négligeable : de quelques millièmes de degrés seulement. La géométrie globale s'apparente donc à une structure orthorhombique. Cependant, si on avait une répartition aléatoire des lacunes d' $O_{(2)}$, avec la même concentration, les dilatations se feraient selon b mais aussi selon a de façon équivalente, ce qui reviendrait en moyenne à une structure quadratique.

Pour une concentration plus faible en lacune, modélisée avec la maille $3 \times 3 \times 3$, l'écart au système parfait est inexistant au niveau des angles et infime pour les paramètres de maille dont les écarts relatifs sont les suivants :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta b}{b} = 0,0002 \% \quad \text{et} \quad \frac{\Delta c}{c} = -0,004 \%$$

Comme dans le cas précédent, on observe une dilatation selon a et b et une contraction selon c, mais beaucoup plus faibles. En effet, lors de la dilution des lacunes, on diminue les interactions entre elles. Ainsi, étant données les valeurs des paramètres obtenus pour la supermaille 3×3×3, il semble que ces interactions lacune-lacune soient négligeables, contrairement au cas de la supermaille 2×2×2.

Afin d'interpréter ces résultats et de compléter l'analyse, nous nous sommes ensuite intéressés à la structure électronique des deux systèmes étudiés.

ii. Structure électronique

Étant donné le grand nombre d'atomes mis en jeu dans les supermailles, nous ne présentons, dans le tableau V. 3, que les résultats obtenus pour l'analyse de population de Mulliken sur la lacune et ses premiers voisins puis, dans le tableau V. 4, les recouvrements moyens des liaisons Pb-O et Ti-O.

Tableau V. 3 : Analyse de population de Mulliken de la lacune d'O₍₂₎ et de ses premiers voisins et comparaison avec le PT pur.

Supermaille	Atome central (A)	Charge formelle de A	Atome voisin (B)	Charge formelle de B	Distance A-B (Å)	Recouvrement A-B (×10 ⁻³)
PT pur	O ₍₂₎	-1,164	Ti (×2)	2,167	1,966	49
			Pb (×2)	1,226	2,486	19
	Ti (×2)	2,167	O ₍₁₎	-1,066	1,782	88
			O ₍₂₎ (×4)	-1,164	1,966	49
2×2×2	Lacune	-0,675	Ti (×2)	2,132	2,042	29
			Pb (×2)	1,044	2,396	106
	Ti voisin de la lacune (×2)	2,132	O ₍₁₎	-1,085	1,793	79
			O ₍₂₎ face à la lacune	-1,108	1,906	58
			O ₍₂₎ (×2)	-1,153	1,944	49

3×3×3	Lacune	-0,674	Ti	2,133	2,031	29
			Ti	2,132	2,048	29
			Pb (×2)	1,048	2,393	107
	Ti voisin de la lacune	2,133	O ₍₁₎	-1,078	1,784	82
			O ₍₂₎ face à la lacune	-1,133	1,901	58
			O ₍₂₎ (×2)	-1,159	1,947	49
	Ti voisin de la lacune	2,132	O ₍₁₎	-1,078	1,784	82
			O ₍₂₎ face à la lacune	-1,133	1,901	58
			O ₍₂₎ (×2)	-1,159	1,947	49

Comme on s’y attendait, la lacune est bien partiellement chargée, mais l’atome de Ti partage peu d’électrons avec cette dernière. De ce fait, l’atome de Ti compense par le renforcement de la liaison Ti-O₍₂₎ avec l’atome d’O symétrique la lacune. En effet, l’atome de Ti s’est éloigné de la lacune pour se rapprocher de cet atome d’O en renforçant leur liaison, ce qui a pour effet de diminuer (en valeur absolue) la charge de ce même atome d’O. Les autres liaisons Ti-O ne varient presque pas. Contrairement à l’atome de Ti, l’atome de Pb interagit de manière plus importante avec la lacune qu’avec l’atome d’O : il s’en rapproche et voit sa densité électronique s’y délocaliser de façon conséquente (le recouvrement Pb-O passe de $19 \cdot 10^{-3}$ dans PT pur à $106 \cdot 10^{-3}$ avec la lacune). Par ailleurs, que ce soit au niveau des charges formelles ou des recouvrements, à atomes équivalents, il y a très peu de différences de comportement autour de la lacune entre les deux supermailles étudiées.

Tableau V. 4 : Recouvrements moyens ($\times 10^{-3}$) sur les liaisons Pb-O et Ti-O dans les supermailles 2×2×2 et 3×3×3 de PT lacunaire ; comparaison avec les résultats de PT parfait.

Système	Pb-O ₍₂₎	Pb-O ₍₁₎	Ti-O ₍₁₎	Ti-O ₍₂₎
2×2×2	19	10	83	50
3×3×3	18	10	88	49
PT parfait	19	11	88	49

Dans le reste du cristal, les liaisons $\text{Ti-O}_{(1)}$ sont légèrement plus faibles dans la supermaille $2\times 2\times 2$ que dans la supermaille $3\times 3\times 3$ où elles ont la même force que celles dans le PT parfait. En revanche, toutes les autres liaisons Métal-O sont les mêmes quel que soit le système considéré. On retrouve donc le résultat déjà suggéré par l'étude de la structure géométrique : la supermaille $3\times 3\times 3$ possède les propriétés du PT quadratique parfait, sauf autour de la lacune.

En parallèle de l'analyse de population précédente, nous avons tracé les diagrammes de bandes des deux composés étudiés : ils sont présentés sur la figure V. 7. Les supermailles $2\times 2\times 2$ et $3\times 3\times 3$ ayant des géométries respectivement orthorhombique et quadratique, les diagrammes de bandes ont été tracés selon le chemin, dans la ZB1, suivant les directions de haute symétrie de ces deux types de réseau. On remarque l'apparition d'un niveau électronique plein au sein de la bande interdite et proche de la BC. L'apparition de ce niveau réduit considérablement le

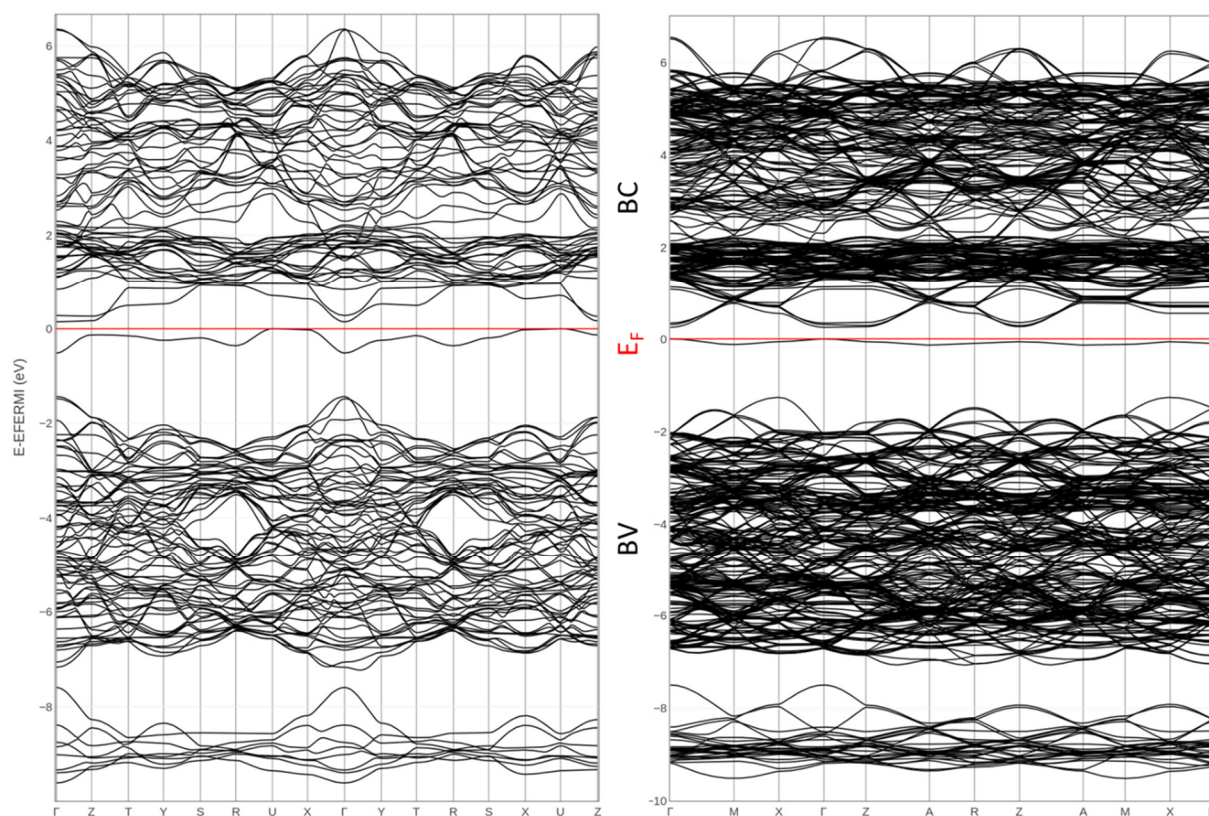


Figure V. 7 : Diagrammes de bandes du PT massif contenant une lacune d'O de type $O_{(2)}$ dans une supermaille $2\times 2\times 2$ (à gauche) et $3\times 3\times 3$ (à droite) ; le chemin de points k dans la ZB1 (et la nomenclature associée) correspond au même chemin que celui utilisé pour le PZ parfait orthorhombique dans la supermaille $2\times 2\times 2$ et à celui utilisé pour le PT parfait quadratique dans la supermaille $3\times 3\times 3$.

'gap' électronique du matériau qui reste cependant non conducteur, contrairement au PT possédant une lacune d' $O_{(1)}$ en supermaille $2 \times 2 \times 2$. Comme on peut le voir sur la DOS projetée sur les atomes et la lacune (figure V. 8), le niveau situé dans la bande interdite correspond à la lacune partiellement occupée, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, mais fait également intervenir les deux atomes de Pb et les deux atomes de Ti voisins. En analysant les figures V. 7 et V. 8, on remarque que la bande associée à la lacune est très peu dispersée en énergie dans le cas de

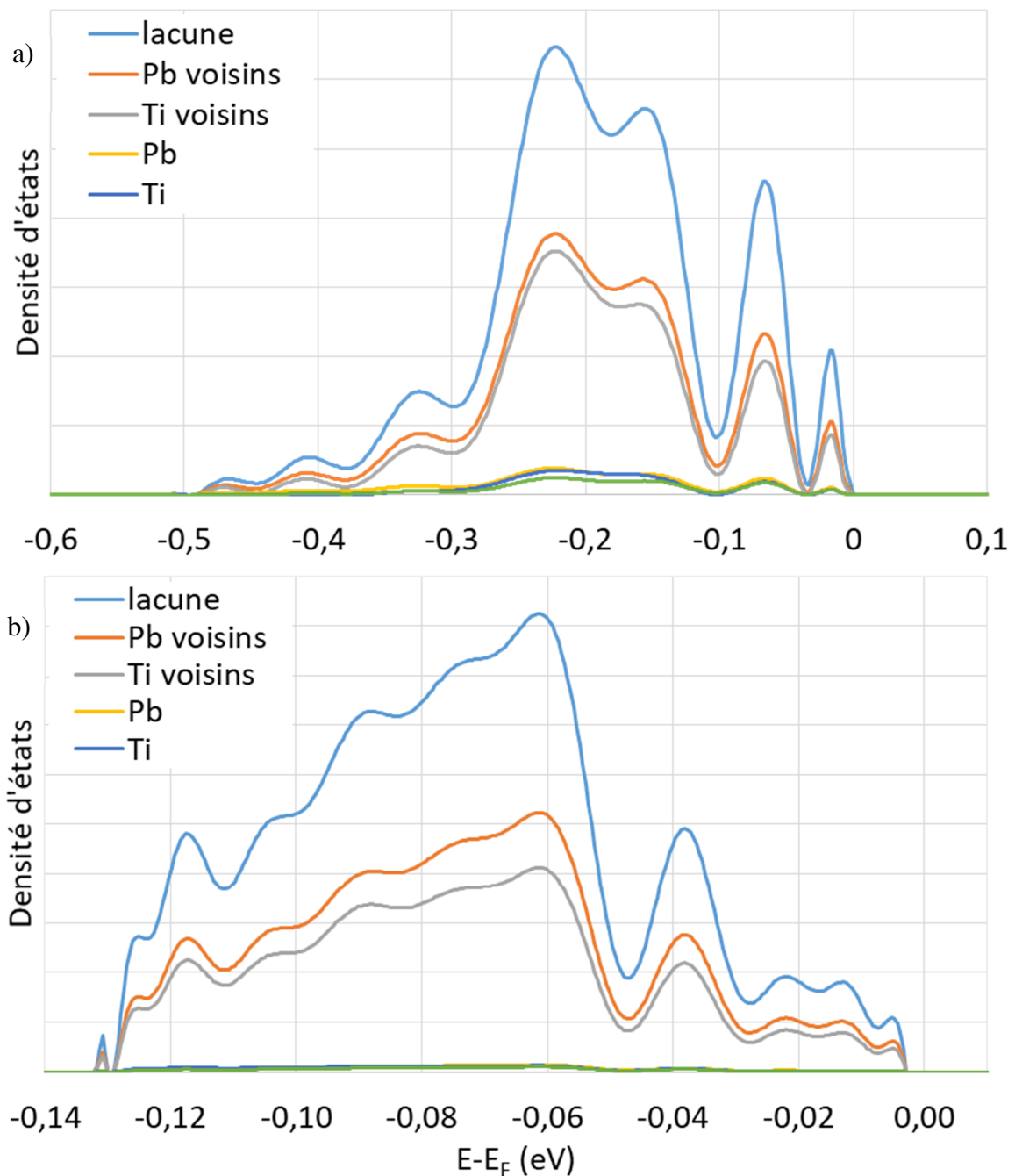


Figure V. 8 : DOS, projetée sur la lacune, les deux Pb voisins de la lacune, les deux Ti voisins de la lacune, les autres Pb et les autres Ti, au niveau de la bande située dans bande interdite pour a) la supermaille $2 \times 2 \times 2$ et b) la supermaille $3 \times 3 \times 3$.

la supermaille $3\times 3\times 3$ alors qu'elle l'est beaucoup plus lorsqu'on utilise une maille $2\times 2\times 2$. On observe aussi que la contribution des atomes non voisins de lacune est encore plus faible à forte dilution qu'à faible dilution. En effet, dans le système le plus dilué, les OC associées à cette bande sont très localisées au niveau de la lacune et de ses quatre premiers voisins (2 Pb et 2 Ti). Ceci s'explique par le fait qu'en augmentant la concentration de lacunes, les interactions entre elles se renforcent, facilitant ainsi la délocalisation électronique. Le caractère très peu dispersé en énergie du niveau lacunaire dans la supermaille $3\times 3\times 3$ confirme ce que nous avons déjà proposé avec l'analyse de la structure géométrique, à savoir que les interactions lacune-lacune deviennent négligeables dans la supermaille $3\times 3\times 3$, qui est donc un système tout à fait adapté pour modéliser les lacunes d' $O_{(2)}$ dans le PT : une plus grande dilution n'apporterait pas de résultats substantiellement différents. Il est donc intéressant d'étudier maintenant les spectres d'absorption IR des composés lacunaires avec uniquement les deux supermailles modélisées jusqu'à présent.

iii. Spectres d'absorption IR

Lors de la modélisation des spectres d'absorption IR du PT dans les supermailles $2\times 2\times 2$ et $3\times 3\times 3$, nous n'avons obtenu aucune fréquence de vibration imaginaire, ce qui confirme la stabilité dynamique des systèmes modélisés.

Les spectres calculés sont représentés sur la figure V. 9, où ils sont comparés à celui obtenu pour le PT pur. On remarquera tout d'abord que le spectre calculé dans la supermaille $3\times 3\times 3$ est très similaire à celui du PT pur, ce qui confirme une fois de plus l'hypothèse que cette supermaille est adaptée pour bien modéliser un système lacunaire à faible concentration en lacunes. Cette figure montre aussi que les lacunes d' $O_{(2)}$ vont avoir une influence minime sur le spectre d'absorption IR lorsqu'elles sont en faibles proportions. Au contraire, lorsque leur concentration augmente, on observe des modifications notables comme on peut le voir en comparant les spectres du PT pur et du PT lacunaire dans la supermaille $2\times 2\times 2$. En effet, on remarque un décalage quasi-systématique des bandes d'absorption vers les faibles nombres d'onde lorsque la concentration en lacune augmente.

Si on analyse ces vibrations, dans le cas de la supermaille $3\times 3\times 3$ on remarque que les modes normaux associés aux pics observés sont très semblables à ceux du PT quadratique parfait pour les modes $1E$, $2E$, $2A_1$, $4E$ et $3A_1$. Le mode $1A_1$, quant à lui, est légèrement modifié. Il correspond toujours à une vibration d'ensemble du réseau (comme toutes les vibrations à

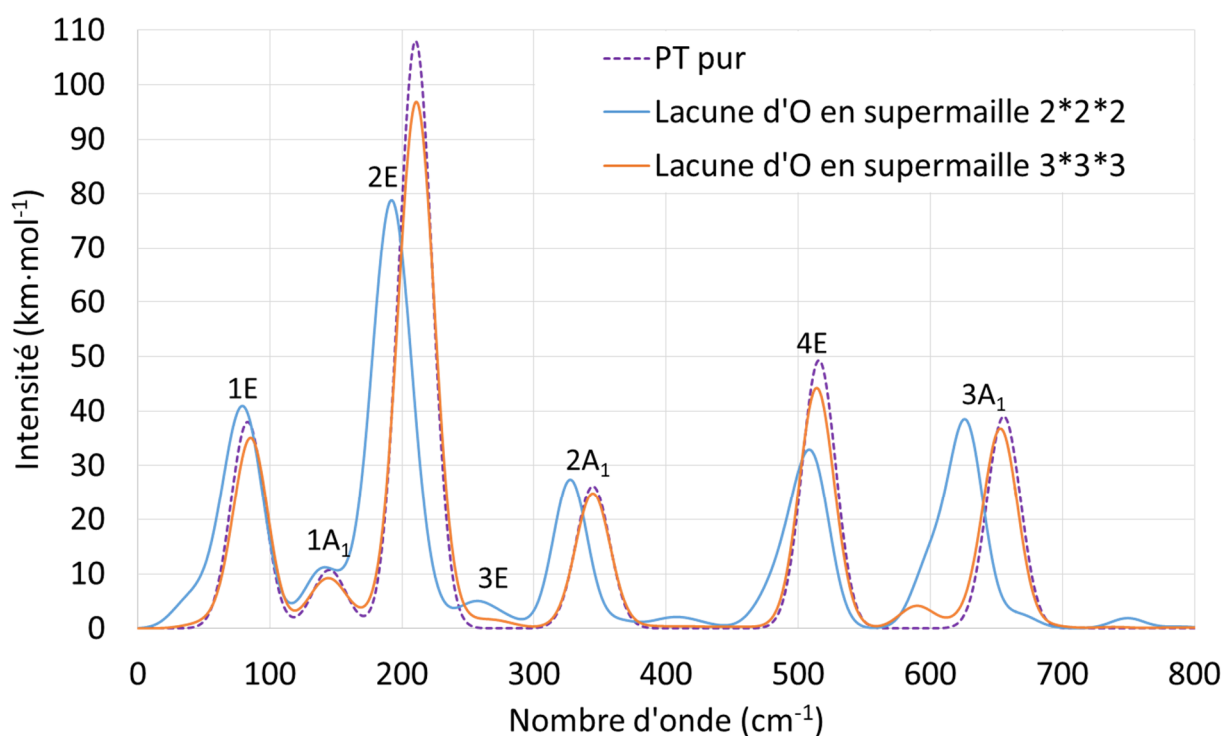


Figure V. 9 : Évolution du spectre d'absorption IR du PT avec la concentration en lacunes d'O, de type $O_{(2)}$.

basse fréquence) avec des translations verticales des octaèdres TiO_6 au sein de la matrice de Pb, comme identifiées dans le PT parfait, mais il est également accompagné de rotations de ces octaèdres. Globalement, les vibrations dans le système avec des lacunes diluées sont donc les mêmes que celles dans le système pur, d'où la similarité des spectres d'absorption. Cette similarité des modes peut s'expliquer par la similarité des structures électroniques en-dehors du site lacunaire, et plus précisément par la concordance des recouvrements au niveau des liaisons dans ces deux systèmes. Il est tout de même important de noter une différence : l'apparition d'une bande assez peu intense autour de 590 cm^{-1} qui n'est pas présente dans le système pur. Cette bande correspond à une vibration de type élongation des liaisons Ti-O, localisée autour de la lacune, accompagnée d'une vibration du même type le long de la chaîne Ti-O contenant la lacune. Cette vibration est seulement présente dans le système lacunaire à cause des fortes différences de structure électronique autour de la lacune par rapport au PT pur.

Concernant les vibrations dans le système moins dilué, les bandes 1E, 1A₁, 2E, 2A₁, 4E et 3A₁ correspondent aux mêmes vibrations que celles observées dans la supermaille $3\times 3\times 3$, mais avec des fréquences de vibration globalement plus faibles, en particulier pour les modes 2E, 2A₁ et 3A₁. L'analyse de la structure électronique réalisée précédemment permet de

l'expliquer en partie : les modes dont les fréquences de vibration sont les plus diminués par rapport au PT parfait sont ceux qui impliquent, au moins partiellement, les liaisons Ti-O₍₁₎, c'est-à-dire les liaisons qui se sont affaiblies lors de l'introduction des lacunes. L'épaulement observé sur la bande du mode 3A₁ correspond lui aussi à une vibration du système plus dilué : celle associée à la bande située vers 590 cm⁻¹. Cependant, d'autres épaulements et bandes apparaissent dans la supermaille 2×2×2 :

- à 38 cm⁻¹, on observe une bande correspondant à une vibration d'élongation des deux liaisons Pb-O dont les atomes de Pb sont liés à la lacune, accompagnée d'un déplacement de ces mêmes atomes de Pb vers la lacune ;
- à 255 cm⁻¹, il apparaît une bande dont la vibration associée s'apparente au mode 3E, quasi-inactif dans le PT pur et dans le PT lacunaire dilué mais qui devient actif ici ;
- à 405 cm⁻¹, la bande correspond à des déformations angulaires des liaisons O-Ti-O ;
- vers 665 cm⁻¹, l'épaulement est associé à des vibrations de type 3A₁ (élongations des liaisons Ti-O₍₁₎), couplées à des vibrations d'élongation des liaisons Ti-O₍₂₎ ;
- à 750 cm⁻¹, la bande est caractéristique de vibrations d'élongations des liaisons Ti-O₍₂₎.

L'apparition de ces bandes est certainement liée à la baisse en symétrie par création d'une lacune d'O : en adoptant une géométrie orthorhombique, et non plus quadratique, certains modes de vibrations auparavant interdits par symétrie en absorption IR deviennent actifs.

Au final, lorsqu'elles sont concentrées, les lacunes d'O₍₂₎ ont tendance à décaler les bandes d'absorption IR vers les bas nombres d'onde et à provoquer l'apparition de nouvelles bandes ou d'épaulements d'intensités faibles. Cependant, elles ont très peu d'effet sur les systèmes dilués : on observe principalement l'apparition d'une bande faible en intensité correspondant à une vibration localisée autour de la lacune.

IV. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons utilisé les méthodes de modélisation numérique pour affiner les résultats des chapitres précédents en allant au-delà du modèle du cristal parfait et en prenant en compte certaines imperfections pour étudier leurs effets sur le spectre d'absorption IR du PT. Celles que nous avons prises en compte sont de deux types.

Nous avons commencé par nous intéresser au cas de systèmes de faible dimensionnalité que sont les couches ultraminesces. Nos résultats montrent que les surfaces [0 0 1] favorisent la

phase cubique du PT au sein de la couche. Nous avons pu mettre en évidence que les monocouches ajoutées, à partir de quatre monocouches de PbTiO_3 (deux sous chaque surface), possèdent une structure cubique, résultat confirmé par leur caractère PE. De plus, ces caractéristiques se retrouvent sur le spectre d'absorption IR qui présente, pour des couches contenant au moins 4 monocouches de PbTiO_3 , deux bandes principales, identiques à celles de la phase cubique du PT parfait, correspondant aux vibrations du cœur du matériau, d'intensité croissante avec l'épaisseur de la couche. Les autres bandes, satellites, correspondent à des vibrations de surface du matériau et ont donc une intensité constante.

Par ailleurs, ces couches minces possèdent des modes dont les fréquences de vibration sont imaginaires, qui semblent suggérer l'existence d'une transition vers une phase quadratique dont la direction principale serait parallèle à la surface, selon a ou b. En d'autres termes, il est possible que les couches minces ayant des surfaces orientées selon la direction [1 0 0] soient plus stables que celles étudiées ici.

Dans un second temps, nous avons étudié les lacunes d'O dans PT. Les lacunes d' $\text{O}_{(1)}$ semblant métalliques et étant plus difficiles à former que les lacunes d' $\text{O}_{(2)}$, nous nous sommes concentrés sur les lacunes d' $\text{O}_{(2)}$ en les modélisant à forte (4,2 %) et faible (1,2 %) concentrations par la méthode de la supermaille. À forte concentration, la maille subit des déformations menant à une géométrie orthorhombique alors qu'à faible concentration, les déformations sont négligeables et la maille reste de géométrie quadratique. Au niveau de la structure électronique, on observe également peu de différences entre les systèmes parfait et dilué : on note principalement l'apparition d'un niveau plein au sein de la bande interdite, très peu dispersé en énergie et localisé sur la lacune et ses premiers voisins (Pb et Ti), ainsi qu'une modification des forces de liaisons autour du site de la lacune, la plus marquée étant le renforcement des liaisons $\text{Ti-O}_{(2)}$. Dans le cas du système concentré, le niveau électronique lacunaire qui apparaît dans la bande interdite est plus dispersé en énergie que dans le cas précédent, ce qui est sans doute dû à l'interaction lacune-lacune non négligeable ici. En plus des modifications de structure électronique autour du site de la lacune, le système concentré est caractérisé par un affaiblissement de toutes les liaisons $\text{Ti-O}_{(2)}$.

La grande similitude entre les systèmes parfait et dilué se retrouve sur les spectres d'absorption IR qui sont très similaires, à l'exception d'une bande peu intense qui fait son apparition autour de 590 cm^{-1} dans le cas du système dilué : cette dernière correspond à une vibration localisée autour de la lacune. En revanche, à plus forte concentration en lacunes, l'affaiblissement des

liaisons Ti-O₍₁₎ a tendance à décaler les bandes vers les faibles nombres d'onde. Les modifications de géométrie provoquent, en outre, l'apparition de nouvelles bandes faibles en intensité.

Les résultats de ces modélisations permettent donc d'évaluer l'effet des lacunes d'O et de l'utilisation de couches minces sur le spectre d'absorption IR de matériaux tels que PT, que l'on peut imaginer semblable pour PZT dans sa phase quadratique. Le sujet du prochain chapitre sera donc la mesure des spectres expérimentaux en vue de les interpréter, par la suite, à la lumière des résultats des calculs.

Références

- 1 “Synthesis, optical and ferroelectric properties of PZT thin films: experimental and theoretical investigation”, D. S. L. Pontes, L. Gracia, F. M. Pontes, A. Beltrán, J. Andrés and E. Longo, *J. Mater. Chem.*, 22, p. 6587–6596 (2012) ;
- 2 “First-principles study on the (001) surface of cubic PbZrO_3 and PbTiO_3 ”, Y. X. Wang, M. Arai, T. Sasaki, C. L. Wang and W. L. Zhong, *Surf. Sci.*, 585, p. 75–84 (2005) ;
- 3 “*Ab initio* calculations of BaTiO_3 and PbTiO_3 (001) and (011) surface structures”, R. I. Eglitis and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 76, p. 155439 1-10 (2007) ;
- 4 “Hybrid DFT calculations of the atomic and electronic structure for ABO_3 perovskite (001) surfaces”, S. Piskunov, E. A. Kotomin, E. Heifets, J. Maier, R. I. Eglitis and G. Borstel, *Surf. Sci.*, 575, p. 75–88 (2005) ;
- 5 “Theory of PbTiO_3 , BaTiO_3 , and SrTiO_3 surfaces”, B. Meyer, J. Padilla and D. Vanderbilt, *Faraday Discuss.*, 114, p. 395-405 (1999) ;
- 6 “Coexistence of antiferrodistortive and ferroelectric distortions at the PbTiO_3 (001) surface”, C. Bungaro and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B*, 71, p. 035420 1-9 (2005) ;
- 7 “Periodic Models in Quantum Chemical Simulations of F Centers in Crystalline Metal Oxides”, Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, R. A. Evarestov, D. E. Ellis, *Int. J. Quantum Chem.*, 107, p. 2956–2985 (2007) ;
- 8 “Study on vacancy formation in ferroelectric PbTiO_3 from *ab initio*”, Z. Zhang, P. Wu, L. Lu and C. Shu, *Appl. Phys. Lett.*, 88, p. 142902 1-3 (2006) ;
- 9 “*Ab initio* study of formations of neutral vacancies in ferroelectric PbTiO_3 at different oxygen atmospheres”, Z. Zhang, P. Wu, L. Lu and C. Shu, *J. Alloys Compd.*, 449, p. 362–365 (2008) ;
- 10 “Defect ordering and defect–domain-wall interactions in PbTiO_3 : A first-principles study”, A. Chandrasekaran, D. Damjanovic, N. Setter and N. Marzari, *Phys. Rev. B*, 88, p. 214116 1-7 (2013) ;
- 11 “A comparative *ab initio* study of bulk and surface oxygen vacancies in PbTiO_3 , PbZrO_3 and SrTiO_3 perovskites”, Y..F. Zhukovskii, E. A. Kotominb, S. Piskunov and D. E. Ellis, *Solid State Commun.*, 149, p. 1359-1362 (2009).

Chapitre VI

Investigations expérimentales sur des couches minces de PT et de PZT

« Le succès, c'est d'aller d'échec en échec sans perdre son enthousiasme » Winston Churchill

I. Introduction

Les résultats théoriques obtenus précédemment sur le PT, le PZ et le PZT semblent fiables lorsqu'on les compare aux données existantes de la littérature. L'étude théorique complète de la spectroscopie d'absorption IR des phases cubique et quadratique de PZT, ainsi que celle des couches minces de PT et de l'effet des lacunes d'O dans ce même composé fournit donc une base de données pour l'interprétation des spectres expérimentaux.

Comme nous avons pu le constater dans les chapitres précédents, les études de spectroscopie IR expérimentale sur ces matériaux ont été principalement réalisées en spectroscopie de diffusion Raman, ou en réflectivité, mais pas en absorption. La grande brillance du synchrotron SOLEIL dans une large gamme spectrale nous permet de mesurer ce type de spectres même sur des matériaux qui absorbent peu ou sur des couches très minces. Cette technique complémentaire de la spectroscopie Raman, les règles de sélection n'y étant pas les mêmes, permet d'observer des modes de vibration différents. Elle est également complémentaire de la mesure de spectres de réflexion car elle permet de s'affranchir des modes LO, ce qui n'est pas le cas en réflectivité. Nous avons donc décidé de présenter ici une étude expérimentale préliminaire qui traite de la mesure et de l'interprétation des spectres d'absorption IR de couches minces, d'épaisseurs différentes, de PT et de PZT ($x = 0,75$) et d'observer leurs modifications avec la température et l'épaisseur.

II. Considérations techniques

A. Présentation des échantillons

La synthèse et la mise en forme des échantillons a été réalisée lors d'une collaboration entre le SP2M et le C2N. Le Dr. Raphaël Haumont, de l'équipe SP2M, a tout d'abord synthétisé un échantillon de PZT par voie solide, *i.e.* en faisant réagir à haute température un mélange d'oxydes dans les proportions adéquates (PbO , TiO_2 et ZrO_2). L'analyse par DRX de la poudre ainsi obtenue a montré qu'elle contient 75 % de Ti et 25 % de Zr. Cette poudre a ensuite été utilisée comme cible par le Dr. Thomas Maroutian, du C2N, pour obtenir des couches minces de PZT par PLD. Cette technique est basée sur l'interaction entre la céramique cible à déposer et un faisceau LASER : l'ablation LASER de la cible entraîne la formation d'un plasma sous forme de plume à l'extrémité de laquelle on place le substrat sur lequel on souhaite réaliser la croissance des couches minces. Dans notre cas, cette croissance a été réalisée avec un LASER

à excimère KrF ($\lambda = 248$ nm) pulsé et sous pression de dioxygène (120 mTorr).

Quatre couches d'épaisseurs différentes (entre 4 et 100 nm) ont été élaborées par cette méthode. Elles ont été déposées sur un substrat préalablement chauffé à 600 °C, constitué d'une couche de 8 nm d'épaisseur de SrTiO₃ (pérovskite cubique dont le paramètre de maille, mesuré par DRX, vaut 3,92-3,93 Å) déposée sur du silicium ultra-pur (silicium haute résistivité). Les mêmes types de dépôts ont également été réalisés avec une cible de PT commerciale. Les différents échantillons et leurs conditions d'obtention sont présentés dans le tableau VI. 1. L'épaisseur des deux échantillons les plus épais (85 nm de PT et 90 nm de PZT) a été mesurée par réflectométrie X ; les autres épaisseurs ont été déduites de ces mesures par proportionnalité entre l'épaisseur et le temps de dépôt. D'autre part, des mesures de DRX sur l'échantillon PZT90 ont montré que ce dernier a été déposé dans sa phase quadratique avec deux types de domaines d'orientations différentes : orientations [0 0 1] et <1 0 0> normales à la surface du substrat. Tous ces échantillons ont ensuite été utilisés sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL pour mesurer leur spectre d'absorption IR à différentes températures, avec pour référence le spectre d'absorption du substrat.

Tableau VI. 1 : Présentation des caractéristiques de croissance en PLD des huit couches minces (quatre de PT et quatre de PZT) synthétisées puis étudiées expérimentalement par spectroscopie d'absorption IR.

Substrat	Couche de 8 nm d'épaisseur de SrTiO ₃ déposée sur du silicium ultra-pur							
Nature de la couche mince	PbTiO ₃				PbZr _{0,25} Ti _{0,75} O ₃			
Température du substrat (°C)	600	600	600	600	600	600	600	600
Temps de dépôt (s)	30	200	300	600	30	200	600	600
Pression de dioxygène (mTorr)	120	120	120	120	120	120	120	120
Fréquence du LASER (Hz)	5	5	5	5	5	5	5	10
Épaisseur de la couche (nm)	4-5	30	45	85	4-5	15	45	90
Dénomination	PT5	PT30	PT45	PT85	PZT5	PZT15	PZT45	PZT90

B. Mesures des spectres d'absorption IR

Pour mesurer les spectres d'absorption IR, deux dispositifs, placés dans deux compartiments différents de l'interféromètre IRTF, ont été utilisés : un dispositif dit basse température et un dispositif dit haute température.

i. Dispositif basse température

Afin de réaliser des mesures en-dessous de la température ambiante, l'un des compartiments de mesure, le dispositif basse température, est équipé d'un porte-échantillon en cuivre refroidi à l'aide d'un doigt froid relié à un cryostat à hélium pompé en circuit fermé. Ce montage développé sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL nous a permis d'enregistrer des spectres à des températures allant de 10 K à la température ambiante. Le suivi de température se fait *via* un thermocouple et sa régulation a été automatisée, permettant ainsi un bon contrôle. Par ailleurs, à basse température nous n'avons réalisé que des mesures dans l'IR lointain et une partie du moyen IR avec un détecteur de type bolomètre refroidi à 4,2 K ($40\text{-}700\text{ cm}^{-1}$).

ii. Dispositif haute température

Pour les mesures de spectres à des températures au-dessus de la température ambiante, un jeu d'optiques permet de dévier le faisceau dans un second compartiment de mesure, le dispositif haute température, contenant un porte-échantillon de cuivre dont la température peut être augmentée par le biais de deux résistances chauffantes. Nous avons donc pu mesurer des spectres allant de la température ambiante à 600 K environ. Contrairement au dispositif basse température, la régulation de la température n'a malheureusement pas encore été automatisée et se fait manuellement, en imposant une puissance électrique sur les résistances chauffantes. Le contrôle de température est donc moins précis que dans le dispositif précédent. D'autre part, en plus de mesures réalisées avec le même détecteur que précédemment, une autre série de mesures a été faite sur certains échantillons avec un détecteur de type bolomètre refroidi à 1,6 K afin de sonder l'apparition à bas nombres d'onde, dans les THz ($10\text{-}60\text{ cm}^{-1}$), d'un éventuel mode mou qui serait caractéristique d'une transition de phase.

Tous les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} , quel que soit le dispositif employé. Une fois les spectres obtenus, ils ont ensuite été traités de manière identique.

C. Traitements des spectres

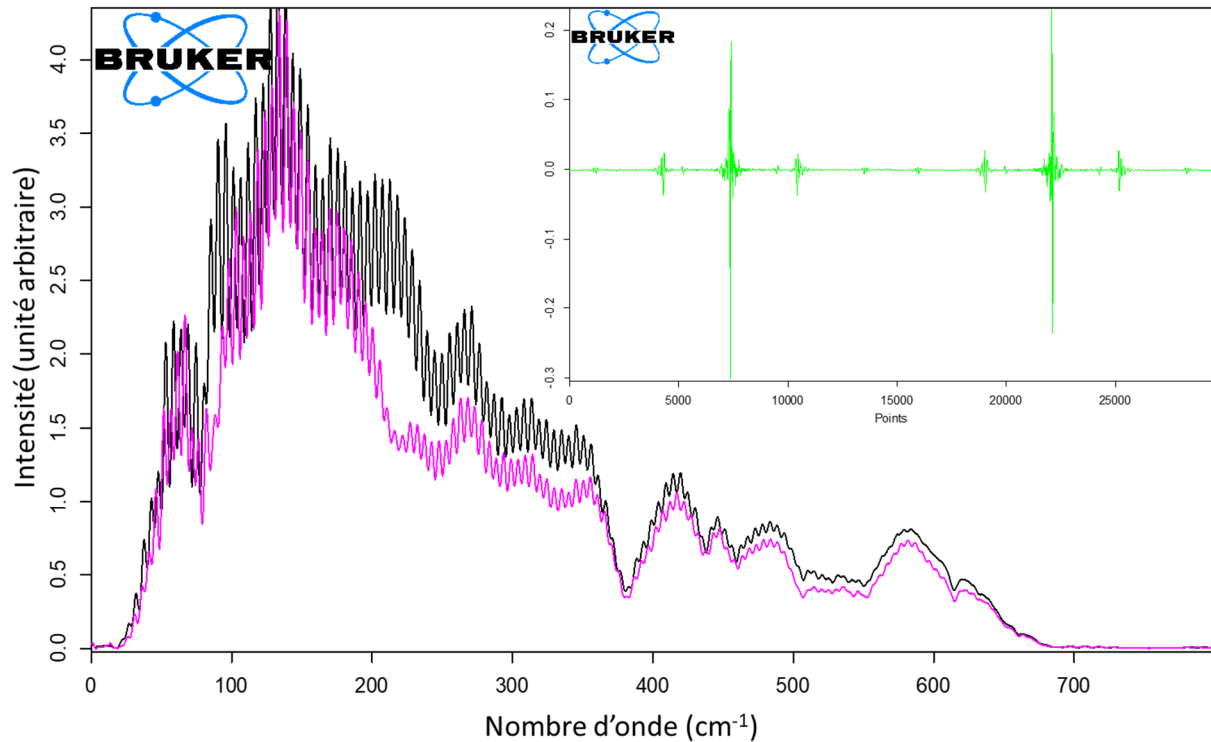


Figure VI. 1 : Les spectres rose et noir correspondent respectivement aux spectres de transmission brut (sans prise en compte du spectre de la référence ni autre traitement) à 13 K de l'échantillon de PT de 85 nm d'épaisseur et de la référence (couche de 8 nm de SrTiO₃ déposée sur du silicium ultra-pur). L'encart inséré dans le graphique présente, en vert, l'interférogramme associé à l'échantillon de PT de 85 nm d'épaisseur mesuré à 13 K, dont la transformée de Fourier donne le spectre rose.

Le spectromètre IRTF utilisé pour les mesures permet d'obtenir un interférogramme dont un exemple est présenté en vert dans l'encart de la figure VI. 1. À partir du logiciel d'acquisition OPUS, la transformée de Fourier de l'interférogramme est calculée pour obtenir le spectre de transmission de l'échantillon étudié (le spectre rose de la figure VI. 1 en est un exemple). Le rapport de ce spectre avec le spectre de transmission de la référence (en noir sur la figure VI. 1) permet d'obtenir le spectre de transmittance qui, si on en prend l'opposé du logarithme décimal, permet d'obtenir le spectre d'absorbance de l'échantillon, dont on donne un exemple sur la figure VI. 2.

Comme illustré par les deux spectres de transmission présentés sur la figure VI. 1, tous les spectres de transmission obtenus présentent des oscillations régulières de période associée, σ_{FP} , d'environ 5 cm⁻¹. Ces oscillations sont dues aux répliques, d'intensité plus faible, de

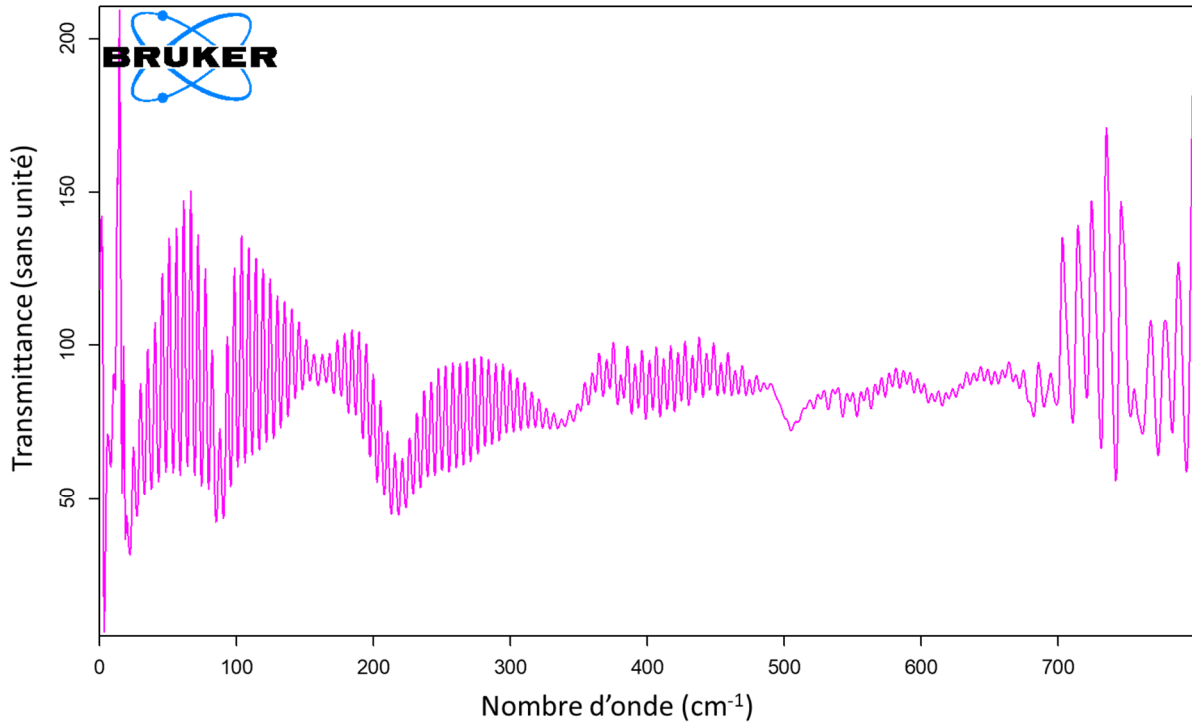


Figure VI. 2 : Spectre de transmittance à 13 K de l'échantillon de PT de 85 nm d'épaisseur.

l'interférogramme comme on peut le voir dans l'encart de la figure VI. 1. Ces répliques sont le signe de la présence d'interférences comme celles que l'on pourrait avoir dans un interféromètre de type Fabry-Perrot, c'est-à-dire d'interférences entre deux faisceaux cohérents subissant des réflexions multiples entre deux faces parallèles semi-réfléchissantes. Dans notre cas, les réflexions multiples ont certainement lieu entre les deux faces de la lame de silicium du substrat. En effet, dans un tel interféromètre, on observe des interférences constructives si, et seulement si, la distance, d , entre les deux faces semi-réfléchissantes est telle que :

$$4\pi n d \sigma_{FP} \equiv 0[2\pi] \Leftrightarrow d \equiv 0 \left[\frac{1}{2n\sigma_{FP}} \right]$$

où n est l'indice optique du milieu situé entre les deux faces semi-réfléchissantes. En prenant un indice optique de 3,5 pour le silicium, on trouve :

$$d \simeq \frac{1}{2 \times 3,5 \times 5} \simeq 0,3 \text{ mm},$$

ce qui correspond bien à l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la plaque de silicium du substrat. Si les conditions de mesures étaient exactement les mêmes pour la référence et l'échantillon, ces interférences devraient s'annuler lors du calcul de la transmittance, ce qui n'est

malheureusement pas le cas comme on peut le voir sur le spectre de la figure VI. 2 ; ces oscillations se retrouvent donc sur le spectre d'absorbance (voir figure VI. 3, spectre en rouge).

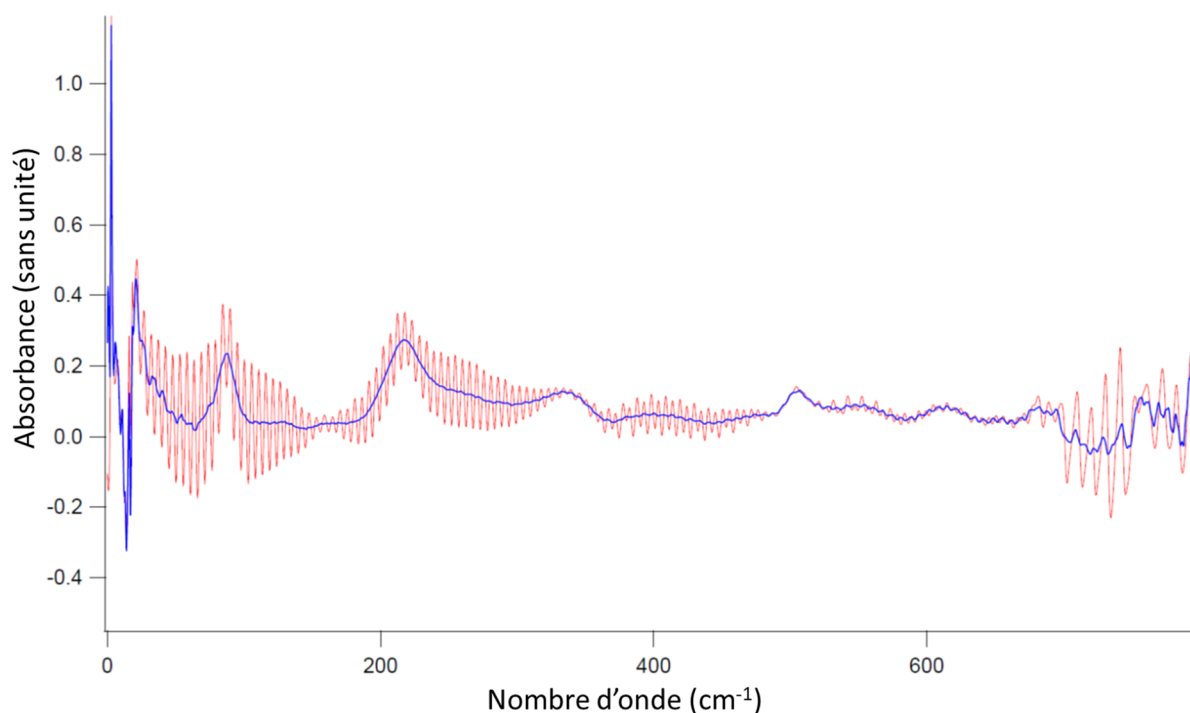


Figure VI. 3 : Spectre d'absorbance à 13 K de l'échantillon de PT de 85 nm d'épaisseur. Le spectre en rouge correspond au spectre d'absorbance non traité et le spectre en bleu correspond au spectre d'absorbance traité pour en retirer les interférences.

Afin de remédier à ce problème, nous avons utilisé une macro mise en place sur le logiciel de traitement de données Igor par Jean-Blaise Brubach, de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Cette macro permet, par un jeu de transformées de Fourier et de transformées de Fourier inverses, d'éliminer les oscillations pour obtenir un spectre d'absorption exploitable ; un exemple de spectre avant et après traitement par la macro est présenté sur la figure VI. 3.

Tous les spectres enregistrés ont donc été traités par cette méthode. De plus, on remarque que les extrémités du spectre ne semblent pas fiables et nous ne nous intéresserons donc qu'aux données récoltées entre 30 et 670 cm^{-1} par la suite. Les résultats obtenus sont présentés dans la partie suivante.

III. Résultats

A. Mesures à basse température

Sur la figure VI. 4, nous avons reporté les spectres d'absorption des 8 échantillons

obtenus à une température de 13 K. On remarque que le spectre de l'échantillon le plus fin est

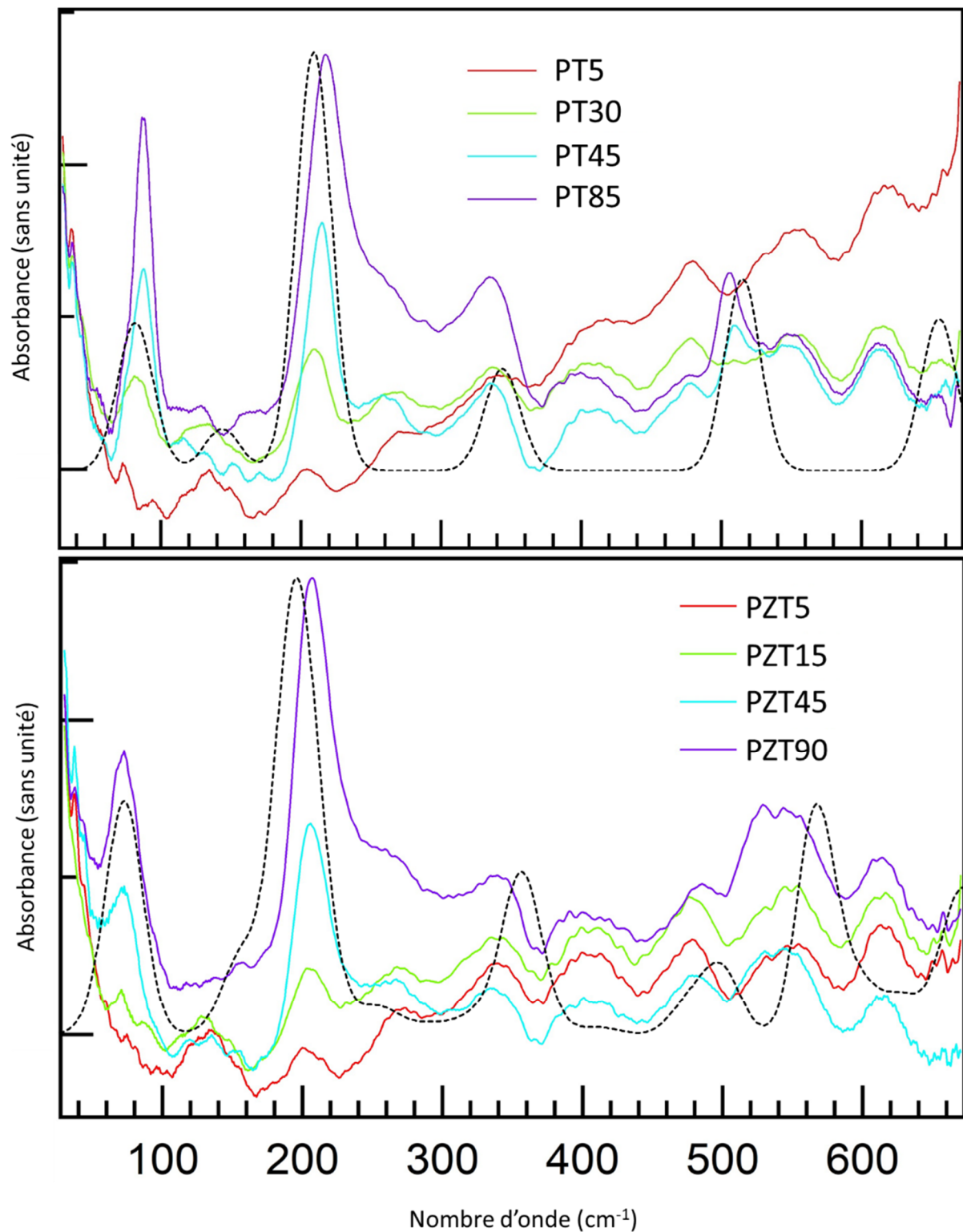


Figure VI. 4 : Comparaison du spectre théorique de la phase quadratique (en pointillés noirs), calculé comme expliqué dans le corps du texte, avec les spectres d'absorption IR expérimentaux à 13 K de chaque échantillon (en traits pleins et de couleur). Le panneau supérieur présente la comparaison pour les échantillons de PT et celui du bas pour les échantillons de PZT.

inexploitable, que ce soit pour le PT ou pour le PZT. En effet, l'échantillon n'absorbe pas suffisamment pour que l'on puisse détecter un signal significatif et il semble y avoir un problème de ligne de base (déviations positives de l'absorbance à hauts nombres d'onde et absorbances négatives entre 150 et 250 cm^{-1}). Quant aux échantillons PT30 et PZT15, leurs spectres commencent à présenter des caractéristiques remarquables des spectres des échantillons plus épais (notamment la présence de bandes autour de 85 et 220 cm^{-1}) mais absorbent relativement peu.

D'autre part, on peut d'ores et déjà noter que tous les spectres (c'est particulièrement visible sur les spectres des échantillons les plus fins) semblent présenter des oscillations avec une période d'une centaine de cm^{-1} , que nous commenterons par la suite. Faisons donc abstraction de ces oscillations pour le moment.

Si l'on compare deux à deux, et à épaisseurs comparables, les spectres de PT et de PZT, il apparaît que ces spectres sont très similaires, surtout à bas nombres d'onde, ce qui est en accord avec ce que nous avons prédit pour la phase quadratique de PZT grâce à nos simulations. À hauts nombres d'onde, les bandes semblent plus larges dans le PZT avec notamment l'élargissement et / ou le décalage de la bande située autour de 510 cm^{-1} sur les spectres de PT45 et PT85.

Par ailleurs, si on s'intéresse à l'évolution du spectre avec l'épaisseur, pour un composé donné, on ne voit pas de changement notable dans la forme des spectres. On observe seulement une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption avec l'épaisseur de la couche mince. Cette observation nous permet de conclure que le matériau conserve la même structure pour des épaisseurs supérieures à 15 nm. D'après les résultats de DRX, la structure stabilisée est plutôt quadratique, ce qui va à l'encontre de ce que prévoient nos résultats de modélisations sur les 'slabs' de PT. Cependant, nous n'avons modélisé que des 'slabs' fins, jusqu'à 7,6 nm d'épaisseur, dont les spectres sont donc malheureusement non directement comparables aux spectres expérimentaux puisque l'échantillon le plus fin n'absorbe pas suffisamment. En outre, nos modélisations ont été réalisées dans le vide et sans substrat, or il est bien connu que les paramètres de maille du substrat peuvent avoir une influence sur la structure de la couche mince. Nous utiliserons donc les résultats de modélisations sur les matériaux massifs pour comparer aux données expérimentales.

Sur la figure VI. 4, nous avons présenté en pointillés noirs les spectres d'absorption calculés pour les matériaux massifs de PT et de PZT avec $x = 0,75$. Pour le premier, aucune étude statistique n'a été nécessaire donc le spectre reporté est directement le spectre de raie de

PT convolué avec une gaussienne de 30 cm^{-1} de largeur à mi-hauteur. Concernant le PZT, le spectre théorique de la phase quadratique a été obtenu en pondérant les spectres de chaque configuration par son poids statistique donné par la statistique de Maxwell-Boltzmann. En notant k_B la constante de Boltzmann, d_i la dégénérescence de la configuration i et E_i son énergie ramenée à un groupement unitaire PbXO_3 , la probabilité, P_i , associée à cette configuration, à une température T est donnée par :

$$P_i = \frac{d_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\Omega}, \quad \text{où} \quad \Omega = \sum_{\substack{\text{conf.} \\ j=1}}^5 d_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right),$$

Ω étant la fonction de partition.

S'est alors posée la question de la température à utiliser dans cette statistique. Nous avons supposé que la répartition des configurations est déterminée lors du dépôt de la couche mince et qu'elle est alors définie une fois pour toute : nous avons donc choisi d'utiliser la température de synthèse, à savoir $T = 873 \text{ K}$. Or, à cette température, le PZT est cubique. Nous avons donc utilisé les énergies des configurations de la phase cubique pour calculer les poids de Boltzmann des configurations de la phase quadratique. Pour cela, nous avons corrélié les configurations de la phase quadratique et de la phase cubique comme présenté sur la figure VI. 5, puis utilisé, pour chaque configuration de la phase quadratique, l'énergie de la configuration de la phase cubique à laquelle elle correspond.

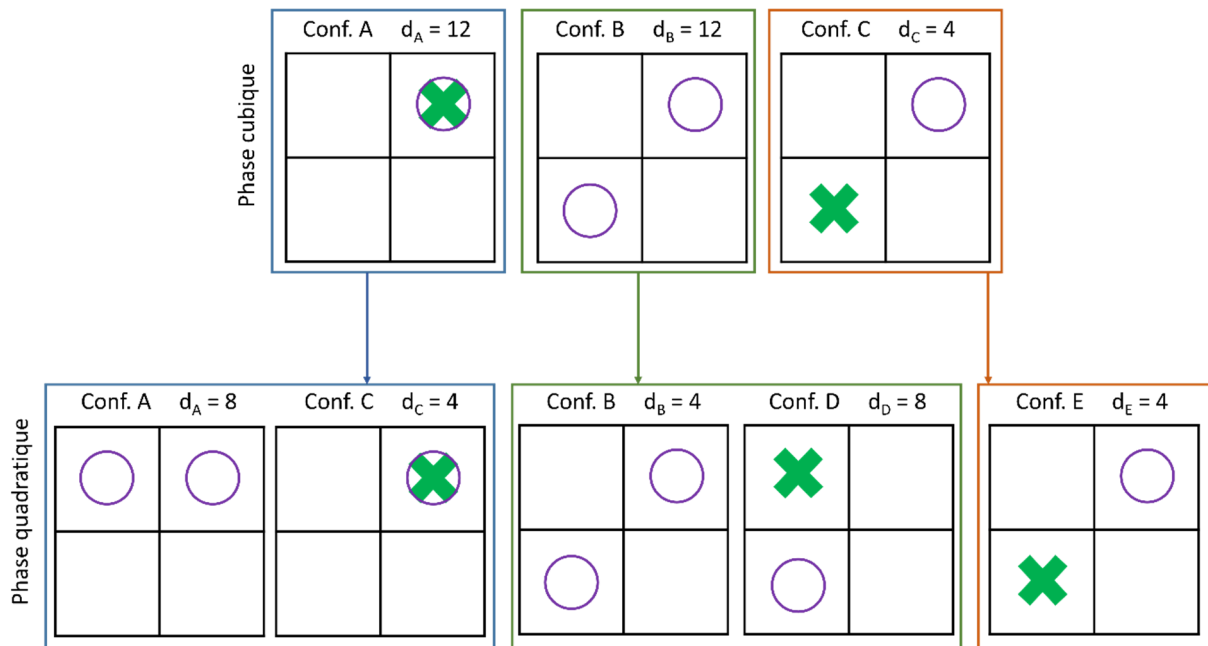


Figure VI. 5 : Corrélation des configurations des phases cubique et quadratique de PZT.

Une fois le spectre résultant calculé, une normalisation a été réalisée afin d'obtenir des intensités comparables aux intensités expérimentales.

Si on compare les spectres théoriques aux spectres expérimentaux des échantillons PT85 et PZT90, on note une assez bonne corrélation des positions des bandes ainsi que de leurs intensités. Ce qui confirme la capacité de nos modélisations à décrire les deux matériaux. Par ailleurs, ces résultats confirment les résultats obtenus par DRX :

- les spectres expérimentaux concordant avec les spectres théoriques modélisés pour la phase quadratique de PT et de PZT, c'est bien la phase quadratique qui a été déposée pour ces deux matériaux ;
- étant donné que toutes les bandes attendues sont présentes sur les spectres expérimentaux, les deux types d'orientations $[0\ 0\ 1]$ et $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ sont présentes sur les échantillons. En effet, si l'on observait très majoritairement la direction $[0\ 0\ 1]$, respectivement une direction $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$, on ne sonderait que les vibrations dans le plan (a,b), respectivement selon la direction c, du cristal et on observerait donc une baisse systématique de l'intensité ou une disparition complète des bandes de symétrie A_1 , respectivement E.

Après avoir étudié les spectres enregistrés à 13 K, intéressons-nous à leur évolution en température. Pour visualiser cette évolution, nous avons superposé les spectres mesurés à différentes températures comprises entre 13 et 293 K pour chaque échantillon de PT sur la figure VI. 6. L'évolution observée pour PZT étant la même que pour PT, les spectres d'absorption correspondants sont présentés en annexe ; par ailleurs, l'analyse étant identique nous nous contenterons de commenter le cas de PT. Si on analyse les spectres des deux échantillons les plus épais, dont les bandes sont les mieux définies, on remarque une légère baisse progressive de l'intensité maximale compensée, au moins en partie, par un élargissement des bandes. D'autre part, les maxima ont tendance à se décaler vers les bas nombres d'onde lorsque la température augmente, ce qui est probablement dû à la dilatation volumique qui, en écartant les atomes les uns des autres, desserre les puits de potentiels autour des atomes et provoque un abaissement de la fréquence de vibration.

La comparaison des spectres de PT85 avec le spectre théorique sur la figure IV. 5 nous permet, par ailleurs, d'attribuer certaines bandes observées à des modes caractéristiques de la phase quadratique de PT, comme présenté sur la figure VI. 6. Le mode 3E, étant inactif en absorption IR, aucune bande caractéristique de ce mode n'apparaît sur les spectres

expérimentaux. Par ailleurs, le mode $3A_1$ n'est pas non plus visible car il est en-dehors de la

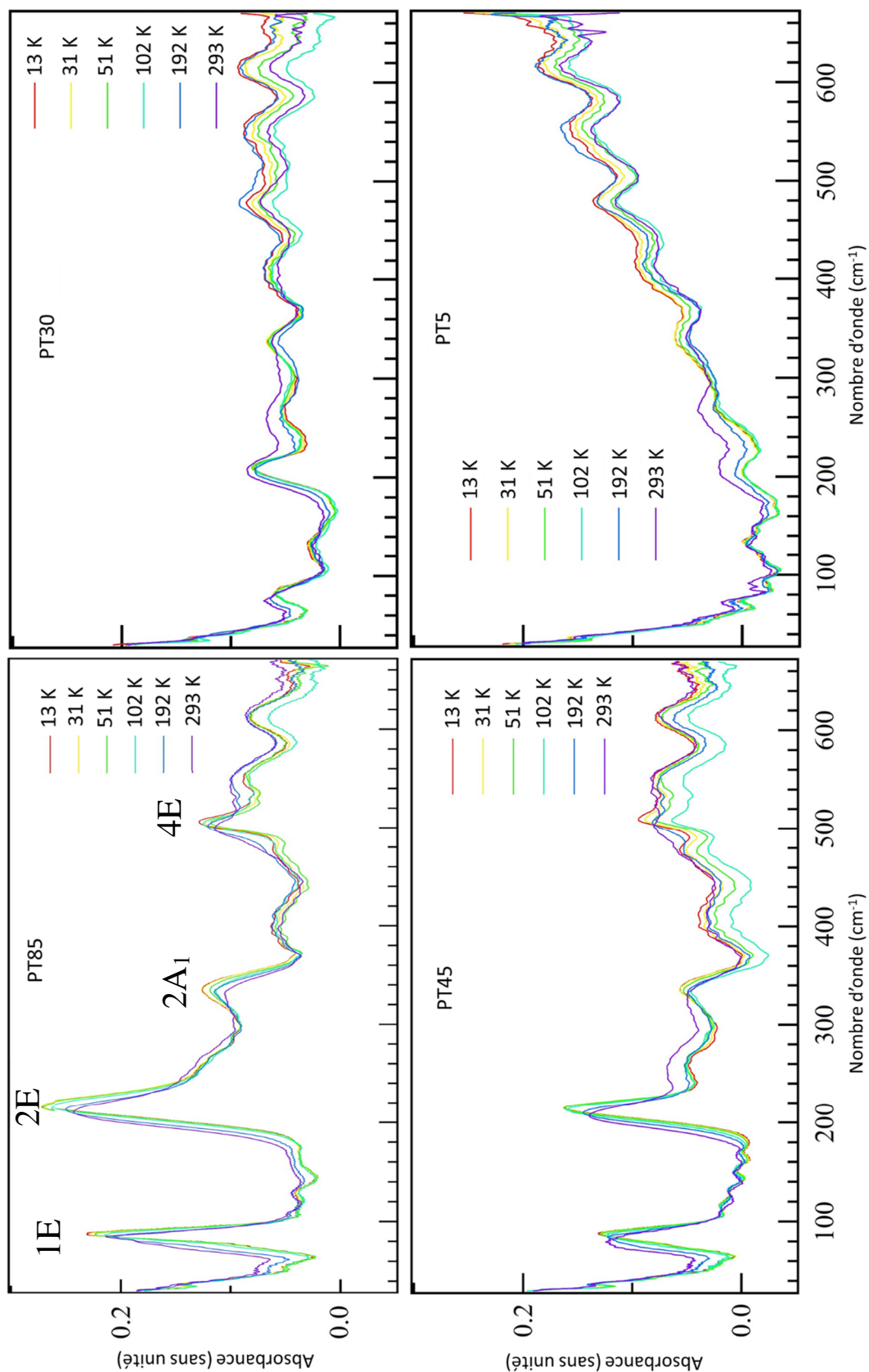


Figure VI. 6 : Evolution en température des spectres d'absorption IR des différents échantillons de PT.

gamme de mesure. Enfin, le mode $1A_1$ est trop faible en intensité pour être observé. Tous les autres modes sont visibles sur les spectres expérimentaux.

Les spectres d'absorption des deux échantillons les plus fins n'apportent pas d'information pertinente concernant l'évolution en température des couches de PT. Cependant, les oscillations dont nous avons déjà parlé plus haut sont nettement plus visibles lorsqu'on regarde les spectres de PT5. De plus, ces oscillations, inchangées par variation de température, se retrouvent, avec la même périodicité, sur les spectres de PT30. Nous en concluons donc que ces oscillations doivent aussi être présentes dans les spectres des échantillons les plus épais, mais moins remarquables car partiellement cachées par les bandes d'absorption. Les signaux observés autour de 240, 410, 540 et 620 cm^{-1} sur les spectres de PT85 et PT45 sont sans doute dus à ces oscillations et non à de vraies absorptions, en accord avec les calculs théoriques qui ne prédisent aucune bande à ces fréquences.

Ces premières mesures nous ont permis de sonder l'évolution en température des spectres d'absorption IR de PT et de PZT en-dessous de la température ambiante. Cependant, on sait que le PT massif subit une transition structurale vers une phase cubique à 763 K et que le PZT la subit à plus basse température : autour de 700 K quand $x = 0,75$. Cependant, il est possible que cette température de transition soit abaissée dans le cas des couches minces. Nous avons donc voulu nous intéresser, par la suite, à l'évolution des spectres d'absorption IR des échantillons étudiés ici à plus haute température (entre 300 et 600 K) afin notamment de voir s'il est possible d'observer une transition de phase et, le cas échéant, l'apparition du mode mou et son durcissement par augmentation de température au-delà de la température de transition.

B. Mesures à haute température

i. Mesures à hauts nombres d'onde avec le bolomètre 4,2 K (40-700 cm^{-1})

Étant donné que les spectres des couches les plus minces n'absorbent pas suffisamment à basse température, nous avons décidé de nous limiter à l'étude des deux échantillons les plus épais de chaque composition à haute température : PT85, PT45, PZT90 et PZT45. Malheureusement, pour une raison inconnue les données du PT85 ne sont pas exploitables et des mesures sur cet échantillon devraient être de nouveau réalisées. Seules les données des échantillons PT45, PZT90 et PZT45 sont donc analysées ici. Comme dans le paragraphe précédent, nous ne présentons sur la figure VI. 7 que les résultats relatifs au PT, ceux concernant le PZT sont donnés en annexe, l'interprétation étant la même.

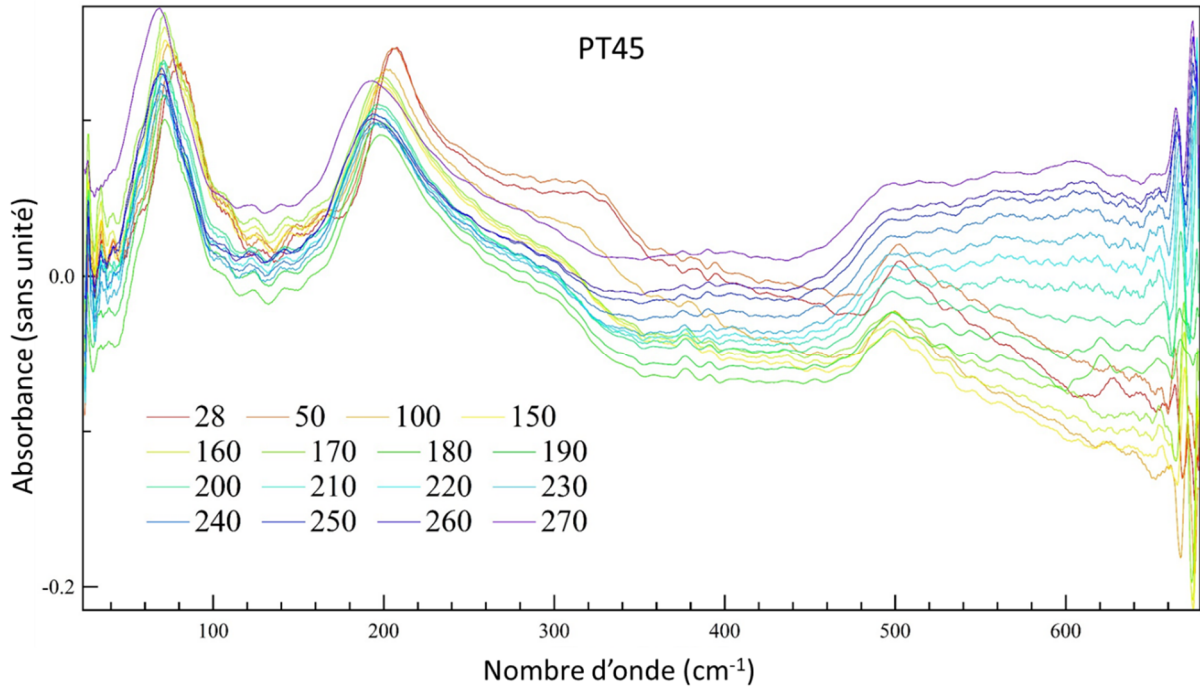


Figure VI. 7 : Spectres d'absorption IR entre 20 et 700 cm^{-1} du PT45 à des températures supérieures à la température ambiante : dans la légende, les températures de mesure sont données en $^{\circ}\text{C}$.

Globalement, les spectres mesurés à haute température sont similaires à ceux obtenus à plus basse température. Cependant, les oscillations possédant une période d'une centaine de cm^{-1} observées à basses températures ont disparues pour une raison qu'il nous reste à déterminer.

D'autre part, il semble de nouveau y avoir un problème de ligne de base, notamment à hauts nombres d'onde, et on observe un décalage en intensité entre les différents spectres. Cette dernière observation est certainement due, au moins en partie, à la non automatisation du contrôle de la température : les températures de mesure des spectres de la référence et des échantillons ne sont pas exactement les mêmes (quelques degrés Celsius de différence) et de petites variations de température (de $\pm 1^{\circ}\text{C}$) ont parfois été observées au cours de la mesure du spectre.

Lorsqu'on analyse l'évolution des spectres, on remarque tout d'abord que les bandes semblent plus larges à haute qu'à basse température et se décalent progressivement vers les bas nombres d'onde, ce qui est en accord avec ce que nous avons déjà remarqué à basse température. Cependant, au-delà de 200 $^{\circ}\text{C}$ le décalage des bandes semble être moins prononcé qu'en-deçà, ce qui peut être dû à un changement de comportement et / ou à une transition de phase. Pour rendre cette analyse plus quantitative, nous avons essayé de modéliser

les spectres par une somme de fonctions gaussiennes puis par une somme de fonctions lorentziennes, dont nous rappelons l'expression :

$$L(\sigma) = \frac{\text{FWHM}}{2\pi \left(\sigma^2 + \frac{\text{FWHM}^2}{4} \right)}$$

Malheureusement, cette analyse n'a pas abouti, notamment à cause de la variation de la ligne de base d'un spectre à l'autre ; de nouvelles mesures plus rigoureuses seront donc nécessaires pour obtenir des spectres exploitables. Nous avons malgré tout voulu pousser un peu plus loin nos investigations sur une possible transition en enregistrant les spectres d'absorption à plus bas nombres d'onde.

ii. Mesures à bas nombres d'onde avec le bolomètre 1,6 K (10-60 cm^{-1})

Si une transition a vraiment lieu autour de 200 °C et que celle-ci s'accompagne d'un changement de propriétés électriques comme on s'y attend pour les échantillons étudiés (passage d'une phase FE à une phase PE) alors on pourrait observer l'apparition d'un mode mou à très basse fréquence au moment de la transition. Celui-ci devrait ensuite se durcir, c'est-à-dire se décaler avant de se stabiliser vers de plus hauts nombres d'onde lorsque la température continue d'augmenter. Nous avons donc utilisé le bolomètre 1,6 K afin de mesurer les spectres d'absorption de PT85 et PZT90 à différentes températures au-dessus de la température ambiante, entre 10 et 60 cm^{-1} . La figure VI. 8 représente les spectres d'absorption de PT85 tandis que ceux de PZT90 sont présentés en annexe.

On remarque tout d'abord sur ces spectres que, malgré le traitement réalisé à partir de la macro d'Igor, certaines oscillations ayant une période d'environ 5 cm^{-1} n'ont pas été totalement éliminées et subsistent. Par ailleurs, comme dans le paragraphe précédent, on observe un décalage régulier du spectre vers de plus grandes valeurs d'absorbance. De plus, tous les spectres présentent une augmentation d'intensité qui débute autour de 40 cm^{-1} et s'étend au moins jusqu'à 60 cm^{-1} : ce signal correspond très probablement au pied de la bande correspondant au mode 1E. En revanche, nous n'observons aucun changement du spectre caractéristique d'un mode mou avec la température. Nous pouvons en conclure qu'aucune transition FE-PE n'a probablement lieu dans cette gamme de température. La transition de PT et PZT vers leur phase cubique doit certainement avoir lieu à une température supérieure à 300 K, plus proche de la température de transition du matériau massif.

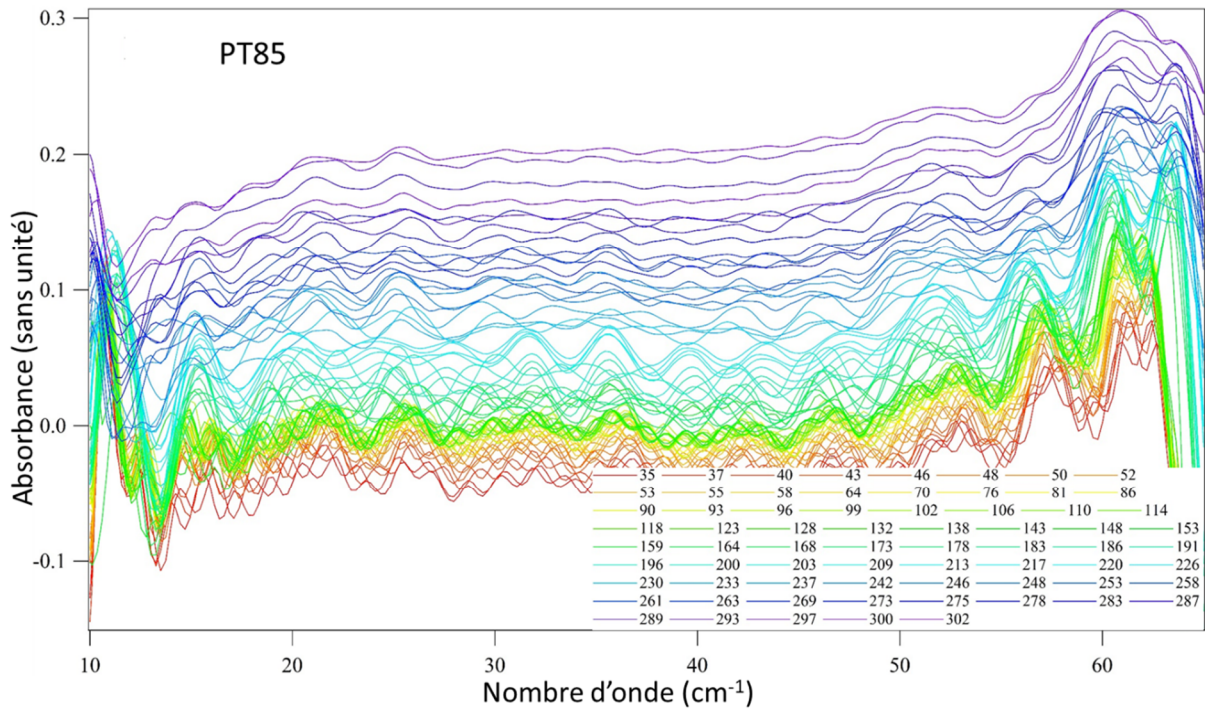


Figure VI. 8 : Spectres d'absorption IR entre 10 et 65 cm^{-1} du PT85 à des températures supérieures à la température ambiante : dans la légende, les températures de mesure sont données en $^{\circ}\text{C}$.

C. Retour sur les mesures à basse température

Dans les paragraphes précédents, nous avons pu remarquer la présence d'oscillations sur les spectres, oscillations qui sont peut-être dues à des interférences. Nous avons donc décidé de traiter à nouveau les spectres mesurés à basse température en essayant de supprimer cette seconde oscillation *via* la macro d'Igor. Malheureusement, ce traitement a été inefficace sauf pour le spectre de la couche mince de 85 nm de PT enregistré à 13 K : le nouveau spectre est présenté en bleu sur la figure VI. 9. Celui-ci correspond davantage à ce qui est attendu compte tenu des spectres mesurés à haute température. Afin de comparer ce spectre aux résultats théoriques présentés dans le chapitre IV, le spectre de raies obtenu par calcul a été convolué par une fonction lorentzienne caractérisée par $\text{FWHM} = 80 \text{ cm}^{-1}$, dont la forme est celle qui permet au spectre théorique de se rapprocher au mieux de l'allure du spectre expérimental, et a été normalisé pour obtenir des intensités dont les valeurs sont proches des valeurs expérimentales. Le spectre théorique ainsi obtenu est représenté en rouge et superposé au spectre expérimental (bleu) sur la figure VI. 9. On remarque tout d'abord que les oscillations observées précédemment ont bien été éliminées, au détriment de la résolution car le traitement a également eu pour effet d'élargir les bandes (la fonction de modélisation des bandes est caractérisée par

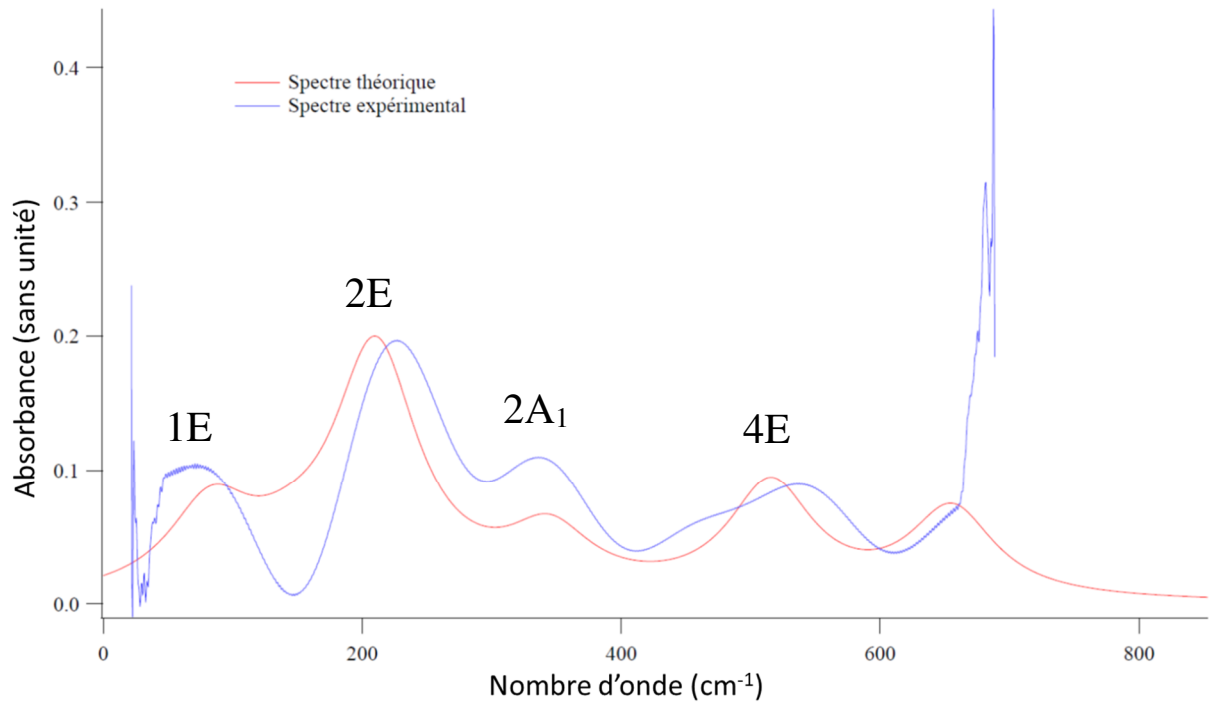


Figure VI. 9 : Comparaison du spectre expérimental (en bleu) de PT85 réalisé à 13 K avec le spectre théorique (en rouge).

FWHM = 80 cm^{-1} , contre 30 cm^{-1} sur les spectres non retraités). On remarque ensuite que l'intensité relative des différentes bandes est toujours bien décrite et que les deux spectres sont, globalement, en très bon accord malgré quelques différences (notamment l'asymétrie de la bande du mode 4E, entre 400 et 600 cm^{-1} , qui n'est pas reproduite dans nos calculs). Cette concordance suggère qu'en plus de bien prédire les fréquences de vibration, notre modélisation permet aussi d'avoir les bonnes intensités d'absorption relatives, ce qui avait déjà été remarqué précédemment.

IV. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les différentes mesures expérimentales mises en œuvre sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL afin d'étudier les spectres d'absorption IR de couches minces de PT et de PZT avec $x = 0,75$. Au cours de cette étude préliminaire, nous nous sommes intéressés à l'évolution de ces spectres avec l'épaisseur de la couche ainsi qu'avec la température. Les données obtenues sont prometteuses car elles sont en très bon accord avec les résultats théoriques présentés dans les chapitres précédents. Nous avons pu confirmer la présence de PT et de PZT dans leur phase quadratique avec des domaines orientés selon les directions $[0 0 1]$ et $\langle 1 0 0 \rangle$ et attribuer les bandes observées à des modes normaux de vibration par comparaison entre les spectres expérimentaux et théoriques. Non

seulement les spectres expérimentaux présentés dans ce chapitre peuvent être interprétés à la lumière des résultats des modélisations mais, inversement, leur très bonne concordance avec les spectres théoriques confirme la validité de l'étude présentée dans les chapitres III à V.

Malgré quelques complications dans le traitement des données, dues à des interférences conséquences de réflexions multiples, l'étude des spectres a permis de mettre en évidence leur similarité quelle que soit leur épaisseur (entre 15 et 90 nm) : au-delà de 15 nm, les couches minces de PT et de PZT déposées sur SrTiO_3 sont toutes quadratiques et possèdent des propriétés vibrationnelles très similaires. Par ailleurs, l'étude de l'évolution en température a montré un léger décalage vers les bas nombres d'onde des bandes de vibration par augmentation de température, ce qui est probablement causé par la dilatation thermique du matériau. De plus, les faibles modifications des spectres et la non apparition d'un mode mou à bas nombres d'onde sur les spectres à haute température suggèrent qu'aucune transition vers la phase cubique n'a lieu en-dessous de 300 K pour les couches les plus épaisses.

Finalement, cette étude préliminaire appelle à mener de nouvelles investigations dans cette direction mais fournit déjà quelques résultats intéressants et constitue une base encourageante pour la suite.

Conclusion générale et perspectives

« Vous est-il arrivé d'entendre une blague si souvent que vous en oubliez pourquoi elle était drôle ? Puis vous l'entendez une seconde fois et soudain elle vous apparaît comme neuve et vous vous rappelez alors pourquoi vous l'avez adoré la première fois. C'était la dernière blague de mon père je crois, un homme raconte si souvent ses histoires, qu'il ne fait plus qu'un avec ses histoires et lui survivent... et ainsi, il devient immortel. »

« Big Fish » de Tim Burton

Au cours de cette thèse nous nous sommes intéressés à l'étude des spectres d'absorption IR de PZT avec une approche théorique, en vue d'utiliser les résultats pour mieux comprendre et interpréter les spectres expérimentaux. Pour ce faire, nous avons utilisé des méthodes de type DFT périodique sur une base d'OA.

Nous avons tout d'abord été amenés à étudier PT et PZ purs, qui sont les constituants de base de PZT. Cette étude nous a permis de déterminer des paramètres transférables, adéquats pour la suite de nos recherches ; nous avons notamment montré que la fonctionnelle SOGGAXC permet une très bonne modélisation, à la fois des propriétés géométriques, électroniques, diélectriques, d'hyper-polarisabilité et vibrationnelles des deux oxydes binaires dans leur phase basse température et une modélisation qualitativement satisfaisante de ces mêmes propriétés pour la phase cubique, à haute température. En outre, il ressort de l'analyse des résultats que même si les structures observées à basse température dérivent de la phase haute température et en conservent certaines caractéristiques, des modifications notables doivent être prises en compte. Tout d'abord structurellement le PZ et le PT sont de symétries respectives D_{2h} et C_{4v} , qui descendent toutes deux du groupe ponctuel O_h dont dépend leur phase cubique, mais les octaèdres d'O ont subi une rotation dans PZ et le Ti est plutôt au sein d'une pyramide à base carrée d'O dans la phase quadratique, et non au sein d'un octaèdre comme dans la phase cubique. Ces changements structuraux s'accompagnent de modifications de l'ionicté et de la force des liaisons. Ensuite, la structure de bande est elle aussi modifiée : sous l'effet de ces changements de champ cristallin, les blocs des bandes t_{2g} et e_g de la phase cubique se scindent par levée de dégénérescence, ce qui est particulièrement vrai pour le bloc t_{2g} de PT. Bien entendu, ces modifications ont des conséquences importantes sur la structure vibrationnelle qui est très différente entre les deux phases. De plus, la décomposition des modes normaux de la phase basse température sur la base des modes normaux de la phase cubique met en lumière un fort mélange de modes au cours de la transition de phase, notamment entre le mode mou, responsable de la transition structurale, et les autres.

Forts de nos résultats, nous avons ensuite complexifié le système en abordant le cas de la modélisation de PZT par le biais de la méthode de la supermaille combinée à une étude statistique, configurationnelle, pour être le plus complets possibles. Nous avons commencé par traiter le cas de la phase cubique de PZT. Nos simulations montrent que cette phase se comporte comme une solution solide quasiment idéale de PT et de PZ. Par ailleurs, la comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature montre à nouveau une bonne modélisation

qualitative des propriétés géométriques et électroniques de ce composé, ce qui nous rend confiant quant à l'analyse de ses propriétés vibrationnelles par la même méthode. Pour les modes situés à bas nombres d'onde, aucune modification systématique du spectre d'absorption IR n'est apparente lors de la substitution des atomes de Zr par des atomes de Ti : on observe juste une multiplication des bandes d'absorption qui résultent en une unique bande large liée à la baisse en symétrie. Au contraire, pour les modes situés à hauts nombres d'onde, on observe une évolution claire du spectre d'absorption IR. En effet, en allant de PZ vers PT par substitution d'atomes de Zr par des atomes de Ti on remarque un décalage des fréquences de vibration vers les hauts nombres d'onde, certainement dû à la contraction volumique au cours de la substitution, qui renforce les modes d'élongation.

D'autre part, tout comme pour PT et PZ purs, toutes les compositions de PZT présentent au moins un mode de vibration de fréquence imaginaire dans la phase cubique. Dans le cas de PT pur, il est clair que ce mode mou est le moteur de la transition et mène directement à la phase quadratique, ce qui est moins clair pour PZ. Qu'en est-il pour les différentes compositions de PZT ? Pour répondre à cette question, il serait intéressant de laisser le système cubique évoluer, guidé par ce(s) mode(s) mou(s) le long de la SEP afin de voir s'ils mènent aux phases de PZT, stables à basse température : phase quadratique, monoclinique ou rhomboédrique.

Plutôt que de nous attacher à répondre à cette question, nous avons décidé de nous concentrer sur la phase quadratique de PZT. En effet, la très grande similarité structurale de cette phase avec la phase quadratique de PT et la large gamme de compositions allant de $x = 0,5$ à $x = 1$ nous a permis d'en faire une étude également assez détaillée. Contrairement au cas de la phase cubique, le caractère de solution solide idéale est moins évident, même si de nombreuses propriétés évoluent de façon quasi-affine. Les résultats concernant les structures géométrique et électronique ainsi que les propriétés diélectriques sont cependant cohérents entre eux et avec les données expérimentales lorsqu'elles sont disponibles. Nous avons donc modélisé les spectres d'absorption IR des différentes compositions de PZT quadratique. Les spectres obtenus sont non seulement semblables pour les différentes configurations d'une même composition chimique, mais sont également similaires d'une composition à l'autre. Deux modifications peuvent cependant être remarquées. Tout d'abord, on observe une baisse en intensité lorsque le taux de Zr augmente. Ensuite, si les bandes situées à bas nombres d'onde ne bougent pas, celles situées à hauts nombres d'onde se multiplient par conséquence de la brisure de symétrie lors de la substitution. En conclusion, à basse température le spectre d'absorption IR semble caractéristique de la phase étudiée mais pas nécessairement de sa composition. Cependant, afin

de le confirmer et de compléter le travail réalisé dans la phase quadratique, nous envisageons de réaliser la même étude dans la partie riche en Zr du diagramme de phase de PZT en modélisant les phases orthorhombique, monocliniques et rhomboédriques.

Un autre résultat intéressant a été mis au jour par l'étude des modes de vibration de PZT quadratique vibrant avec une fréquence imaginaire. En effet, les compositions correspondant à x compris entre 0,625 et 1 sont toutes stables car elles ne possèdent pas de fréquence de vibration imaginaire. Lorsque $x = 0,5$, au contraire, certaines configurations possèdent des modes avec une fréquence de vibration imaginaire, modes correspondant à des rotations des octaèdres d'O autour des atomes de Zr : les atomes de Zr sont donc à l'origine d'une instabilité dynamique qui pourrait être la cause de la transition structurale vers une phase plus stable telle que la phase monoclinique qui est observée expérimentalement à une telle composition. Pour étudier plus en détail cette transition, en plus de modéliser la phase monoclinique comme proposé ci-dessus, il nous paraît intéressant de suivre l'évolution avec le mode mou des configurations instables de la phase quadratique modélisées ici. Il pourrait être également souhaitable de s'intéresser à la dispersion de phonons pour s'assurer que d'autres instabilités dynamiques ne sont pas déjà présentes en d'autres points de la ZB1 pour les compositions plus riches en Ti.

Au final, les modélisations réalisées sur PZT parfaits sont très satisfaisantes et les résultats obtenus, notamment les charges atomiques, peuvent être utilisés pour paramétrer des modèles atomiques. Nous prévoyons notamment d'utiliser, entre autres, les charges atomiques de Mulliken pour paramétrer le code de calcul SMTB-Q (modèle à charges variables en liaisons fortes au second moment, 'Second-Moment-Tight-Binding Variable-Charge model' en anglais) développé dans l'équipe SP2M par Robert Tétot, dans le but de réaliser des simulations atomiques de PZT. L'intérêt principal serait de pouvoir prendre en compte les effets de température et d'étudier donc plus finement les transitions de phases.

Après cette étude de matériaux parfaits, nous avons voulu nous intéresser aux effets de couches minces et de lacunes d'O sur le spectre d'absorption IR du PT, en supposant que les conclusions pourront également s'appliquer au PZT sachant que les spectres sont sensiblement les mêmes.

Concernant les couches minces, nous nous sommes concentrés sur les couches orientées selon la direction $[0\ 0\ 1]$: nous avons modélisé des couches allant jusqu'à 76 Å d'épaisseur. Le premier point remarquable est que la structure du cœur des couches est stabilisée à partir de

deux monocouches de PT sous chaque surface. Il apparaît que la structure de ces couches de cœur s'apparente plutôt à celle de la phase cubique de PT qu'à celle de sa phase quadratique, ce qui se retrouve sur l'évolution du moment dipolaire de la couche avec son épaisseur. Ainsi, pour des couches minces contenant au moins quatre monocouches de PT, le spectre d'absorption IR présente les deux bandes caractéristiques de la phase cubique de PT dont l'intensité augmente proportionnellement à leur épaisseur mais présentant aussi des épaulements d'intensité constante et correspondant à des vibrations de surface. En plus de ces vibrations, les couches minces possèdent au moins un mode actif en IR ayant une fréquence de vibration imaginaire qui semble suggérer une transition structurale vers une phase ferroélectrique dont la direction de polarisation serait parallèle à la surface. Nous souhaiterions donc compléter ce travail en relâchant la symétrie du système et en suivant les modes mous des couches minces pour étudier la surface, plus stable, formée. Après cette étude, plusieurs pistes sont possibles :

- l'étude de couches minces de PZT, en doublant les paramètres de maille selon x et y et en analysant les différentes configurations ;
- l'étude de couches minces de PT plus réalistes, contraintes à leur base en imposant un paramètre de maille et en les "déposant" sur une surface de silicium fixée pour reproduire le substrat.

Quant à la modélisation des lacunes d'O, cette étude a été réalisée en utilisant deux supermailles : $2 \times 2 \times 2$ et $3 \times 3 \times 3$ contenant chacune une seule lacune pour étudier différentes concentrations. Le PT présentant deux atomes d'O inéquivalents ($O_{(1)}$ et $O_{(2)}$), les deux types de lacunes ont été envisagés dans la supermaille $2 \times 2 \times 2$, mais la lacune en $O_{(1)}$ conduisant à un composé métallique et moins favorable énergétiquement, nous avons concentré notre étude sur la lacune en $O_{(2)}$, qui donne un composé isolant. À faible concentration en lacunes, il y a peu de modifications structurales, mis à part dans l'entourage proche de la lacune et la structure électronique est donc également peu modifiée. On note principalement des modifications autour de la lacune : délocalisation de la densité électronique des atomes de Pb vers la lacune et renforcement des liaisons Ti-O afin de compenser la perte d'un atome d'O pour les atomes de Ti voisins de la lacune. Cette modification s'accompagne de l'apparition d'une bande pleine, associée à la lacune et à ses premiers voisins, très peu dispersée dans la bande interdite par rapport au PT pur. Dans le système plus concentré, les mêmes perturbations sont observées mais elles sont plus importantes et accompagnées d'une modification des paramètres de maille. On observe en effet une bande plus dispersée dans la bande interdite et des liaisons modifiées dans tout le matériau, nous amenant à penser que les lacunes, proches les unes des autres,

interagissent entre elles. Les conséquences de la présence de lacunes sur le spectre d'absorption IR sont l'apparition d'une nouvelle bande correspondant à une vibration localisée impliquant les atomes situés autour de la lacune à faible concentration. À forte concentration, outre l'apparition de cette nouvelle bande et de nombreuses autres, dues aux fortes modifications structurales et de la baisse en symétrie, on observe en plus un décalage des bandes d'absorption vers les bas nombres d'onde, conséquence de l'affaiblissement de certaines liaisons Ti-O. Les perspectives que nous avons pour aller plus loin dans l'étude des défauts ponctuels sont nombreuses :

- étudier les lacunes d'O en $O_{(1)}$ dans la supermaille $3 \times 3 \times 3$, d'autant que la prise en compte des éléments de symétrie pour ce système permettra des calculs plus rapides que dans le cas des lacunes en $O_{(2)}$. L'intérêt de cette étude réside dans le fait que les interactions entre lacunes y seront moins fortes, ce qui devrait rendre la bande de la lacune moins dispersée dans la bande interdite. Le matériau deviendrait donc possiblement isolant ;
- étudier des lacunes métalliques (Ti et Pb) en utilisant les mêmes méthodes ;
- étudier des lacunes chargées en combinant deux lacunes, une cationique et une anionique, pour conserver un système globalement neutre électriquement ;
- étudier toutes ces lacunes dans PZT.

Enfin, ce manuscrit s'est achevé sur la présentation des résultats expérimentaux préliminaires obtenus par spectroscopie d'absorption IR sur différents échantillons de PT et de PZT ($x = 0,75$) déposés en couches minces (de 5 à 100 nm d'épaisseur environ) au C2N. Les spectres mesurés sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL présentent des ondulations causées par des interférences de types Fabry-Perrot. Certaines, probablement dues aux réflexions multiples entre les deux faces du substrat, sont facilement repérables et ont pu être éliminées par un traitement adéquat. Cependant, d'autres oscillations correspondant à des réflexions entre deux "objets" plus éloignés sont moins évidentes à discerner et à éliminer des spectres. Une première comparaison des spectres entre eux suggère qu'aucune transition de phase n'a lieu dans la gamme de température étudiée et que le matériau reste quadratique pour les différents échantillons, quelle que soit leur épaisseur. En outre, les spectres expérimentaux et théoriques étant très similaires, cette étude nous a permis premièrement de confirmer la validité de nos modélisations et, deuxièmement, d'interpréter les spectres expérimentaux, notamment en attribuant des modes de vibration aux bandes observées. Par ailleurs, l'un des spectres correspondant à l'échantillon le plus épais de PT a pu être traité en intégralité, en

éliminant toutes les oscillations, et la comparaison avec le spectre théorique est tout à fait satisfaisante, ce qui est prometteur pour la suite. Nous prévoyons donc de nouvelles mesures de spectres pour vérifier la reproductibilité des résultats. Il sera également nécessaire de retraiter les spectres déjà obtenus pour éliminer les interférences qui subsistent afin d'avoir des résultats plus fiables permettant l'accès à des informations sur l'évolution du spectre, et donc du matériau, avec la température ou encore l'épaisseur de la couche.

Annexes du chapitre I

«Il n'y a qu'une façon d'apprendre : c'est par l'action. Tout ce que tu avais besoin de savoir, c'est le voyage qui te l'a enseigné »

Paolo Coelho dans « L'alchimiste »

Tables internationales de cristallographie

Afin d'étudier la structure et la spectroscopie des différents cristaux auxquels nous nous sommes intéressés dans cette thèse, nous nous sommes basés sur les tables internationales de cristallographie dont on donne ici des extraits.

A. Groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (phases cubiques de PT, de PZ et de PZT)

$Pm\bar{3}m$

O_h^1

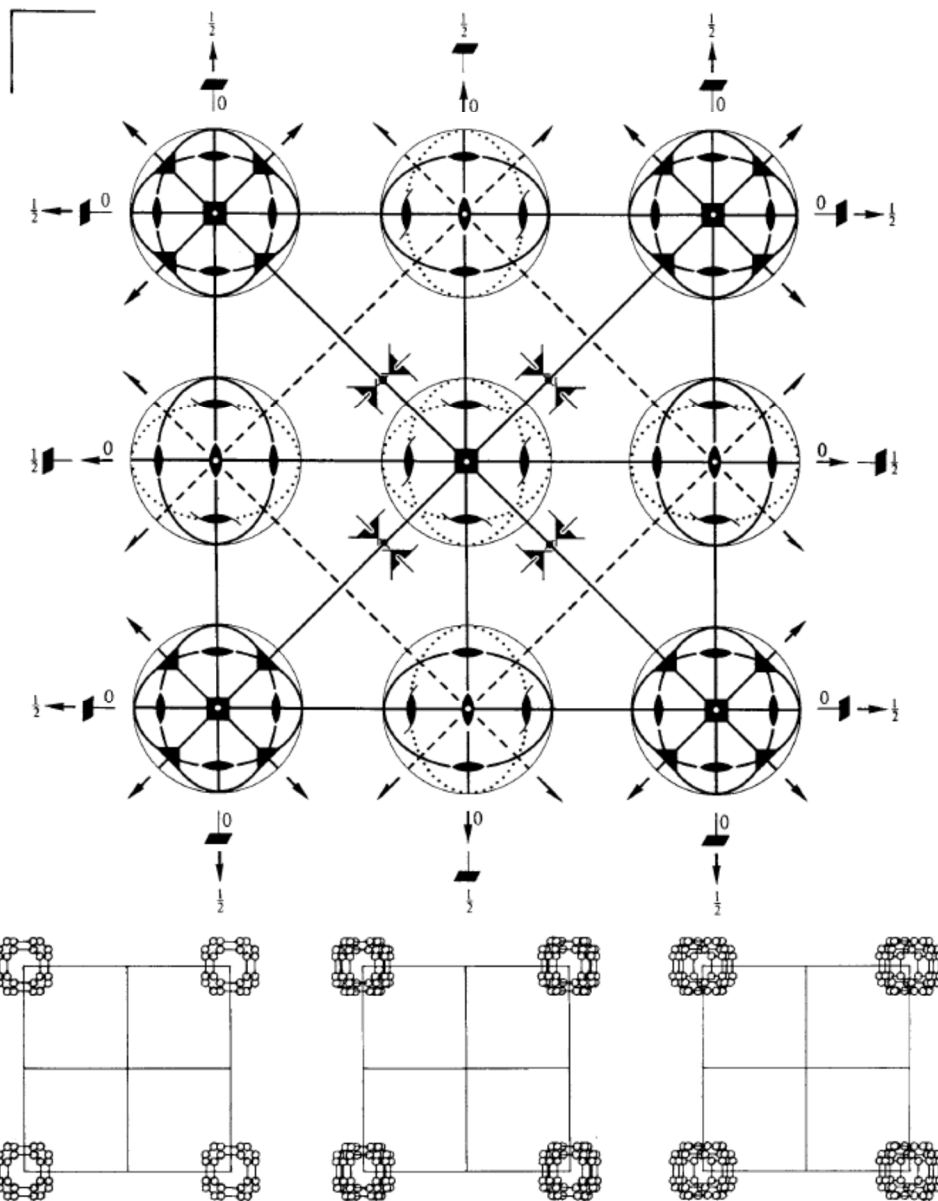
$m\bar{3}m$

Cubic

No. 221

$P 4/m \bar{3} 2/m$

Patterson symmetry $Pm\bar{3}m$



Origin at centre ($m\bar{3}m$)

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}; y \leq x; z \leq y$
Vertices $0,0,0 \quad \frac{1}{2},0,0 \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},0 \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

Symmetry operations

- | | | | |
|----------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| (1) 1 | (2) 2 0,0,z | (3) 2 0,y,0 | (4) 2 x,0,0 |
| (5) 3 ⁺ x,x,x | (6) 3 ⁺ \bar{x},x,\bar{x} | (7) 3 ⁺ x, \bar{x},\bar{x} | (8) 3 ⁺ \bar{x},\bar{x},x |
| (9) 3 ⁻ x,x,x | (10) 3 ⁻ x, \bar{x},\bar{x} | (11) 3 ⁻ \bar{x},\bar{x},x | (12) 3 ⁻ \bar{x},x,\bar{x} |
| (13) 2 x,x,0 | (14) 2 x, $\bar{x},0$ | (15) 4 ⁻ 0,0,z | (16) 4 ⁺ 0,0,z |
| (17) 4 ⁻ x,0,0 | (18) 2 0,y,y | (19) 2 0,y, \bar{y} | (20) 4 ⁺ x,0,0 |
| (21) 4 ⁺ 0,y,0 | (22) 2 x,0,x | (23) 4 ⁻ 0,y,0 | (24) 2 $\bar{x},0,x$ |
| (25) 1 0,0,0 | (26) m x,y,0 | (27) m x,0,z | (28) m 0,y,z |
| (29) 3 ⁺ x,x,x; 0,0,0 | (30) 3 ⁺ $\bar{x},x,\bar{x}; 0,0,0$ | (31) 3 ⁺ x, $\bar{x},\bar{x}; 0,0,0$ | (32) 3 ⁺ $\bar{x},\bar{x},x; 0,0,0$ |
| (33) 3 ⁻ x,x,x; 0,0,0 | (34) 3 ⁻ x, $\bar{x},\bar{x}; 0,0,0$ | (35) 3 ⁻ $\bar{x},\bar{x},x; 0,0,0$ | (36) 3 ⁻ $\bar{x},x,\bar{x}; 0,0,0$ |
| (37) m x, \bar{x},z | (38) m x,x,z | (39) 4 ⁻ 0,0,z; 0,0,0 | (40) 4 ⁺ 0,0,z; 0,0,0 |
| (41) 4 ⁻ x,0,0; 0,0,0 | (42) m x,y, \bar{y} | (43) m x,y,y | (44) 4 ⁺ x,0,0; 0,0,0 |
| (45) 4 ⁺ 0,y,0; 0,0,0 | (46) m \bar{x},y,x | (47) 4 ⁻ 0,y,0; 0,0,0 | (48) m x,y,x |

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5); (13); (25)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates	Reflection conditions
---------------------------------------------------	-------------	-----------------------

48	<i>n</i> 1	(1) x,y,z	(2) \bar{x},\bar{y},z	(3) \bar{x},y,\bar{z}	(4) x, \bar{y},\bar{z}	
		(5) z,x,y	(6) z, \bar{x},\bar{y}	(7) \bar{z},\bar{x},y	(8) \bar{z},x,\bar{y}	
		(9) y,z,x	(10) \bar{y},z,\bar{x}	(11) y, \bar{z},\bar{x}	(12) \bar{y},\bar{z},x	
		(13) y,x, \bar{z}	(14) \bar{y},\bar{x},\bar{z}	(15) y, \bar{x},z	(16) \bar{y},x,z	
		(17) x,z, \bar{y}	(18) \bar{x},z,y	(19) \bar{x},\bar{z},\bar{y}	(20) x, \bar{z},\bar{y}	
		(21) z,y, \bar{x}	(22) z, \bar{y},x	(23) \bar{z},y,x	(24) \bar{z},\bar{y},\bar{x}	
		(25) \bar{x},\bar{y},\bar{z}	(26) x,y, \bar{z}	(27) x, \bar{y},z	(28) \bar{x},y,z	
		(29) \bar{z},\bar{x},\bar{y}	(30) \bar{z},x,y	(31) z,x, \bar{y}	(32) z, \bar{x},y	
		(33) \bar{y},\bar{z},\bar{x}	(34) y, \bar{z},x	(35) \bar{y},z,x	(36) y,z, \bar{x}	
		(37) \bar{y},\bar{x},z	(38) y,x,z	(39) \bar{y},x,\bar{z}	(40) y, \bar{x},\bar{z}	
		(41) \bar{x},\bar{z},y	(42) x, \bar{z},\bar{y}	(43) x,z,y	(44) \bar{x},z,\bar{y}	
		(45) \bar{z},\bar{y},x	(46) \bar{z},y,\bar{x}	(47) z, \bar{y},\bar{x}	(48) z,y,x	

General:
no conditions

24	<i>m</i> . . <i>m</i>	x,x,z	\bar{x},\bar{x},z	\bar{x},x,\bar{z}	x, \bar{x},\bar{z}	z,x,x	z, \bar{x},\bar{x}
		\bar{z},\bar{x},x	\bar{z},x,\bar{x}	x,z,x	\bar{x},z,\bar{x}	x, \bar{z},\bar{x}	\bar{x},\bar{z},x
		x,x, \bar{z}	\bar{x},\bar{x},\bar{z}	x, \bar{x},z	\bar{x},x,z	x,z, \bar{x}	\bar{x},z,x
		\bar{x},\bar{z},\bar{x}	x, \bar{z},x	z,x, \bar{x}	z, \bar{x},x	\bar{z},x,x	\bar{z},\bar{x},\bar{x}
24	<i>l</i> <i>m</i> . .	$\frac{1}{2},y,z$	$\frac{1}{2},\bar{y},z$	$\frac{1}{2},y,\bar{z}$	$\frac{1}{2},\bar{y},\bar{z}$	z, $\frac{1}{2},y$	z, $\frac{1}{2},\bar{y}$
		$\bar{z},\frac{1}{2},y$	$\bar{z},\frac{1}{2},\bar{y}$	y,z, $\frac{1}{2}$	$\bar{y},z,\frac{1}{2}$	y, $\bar{z},\frac{1}{2}$	$\bar{y},\bar{z},\frac{1}{2}$
		y, $\frac{1}{2},\bar{z}$	$\bar{y},\frac{1}{2},\bar{z}$	y, $\frac{1}{2},z$	$\bar{y},\frac{1}{2},z$	$\frac{1}{2},z,\bar{y}$	$\frac{1}{2},z,y$
		$\frac{1}{2},\bar{z},\bar{y}$	$\frac{1}{2},\bar{z},y$	z,y, $\frac{1}{2}$	z, $\bar{y},\frac{1}{2}$	$\bar{z},y,\frac{1}{2}$	$\bar{z},\bar{y},\frac{1}{2}$
24	<i>k</i> <i>m</i> . .	0,y,z	0, \bar{y},z	0,y, \bar{z}	0, \bar{y},\bar{z}	z,0,y	z,0, \bar{y}
		$\bar{z},0,y$	$\bar{z},0,\bar{y}$	y,z,0	$\bar{y},z,0$	y, $\bar{z},0$	$\bar{y},\bar{z},0$
		y,0, \bar{z}	$\bar{y},0,\bar{z}$	y,0,z	$\bar{y},0,z$	0,z, \bar{y}	0,z,y
		0, \bar{z},\bar{y}	0, \bar{z},y	z,y,0	z, $\bar{y},0$	$\bar{z},y,0$	$\bar{z},\bar{y},0$
12	<i>j</i> <i>m</i> . <i>m</i> 2	$\frac{1}{2},y,y$	$\frac{1}{2},\bar{y},y$	$\frac{1}{2},y,\bar{y}$	$\frac{1}{2},\bar{y},\bar{y}$	y, $\frac{1}{2},y$	y, $\frac{1}{2},\bar{y}$
		$\bar{y},\frac{1}{2},y$	$\bar{y},\frac{1}{2},\bar{y}$	y,y, $\frac{1}{2}$	$\bar{y},y,\frac{1}{2}$	y, $\bar{y},\frac{1}{2}$	$\bar{y},\bar{y},\frac{1}{2}$
12	<i>i</i> <i>m</i> . <i>m</i> 2	0,y,y	0, \bar{y},y	0,y, \bar{y}	0, \bar{y},\bar{y}	y,0,y	y,0, \bar{y}
		$\bar{y},0,y$	$\bar{y},0,\bar{y}$	y,y,0	$\bar{y},y,0$	y, $\bar{y},0$	$\bar{y},\bar{y},0$
12	<i>h</i> <i>m</i> <i>m</i> 2 . .	x, $\frac{1}{2},0$	$\bar{x},\frac{1}{2},0$	0,x, $\frac{1}{2}$	0, $\bar{x},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,x$	$\frac{1}{2},0,\bar{x}$
		$\frac{1}{2},x,0$	$\frac{1}{2},\bar{x},0$	x,0, $\frac{1}{2}$	$\bar{x},0,\frac{1}{2}$	0, $\frac{1}{2},\bar{x}$	0, $\frac{1}{2},x$
8	<i>g</i> . 3 <i>m</i>	x,x,x	\bar{x},\bar{x},x	\bar{x},x,\bar{x}	x, \bar{x},\bar{x}		
		x,x, \bar{x}	\bar{x},\bar{x},\bar{x}	x, \bar{x},x	\bar{x},x,x		
6	<i>f</i> 4 <i>m</i> . <i>m</i>	x, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\bar{x},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},x,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\bar{x},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},x$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{x}$
6	<i>e</i> 4 <i>m</i> . <i>m</i>	x,0,0	$\bar{x},0,0$	0,x,0	0, $\bar{x},0$	0,0,x	0,0, \bar{x}
3	<i>d</i> 4/ <i>m</i> <i>m</i> . <i>m</i>	$\frac{1}{2},0,0$	0, $\frac{1}{2},0$	0,0, $\frac{1}{2}$			
3	<i>c</i> 4/ <i>m</i> <i>m</i> . <i>m</i>	0, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$			
1	<i>b</i> <i>m</i> 3 <i>m</i>	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$					
1	<i>a</i> <i>m</i> 3 <i>m</i>	0,0,0					

Maximal non-isomorphic subgroups

I	[2] $P43m$ (215)	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 37; 38; 39; 40; 41; 42; 43; 44; 45; 46; 47; 48
	[2] $P432$ (207)	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16; 17; 18; 19; 20; 21; 22; 23; 24
	[2] $Pm\bar{3}1$ ($Pm\bar{3}$, 200)	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 31; 32; 33; 34; 35; 36
	[3] $P4/m12/m(P4/mmm, 123)$	1; 2; 3; 4; 13; 14; 15; 16; 25; 26; 27; 28; 37; 38; 39; 40
	[3] $P4/m12/m(P4/mmm, 123)$	1; 2; 3; 4; 17; 18; 19; 20; 25; 26; 27; 28; 41; 42; 43; 44
	[3] $P4/m12/m(P4/mmm, 123)$	1; 2; 3; 4; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 45; 46; 47; 48
	[4] $P1\bar{3}2/m(R\bar{3}m, 166)$	1; 5; 9; 14; 19; 24; 25; 29; 33; 38; 43; 48
	[4] $P1\bar{3}2/m(R\bar{3}m, 166)$	1; 6; 12; 13; 18; 24; 25; 30; 36; 37; 42; 48
	[4] $P1\bar{3}2/m(R\bar{3}m, 166)$	1; 7; 10; 13; 19; 22; 25; 31; 34; 37; 43; 46
	[4] $P1\bar{3}2/m(R\bar{3}m, 166)$	1; 8; 11; 14; 18; 22; 25; 32; 35; 38; 42; 46

IIa none

IIb [2] $Fm\bar{3}c$ ($a' = 2a, b' = 2b, c' = 2c$) (226); [2] $Fm\bar{3}m$ ($a' = 2a, b' = 2b, c' = 2c$) (225); [4] $Im\bar{3}m$ ($a' = 2a, b' = 2b, c' = 2c$) (229)

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [27] $Pm\bar{3}m$ ($a' = 3a, b' = 3b, c' = 3c$) (221)

Minimal non-isomorphic supergroups

I none

II [2] $Im\bar{3}m$ (229); [4] $Fm\bar{3}m$ (225)

Symmetry operations

(1) 1	(2) 2 0,0,z	(3) 2 0,y,0	(4) 2 x,0,0
(5) 3^+ x,x,x	(6) 3^+ \bar{x},x,\bar{x}	(7) 3^+ x, \bar{x},\bar{x}	(8) 3^+ \bar{x},\bar{x},x
(9) 3^- x,x,x	(10) 3^- x, \bar{x},\bar{x}	(11) 3^- \bar{x},\bar{x},x	(12) 3^- \bar{x},x,\bar{x}
(13) 2 x,x,0	(14) 2 x, $\bar{x},0$	(15) 4 $^-$ 0,0,z	(16) 4 $^+$ 0,0,z
(17) 4 $^-$ x,0,0	(18) 2 0,y,y	(19) 2 0,y, \bar{y}	(20) 4 $^+$ x,0,0
(21) 4 $^+$ 0,y,0	(22) 2 x,0,x	(23) 4 $^-$ 0,y,0	(24) 2 $\bar{x},0,x$
(25) $\bar{1}$ 0,0,0	(26) m x,y,0	(27) m x,0,z	(28) m 0,y,z
(29) $\bar{3}^+$ x,x,x; 0,0,0	(30) $\bar{3}^+$ $\bar{x},x,\bar{x}; 0,0,0$	(31) $\bar{3}^+$ x, $\bar{x},\bar{x}; 0,0,0$	(32) $\bar{3}^+$ $\bar{x},\bar{x},x; 0,0,0$
(33) $\bar{3}^-$ x,x,x; 0,0,0	(34) $\bar{3}^-$ x, $\bar{x},\bar{x}; 0,0,0$	(35) $\bar{3}^-$ $\bar{x},\bar{x},x; 0,0,0$	(36) $\bar{3}^-$ $\bar{x},x,\bar{x}; 0,0,0$
(37) m x, \bar{x},z	(38) m x,x,z	(39) 4 $^-$ 0,0,z; 0,0,0	(40) 4 $^+$ 0,0,z; 0,0,0
(41) 4 $^-$ x,0,0; 0,0,0	(42) m x,y, \bar{y}	(43) m x,y,y	(44) 4 $^+$ x,0,0; 0,0,0
(45) 4 $^+$ 0,y,0; 0,0,0	(46) m \bar{x},y,x	(47) 4 $^-$ 0,y,0; 0,0,0	(48) m x,y,x

B. Groupe d'espace $P4mm$ (phase quadratique de PT et de PZT)

$P4mm$

C_{4v}^1

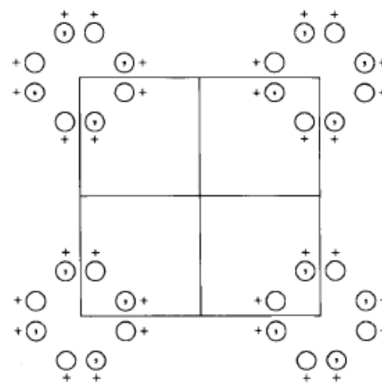
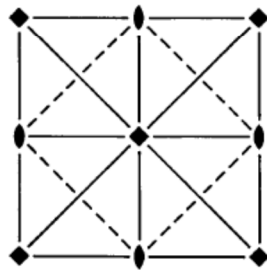
$4mm$

Tetragonal

No. 99

$P4mm$

Patterson symmetry $P4/mmm$



Origin on $4mm$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1; x \leq y$

Symmetry operations

(1) 1	(2) 2 0,0,z	(3) 4 $^+$ 0,0,z	(4) 4 $^-$ 0,0,z
(5) m x,0,z	(6) m 0,y,z	(7) m x, \bar{x},z	(8) m x,x,z

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry		Coordinates				Reflection conditions
8 <i>g</i> 1	(1) x, y, z (5) x, \bar{y}, z	(2) \bar{x}, \bar{y}, z (6) \bar{x}, y, z	(3) \bar{y}, x, z (7) \bar{y}, \bar{x}, z	(4) y, \bar{x}, z (8) y, x, z	General: no conditions Special: no extra conditions	
4 <i>f</i> $.m.$	$x, \frac{1}{2}, z$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, z$	$\frac{1}{2}, x, z$	$\frac{1}{2}, \bar{x}, z$	no extra conditions	
4 <i>e</i> $.m.$	$x, 0, z$	$\bar{x}, 0, z$	$0, x, z$	$0, \bar{x}, z$	no extra conditions	
4 <i>d</i> $.m$	x, x, z	\bar{x}, \bar{x}, z	\bar{x}, x, z	x, \bar{x}, z	no extra conditions	
2 <i>c</i> $2mm.$	$\frac{1}{2}, 0, z$	$0, \frac{1}{2}, z$			$hkl : h + k = 2n$	
1 <i>b</i> $4mm$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$				no extra conditions	
1 <i>a</i> $4mm$	$0, 0, z$				no extra conditions	

Symmetry of special projections

Along [001] $p4mm$
 $a' = a$ $b' = b$
 Origin at $0, 0, z$

Along [100] $p1m1$
 $a' = b$ $b' = c$
 Origin at $x, 0, 0$

Along [110] $p1m1$
 $a' = \frac{1}{2}(-a + b)$ $b' = c$
 Origin at $x, x, 0$

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [2] $P4mm$ ($c' = 2c$) (99); [2] $C4mm$ ($a' = 2a, b' = 2b$) ($P4mm, 99$)

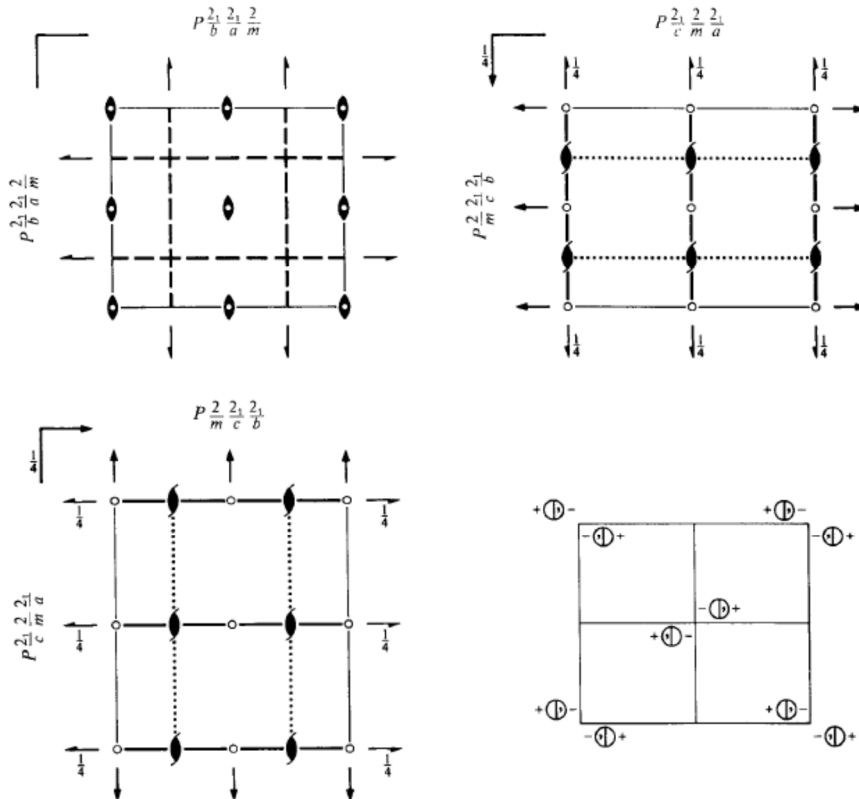
Minimal non-isomorphic supergroups

I [2] $P4/mmm$ (123); [2] $P4/nmm$ (129)

II [2] $I4mm$ (107)

C. Groupe d'espace $Pbam$ (phase orthorhombique de PZ et de PZT)

$Pbam$ D_{2h}^9 mmm Orthorhombic
 No. 55 $P 2_1/b 2_1/a 2/m$ Patterson symmetry $Pmmm$



Origin at centre ($2/m$)

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$

Symmetry operations

- (1) 1 (2) $2\ 0,0,z$ (3) $2(0,\frac{1}{2},0)\ \frac{1}{2},y,0$ (4) $2(\frac{1}{2},0,0)\ x,\frac{1}{2},0$
 (5) $\bar{1}\ 0,0,0$ (6) $m\ x,y,0$ (7) $a\ x,\frac{1}{4},z$ (8) $b\ \frac{1}{4},y,z$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates	Reflection conditions
8 <i>i</i> 1	(1) x,y,z (2) \bar{x},\bar{y},z (3) $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\bar{z}$ (4) $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{z}$ (5) \bar{x},\bar{y},\bar{z} (6) x,y,\bar{z} (7) $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},z$ (8) $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z$	General: $0kl : k = 2n$ $h0l : h = 2n$ $h00 : h = 2n$ $0k0 : k = 2n$ Special: as above, plus no extra conditions
4 <i>h</i> $\dots m$	$x,y,\frac{1}{2}$ $\bar{x},\bar{y},\frac{1}{2}$ $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	no extra conditions
4 <i>g</i> $\dots m$	$x,y,0$ $\bar{x},\bar{y},0$ $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},0$ $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},0$	no extra conditions
4 <i>f</i> $\dots 2$	$0,\frac{1}{2},z$ $\frac{1}{2},0,\bar{z}$ $0,\frac{1}{2},\bar{z}$ $\frac{1}{2},0,z$	$hkl : h+k = 2n$
4 <i>e</i> $\dots 2$	$0,0,z$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{z}$ $0,0,\bar{z}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$	$hkl : h+k = 2n$
2 <i>d</i> $\dots 2/m$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$hkl : h+k = 2n$
2 <i>c</i> $\dots 2/m$	$0,\frac{1}{2},0$ $\frac{1}{2},0,0$	$hkl : h+k = 2n$
2 <i>b</i> $\dots 2/m$	$0,0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$hkl : h+k = 2n$
2 <i>a</i> $\dots 2/m$	$0,0,0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	$hkl : h+k = 2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p2gg$
 $a' = a$ $b' = b$
 Origin at $0,0,z$

Along [100] $p2mm$
 $a' = \frac{1}{2}b$ $b' = c$
 Origin at $x,0,0$

Along [010] $p2mm$
 $a' = c$ $b' = \frac{1}{2}a$
 Origin at $0,y,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

- I** [2] $Pba2(32)$ 1; 2; 7; 8
 [2] $Pb2_1m(Pmc2_1, 26)$ 1; 3; 6; 8
 [2] $P2_1am(Pmc2_1, 26)$ 1; 4; 6; 7
 [2] $P2_12_1(18)$ 1; 2; 3; 4
 [2] $P12_1/a1(P2_1/c, 14)$ 1; 3; 5; 7
 [2] $P2_1/b11(P2_1/c, 14)$ 1; 4; 5; 8
 [2] $P112/m(P2/m, 10)$ 1; 2; 5; 6

IIa none

IIb [2] $Pnam(c' = 2c)(Pnma, 62)$; [2] $Pbnm(c' = 2c)(Pnma, 62)$; [2] $Pnnm(c' = 2c)(58)$

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [2] $Pbam(c' = 2c)(55)$; [3] $Pbam(a' = 3a \text{ or } b' = 3b)(55)$

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2] $P4/mbm(127)$; [2] $P4_2/mbc(135)$

II [2] $Aeam(Cmce, 64)$; [2] $Bbem(Cmce, 64)$; [2] $Cmmm(65)$; [2] $Ibam(72)$; [2] $Pbmm(a' = \frac{1}{2}a)(Pmma, 51)$;
 [2] $Pmam(b' = \frac{1}{2}b)(Pmma, 51)$

Annexes du chapitre II

« Si vous ne pouvez expliquer un concept à un enfant de six ans, c'est que vous ne le comprenez pas complètement. »

Albert Einstein

I. Formules analytiques de quelques fonctionnelles d'échange et corrélation

Dans ce qui suit seront explicitées les expressions de la principale fonctionnelle utilisée dans ce manuscrit, à savoir la SOGGAXC, ainsi que celles de la PBE, sur laquelle la SOGGAXC est construite.

A. Fonctionnelle PBE

i. Terme d'échange

$$E_x^{\text{PBE}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{\text{PBE}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] F_x^{\text{PBE}}(s) d\vec{r},$$

où

$$s = \frac{\|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})\|}{2 \times (3\pi^2)^{1/3} \rho(\vec{r})^{4/3}} \quad \text{et} \quad F_x^{\text{PBE}}(s) = 1 + \kappa_{\text{PBE}} \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{\mu_{\text{PBE}} s^2}{\kappa_{\text{PBE}}}} \right],$$

avec s le gradient de la densité réduit pour l'échange, $\kappa_{\text{PBE}} = 0,804$ et $\mu_{\text{PBE}} = 0,21951$.

ii. Terme de corrélation

$$E_c^{\text{PBE}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_c^{\text{PBE}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) \{ \epsilon_c^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] + H[\rho(\vec{r})] \} d\vec{r},$$

où

$$H[\rho(\vec{r})] = \frac{e^2}{a_0} \gamma \Theta^3 \ln \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right), \quad \text{avec} \quad A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{\exp\left(\frac{-\epsilon_c^{\text{LDA}}}{\gamma \Theta^3 e^2 / a_0}\right) - 1}$$

et t le gradient de la densité réduit pour la corrélation :

$$t = \frac{\|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})\| a_0^{1/2}}{4 \times (3/\pi)^{1/6} \rho(\vec{r})^{7/6}}.$$

Dans ces expressions, $\beta = 0,066725$, $\gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2 \simeq 0,031091$ et Θ est fonction de la polarisation relative de spin qui, dans notre cas, vaut 1 car nous ne traitons que des systèmes

non polarisés en spin (tous les électrons sont appariés). Par ailleurs, e et a_0 sont, respectivement, la charge élémentaire et le rayon de Bohr. Enfin, l'expression utilisée pour ϵ_c^{LDA} est celle de la PW92.

B. Fonctionnelle SOGGAXC

i. Terme d'échange

$$E_x^{\text{SOGGAXC}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{\text{SOGGAXC}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] F_x^{\text{SOGGAXC}}(s) d\vec{r},$$

où

$$F_x^{\text{SOGGAXC}}(s) = 1 + \kappa_{\text{SOGGAXC}} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \frac{\mu_{\text{SOGGAXC}} s^2}{\kappa_{\text{SOGGAXC}}}} - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\mu_{\text{SOGGAXC}} s^2}{\kappa_{\text{SOGGAXC}}}\right) \right],$$

avec $\kappa_{\text{SOGGAXC}} = 0,552$ et $\mu_{\text{SOGGAXC}} = 0,12346$.

ii. Terme de corrélation

Le terme de corrélation est identique à celui de la PBE.

II. Expression du Hamiltonien de vibration classique

Le Hamiltonien de vibration du système peut être exprimé dans la base des coordonnées normales. Notons \mathbf{q} la matrice des coordonnées q_i , \mathbf{Q} la matrice des coordonnées normales Q_i , $\mathbf{\Lambda}$ la matrice des coefficients ω_i^2 et \mathbf{C} la matrice des coefficients C_{ik} , qui diagonalise \mathbf{f} ; on a :

$$\mathbf{q} = \mathbf{CQ} \Leftrightarrow \mathbf{Q} = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{q} \quad \text{et} \quad \mathbf{C}^{-1}\mathbf{fC} = \mathbf{\Lambda},$$

d'où :

$$\begin{aligned} H_{\text{vib}} &= T_n(\vec{R}) + E_e = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^3 \dot{q}_{\alpha i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^N \sum_{i,j=1}^3 f_{\alpha i, \beta j} q_{\alpha i} q_{\beta j} + E_e(0) \\ &= \frac{1}{2} \mathbf{t}\dot{\mathbf{q}}\dot{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \mathbf{t}\mathbf{q}\mathbf{f}\mathbf{q} + E_e(0) = \frac{1}{2} \mathbf{t}(\mathbf{C}\dot{\mathbf{Q}})(\mathbf{C}\dot{\mathbf{Q}}) + \frac{1}{2} \mathbf{t}(\mathbf{CQ})\mathbf{f}(\mathbf{CQ}) + E_e(0) \\ &= \frac{1}{2} \mathbf{t}\dot{\mathbf{Q}} \mathbf{t}\mathbf{C}\mathbf{C}\dot{\mathbf{Q}} + \frac{1}{2} \mathbf{t}\mathbf{Q} \mathbf{t}\mathbf{c}\mathbf{f}\mathbf{CQ} + E_e(0). \end{aligned}$$

Or \mathbf{C} est une matrice unitaire à coefficients réels, donc orthogonale, soit ${}^t\mathbf{C} = \mathbf{C}^{-1}$. Donc on a :

$$\begin{aligned} H_{\text{vib}} &= \frac{1}{2} {}^t\dot{\mathbf{Q}}\mathbf{C}^{-1}\mathbf{C}\dot{\mathbf{Q}} + \frac{1}{2} {}^t\mathbf{Q}\mathbf{C}^{-1}\mathbf{f}\mathbf{C}\mathbf{Q} + E_e(0) = \frac{1}{2} {}^t\dot{\mathbf{Q}}\dot{\mathbf{Q}} + \frac{1}{2} {}^t\mathbf{Q}\mathbf{\Lambda}\mathbf{Q} + E_e(0) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 Q_i^2 + E_e(0). \end{aligned}$$

III. Expression des fonctions d'ondes vibrationnelles associées à chaque mode normal

On a montré que, dans la base des coordonnées normales, la fonction d'onde vibrationnelle totale peut être écrite comme un produit de fonctions propres dépendant, chacune, d'une seule coordonnée normale :

$$\Psi_n(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-3}) = \prod_{i=1}^{3N-3} \psi_{v_i}(Q_i).$$

Ces fonctions propres, $\psi_{v_i}(Q_i)$, sont solution de l'équation d'un oscillateur harmonique quantique :

$$\psi_{v_i}(Q_i) = \mathcal{N}_{v_i} e^{-\frac{(\alpha_i Q_i)^2}{2}} \mathcal{H}_{v_i}(\alpha_i Q_i),$$

où \mathcal{N}_{v_i} est une constante de normalisation, $\alpha_i = (\omega_i/\hbar)^{1/2}$ et \mathcal{H}_{v_i} est le polynôme de Hermite d'ordre v_i , défini par récurrence :

$$\mathcal{H}_0(X) = 1 \quad , \quad \mathcal{H}_1(X) = 2X \quad \text{et} \quad \mathcal{H}_{n+1}(X) = 2X\mathcal{H}_n(X) - 2n\mathcal{H}_{n-1}(X).$$

IV. Probabilité de transition dans l'approximation dipolaire électrique

La fonction d'onde totale du système, $\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$, doit être solution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps, avec l'expression suivante pour le Hamiltonien :

$$\widehat{H}(t) = \widehat{H}_0 + \widehat{H}_1(t) = \widehat{H}_0 - \vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon} \quad , \quad \text{avec} \quad \vec{\epsilon} = \epsilon_0 \cos(\omega t) \vec{e}.$$

Or, on connaît les états propres de \widehat{H}_0 , notés $|n\rangle$, on peut donc exprimer $\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$ sur cette base :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \sum_n \gamma_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle,$$

d'où,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) &= \widehat{H}(\vec{r}, \vec{R}, t) \Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) \\ \Leftrightarrow i\hbar \sum_n \left[\dot{\gamma}_n(t) - \frac{iE_n}{\hbar} \gamma_n(t) \right] e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |n\rangle &= \sum_n \gamma_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} (\widehat{H}_0 + \widehat{H}_1(t)) |n\rangle \\ \Leftrightarrow i\hbar \sum_n \dot{\gamma}_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |n\rangle &= \sum_n \gamma_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \widehat{H}_1(t) |n\rangle. \end{aligned}$$

Soit $|k\rangle$ un état propre de \widehat{H}_0 , on a, en multipliant à gauche par $\langle k|$:

$$i\hbar \dot{\gamma}_k(t) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} = \sum_n \gamma_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \langle k | \widehat{H}_1(t) | n \rangle.$$

Pour obtenir une solution de ce système d'équations, on utilise la théorie des perturbations :

$$\widehat{H}_\lambda(t) = \widehat{H}_0 + \lambda \widehat{H}_1(t) \quad \text{et} \quad \gamma_n(t) = \sum_{j=0}^{+\infty} \lambda^j \gamma_n^{(j)}(t).$$

Soit, en remplaçant dans l'expression précédente :

$$i\hbar \sum_{j=0}^{+\infty} \lambda^j \dot{\gamma}_k^{(j)}(t) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} = \sum_n \sum_{j=0}^{+\infty} \lambda^{j+1} \gamma_n^{(j)}(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \langle k | \widehat{H}_1(t) | n \rangle.$$

Par identification des termes du même ordre, en s'arrêtant à l'ordre 1, puis en posant $\lambda = 1$, on obtient :

$$\text{ordre 0 : } i\hbar \dot{\gamma}_n^{(0)}(t) = 0 \quad ; \quad \text{ordre 1 : } i\hbar \dot{\gamma}_n^{(1)}(t) = \sum_n \gamma_n^{(0)}(t) e^{-\frac{i(E_n - E_k)t}{\hbar}} \langle k | \widehat{H}_1(t) | n \rangle.$$

Notons $|i\rangle$ l'état initial (état fondamental du système dans notre cas) et $|f\rangle$ l'état final ; alors $\gamma_n^{(0)}(0) = \delta_{n,i}$ et $\gamma_n^{(1)}(0) = 0$. Puisque $\gamma_n^{(0)}(t)$ doit être constant, on a $\gamma_n^{(0)}(t) = \delta_{n,i}$. Par ailleurs, la probabilité d'être dans l'état $|f\rangle$ à l'instant t vaut :

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = |\langle f | \Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) \rangle|^2 = |\langle f | \sum_n \gamma_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle \rangle|^2 = |\gamma_f^{(1)}(t)|^2.$$

Or on a :

$$\begin{aligned} \gamma_f^{(1)}(t) &= \int_0^t \dot{\gamma}_f^{(1)}(t') dt' = \int_0^t \frac{1}{i\hbar} \sum_n \gamma_n^{(0)}(t') e^{\frac{i(E_f - E_n)t'}{\hbar}} \langle f | \widehat{H}_1(t') |n\rangle dt' \\ &= \int_0^t \frac{1}{i\hbar} e^{\frac{i(E_f - E_i)t'}{\hbar}} \langle f | \widehat{H}_1(t') |i\rangle dt' = \int_0^t \frac{1}{i\hbar} e^{\frac{i(E_f - E_i)t'}{\hbar}} \langle f | -\vec{\mu} \cdot \epsilon_0 \cos(\omega t') \vec{e}|i\rangle dt' \\ &= -\frac{\epsilon_0}{i\hbar} \langle f | \vec{\mu} \cdot \vec{e}|i\rangle \int_0^t e^{\frac{i(E_f - E_i)t'}{\hbar}} \cos(\omega t') dt'. \end{aligned}$$

Notons ω_0 la pulsation du photon pour lequel il y a résonance : $E_f - E_i = \hbar\omega_0$, donc :

$$\begin{aligned} \gamma_f^{(1)}(t) &= -\frac{\epsilon_0}{i\hbar} \langle f | \vec{\mu} \cdot \vec{e}|i\rangle \int_0^t e^{\frac{i\hbar\omega_0 t'}{\hbar}} \cos(\omega t') dt' \\ &= -\frac{\epsilon_0}{i\hbar} \langle f | \vec{\mu} \cdot \vec{e}|i\rangle \int_0^t [\cos(\omega_0 t') + i \sin(\omega_0 t')] \cos(\omega t') dt' \\ &= -\frac{\epsilon_0}{i\hbar} \langle f | \vec{\mu} \cdot \vec{e}|i\rangle \int_0^t \left\{ \frac{\cos[(\omega_0 + \omega)t'] + \cos[(\omega_0 - \omega)t']}{2} \right. \\ &\quad \left. + i \frac{\sin[(\omega_0 + \omega)t'] + \sin[(\omega_0 - \omega)t']}{2} \right\} dt' \\ &= -\frac{\epsilon_0}{2i\hbar} \langle f | \vec{\mu} \cdot \vec{e}|i\rangle \int_0^t [e^{i(\omega_0 + \omega)t'} + e^{i(\omega_0 - \omega)t'}] dt' \\ &= \frac{\epsilon_0}{2\hbar} \langle f | \vec{\mu} \cdot \vec{e}|i\rangle \left[\frac{e^{i(\omega_0 + \omega)t} - 1}{\omega_0 + \omega} + \frac{e^{i(\omega_0 - \omega)t} - 1}{\omega_0 - \omega} \right], \end{aligned}$$

d'où :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) &= |\gamma_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{\epsilon_0^2}{4\hbar^2} |\langle f | \vec{\mu} \cdot \vec{e}|i\rangle|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_0 + \omega)t} - 1}{\omega_0 + \omega} + \frac{e^{i(\omega_0 - \omega)t} - 1}{\omega_0 - \omega} \right|^2 \\ &= \frac{\epsilon_0^2}{4\hbar^2} |\langle f | \vec{\mu} \cdot \vec{e}|i\rangle|^2 y(\omega, t). \end{aligned}$$

V. Démonstration de la règle de sélection sur le nombre quantique vibrationnel en spectroscopie d'absorption IR

$$\begin{aligned}
 0 \neq \langle \psi_{v_{k,f}}(Q_k) | Q_k | \psi_{v_{k,i}}(Q_k) \rangle &= \left\langle \psi_{v_{k,f}}(Q_k) \left| Q_k \right| \mathcal{N}_{v_{k,i}} e^{-\frac{(\alpha_k Q_k)^2}{2}} \mathcal{H}_{v_{k,i}}(\alpha_k Q_k) \right\rangle \\
 &= \frac{\mathcal{N}_{v_{k,i}}}{\alpha_k} \left\langle \psi_{v_{k,f}}(Q_k) \left| e^{-\frac{(\alpha_k Q_k)^2}{2}} \alpha_k Q_k \mathcal{H}_{v_{k,i}}(\alpha_k Q_k) \right. \right\rangle,
 \end{aligned}$$

Or on a :

$$\mathcal{H}_{n+1}(X) = 2X\mathcal{H}_n(X) - 2n\mathcal{H}_{n-1}(X) \quad \Leftrightarrow \quad X\mathcal{H}_n(X) = \frac{\mathcal{H}_{n+1}(X)}{2} + n\mathcal{H}_{n-1}(X),$$

donc

$$\begin{aligned}
 &\langle \psi_{v_{k,f}}(Q_k) | Q_k | \psi_{v_{k,i}}(Q_k) \rangle \\
 &= \frac{\mathcal{N}_{v_{k,i}}}{\alpha_k} \left\langle \psi_{v_{k,f}}(Q_k) \left| e^{-\frac{(\alpha_k Q_k)^2}{2}} \left[\frac{\mathcal{H}_{v_{k,i}+1}(\alpha_k Q_k)}{2} + v_{k,i} \mathcal{H}_{v_{k,i}-1}(\alpha_k Q_k) \right] \right. \right\rangle \\
 &= \frac{\mathcal{N}_{v_{k,i}}}{2\alpha_k} \left\langle \psi_{v_{k,f}}(Q_k) \left| e^{-\frac{(\alpha_k Q_k)^2}{2}} \mathcal{H}_{v_{k,i}+1}(\alpha_k Q_k) \right. \right\rangle + \frac{\mathcal{N}_{v_{k,i}} v_{k,i}}{\alpha_k} \left\langle \psi_{v_{k,f}}(Q_k) \left| e^{-\frac{(\alpha_k Q_k)^2}{2}} \mathcal{H}_{v_{k,i}-1}(\alpha_k Q_k) \right. \right\rangle \\
 &= \frac{\mathcal{N}_{v_{k,i}}}{2\alpha_k \mathcal{N}_{v_{k,i}+1}} \langle \psi_{v_{k,f}}(Q_k) | \psi_{v_{k,i}+1}(Q_k) \rangle + \frac{\mathcal{N}_{v_{k,i}} v_{k,i}}{\alpha_k \mathcal{N}_{v_{k,i}-1}} \langle \psi_{v_{k,f}}(Q_k) | \psi_{v_{k,i}-1}(Q_k) \rangle.
 \end{aligned}$$

Ce terme est non nul si l'un des deux produits scalaires est non nul ; par orthogonalité des fonctions propres de l'oscillateur harmonique, soit $\psi_{v_{k,i}+1}(Q_k)$ soit $\psi_{v_{k,i}-1}(Q_k)$ doit être identique à $\psi_{v_{k,f}}(Q_k)$, d'où la règle de sélection $\Delta v_k = v_{k,f} - v_{k,i} = \pm 1$.

VI. Paramètres utilisés pour les calculs

Pour l'évaluation des matrices de Fock et de Kohn et Sham, les intégrales biélectroniques ont été tronquées en utilisant les paramètres suivants :

TOLINTEG / ITOL1 = 8 / ITOL2 = 8 / ITOL3 = 8 / ITOL4 = 8 / ITOL5 = 16 (voir Ref. 1 pour plus de détails). Ces paramètres déterminés sont similaires, voire plus fins, que ceux utilisés dans d'autres études menées avec le même code de calcul et des composés similaires ou

identiques [Ref. 2, 3 et 4]. D'autre part, pour prendre en compte le caractère étendu des cristaux, nous utilisons le pavage de Monkhorst-Pack, mais avec un découpage de la ZB1 différent selon le cristal étudié. Le résumé des pavages utilisés est listé ci-dessous :

- pour PT (phases cubique et quadratique) : pavage $8 \times 8 \times 8$;
- pour PZ (phases cubique et orthorhombique) : pavage $8 \times 8 \times 8$;
- pour PZT :
 - ↪ phase cubique : pavage $4 \times 4 \times 4$, quelle que soit la composition chimique ;
 - ↪ phase basse température :
 - pour PZT avec $x = 0,875$: pavage $4 \times 4 \times 4$;
 - pour PZT avec $x = 0,75$:
 - configurations A, C, D et E : pavage $4 \times 4 \times 4$;
 - configuration B : pavage $6 \times 6 \times 4$;
 - pour PZT avec $x = 0,625$: pavage $4 \times 4 \times 4$;
 - pour PZT avec $x = 0,5$:
 - configuration A : pavage $8 \times 8 \times 4$;
 - configurations B, C, D, E, F, G et H : pavage $4 \times 4 \times 4$;
 - configurations I et J : pavage $6 \times 6 \times 4$;
- pour PT avec des lacunes d'O :
 - ↪ supermaille $2 \times 2 \times 2$ avec une lacune en $O_{(2)}$: pavage $4 \times 4 \times 4$;
 - ↪ supermaille $2 \times 2 \times 2$ avec une lacune en $O_{(1)}$: pavage $4 \times 4 \times 4$ (remarque : le système étant métallique, nous avons utilisé un pavage deux fois plus fin pour l'évaluation du niveau de Fermi : le paramètre utilisé pour construire le réseau de Gilat vaut $ISP = 8$) ;
 - ↪ supermaille $3 \times 3 \times 3$ avec une lacune en $O_{(2)}$: pavage $2 \times 2 \times 2$.

Concernant les cycles SCF, que ce soit lors de l'optimisation de structure géométrique, pour le calcul du tenseur diélectrique ou le calcul des fréquences de vibration, la tolérance sur l'énergie était de 10^{-10} u.a. ($TOLDEE / ITOL = 10$). De plus, une accélération de la convergence a été réalisée en utilisant, pour chaque pas du cycle SCF, un mélange de 80 % de la matrice de Kohn et Sham du pas précédent et de 20 % de celle du pas considéré ($FMIXING / IPMIX = 80$). Cependant, ce fort mélange est supprimé à partir de 20 cycles et remplacé par un mélange nul et application de la méthode de Broyden [Ref. 5 et 6] avec les paramètres suivants : $BROYDEN / W0 = 0,0001 / IMIX = 0 / ISTART = 20$.

Quant à l'optimisation de la structure géométrique, elle a été réalisée en utilisant l'algorithme BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) [Ref. 7 à 11] et la méthode du 'Trust Radius' [Ref. 12], avec les paramètres suivants pour affiner le minimum lorsqu'on en est proche : $\text{MAXTRADIUS} / \text{TRMAX} = 0,3$ / $\text{TRUSTRADIUS} / \text{TRADIUS} = 0,1$. De plus, différents critères de convergence ont été choisis pour définir un minimum : au minimum, les forces s'exerçant sur les atomes sont toutes inférieures à 0,000045 u.a. et leur moyenne quadratique ne dépasse pas 0,00003 u.a. ($\text{TOLDEG} / \text{TG} = 0,00003$). Par ailleurs, entre le dernier et le pénultième pas, le déplacement des atomes ne doit pas excéder 0,00012 u.a. et la moyenne quadratique doit être inférieure à 0,00018 u.a. ($\text{TOLDEX} / \text{TX} = 0,00018$). Enfin, une limite à 10^{-10} u.a. est imposée pour la différence en énergie entre deux pas de l'optimisation ($\text{TOLDEE} / \text{IG} = 10$).

Pour ce qui est de l'obtention du tenseur diélectrique, lors du calcul de l'énergie sous champ électrique, les mêmes paramètres sont utilisés que pour un cycle SCF classique, sauf que la méthode de Broyden est appliquée plus rapidement (à partir du cinquième cycle) : $\text{FMIXING} / \text{IPMIX} = 80$ / $\text{BROYDEN} / \text{W0} = 0,0001$ / $\text{IMIX} = 0$ / $\text{ISTART} = 5$. Par ailleurs, le tenseur des polarisabilités est déterminé avec un seuil de convergence de 10^{-4} ($\text{TOLALPHA} / \text{ITOL} = 4$).

Références

- 1 “CRYSTAL14 User's Manual” (University of Torino, Torino, 2014), 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, M. Llunell, M. Causà and Y. Noël ;
- 2 “The performance of hybrid density functionals in solid state chemistry: the case of BaTiO₃”, F. Corà, *Mol. Phys.*, 103, p. 2483-2496 (2005) ;
- 3 “First-principles study of the mechanisms of the pressure-induced dielectric anomalies in ferroelectric perovskites”, G. Sophia, P. Baranek, C. Sarrazin, M. Rérat and R. Dovesi, *Phase Transitions*, 86, p. 1069-1084 (2013) ;
- 4 “Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites: an ab initio HF/DFT study”, S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis and G. Borstel, *Comput. Mater. Sci.*, 29, p. 165-178 (2004) ;
- 5 “A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations”, C. G. Broyden, *Math. Comput.*, 19, p. 577-593 (1965) ;
- 6 “Modified Broyden’s method for accelerating convergence in self-consistent calculations”, D. D. Johnson, *Phys. Rev. B*, 38, p. 12807-12813 (1988) ;
- 7 “The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations”, C. G. Broyden, *IMA J. Appl. Math.*, 6, p. 76-90 (1970) ;
- 8 “The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. The New Algorithm”, C. G. Broyden, *IMA J. Appl. Math.*, 6, p. 222-231 (1970) ;
- 9 “A new approach to variable metric algorithms”, R. Fletcher, *Comput. J.*, 13, p. 317-322 (1970) ;
- 10 “A family of variable-metric methods derived by variational means”, D. Goldfarb, *Math. Comput.*, 24, p. 23-26 (1970) ;
- 11 “Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization”, D. F. Shanno, *Math. Comput.*, 24, p. 647-656 (1970) ;
- 12 “Strategies for walking on potential energy surfaces using local quadratic approximations”, J. Simmons and J. Nichols, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 24, p. 263-276 (1990).

Annexes du chapitre III

« Heureux ceux qui n'ont pas vu et qui ont cru ! » La Bible, Jean 20- 19 à 28

I. Symétrie cristalline et propriétés tensorielles

A. Tenseur diélectrique

Le tenseur diélectrique est un tenseur symétrique, donc $\forall (i, j) \in \{x; y; z\}^2$, $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$.

- i. Le tenseur diélectrique est diagonal pour le PT et le PZ dans leurs deux phases

Lorsque l'on s'intéresse à un système symétrique, les propriétés de ce système doivent nécessairement être inchangées par application des opérations de symétrie au système d'axes (car les deux systèmes sont équivalents). Si on considère une propriété tensorielle, les différents éléments du tenseur doivent donc être égaux dans le système d'axe initial et dans le système d'axe obtenu après application d'une opération de symétrie. Que ce soit pour le PT ou le PZ, et quelle que soit leur phase, les cristaux étudiés possèdent plusieurs éléments de symétrie dont, entre autres, des plans miroirs de type $\sigma_{v,xz}$ et $\sigma_{v,yz}$. Considérons d'abord $\sigma_{v,yz}$. Ce plan miroir change le vecteur de base \vec{e}_x en son opposé, $-\vec{e}_x$, et laisse les deux autres vecteurs de base, \vec{e}_y et \vec{e}_z , inchangés. Le tenseur de polarisabilité peut s'écrire, dans la base choisie (en notant E l'énergie électronique totale et ϵ_i la composante selon i du champ électrique) :

$$\bar{\alpha} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_z} \end{bmatrix}.$$

Dans la base obtenue après application de $\sigma_{v,yz}$, le tenseur de polarisabilité s'écrit :

$$\bar{\alpha} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial -\epsilon_x \partial -\epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial -\epsilon_x \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial -\epsilon_x \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial -\epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial -\epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & -\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} & -\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} \\ -\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_z} \\ -\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_z} \end{bmatrix}.$$

En égalisant les deux expressions, on obtient :

$$\bar{\alpha} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_z} \\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_z} \end{bmatrix}.$$

En faisant le même travail avec $\sigma_{v,xz}$, on obtient l'égalité suivante :

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & -\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} \\ -\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_y} & -\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_x} & -\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_z} \end{bmatrix} = \bar{\alpha} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_z} \end{bmatrix}.$$

On en déduit que :

$$\bar{\alpha} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} \\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_y} & 0 \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_x} & 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_z} \end{bmatrix},$$

d'où, en combinant les deux résultats :

$$\bar{\alpha} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_y} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_z} \end{bmatrix}.$$

Or, le tenseur diélectrique s'exprime, à partir du tenseur de polarisabilité, de la façon suivante :

$$\overline{\overline{\epsilon}} = \overline{\overline{1}} + \frac{4\pi}{\Omega} \overline{\overline{\alpha}} = \begin{bmatrix} 1 + \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_y} & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx}^\infty & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy}^\infty & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz}^\infty \end{bmatrix}.$$

Au final, le tenseur diélectrique est bien diagonal pour les deux phases du PT et du PZ.

ii. Propriétés du tenseur diélectrique dans les phases basse température de PT et de PZ

Les autres propriétés de symétrie du PZ ne permettent pas de simplifier l'écriture du tenseur diélectrique, donc on peut simplement dire qu'il est diagonal. En revanche, dans le cas du PT, si on considère le plan miroir $\sigma_{d,x-y}$ (normal à $\vec{e}_x - \vec{e}_y$), par exemple, on peut simplifier son expression. En effet, si $\sigma_{d,x-y}$ laisse \vec{e}_z inchangé, il transforme \vec{e}_x en \vec{e}_y et réciproquement. Ainsi :

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_z} \end{bmatrix} = \overline{\overline{\alpha}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_z} \end{bmatrix}.$$

On en déduit alors, en utilisant le caractère symétrique du tenseur, que :

$$\overline{\overline{\alpha}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_z} \end{bmatrix},$$

d'où :

$$\overline{\overline{\epsilon}}^\infty = \overline{1} + \frac{4\pi}{\Omega} \overline{\overline{\alpha}} = \begin{bmatrix} 1 + \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} & 1 + \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} & 1 + \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx}^\infty & \epsilon_{xy}^\infty & \epsilon_{xz}^\infty \\ \epsilon_{xy}^\infty & \epsilon_{xx}^\infty & \epsilon_{xz}^\infty \\ \epsilon_{xz}^\infty & \epsilon_{xz}^\infty & \epsilon_{zz}^\infty \end{bmatrix}.$$

Avec Ω le volume de la maille. En combinant ce résultat avec le caractère diagonal du tenseur diélectrique, on obtient finalement :

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{xx}^\infty & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{xx}^\infty & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz}^\infty \end{bmatrix}.$$

- iii. Le tenseur diélectrique est isotrope pour le PT et le PZ dans leur phase cubique

Dans leur phase cubique, les deux composés ont un grand nombre d'opérations de symétrie, dont la rotation axiale C_3^+ dirigée selon $\vec{e}_x + \vec{e}_y + \vec{e}_z$ qui opère une permutation circulaire des trois vecteurs de base : \vec{e}_x devient \vec{e}_y , \vec{e}_y devient \vec{e}_z et \vec{e}_z devient \vec{e}_x . Ainsi :

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_x} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_x} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} \end{bmatrix} = \overline{\overline{\alpha}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_y \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_z \partial \epsilon_z} \end{bmatrix},$$

d'où :

$$\overline{\overline{\alpha}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} \end{bmatrix}.$$

Ou alors :

$$\overline{\overline{\varepsilon}}^\infty = \overline{1} + \frac{4\pi}{\Omega} \overline{\overline{\alpha}} = \begin{bmatrix} 1 + \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} & 1 + \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_z} & 1 + \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_x \partial \epsilon_x} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx}^\infty & \varepsilon_{xy}^\infty & \varepsilon_{xz}^\infty \\ \varepsilon_{xz}^\infty & \varepsilon_{xx}^\infty & \varepsilon_{xy}^\infty \\ \varepsilon_{xy}^\infty & \varepsilon_{xz}^\infty & \varepsilon_{xx}^\infty \end{bmatrix}.$$

En combinant ce résultat avec le caractère diagonal du tenseur diélectrique on obtient finalement :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{xx}^\infty & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{xx}^\infty & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{xx}^\infty \end{bmatrix}.$$

Le tenseur diélectrique est donc isotrope pour le PT et le PZ dans leur phase cubique. Dans ce cas, en général, on définit plutôt la constante diélectrique, telle que : $\varepsilon^\infty = \varepsilon_{xx}^\infty = \varepsilon_{yy}^\infty = \varepsilon_{zz}^\infty$.

B. Premier tenseur d'hyper-polarisabilité

- i. Le premier tenseur d'hyper-polarisabilité est nul dans un système centrosymétrique

Le premier tenseur d'hyper-polarisabilité est un tenseur d'ordre 3, donc à 27 composantes. Cependant, le tenseur d'hyper-polarisabilité vérifie les conditions de symétrie de Kleinman, ses composantes sont donc égales par permutation de deux indices. On peut alors le réduire à 10 composantes indépendantes que l'on écrit sous la forme d'un tableau à 18 composantes, en utilisant la notation de Voigt :

$$\overline{\overline{\beta}} = [\beta_{tuv}] = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} & \beta_{14} & \beta_{15} & \beta_{16} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} & \beta_{24} & \beta_{25} & \beta_{26} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} & \beta_{34} & \beta_{35} & \beta_{36} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} & \beta_{14} & \beta_{31} & \beta_{21} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} & \beta_{32} & \beta_{14} & \beta_{12} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} & \beta_{23} & \beta_{13} & \beta_{14} \end{bmatrix},$$

où, dans β_{kl} , k représente t dans la notation classique β_{tuv} . Par ailleurs, u et v sont remplacés par l avec la convention suivante :

uv	11	22	33	23 ou 32	13 ou 31	12 ou 21
l	1	2	3	4	5	6

Considérons un système centrosymétrique, comme le PT dans sa phase cubique ou le PZ (dans n'importe laquelle de ses deux phases). Le centre d'inversion, i , change chacun des vecteurs de base en son opposé. Par ailleurs, le tenseur d'hyper-polarisabilité peut s'écrire :

$$\overset{\equiv}{\beta} = [\beta_{tuv}] = \left[\frac{\partial^3 E}{\partial \epsilon_t \partial \epsilon_u \partial \epsilon_v} \right].$$

Par application de i au système d'axes, on obtient :

$$\left[\frac{\partial^3 E}{\partial \epsilon_t \partial \epsilon_u \partial \epsilon_v} \right] = \overset{\equiv}{\beta} = \left[\frac{\partial^3 E}{\partial -\epsilon_t \partial -\epsilon_u \partial -\epsilon_v} \right] = \left[-\frac{\partial^3 E}{\partial \epsilon_t \partial \epsilon_u \partial \epsilon_v} \right].$$

Donc le premier tenseur d'hyper-polarisabilité est nul. En fait, il est trivial de voir que tous les tenseurs d'ordre impair sont nuls dans les systèmes centrosymétriques.

ii. Premier tenseur d'hyper-polarisabilité de PT à basse température

En appliquant $\sigma_{v,yz}$, on montre que :

$$\begin{bmatrix} -\beta_{11} & -\beta_{12} & -\beta_{13} & -\beta_{14} & \beta_{31} & \beta_{21} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} & \beta_{32} & -\beta_{14} & -\beta_{12} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} & \beta_{23} & -\beta_{13} & -\beta_{14} \end{bmatrix} = \overset{\equiv}{\beta} = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} & \beta_{14} & \beta_{31} & \beta_{21} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} & \beta_{32} & \beta_{14} & \beta_{12} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} & \beta_{23} & \beta_{13} & \beta_{14} \end{bmatrix},$$

d'où :

$$\overset{\equiv}{\beta} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{31} & \beta_{21} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} & \beta_{32} & 0 & 0 \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} & \beta_{23} & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

En appliquant $\sigma_{v,xz}$, on montre que :

$$\begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} & -\beta_{14} & \beta_{31} & -\beta_{21} \\ -\beta_{21} & -\beta_{22} & -\beta_{23} & \beta_{32} & -\beta_{14} & \beta_{12} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} & -\beta_{23} & \beta_{13} & -\beta_{14} \end{bmatrix} = \overset{\equiv}{\beta} = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} & \beta_{14} & \beta_{31} & \beta_{21} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} & \beta_{32} & \beta_{14} & \beta_{12} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} & \beta_{23} & \beta_{13} & \beta_{14} \end{bmatrix},$$

d'où :

$$\overset{\equiv}{\beta} = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} & 0 & \beta_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{32} & 0 & \beta_{12} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} & 0 & \beta_{13} & 0 \end{bmatrix}.$$

En appliquant $\sigma_{d,x-y}$, on montre que :

$$\begin{bmatrix} \beta_{22} & \beta_{21} & \beta_{23} & \beta_{14} & \beta_{32} & \beta_{12} \\ \beta_{12} & \beta_{11} & \beta_{13} & \beta_{31} & \beta_{14} & \beta_{21} \\ \beta_{32} & \beta_{31} & \beta_{33} & \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{14} \end{bmatrix} = \bar{\beta} = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} & \beta_{14} & \beta_{31} & \beta_{21} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} & \beta_{32} & \beta_{14} & \beta_{12} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} & \beta_{23} & \beta_{13} & \beta_{14} \end{bmatrix},$$

d'où :

$$\bar{\beta} = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{21} & \beta_{13} & \beta_{14} & \beta_{31} & \beta_{21} \\ \beta_{21} & \beta_{11} & \beta_{13} & \beta_{31} & \beta_{14} & \beta_{21} \\ \beta_{31} & \beta_{31} & \beta_{33} & \beta_{13} & \beta_{13} & \beta_{14} \end{bmatrix}.$$

En combinant les trois relations, on obtient finalement :

$$\bar{\beta} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{31} & 0 & 0 \\ \beta_{31} & \beta_{31} & \beta_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

II. Décomposition des modes normaux en somme directe de représentations irréductibles (RI)

A. Cas de PZ orthorhombique

Tableau A. 1 : Caractères obtenus dans le groupe de symétrie ponctuelle D_{2h} pour le repère, pour le cristal complet de PZ et pour la sous-structure de Zr_8O_{24} puis déduction des caractères associés à chaque opération de symétrie pour les mouvements atomiques.

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
repère	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1
atomes inchangés (PZ)	40	8	0	0	0	16	0	0
$\Gamma_{3N}(PZ)$	120	-8	0	0	0	16	0	0
atomes inchangés (Zr_8O_{24})	32	8	0	0	0	8	0	0
$\Gamma_{3N}(Zr_8O_{24})$	96	-8	0	0	0	8	0	0

On utilise la maille orthorhombique du PZ, précédemment donnée dans le chapitre I. Le groupe d'espace $Pbam$ du cristal de PZ correspond au groupe de symétrie ponctuelle D_{2h} . Pour déterminer la symétrie des modes normaux, on commence donc par déterminer le caractère associé à chaque opération de symétrie de D_{2h} pour le repère et pour la structure atomique en appliquant chaque opération de symétrie à ces derniers. On fait ensuite le produit direct, pour

chaque opération de symétrie (produit des caractères correspondant), entre les résultats obtenus pour le repère et ceux obtenus pour la structure afin d'obtenir les caractères associés à tous les mouvements atomiques pour chaque opération de symétrie : on obtient alors Γ_{3N} . Toutes ces étapes sont résumées dans le tableau A. 1.

Ceci fait, on projette Γ_{3N} sur les différentes RI du groupe de symétrie ponctuelle associé (D_{2h}) dont on rappelle la table de caractères dans le tableau A. 2.

Tableau A. 2 : Table de caractères du groupe de symétrie ponctuelle D_{2h} .

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

On obtient alors la décomposition suivante :

$$\Gamma_{3N}(PZ) = 16A_g \oplus 16B_{1g} \oplus 14B_{2g} \oplus 14B_{3g} \oplus 12A_u \oplus 12B_{1u} \oplus 18B_{2u} \oplus 18B_{3u}.$$

Par ailleurs, les symétries des modes associés aux translations sont les suivantes :

$$\Gamma_{\text{trans}} = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}.$$

Ainsi, en retirant Γ_{trans} à Γ_{3N} , on obtient la contribution vibrationnelle :

$$\Gamma_{\text{vib}}(PZ) = 16A_g \oplus 16B_{1g} \oplus 14B_{2g} \oplus 14B_{3g} \oplus 12A_u \oplus 11B_{1u} \oplus 17B_{2u} \oplus 17B_{3u}.$$

De même, si on ne considère que les Zr et les O, on a :

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{Zr}_8\text{O}_{24}) = \Gamma_{3N}(\text{Zr}_8\text{O}_{24}) - \Gamma_{\text{trans}}$$

$$\begin{aligned}
&= 12A_g \oplus 12B_{1g} \oplus 12B_{2g} \oplus 12B_{3g} \oplus 10A_u \oplus 10B_{1u} \oplus 14B_{2u} \oplus 14B_{3u} - \Gamma_{\text{trans}} \\
&= 12A_g \oplus 12B_{1g} \oplus 12B_{2g} \oplus 12B_{3g} \oplus 10A_u \oplus 9B_{1u} \oplus 13B_{2u} \oplus 13B_{3u}.
\end{aligned}$$

Par ailleurs, seules les transitions vers des modes de vibration dont la RI associée, Γ_{RI} , est polaire sont permises en absorption. Pour cela, elle doit vérifier la règle de sélection :

$$A_g \otimes \Gamma_{\text{trans}} \otimes \Gamma_{\text{RI}} \supset A_g.$$

Donc seuls les modes de symétrie B_{1u} , B_{2u} ou B_{3u} sont polaires. À ce titre, ce sont les seuls modes donnant naissance à une séparation LO / TO et observables en absorption IR.

B. Cas de PT quadratique

On se sert de la même méthode que pour le PZ, mais en travaillant dans le groupe de symétrie ponctuelle C_{4v} , qui correspond au groupe d'espace P4mm. On utilise la maille quadratique du PT, précédemment donnée dans le chapitre I.

Tableau A. 3 : Table de caractères du groupe de symétrie ponctuelle C_{4v} .

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	1	-1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	1	-1	-1	1		xy
E	2	-2	0	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)

On obtient alors :

$$\Gamma_{3N}(\text{PT}) = 4A_1 \oplus B_1 \oplus 5E \quad \text{et} \quad \Gamma_{3N}(\text{TiO}_3) = 3A_1 \oplus B_1 \oplus 4E.$$

Or

$$\Gamma_{\text{trans}} = A_1 \oplus E,$$

donc,

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{PT}) = 3A_1 \oplus B_1 \oplus 4E \quad \text{et} \quad \Gamma_{\text{vib}}(\text{TiO}_3) = 2A_1 \oplus B_1 \oplus 3E.$$

Tableau A. 4 : Caractères obtenus dans le groupe de symétrie ponctuelle C_{4v} pour le repère, pour le cristal complet de PT et pour la sous-structure de TiO_3 et déduction des caractères associés à chaque opération de symétrie pour les mouvements atomiques.

	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
repère	3	-1	1	1	1
atomes inchangés (PT)	5	5	3	5	3
$\Gamma_{3N}(\text{PT})$	15	-5	3	5	3
atomes inchangés (TiO_3)	4	4	2	4	2
$\Gamma_{3N}(\text{TiO}_3)$	12	-4	2	4	2

Par ailleurs, les modes de vibration polaires, de RI Γ_{RI} , doivent vérifier la règle de sélection :

$$A_1 \otimes \Gamma_{\text{trans}} \otimes \Gamma_{\text{RI}} \supset A_1.$$

Donc seuls les modes de symétrie A_1 et E sont polaires. À ce titre, ce sont les seuls modes donnant naissance à une séparation LO / TO et observables en absorption IR.

C. Cas de PT et de PZ cubiques

Le PT et le PZ ayant la même structure à haute température, la décomposition des modes normaux en RI est exactement la même. Pour la déterminer, on utilise la même méthode que précédemment, mais en travaillant dans le groupe de symétrie ponctuelle O_h , qui correspond au groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Dans ce paragraphe, X représente Ti ou Zr selon le cas.

$$\Gamma_{3N}(\text{PbXO}_3) = 4T_{1u} \oplus T_{2u} \quad \text{et} \quad \Gamma_{3N}(\text{XO}_3) = 3T_{1u} \oplus T_{2u}.$$

Or

$$\Gamma_{\text{trans}} = T_{1u},$$

donc,

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{PbXO}_3) = 3T_{1u} \oplus T_{2u} \quad \text{et} \quad \Gamma_{\text{vib}}(\text{XO}_3) = 2T_{1u} \oplus T_{2u}.$$

Tableau A. 5 : Table de caractères du groupe de symétrie ponctuelle O_h .

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2=r^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(3z^2-r^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

Tableau A. 6 : Caractères obtenus dans le groupe de symétrie ponctuelle O_h pour le repère, pour le cristal complet de $PbXO_3$ et pour la sous-structure de XO_3 et déduction des caractères associés à chaque opération de symétrie pour les mouvements atomiques.

	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
repère	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
atomes	5	2	3	3	5	5	3	2	5	3
$\Gamma_{3N}(PbXO_3)$	15	0	-3	3	-5	-15	-3	0	5	3
atomes (XO_3)	4	1	2	2	4	4	2	1	4	2
$\Gamma_{3N}(XO_3)$	12	0	-2	2	-4	-12	-2	0	4	2

Par ailleurs, les modes de vibration polaires, de la RI Γ_{RI} , doivent vérifier la règle de sélection :

$$A_{1g} \otimes \Gamma_{trans} \otimes \Gamma_{RI} \supset A_{1g}.$$

Donc, seuls les modes de symétrie T_{1u} sont polaires. À ce titre, ce sont les seuls modes donnant naissance à une séparation LO / TO et observables en absorption IR.

III. Descentes en symétrie

A. $O_h \rightarrow C_{4v}$

Tableau A. 7 : Corrélation des tables de caractères des groupes de symétrie ponctuelle O_h et C_{4v} pour réaliser la descente en symétrie $O_h \rightarrow C_{4v}$.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1
C_{4v}	E	/	/	$2C_4$	C_2	/	/	/	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	/	/	1	1	/	/	/	1	1
A_2	1	/	/	1	1	/	/	/	-1	-1
B_1	1	/	/	-1	1	/	/	/	1	-1
B_2	1	/	/	-1	1	/	/	/	-1	1
E	2	/	/	0	-2	/	/	/	0	0

Pour réaliser la descente en symétrie, on commence par corrélérer les opérations de symétrie du groupe ponctuel de plus haute symétrie (ici O_h) avec son sous-groupe (ici C_{4v}). Dans notre cas, l'identité, E, reste telle quelle, les 8 rotations d'axe C_3 disparaissent, tout comme les 6 rotations d'axe C_2 , l'inversion, les 6 roto-inversions d'axe S_4 et les 8 roto-inversions d'axe S_6 . Par contre, si $C_2'(x)$ et $C_2'(y)$ disparaissent, ce n'est pas le cas de la rotation $C_2'(z)$ qui devient la rotation d'axe C_2 dans C_{4v} . De même, deux symétries σ_h deviennent les deux symétries planaires σ_v et la troisième (celle du plan xOy) disparaît. Enfin, sur les 6 opérations σ_d , seules 2 sont conservées.

Ceci étant fait, on peut réaliser la corrélation entre les deux tables de caractères, comme présenté dans le tableau A. 7 puis en déduire la descente en symétrie pour chaque RI par identification des caractères comme suit :

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| - $A_{1g} \rightarrow A_1$ | - $A_{1u} \rightarrow A_2$ |
| - $A_{2g} \rightarrow B_1$ | - $A_{2u} \rightarrow B_2$ |
| - $E_g \rightarrow A_1 \oplus B_1$ | - $E_u \rightarrow A_2 \oplus B_2$ |
| - $T_{1g} \rightarrow A_2 \oplus E$ | - $T_{1u} \rightarrow A_1 \oplus E$ |
| - $T_{2g} \rightarrow B_2 \oplus E$ | - $T_{2u} \rightarrow B_1 \oplus E$ |

B. $O_h \rightarrow D_{2h}$

Le raisonnement est le même que pour le cas précédent, à condition de tenir compte, ici, du fait que le passage de la maille cubique à la maille orthorhombique s'accompagne d'une rotation de -45° du repère autour de l'axe Oz. À partir du tableau A. 8, on déduit la descente en symétrie suivante :

- | | |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| - $A_{1g} \rightarrow A_g$ | - $A_{1u} \rightarrow A_u$ |
| - $A_{2g} \rightarrow B_{1g}$ | - $A_{2u} \rightarrow B_{1u}$ |
| - $E_g \rightarrow A_g \oplus B_{1g}$ | - $E_u \rightarrow A_u \oplus B_{1u}$ |
| - $T_{1g} \rightarrow B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$ | - $T_{1u} \rightarrow B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$ |
| - $T_{2g} \rightarrow A_g \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$ | - $T_{2u} \rightarrow A_u \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$ |

Tableau A. 8 : Corrélation des tables de caractères des groupes de symétrie ponctuelle O_h et D_{2h} pour réaliser la descente en symétrie $O_h \rightarrow D_{2h}$.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$		$6C_4$	$3C_2'$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1		1	1	1	1	1	1	1		
A_{2g}	1	1	-1		-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0		0	2	2	0	-1	2	0		
T_{1g}	3	0	-1		1	-1	3	1	0	-1	-1		
T_{2g}	3	0	1		-1	-1	3	-1	0	-1	1		
A_{1u}	1	1	1		1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1		-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0		0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1		1	-1	-3	-1	0	1	1		
T_{2u}	3	0	1		-1	-1	-3	1	0	1	-1		
D_{2h}	E	/	$C_2(y)$	$C_2(x)$	/	$C_2(z)$	i	/	/	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}	
A_{1g}	1	/	1	1	/	1	1	/	/	1	1	1	
B_{1g}	1	/	-1	-1	/	1	1	/	/	1	-1	-1	
B_{2g}	1	/	1	-1	/	-1	1	/	/	-1	1	-1	
B_{3g}	1	/	-1	1	/	-1	1	/	/	-1	-1	1	
A_{1u}	1	/	1	1	/	1	-1	/	/	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	/	-1	-1	/	1	-1	/	/	-1	1	1	
B_{2u}	1	/	1	-1	/	-1	-1	/	/	1	-1	1	
B_{3u}	1	/	-1	1	/	-1	-1	/	/	1	1	-1	

IV. Décomposition des vecteurs propres des phases basse température de PT et de PZ comme une combinaison linéaire des vecteurs propres des phases cubiques

A. Cas de PT

Dans les tableaux A. 9 et A. 10, nous présentons les vecteurs propres associés aux différents modes de vibration, respectivement de la phase quadratique et de la phase cubique du PT.

Les vecteurs propres de la phase quadratique sont alors exprimés comme combinaison linéaire des modes de même symétrie de la phase cubique par la méthode des moindres carrés. Les coefficients obtenus pour les différentes combinaisons linéaires sont présentés dans le Tableau III. 13 du chapitre III. Les carrés des erreurs commises pour chaque composante des différents vecteurs, ainsi que la somme de ces carrés (qui a été minimisée), sont présentés dans le tableau A. 11.

B. Cas de PZ

Les tableaux A. 12 à 19 présentent les coefficients, sous forme de pourcentages, de l'écriture des modes de vibration de la phase orthorhombique du PZ comme combinaison linéaire sur la base des modes de vibration de la phase cubique comme expliqué dans le texte principal (chapitre III, paragraphe V. C. ii). Le double trait vertical central délimite les modes ayant une fréquence de vibration imaginaire (à gauche) des modes ayant une fréquence de vibration réelle (à droite). On remarquera que, sur la partie droite, les forts coefficients sont principalement le long de la diagonale.

Tableau A. 9 : Vecteurs propres de la phase quadratique du PT, associés à chaque mode normal, obtenus après renormalisation. Les modes sont nommés selon leur symétrie et numérotés par ordre de fréquences croissantes.

	Mode	1E	1A ₁	2E	3E	1B ₁	2A ₁	4E	3A ₁
	ν (cm ⁻¹)	83	145	210	271	276	344	516	655
Pb	X ou Y	-0,188726653	0	-0,05200592	-0,01637852	0	0	-0,00582628	0
	Z	0	-0,20752834	0	0	0	0,02187451	0	0,00886715
Ti	X ou Y	0,28162536	0	0,62763315	0,09705788	0	0	-0,07407701	0
	Z	0	0,3802721	0	0	0	-0,46341562	0	-0,23941317
O1	X ou Y	0,631878594	0	-0,30491145	-0,78616885	0	0	-0,20142287	0
	Z	0	0,50172334	0	0	0	-0,13610808	0	0,94188884
O2	X ou Y	0,542746051	0	-0,68035148	0,59993904	0	0	-0,3953548	0
	Z	0	0,52943309	0	0	-0,70710678	0,61896771	0	-0,16650545
O3	X ou Y	0,437293464	0	-0,21799744	0,11100995	0	0	0,89308569	0
	Z	0	0,52943309	0	0	0,70710678	0,61896771	0	-0,16650545

Tableau A. 10 : Vecteurs propres de la phase cubique du PT, associés à chaque mode normal, obtenus après renormalisation. Les modes sont nommés selon leur symétrie et numérotés par ordre de fréquences croissantes ; un numéro 0 signifie que la fréquence de vibration obtenue est imaginaire.

	Mode	0A ₁ [0T _{1u}]	0E [0T _{1u}]	1A ₁ [1T _{1u}]	E [1T _{1u}]	B ₁ [1T _{2u}]	E [1T _{2u}]	A ₁ [2T _{1u}]	E [2T _{1u}]
	v (cm ⁻¹)	146·i	-146·i	123	123	219	219	503	503
Pb	X ou Y	0	0,4472136	0	-0,24206781	0	0	0	-0,00899702
	Z	0,4472136	0	-0,24206781	0	0	0	-0,00899702	0
Ti	X ou Y	0	0,4472136	0	0,95688872	0	0	0	-0,01799404
	Z	0,4472136	0	0,95688872	0	0	0	-0,01799404	0
O1	X ou Y	0	0,4472136	0	0,08954232	0	-0,70710678	0	-0,35006586
	Z	0,4472136	0	0,09864832	0	0	0	0,86862136	0
O2	X ou Y	0	0,4472136	0	0,08954232	0	0,70710678	0	-0,35006586
	Z	0,4472136	0	0,08954232	0	-0,70710678	0	-0,35006586	0
O3	X ou Y	0	0,4472136	0	0,09864832	0	0	0	0,86862136
	Z	0,4472136	0	0,08954232	0	0,70710678	0	-0,35006586	0

Tableau A. 11 : Carrés des erreurs réalisées sur chaque composante des vecteurs propres, après décomposition des vecteurs de la phase quadratique sur la base des vecteurs de la phase cubique, et somme des carrés, qui est la valeur minimisée pour faire la décomposition.

Mode		1E	1A ₁	2E	3E	1B ₁	2A ₁	4E	3A ₁
Somme des carrés, minimisée		$1,7 \cdot 10^{-07}$	$1,8 \cdot 10^{-07}$	$8,8 \cdot 10^{-10}$	$5,1 \cdot 10^{-08}$	$2,5 \cdot 10^{-32}$	$2,8 \cdot 10^{-08}$	$6,8 \cdot 10^{-09}$	$5,0 \cdot 10^{-07}$
Pb	X ou Y	$1,6 \cdot 10^{-07}$	0	$8,2 \cdot 10^{-10}$	$4,7 \cdot 10^{-08}$	0	0	$6,3 \cdot 10^{-09}$	0
	Z	0	$1,6 \cdot 10^{-07}$	0	0	0	$2,6 \cdot 10^{-08}$	0	$4,6 \cdot 10^{-07}$
Ti	X ou Y	$8,5 \cdot 10^{-09}$	0	$4,7 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-09}$	0	0	$3,5 \cdot 10^{-10}$	0
	Z	0	$8,8 \cdot 10^{-09}$	0	0	0	$1,4 \cdot 10^{-09}$	0	$2,5 \cdot 10^{-08}$
O1	X ou Y	$9,6 \cdot 10^{-10}$	0	$3,9 \cdot 10^{-12}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$	0	0	$3,5 \cdot 10^{-11}$	0
	Z	0	$9,7 \cdot 10^{-10}$	0	0	0	$1,5 \cdot 10^{-10}$	0	$2,8 \cdot 10^{-09}$
O2	X ou Y	$9,48 \cdot 10^{-10}$	0	$5,3 \cdot 10^{-12}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$	0	0	$3,9 \cdot 10^{-11}$	0
	Z	0	$1,0 \cdot 10^{-09}$	0	0	$1,2 \cdot 10^{-32}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	0	$2,7 \cdot 10^{-09}$
O3	X ou Y	$9,7 \cdot 10^{-10}$	0	$5,7 \cdot 10^{-12}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$	0	0	$4,5 \cdot 10^{-11}$	0
	Z	0	$1,0 \cdot 10^{-09}$	0	0	$1,2 \cdot 10^{-32}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	0	$2,7 \cdot 10^{-09}$

Tableau A. 12 : Décomposition des vecteurs propres de symétrie A_u du PZ dans sa phase orthorhombique (lignes) sur la base des vecteurs propres dans la phase cubique (colonnes). Les valeurs rapportées sont les pourcentages des modes cubiques pour chaque mode orthorhombique. Les modes sont numérotés par ordre de fréquences croissantes ; un numéro 0 signifie que la fréquence de vibration obtenue est imaginaire.

	Pm $\bar{3}$ m	1A _u	2A _u	3A _u	4A _u	5A _u	6A _u	7A _u	8A _u	9A _u	10A _u	11A _u	12A _u
Pbam	ν (cm ⁻¹)	71·i	62·i	32·i	90	144	195	205	247	301	546	601	809
1A _u	44,79	19	26	12	14	8	2	9	4	4	1	1	0
2A _u	56,27	29	15	5	19	10	4	9	4	2	1	0	0
3A _u	111,91	15	0	17	40	11	3	4	5	1	1	1	3
4A _u	156,3	3	1	32	2	30	9	13	6	0	1	1	1
5A _u	202,42	1	3	5	2	1	40	30	6	4	4	3	2
6A _u	232,5	4	0	7	1	21	14	21	24	0	5	0	2
7A _u	257,66	5	3	36	7	15	12	8	9	1	1	1	2
8A _u	277	0	4	7	1	3	20	4	8	34	3	12	3
9A _u	308,97	3	3	2	2	4	27	19	22	5	7	4	3
10A _u	480,91	1	0	2	0	3	9	3	1	1	58	21	1
11A _u	522,16	1	0	2	1	1	6	2	1	4	21	61	0
12A _u	724,5	2	0	1	2	3	5	1	1	1	1	0	83

Tableau A. 13 : Décomposition des vecteurs propres de symétrie B_{1u} du PZ dans sa phase orthorhombique (lignes) sur la base des vecteurs propres dans la phase cubique (colonnes). Les valeurs rapportées sont les pourcentages des modes cubiques pour chaque mode orthorhombique. Les modes sont numérotés par ordre de fréquences croissantes ; un numéro 0 signifie que la fréquence de vibration obtenue est imaginaire.

	Pm $\bar{3}$ m	1B _{1u}	2B _{1u}	3B _{1u}	4B _{1u}	5B _{1u}	6B _{1u}	7B _{1u}	8B _{1u}	9B _{1u}	10B _{1u}	11B _{1u}
Pbam	v (cm ⁻¹)	148·i	113·i	87	137	139	195	224	301	551	584	761
1B _{1u}	61	56	22	0	12	4	1	2	1	0	0	2
2B _{1u}	87	5	22	32	0	21	7	8	0	1	2	0
3B _{1u}	156	2	38	3	14	12	17	7	3	2	1	1
4B _{1u}	163	14	8	2	21	27	18	2	4	1	2	1
5B _{1u}	221	8	9	1	9	29	12	16	5	5	3	2
6B _{1u}	245	14	27	1	3	23	4	14	4	5	1	3
7B _{1u}	284	4	1	1	8	7	9	13	35	1	21	2
8B _{1u}	296	2	11	3	0	23	46	1	1	3	5	7
9B _{1u}	484	2	0	0	1	8	2	0	2	57	22	3
10B _{1u}	523	2	3	0	1	2	4	1	5	22	55	3
11B _{1u}	677	0	5	0	0	3	8	2	0	6	1	73

Tableau A. 14 : Décomposition des vecteurs propres de symétrie B_{2u} du PZ dans sa phase orthorhombique (lignes) sur la base des vecteurs propres dans la phase cubique (colonnes). Les valeurs rapportées sont les pourcentages des modes cubiques pour chaque mode orthorhombique. Les modes sont numérotés par ordre de fréquences croissantes ; un numéro 0 signifie que la fréquence de vibration obtenue est imaginaire.

	Pm $\bar{3}$ m	1B _{2u}	2B _{2u}	3B _{2u}	4B _{2u}	5B _{2u}	6B _{2u}	7B _{2u}	8B _{2u}	9B _{2u}	10B _{2u}	11B _{2u}	12B _{2u}	13B _{2u}	14B _{2u}	15B _{2u}	16B _{2u}	17B _{2u}
Pbam	v (cm ⁻¹)	192·i	155·i	126·i	62·i	58·i	27·i	37	130	140	178	210	274	330	339	551	618	766
1B _{2u} 1	29	30	1	27	5	1	6	13	3	1	6	3	1	0	3	1	0	0
2B _{2u} 2	61	15	7	3	9	3	19	19	5	3	6	1	2	2	3	0	1	0
3B _{2u} 3	70	21	3	8	10	4	19	6	16	1	8	0	0	0	3	0	1	1
4B _{2u} 4	80	22	7	7	14	0	2	7	10	2	13	3	7	2	1	1	1	0
5B _{2u} 5	113	2	31	15	0	7	0	6	7	10	2	6	4	5	1	0	1	1
6B _{2u} 6	164	15	2	20	1	12	3	4	4	17	3	9	0	1	1	1	0	5
7B _{2u} 7	188	14	2	1	2	1	5	1	28	1	5	21	1	8	1	4	4	1
8B _{2u} 8	221	9	12	19	1	11	3	4	6	7	9	6	3	2	1	1	2	4
9B _{2u} 9	239	5	4	3	4	19	1	1	6	1	18	10	10	7	6	1	2	1
10B _{2u}	255	3	16	1	0	22	2	1	9	7	7	11	7	1	1	6	2	2
11B _{2u}	285	1	1	1	3	16	3	1	12	0	7	13	16	6	16	3	0	1
12B _{2u}	291	3	7	5	3	15	1	1	4	3	28	1	20	1	2	2	2	2
13B _{2u}	377	0	6	1	1	2	2	0	9	0	8	0	10	28	9	11	11	2
14B _{2u}	406	8	1	0	1	6	1	0	2	0	6	6	11	20	30	3	2	0
15B _{2u}	487	0	4	3	0	2	1	1	3	2	1	2	5	6	5	42	13	10
16B _{2u}	546	2	3	3	0	1	1	1	1	1	3	3	1	13	3	12	44	8
17B _{2u}	721	3	1	6	0	0	0	1	1	0	1	0	1	3	1	11	14	56

Tableau A. 15 : Décomposition des vecteurs propres de symétrie B_{3u} du PZ dans sa phase orthorhombique (lignes) sur la base des vecteurs propres dans la phase cubique (colonnes). Les valeurs rapportées sont les pourcentages des modes cubiques pour chaque mode orthorhombique. Les modes sont numérotés par ordre de fréquences croissantes ; un numéro 0 signifie que la fréquence de vibration obtenue est imaginaire.

	Pm $\bar{3}m$	1B $_{3u}$	2B $_{3u}$	3B $_{3u}$	4B $_{3u}$	5B $_{3u}$	6B $_{3u}$	7B $_{3u}$	8B $_{3u}$	9B $_{3u}$	10B $_{3u}$	11B $_{3u}$	12B $_{3u}$	13B $_{3u}$	14B $_{3u}$	15B $_{3u}$	16B $_{3u}$	17B $_{3u}$
Pbam	ν (cm $^{-1}$)	-155	-144	-144	-94	-62	-60	-58	8	140	178	239	251	301	335	551	593	814
1B $_{3u}$	48	21	0	8	19	1	4	6	31	0	0	1	2	1	2	2	3	1
2B $_{3u}$	56	14	12	4	9	15	11	4	10	5	8	1	3	2	2	0	0	0
3B $_{3u}$	65	5	8	9	7	17	13	3	6	2	16	1	8	2	0	1	0	0
4B $_{3u}$	87	24	10	29	4	3	1	5	3	5	1	1	1	0	7	1	2	0
5B $_{3u}$	102	17	15	16	0	2	7	4	5	9	6	5	7	2	3	1	1	1
6B $_{3u}$	156	9	24	4	3	0	2	6	2	17	7	5	7	4	0	4	5	0
7B $_{3u}$	184	10	17	12	17	0	1	14	2	4	6	5	2	2	3	2	3	1
8B $_{3u}$	222	6	5	1	14	1	0	18	7	6	2	11	15	6	4	1	2	2
9B $_{3u}$	230	4	19	8	1	1	1	22	4	6	4	9	16	2	0	0	2	2
10B $_{3u}$	278	5	7	1	4	5	1	5	3	4	38	2	1	6	12	1	2	3
11B $_{3u}$	296	7	10	6	19	1	2	6	12	2	8	11	1	8	2	4	1	1
12B $_{3u}$	299	2	6	5	10	2	1	13	7	5	9	7	6	14	9	1	2	1
13B $_{3u}$	342	3	1	8	3	1	4	22	2	1	1	2	32	1	10	6	4	0
14B $_{3u}$	395	0	3	8	2	1	1	2	1	0	11	2	12	1	41	5	7	4
15B $_{3u}$	471	6	1	0	0	0	0	5	0	3	3	1	8	0	0	45	24	2
16B $_{3u}$	528	3	1	2	1	1	0	0	1	2	4	2	2	0	8	24	43	8
17B $_{3u}$	742	0	2	0	2	1	0	1	1	0	5	1	1	0	2	3	12	68

Tableau A. 16 : Décomposition des vecteurs propres de symétrie A_g du PZ dans sa phase orthorhombique (lignes) sur la base des vecteurs propres dans la phase cubique (colonnes). Les valeurs rapportées sont les pourcentages des modes cubiques pour chaque mode orthorhombique. Les modes sont numérotés par ordre de fréquences croissantes ; un numéro 0 signifie que la fréquence de vibration obtenue est imaginaire.

	Pm $\bar{3}$ m	1A _g	2A _g	3A _g	4A _g	5A _g	6A _g	7A _g	8A _g	9A _g	10A _g	11A _g	12A _g	13A _g	14A _g	15A _g	16A _g
Pbam	ν (cm ⁻¹)	-190	-144	-144	-108	-94	-61	-60	98	130	204	239	251	281	311	371	593
1A _g	51	3	6	0	37	4	3	3	1	31	3	3	0	0	1	1	3
2A _g	57	5	11	1	5	16	11	11	21	6	4	1	3	1	1	1	1
3A _g	63	7	2	15	1	21	8	7	25	3	3	1	4	2	1	0	0
4A _g	81	1	5	5	2	4	21	22	2	4	11	2	11	9	1	2	0
5A _g	141	24	18	21	1	2	3	2	4	1	2	3	8	9	0	0	1
6A _g	167	3	23	19	2	6	1	3	3	8	16	0	7	4	2	1	2
7A _g	213	10	9	7	5	18	0	1	12	2	12	13	3	0	4	2	2
8A _g	228	8	9	5	10	9	0	1	4	16	6	3	14	4	4	6	1
9A _g	239	19	18	2	3	6	0	2	0	7	17	6	5	4	3	6	2
10A _g	254	20	7	15	6	10	0	1	3	8	16	2	1	2	3	4	1
11A _g	290	12	3	8	4	7	0	1	4	8	1	12	19	6	7	3	5
12A _g	312	3	13	1	5	12	1	2	6	8	0	5	18	14	6	2	6
13A _g	320	2	1	8	4	13	0	1	11	9	4	6	9	1	16	7	8
14A _g	346	4	3	3	3	2	2	2	0	5	1	2	20	44	4	4	2
15A _g	421	1	1	6	3	1	0	2	2	7	9	1	17	2	3	38	8
16A _g	531	1	2	4	2	1	0	0	1	0	3	2	3	6	7	7	62

Tableau A. 17 : Décomposition des vecteurs propres de symétrie B_{1g} du PZ dans sa phase orthorhombique (lignes) sur la base des vecteurs propres dans la phase cubique (colonnes). Les valeurs rapportées sont les pourcentages des modes cubiques pour chaque mode orthorhombique. Les modes sont numérotés par ordre de fréquences croissantes ; un numéro 0 signifie que la fréquence de vibration obtenue est imaginaire.

	Pm $\bar{3}$ m	1B $_{1g}$	2B $_{1g}$	3B $_{1g}$	4B $_{1g}$	5B $_{1g}$	6B $_{1g}$	7B $_{1g}$	8B $_{1g}$	9B $_{1g}$	10B $_{1g}$	11B $_{1g}$	12B $_{1g}$	13B $_{1g}$	14B $_{1g}$	15B $_{1g}$	16B $_{1g}$
Pbam	ν (cm $^{-1}$)	190·i	126·i	108·i	61·i	27·i	37	103	130	130	210	274	281	311	330	339	766
1B $_{1g}$	55	3	24	12	7	10	25	2	3	10	1	0	0	1	1	1	0
2B $_{1g}$	66	7	8	21	5	8	7	4	6	23	5	2	1	1	3	0	0
3B $_{1g}$	75	11	6	0	19	13	12	5	10	2	1	9	8	0	2	1	0
4B $_{1g}$	87	8	15	12	6	20	4	1	8	14	1	6	3	1	0	0	1
5B $_{1g}$	140	28	23	3	5	4	4	0	7	0	4	6	9	0	3	2	1
6B $_{1g}$	176	26	20	3	1	0	3	8	12	10	2	5	1	1	4	0	3
7B $_{1g}$	192	0	2	5	0	2	1	23	21	6	20	4	7	1	3	3	1
8B $_{1g}$	213	9	11	7	1	2	2	19	11	6	9	5	4	5	4	2	3
9B $_{1g}$	241	2	6	8	1	4	3	8	16	9	14	7	14	4	1	3	1
10B $_{1g}$	274	4	4	6	1	1	1	21	2	11	9	6	10	11	4	7	2
11B $_{1g}$	296	3	1	1	2	3	0	2	11	2	11	24	4	5	6	22	2
12B $_{1g}$	321	7	7	1	2	2	2	12	6	1	4	13	27	3	5	8	3
13B $_{1g}$	335	11	3	14	0	2	1	9	3	20	3	3	7	19	4	0	1
14B $_{1g}$	406	1	0	3	1	2	0	8	9	1	1	14	9	1	33	13	4
15B $_{1g}$	410	2	1	1	2	1	1	1	3	0	6	9	20	1	24	24	4
16B $_{1g}$	698	4	7	1	0	1	1	1	1	0	1	2	4	2	6	1	67

Tableau A. 18 : Décomposition des vecteurs propres de symétrie B_{2g} du PZ dans sa phase orthorhombique (lignes) sur la base des vecteurs propres dans la phase cubique (colonnes). Les valeurs rapportées sont les pourcentages des modes cubiques pour chaque mode orthorhombique. Les modes sont numérotés par ordre de fréquences croissantes ; un numéro 0 signifie que la fréquence de vibration obtenue est imaginaire.

	Pm $\bar{3}$ m	1B $_{2g}$	2B $_{2g}$	3B $_{2g}$	4B $_{2g}$	5B $_{2g}$	6B $_{2g}$	7B $_{2g}$	8B $_{2g}$	9B $_{2g}$	10B $_{2g}$	11B $_{2g}$	12B $_{2g}$	13B $_{2g}$	14B $_{2g}$
Pbam	ν (cm $^{-1}$)	113·i	62·i	62·i	5·i	108	118	139	224	278	541	547	584	606	841
1B $_{2g}$	46	14	22	27	14	1	3	9	5	4	0	0	0	1	0
2B $_{2g}$	63	7	32	15	18	3	2	7	5	8	1	1	0	1	0
3B $_{2g}$	107	4	12	30	3	5	27	6	5	0	3	1	3	1	0
4B $_{2g}$	125	13	4	4	1	49	10	5	6	4	2	2	1	1	0
5B $_{2g}$	139	36	1	20	0	4	7	9	6	7	1	3	3	1	1
6B $_{2g}$	187	21	7	13	1	0	8	24	3	14	1	3	4	1	0
7B $_{2g}$	222	12	8	1	0	2	11	10	29	11	1	3	2	9	0
8B $_{2g}$	267	13	5	20	1	1	7	35	0	7	6	1	3	0	1
9B $_{2g}$	310	14	4	3	0	0	0	13	4	48	3	3	5	1	2
10B $_{2g}$	443	1	1	5	0	1	2	0	1	2	17	39	23	5	2
11B $_{2g}$	479	0	1	2	0	0	1	7	0	1	50	14	11	12	1
12B $_{2g}$	506	1	0	1	0	0	1	1	2	4	6	23	27	29	4
13B $_{2g}$	549	1	0	1	0	0	1	1	2	3	6	12	31	38	4
14B $_{2g}$	763	1	0	1	0	0	0	2	0	1	3	3	9	1	79

Tableau A. 19 : Décomposition des vecteurs propres de symétrie B_{3g} du PZ dans sa phase orthorhombique (lignes) sur la base des vecteurs propres dans la phase cubique (colonnes). Les valeurs rapportées sont les pourcentages des modes cubiques pour chaque mode orthorhombique. Les modes sont numérotés par ordre de fréquences croissantes ; un numéro 0 signifie que la fréquence de vibration obtenue est imaginaire.

	Pm $\bar{3}$ m	1B $_{3g}$	2B $_{3g}$	3B $_{3g}$	4B $_{3g}$	5B $_{3g}$	6B $_{3g}$	7B $_{3g}$	8B $_{3g}$	9B $_{3g}$	10B $_{3g}$	11B $_{3g}$	12B $_{3g}$	13B $_{3g}$	14B $_{3g}$
Pbam	ν (cm $^{-1}$)	195·i	71·i	62·i	62·i	<1	118	144	205	247	546	547	601	606	809
1B $_{3g}$	17	30	26	13	3	9	3	8	2	1	1	0	0	2	1
2B $_{3g}$	47	7	14	22	12	15	6	8	11	2	0	0	1	2	0
3B $_{3g}$	98	38	4	2	10	22	6	2	11	3	1	0	2	0	0
4B $_{3g}$	121	23	10	0	14	18	4	12	6	6	0	1	0	2	2
5B $_{3g}$	123	3	3	6	29	12	21	12	6	3	0	1	4	1	0
6B $_{3g}$	186	4	4	3	23	3	13	22	18	4	1	1	1	2	1
7B $_{3g}$	215	4	2	1	7	1	3	16	23	26	2	4	1	9	1
8B $_{3g}$	247	4	7	3	29	7	9	21	7	1	3	6	1	1	2
9B $_{3g}$	281	16	5	3	4	3	2	8	26	20	4	5	0	4	1
10B $_{3g}$	452	1	0	0	2	0	2	2	2	2	1	42	29	11	5
11B $_{3g}$	476	2	1	0	1	0	0	3	2	4	54	8	2	17	6
12B $_{3g}$	529	1	1	1	2	1	0	2	1	5	13	21	23	27	2
13B $_{3g}$	556	1	0	0	1	0	1	0	2	2	8	13	32	33	6
14B $_{3g}$	739	3	1	0	2	2	1	1	0	0	6	7	3	8	65

Annexes du chapitre IV

« Plus je vois le monde, plus j'en suis mécontente. Chaque jour confirme ma foi en l'inconstance de la nature humaine, chaque jour me montre qu'on ne peut guère se fier aux apparences du mérite ou du bon sens. »

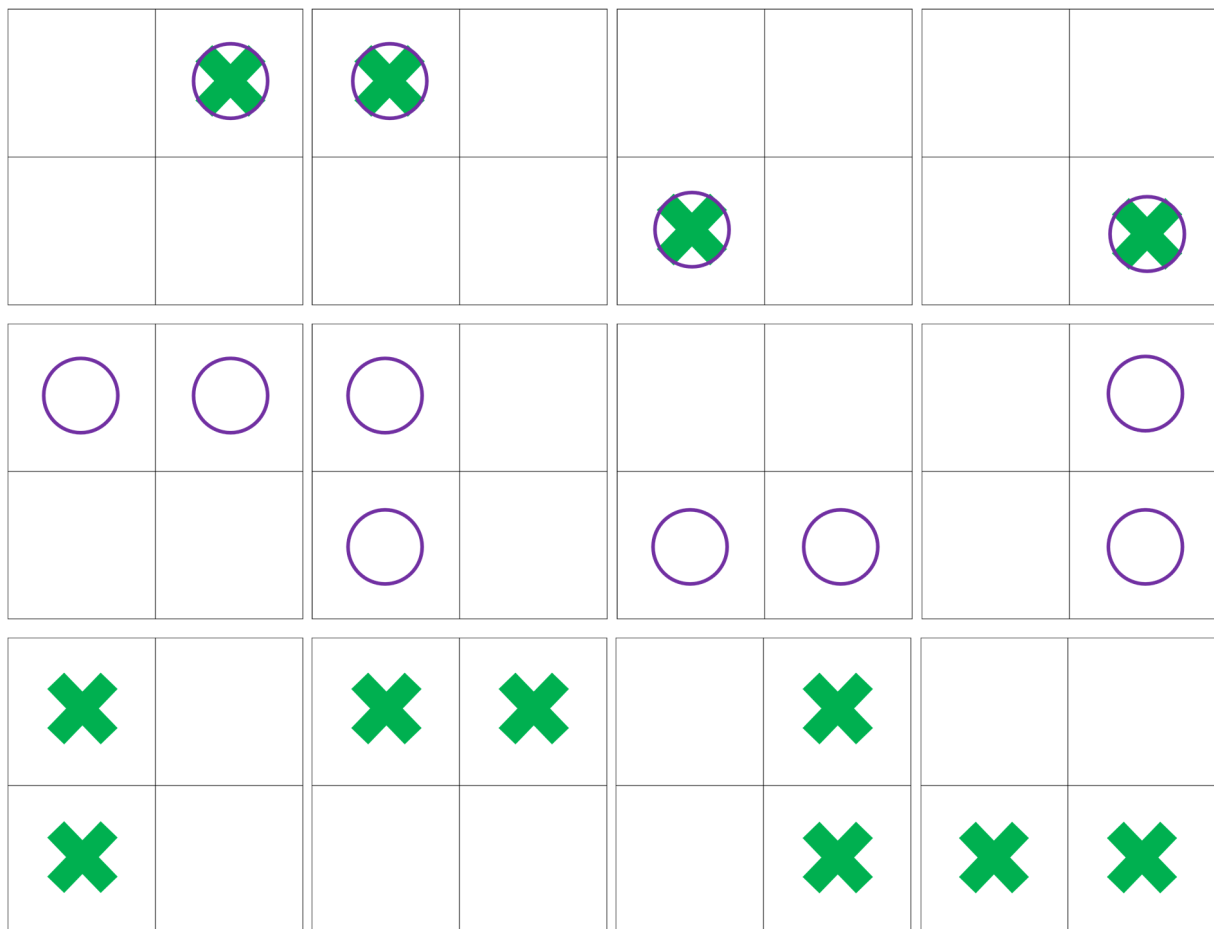
Jane Austen dans « Orgueil et préjugés »

I. Regroupement des configurations équivalentes par symétrie dans le cas de la phase cubique de PZT

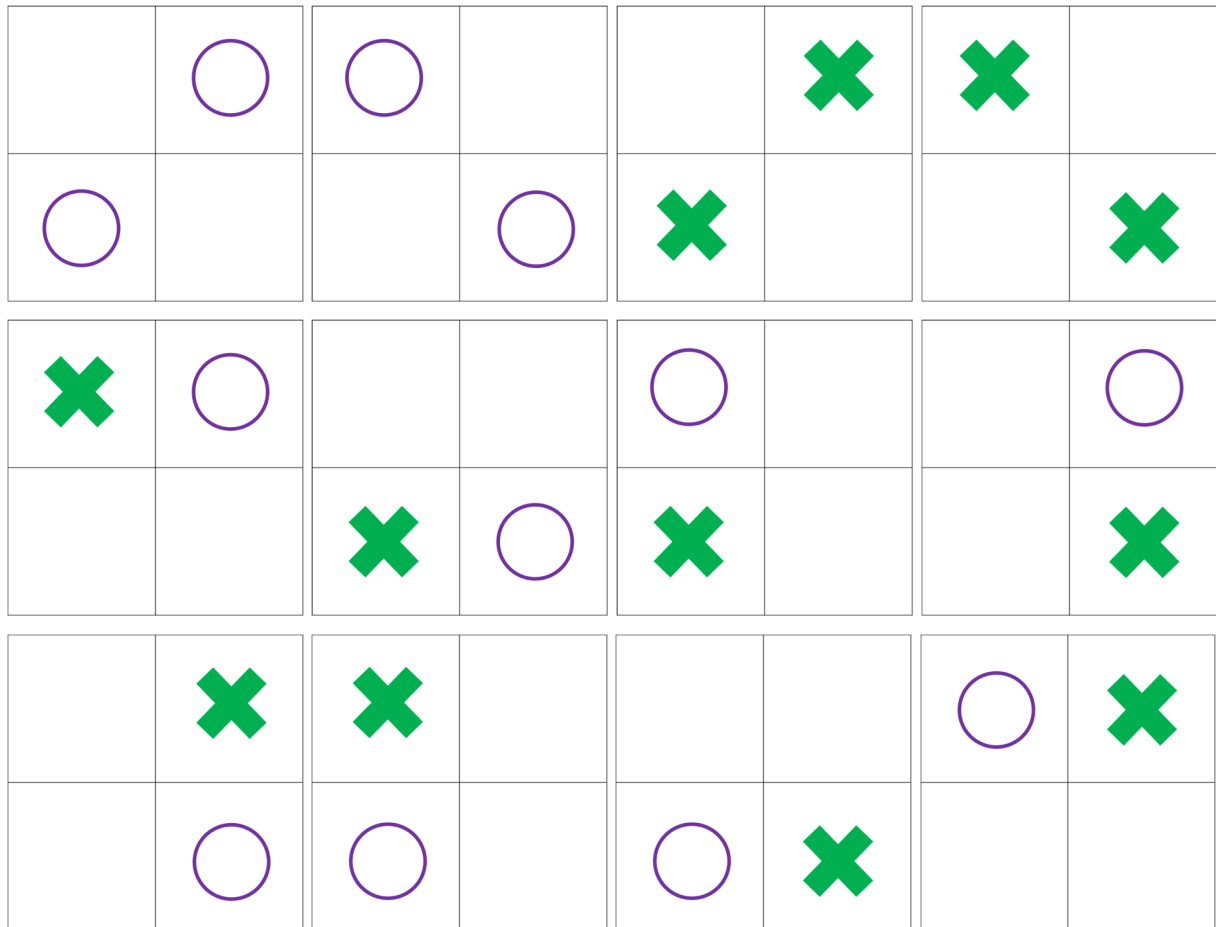
Rappelons tout d'abord la schématisation utilisée pour représenter les différentes configurations en 2D. La supermaille $2 \times 2 \times 2$ utilisée peut être vue comme un regroupement de 8 cellules élémentaires que l'on peut représenter par une vue projetée selon \vec{c} ; sur cette représentation schématique on ne représentera que les atomes minoritaires (Zr si on est dans la région riche en Ti, *i.e.* pour $x \geq 0,5$, et Ti dans la région riche en Zr, c'est-à-dire pour $x < 0,5$) : les croix dénoteront des atomes situés dans la partie inférieure de la supermaille ($z = c/2$) et les cercles des atomes positionnés dans la partie supérieure de la supermaille ($z = 3c/2$).

A. Cas $x = 0,25$ et $x = 0,75$

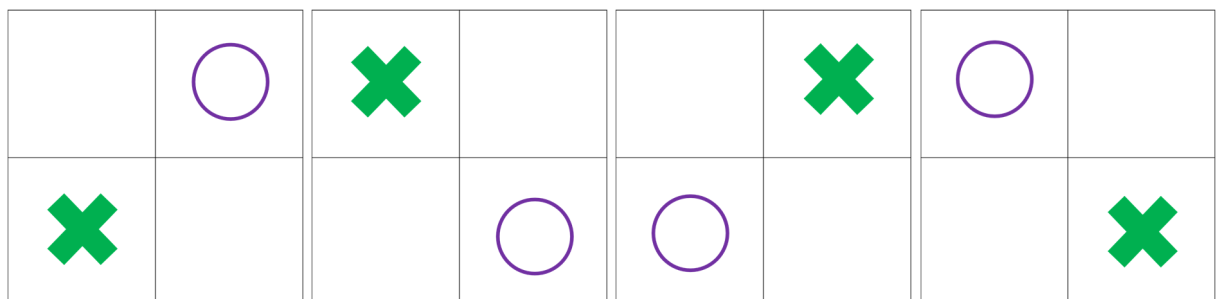
Configuration A (dégénérescence 12)



Configuration B (dégénérescence 12)

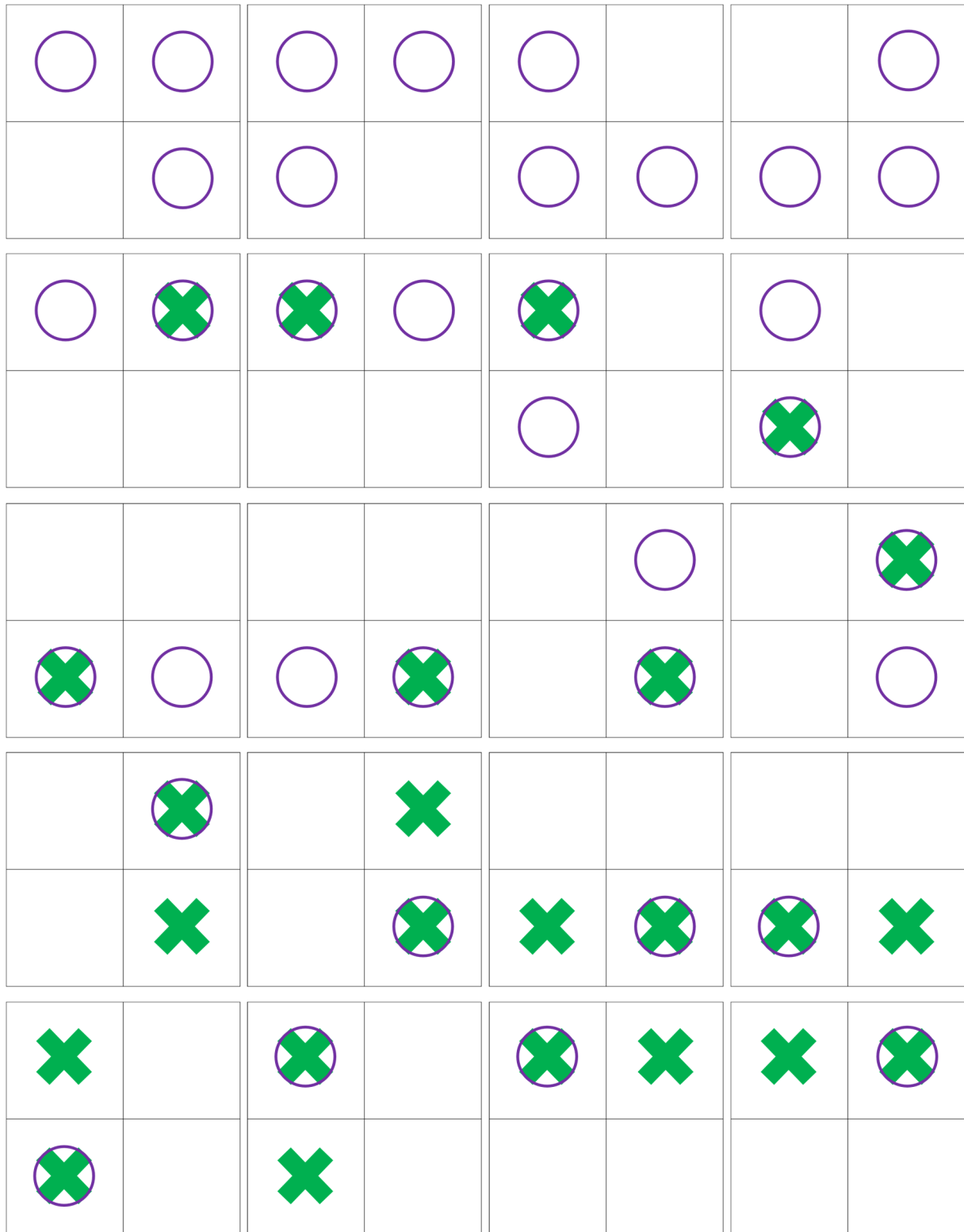


Configuration C (dégénérescence 4)



B. Cas $x = 0,375$ et $x = 0,625$

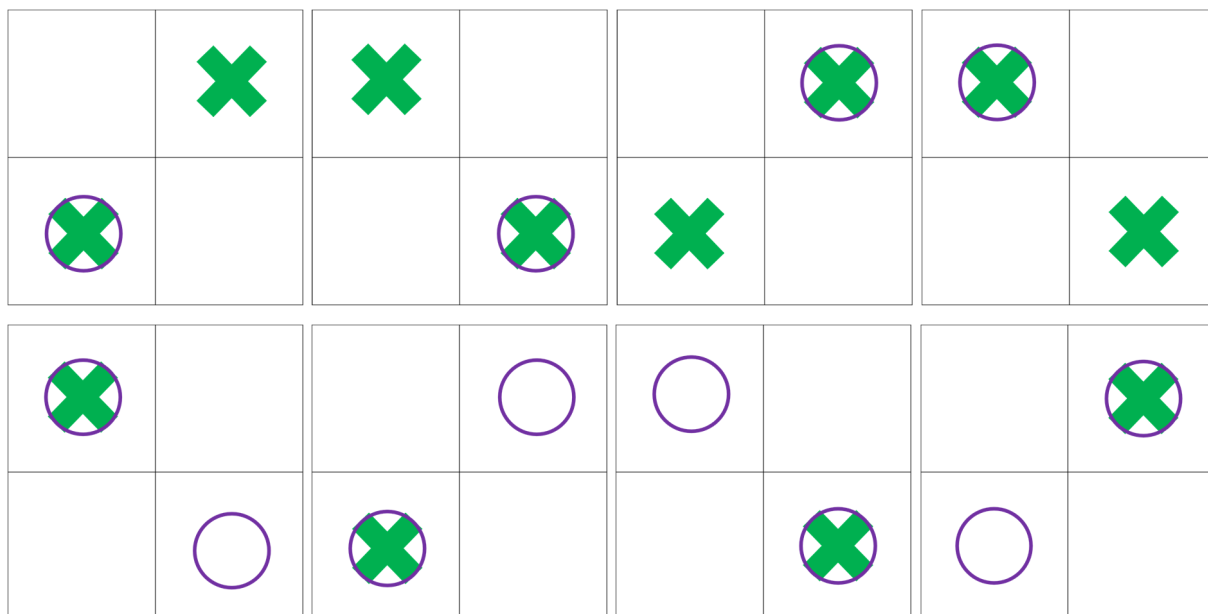
Configuration A (dégénérescence 24)



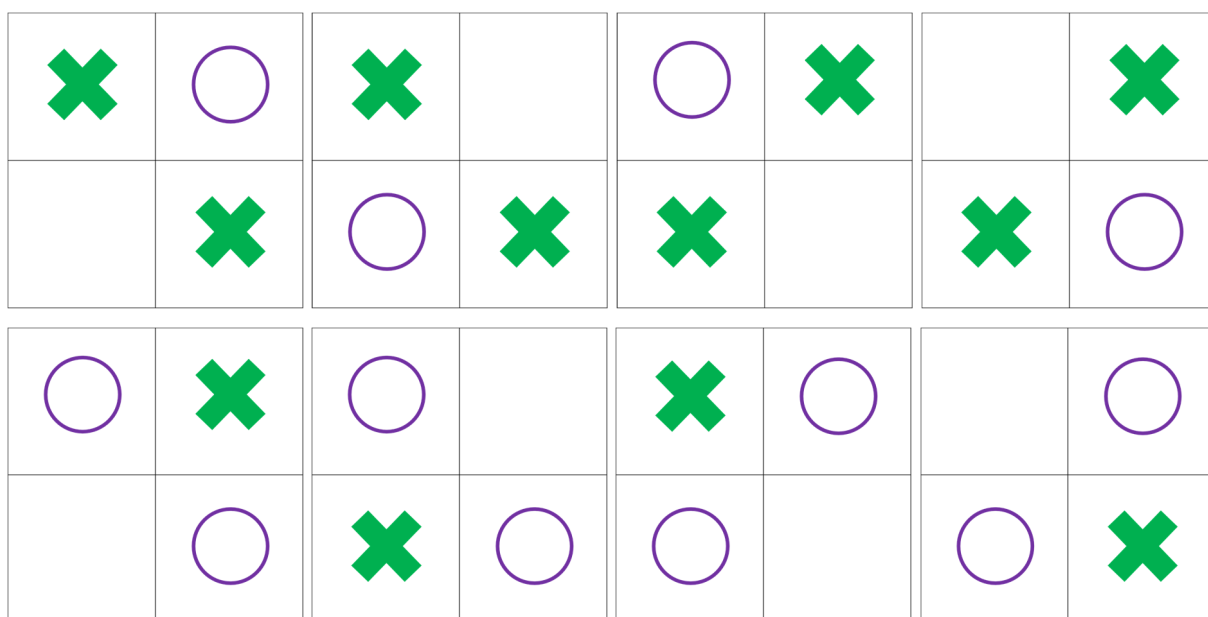
×	×	×	×	×			×
	×	×		×	×	×	×

Configuration B (dégénérescence 24)

○	○	○	○		○	×	○
	×	×		×	○		○
×			×	○	×	○	
○	○	○	○	○		○	×
×	○	×		×	×	×	×
×		×	○		○	○	
	×	○	×	○			○
○	×		×	×	×	×	×

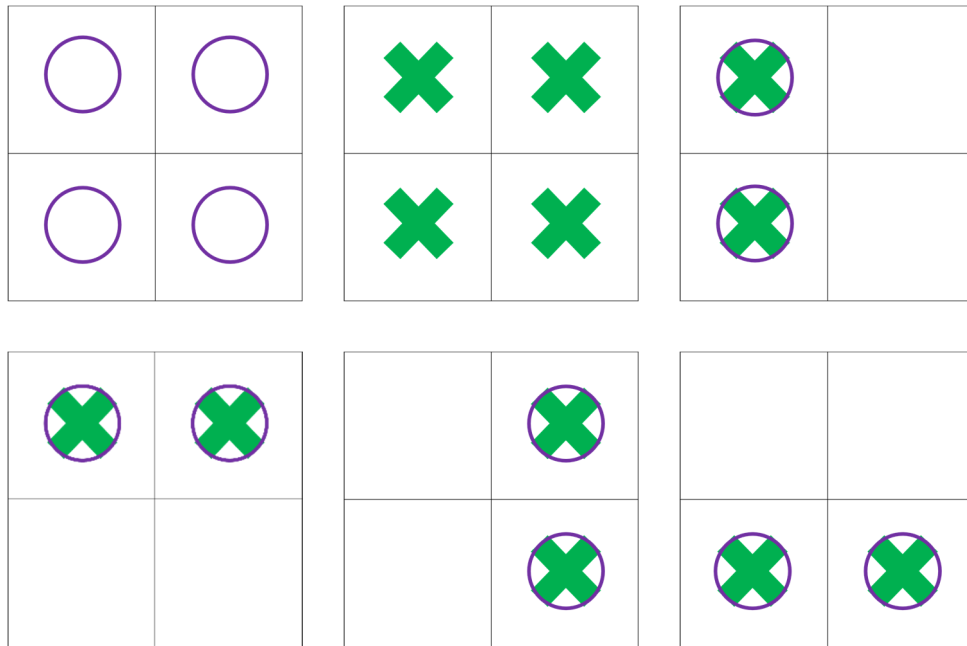


Configuration C (dégénérescence 8)

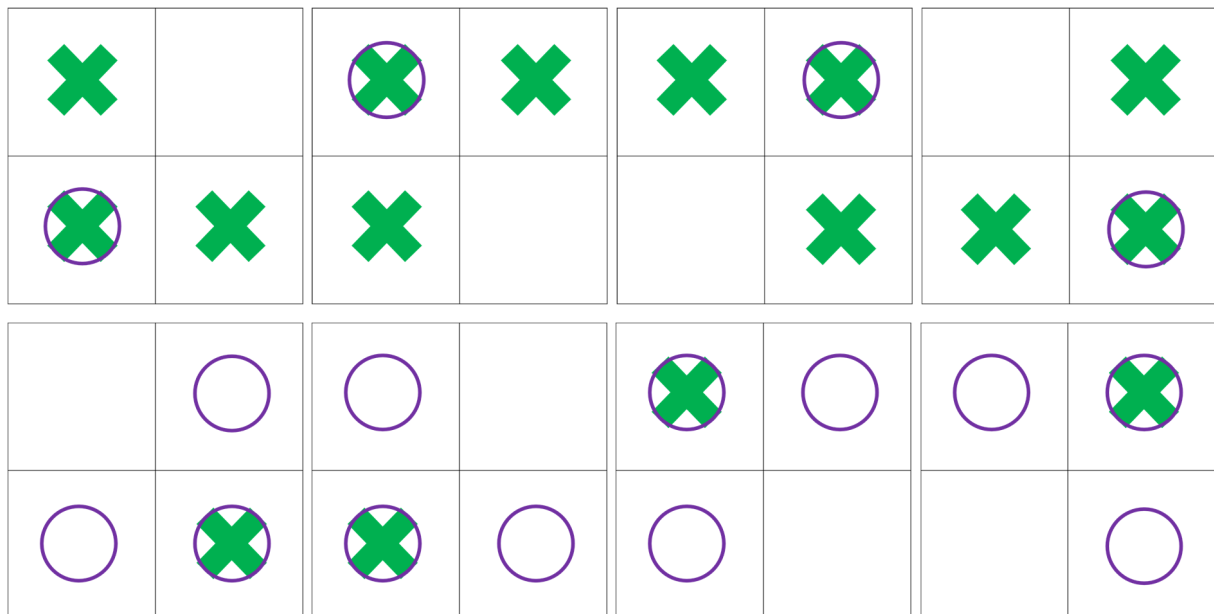


C. Cas $x = 0,5$

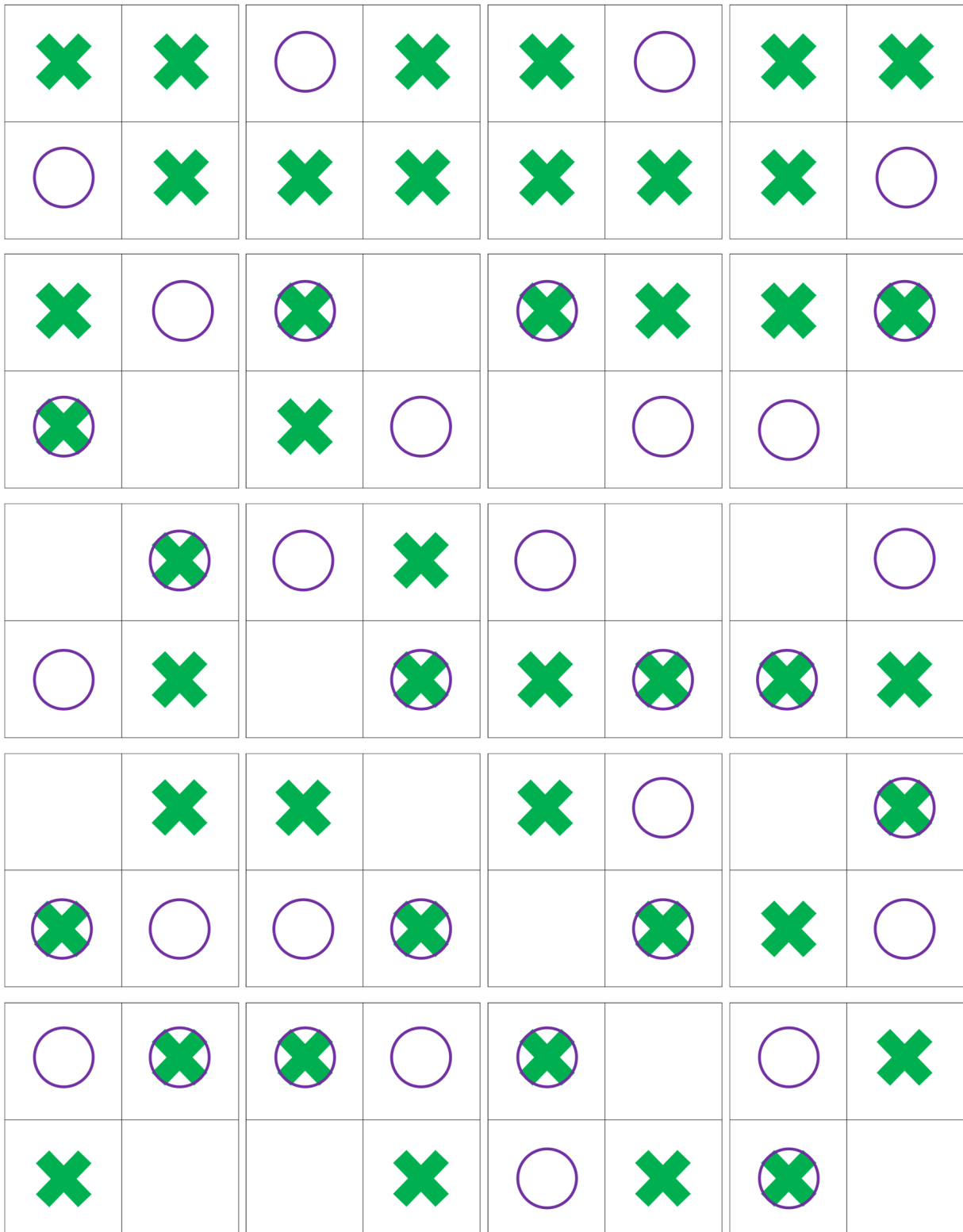
Configuration A (dégénérescence 6)

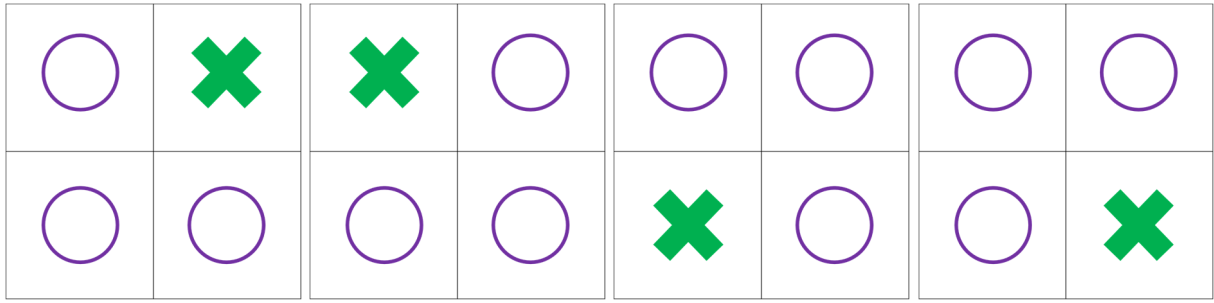


Configuration B (dégénérescence 8)

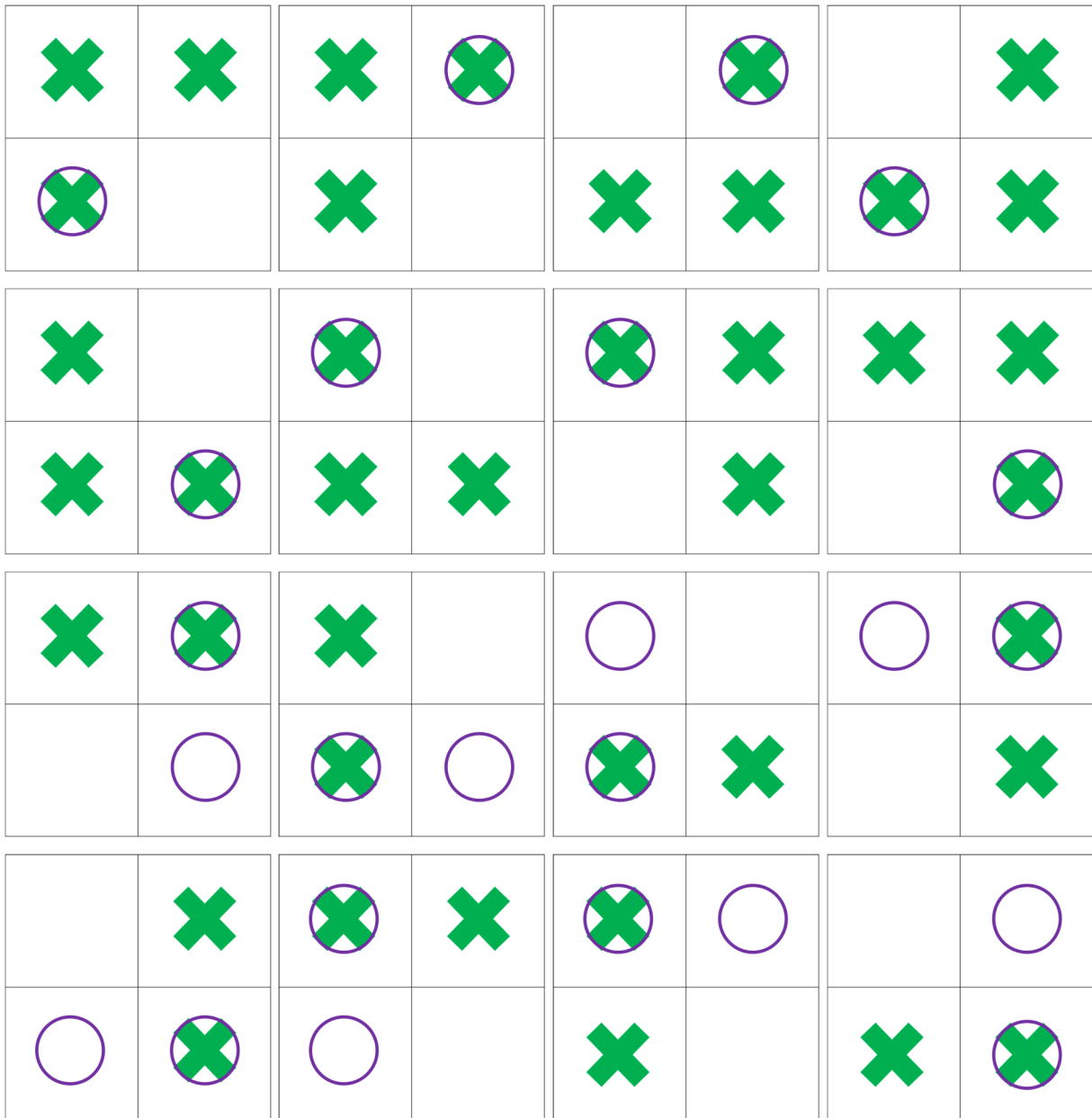


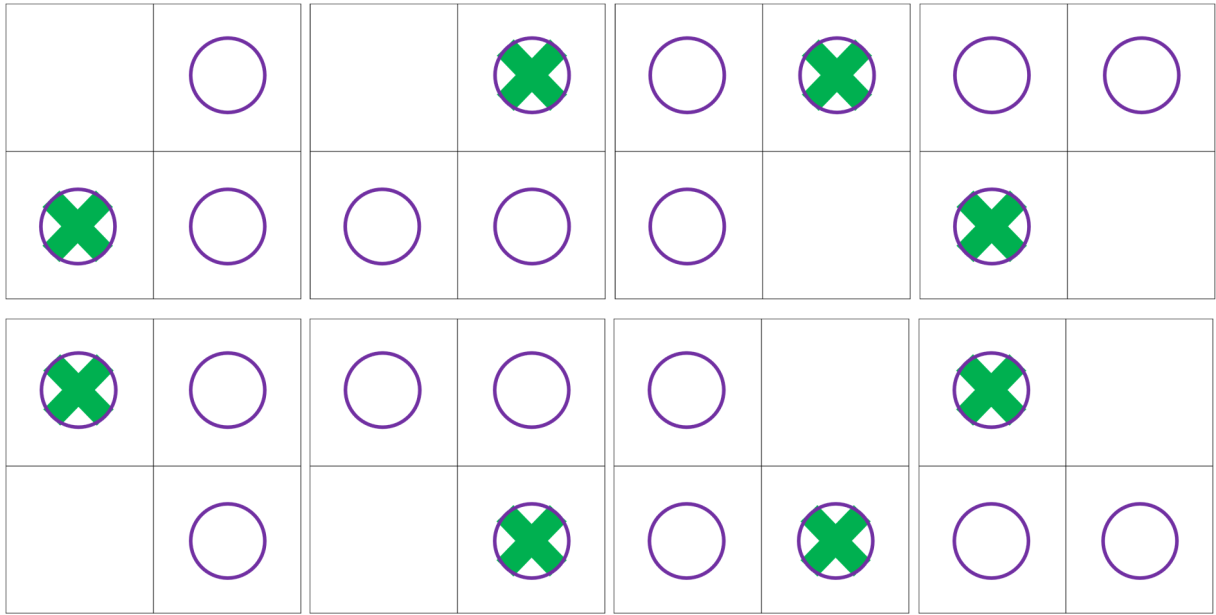
Configuration C (dégénérescence 24)



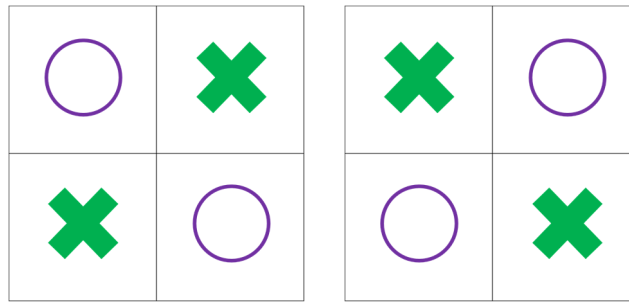


Configuration D (dégénérescence 24)

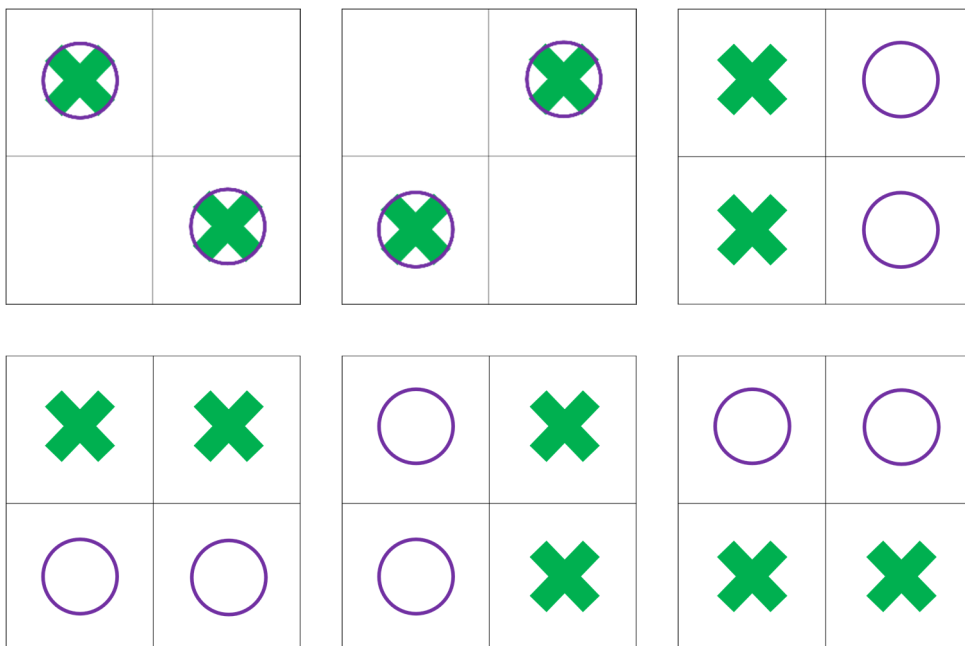




Configuration E (dégénérescence 2)



Configuration F (dégénérescence 6)



II. Analyse de population de Mulliken de PZT cubique

Dans les tableaux suivants, sont présentées les charges calculées (moyennes, maximales et minimales) par la méthode de Mulliken sur les différents systèmes étudiés.

Tableau A. 20 : Charge moyenne des différents types d'atomes, obtenues pour chaque configuration des 9 compositions chimiques étudiées. La valeur globale correspond à la moyenne sur toutes les configurations, pondérée par la dégénérescence de ces dernières.

x (%)		0	12,5	25	37,5	50	62,5	75	87,5	100
Pb	Conf. A	1,150	1,158	1,166	1,173	1,180	1,188	1,197	1,205	1,214
	Conf. B			1,166	1,173	1,180	1,189	1,197		
	Conf. C			1,166	1,173	1,181	1,189	1,197		
	Conf. D					1,181				
	Conf. E					1,181				
	Conf. F					1,181				
	Global	1,150	1,158	1,166	1,173	1,181	1,189	1,197	1,205	1,214
Zr	Conf. A	1,917	1,922	1,922	1,924	1,916	1,931	1,939	1,972	
	Conf. B			1,932	1,937	1,933	1,956	1,976		
	Conf. C			1,933	1,949	1,952	1,978	1,976		
	Conf. D					1,935				
	Conf. E					1,983				
	Conf. F					1,953				
	Global	1,917	1,922	1,928	1,933	1,942	1,948	1,960	1,972	
Ti	Conf. A		2,229	2,226	2,221	2,216	2,208	2,200	2,192	2,185
	Conf. B			2,222	2,217	2,214	2,205	2,198		
	Conf. C			2,222	2,214	2,211	2,202	2,198		
	Conf. D					2,214				
	Conf. E					2,205				
	Conf. F					2,210				
	Global		2,229	2,224	2,218	2,212	2,206	2,199	2,192	2,185
O	Conf. A	-1,022	-1,040	-1,055	-1,069	-1,082	-1,097	-1,111	-1,124	-1,133
	Conf. B			-1,057	-1,072	-1,085	-1,100	-1,113		
	Conf. C			-1,058	-1,074	-1,087	-1,103	-1,114		
	Conf. D					-1,085				
	Conf. E					-1,092				
	Conf. F					-1,087				
	Global	-1,022	-1,040	-1,056	-1,071	-1,086	-1,099	-1,112	-1,124	-1,133

Tableau A. 21 : Charge maximale (en valeur absolue) des différents types d'atomes, obtenue pour chaque configuration des 9 compositions chimiques étudiées. La valeur globale correspond au maximum sur toutes les configurations.

x (%)		0	0,125	0,25	0,375	0,5	0,625	0,75	0,875	1
Pb	Conf. A	1,150	1,158	1,166	1,173	1,180	1,188	1,197	1,205	1,214
	Conf. B			1,166	1,173	1,180	1,189	1,197		
	Conf. C			1,166	1,173	1,181	1,189	1,197		
	Conf. D					1,181				
	Conf. E					1,181				
	Conf. F					1,181				
	Global	1,150	1,158	1,166	1,173	1,181	1,189	1,197	1,205	1,214
Zr	Conf. A	1,917	1,940	1,933	1,957	1,916	1,943	1,939	1,972	
	Conf. B			1,963	1,957	1,950	1,979	1,976		
	Conf. C			1,933	1,987	1,984	1,978	1,976		
	Conf. D					1,952				
	Conf. E					1,983				
	Conf. F					1,953				
	Global	1,917	1,940	1,963	1,987	1,984	1,979	1,976	1,972	
Ti	Conf. A		2,229	2,226	2,224	2,216	2,214	2,205	2,196	2,185
	Conf. B			2,222	2,219	2,222	2,208	2,205		
	Conf. C			2,222	2,214	2,216	2,214	2,198		
	Conf. D					2,216				
	Conf. E					2,205				
	Conf. F					2,210				
	Global		2,229	2,226	2,224	2,222	2,214	2,205	2,196	2,185
O	Conf. A	-1,022	-1,019	-1,016	-1,012	-1,009	-1,005	-1,002	-1,087	-1,133
	Conf. B			-1,016	-1,012	-1,009	-1,005	-1,088		
	Conf. C			-1,016	-1,012	-1,009	-1,090	-1,088		
	Conf. D					-1,009				
	Conf. E					-1,092				
	Conf. F					-1,008				
	Global	-1,022	-1,019	-1,016	-1,012	-1,008	-1,005	-1,002	-1,087	-1,133

Tableau A. 22 : Charge minimale (en valeur absolue) des différents types d'atomes, obtenue pour chaque configuration des 9 compositions chimiques étudiées. La valeur globale correspond au minimum sur toutes les configurations.

x (%)		0	0,125	0,25	0,375	0,5	0,625	0,75	0,875	1,000
Pb	Conf. A	1,150	1,158	1,166	1,173	1,180	1,188	1,197	1,205	1,214
	Conf. B			1,166	1,173	1,180	1,189	1,197		
	Conf. C			1,166	1,173	1,181	1,189	1,197		
	Conf. D					1,181				
	Conf. E					1,181				
	Conf. F					1,181				
	Global	1,150	1,158	1,166	1,173	1,180	1,188	1,197	1,205	1,214
Zr	Conf. A	1,917	1,907	1,899	1,890	1,916	1,907	1,939	1,972	
	Conf. B			1,902	1,923	1,883	1,944	1,976		
	Conf. C			1,933	1,893	1,920	1,978	1,976		
	Conf. D					1,917				
	Conf. E					1,983				
	Conf. F					1,953				
	Global	1,917	1,907	1,899	1,890	1,883	1,907	1,939	1,972	0,000
Ti	Conf. A		2,229	2,226	2,219	2,216	2,201	2,198	2,187	2,185
	Conf. B			2,222	2,214	2,211	2,201	2,191		
	Conf. C			2,222	2,214	2,205	2,194	2,198		
	Conf. D					2,211				
	Conf. E					2,205				
	Conf. F					2,210				
	Global		2,229	2,222	2,214	2,205	2,194	2,191	2,187	2,185
O	Conf. A	-1,022	-1,100	-1,147	-1,144	-1,142	-1,140	-1,139	-1,136	-1,133
	Conf. B			-1,099	-1,145	-1,142	-1,141	-1,139		
	Conf. C			-1,099	-1,095	-1,143	-1,140	-1,139		
	Conf. D					-1,143				
	Conf. E					-1,092				
	Conf. F					-1,144				
	Global	-1,022	-1,100	-1,147	-1,145	-1,144	-1,141	-1,139	-1,136	-1,133

Graphiquement, l'évolution des valeurs moyennes avec la composition chimique, x , a été présentée dans le corps du chapitre IV ; nous présentons ci-dessous l'évolution des valeurs extrêmes.

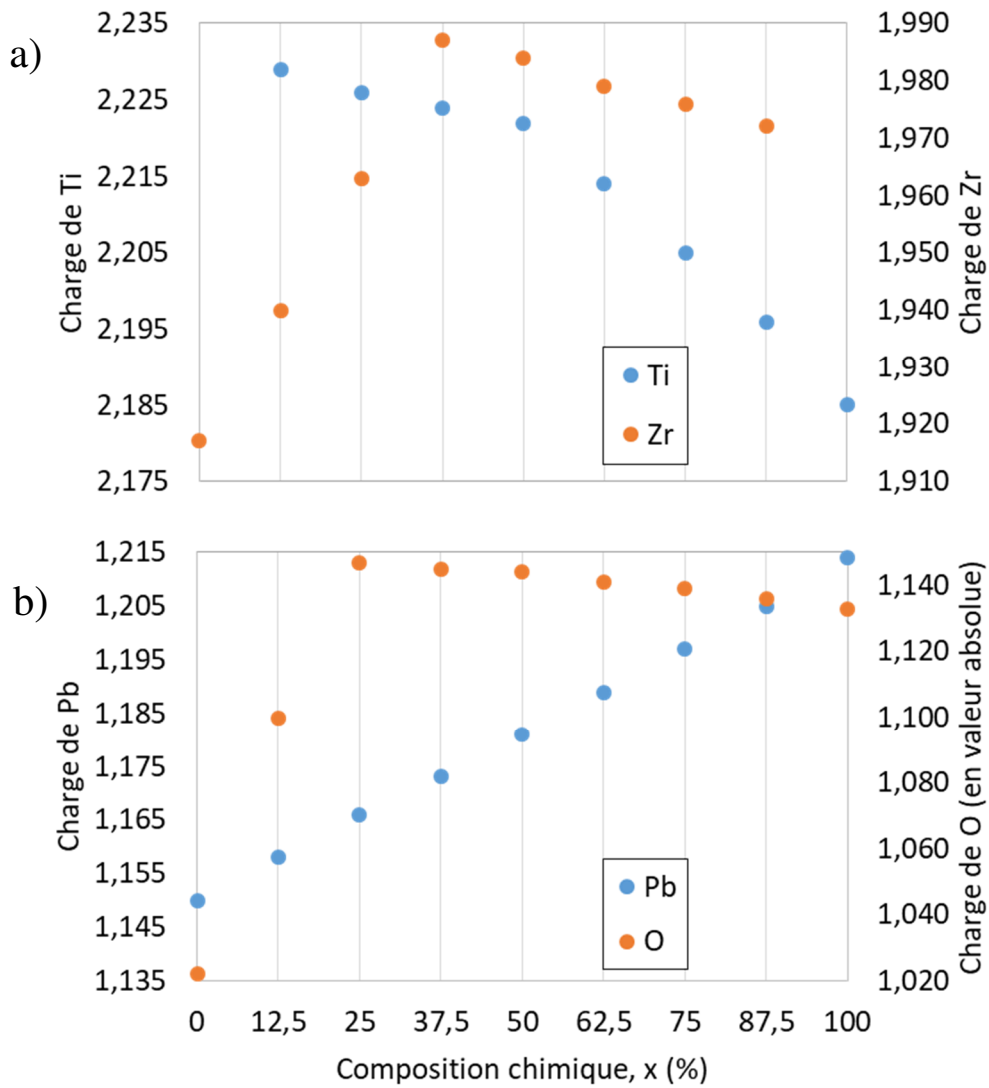


Figure A. 1 : Évolution, en fonction de la composition chimique (x) du PZT, de la charge maximale portée par les atomes de : a) Ti et Zr ; b) Pb et O.

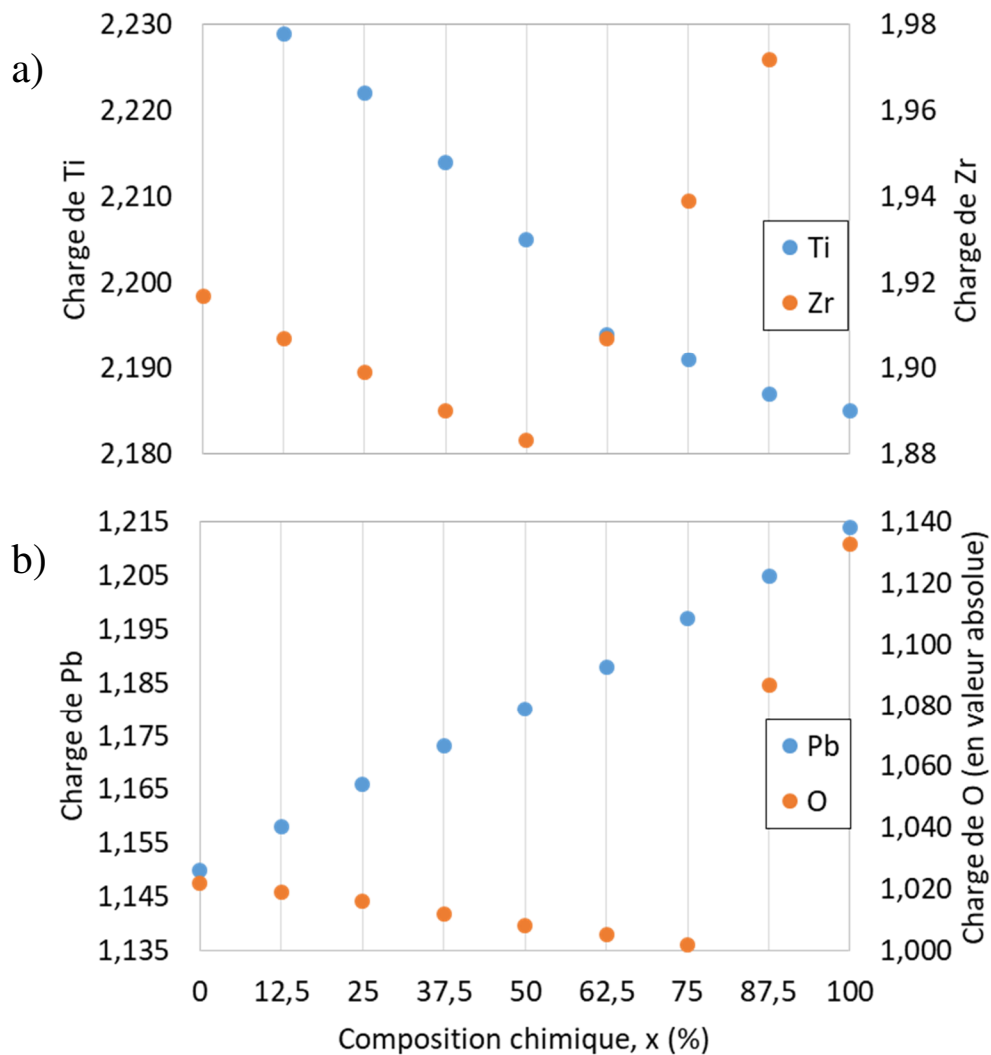


Figure A. 2 : Évolution, en fonction de la composition chimique (x) du PZT, de la charge minimale portée par les atomes de : a) Ti et Zr ; b) Pb et O.

Il peut être intéressant de commenter l'évolution des charges extrêmes des atomes d'O. En effet, on remarque que la charge maximale augmente fortement de la première à la deuxième puis de la deuxième à la troisième configuration avant de stagner alors que la charge minimale commence par stagner puis augmente brusquement de l'antépénultième à la dernière configuration. Or on a vu que la liaison Ti-O dans PT est plus ionique que la liaison Zr-O dans PZ, donc on peut expliquer les tendances observées de la manière suivante :

- Pour $x = 0$ %, tous les O sont équivalents, entourés de Zr donc ils ont tous une charge faible en valeur absolue ;
- Pour $x = 12,5$ %, les O ne sont plus tous équivalents : ils peuvent faire zéro ou une liaison Ti-O (les autres étant des liaisons O-Zr). Ainsi les O faisant une telle liaison vont voir leur charge augmenter alors que les autres vont peu changer, ce qui va provoquer une

augmentation de la charge maximale et une stagnation de la charge minimale (en valeurs absolues) ;

- Pour x allant de 25 % à 75 %, les O peuvent faire zéro ou une ou deux liaisons Ti-O (les autres étant des liaisons O-Zr). Ainsi, la charge maximale va augmenter de $x = 12,5$ % à $x = 25$ % (passage de une à deux liaisons Ti-O pour le même O) et la charge minimale va rester constante (en valeurs absolues) ;

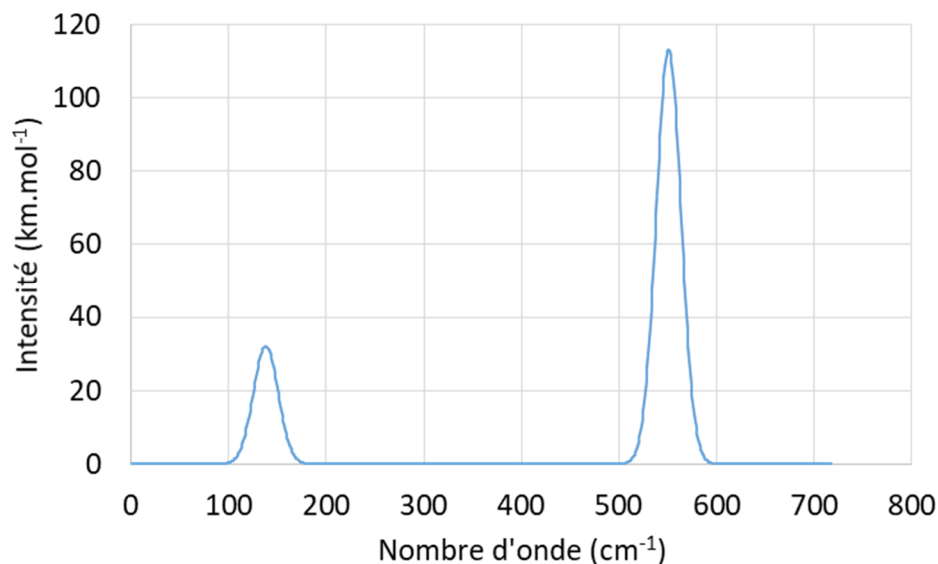
- Pour $x = 87,5$ %, les O doivent faire au moins une liaison Ti-O donc la charge minimale va augmenter alors que la charge maximale va être peu modifiée (en valeurs absolues) ;

- Pour $x = 100$ %, tous les O sont liés à deux Ti donc la charge minimale va encore augmenter pour atteindre la valeur maximale car tous les O sont de nouveaux équivalents.

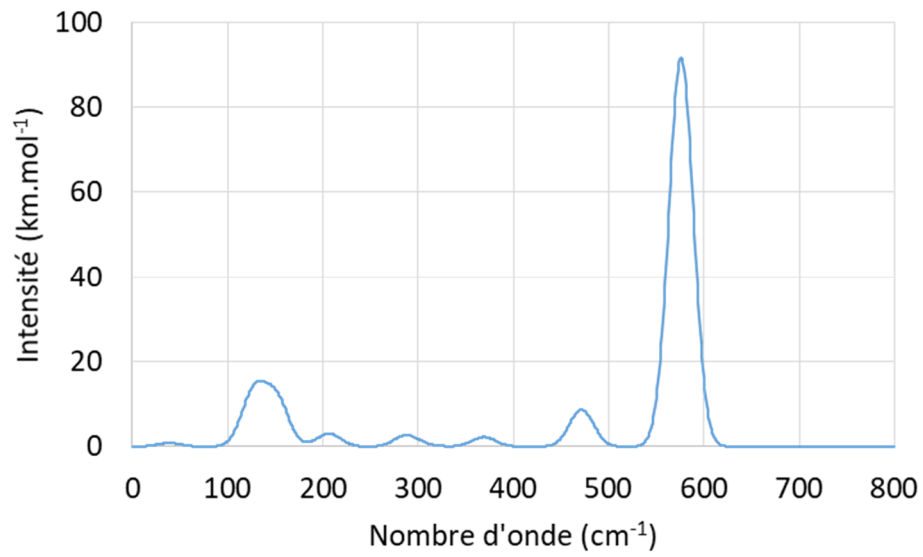
III. Spectres d'absorption IR de la phase cubique de PZT

Nous présentons ci-dessous les spectres d'absorption IR calculés pour toutes les configurations de chaque composition chimique (x) du PZT dans sa phase cubique.

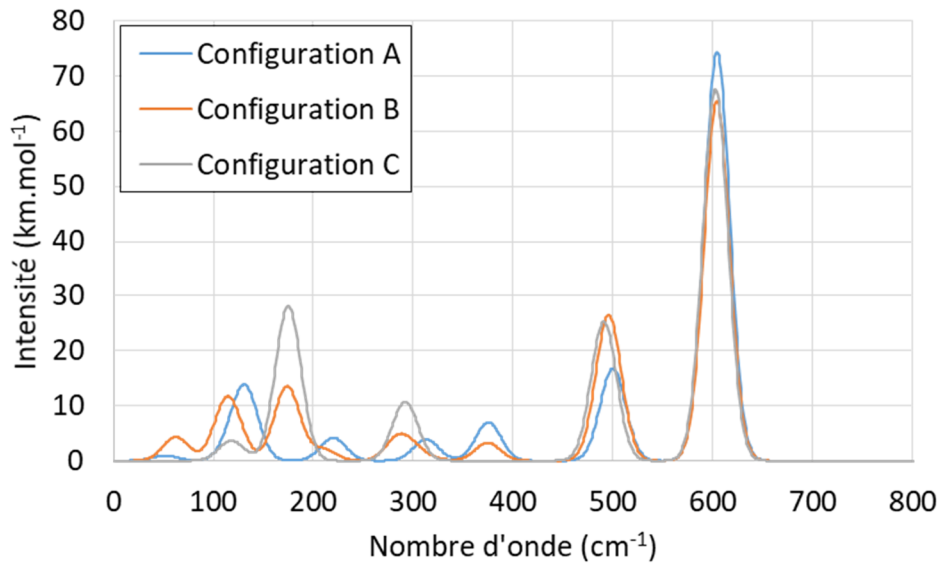
A. Cas $x = 0$



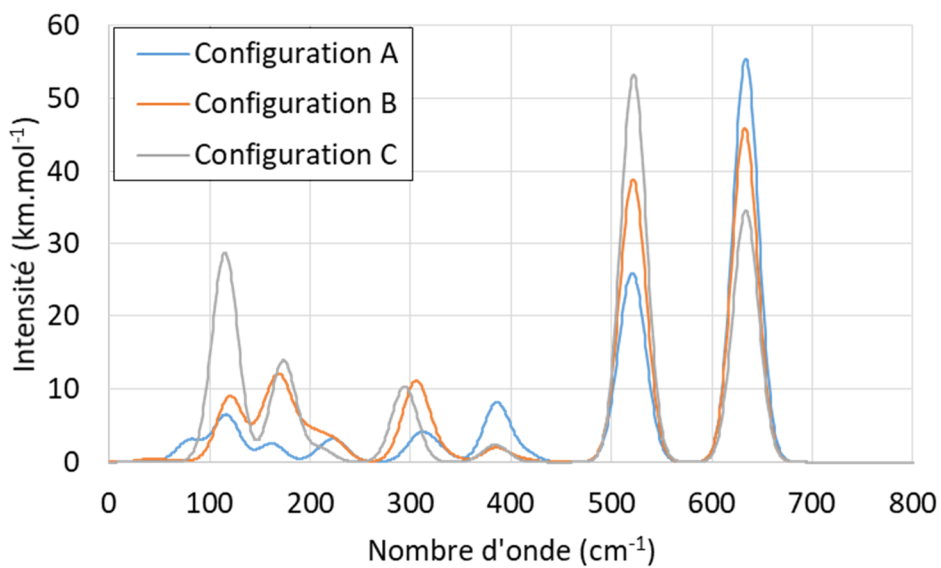
B. Cas $x = 0,125$



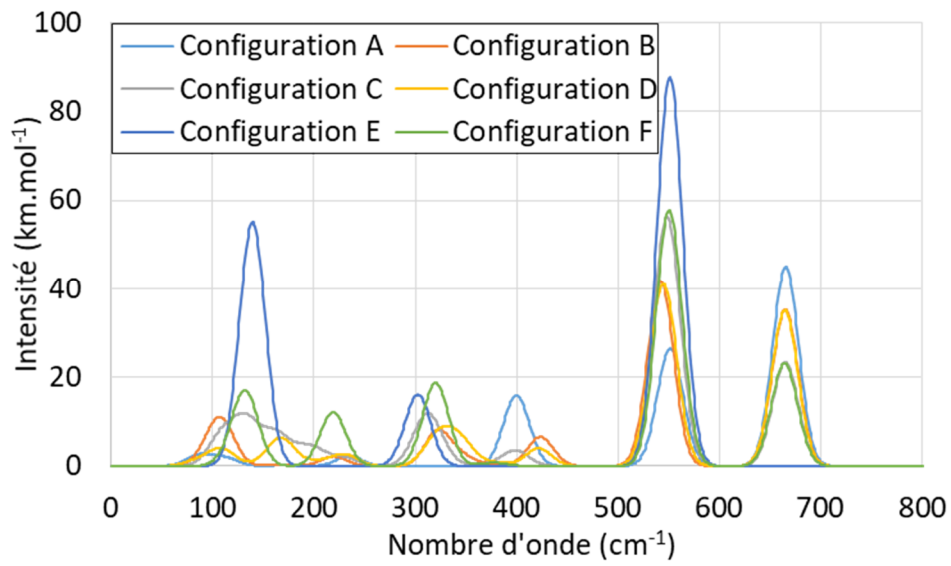
C. Cas $x = 0,25$



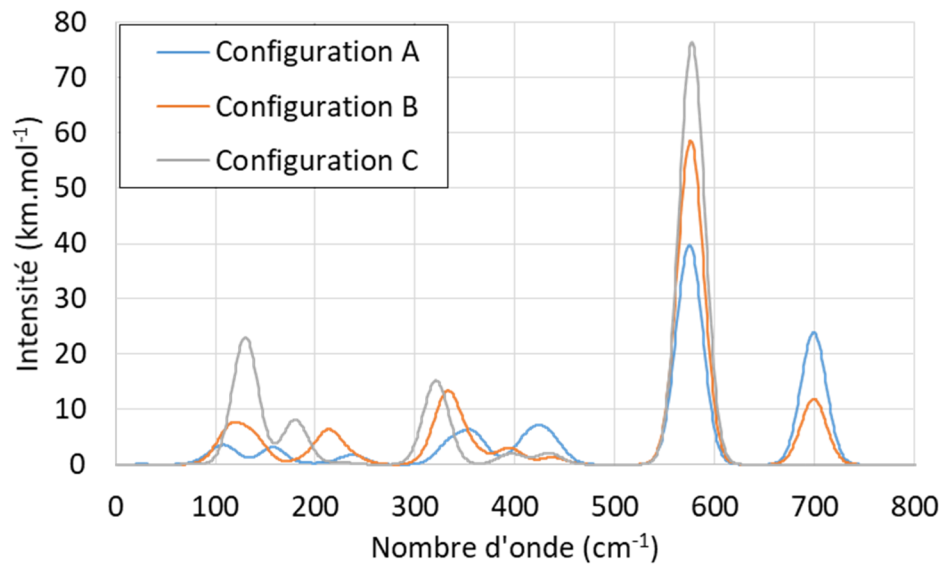
D. Cas $x = 0,375$



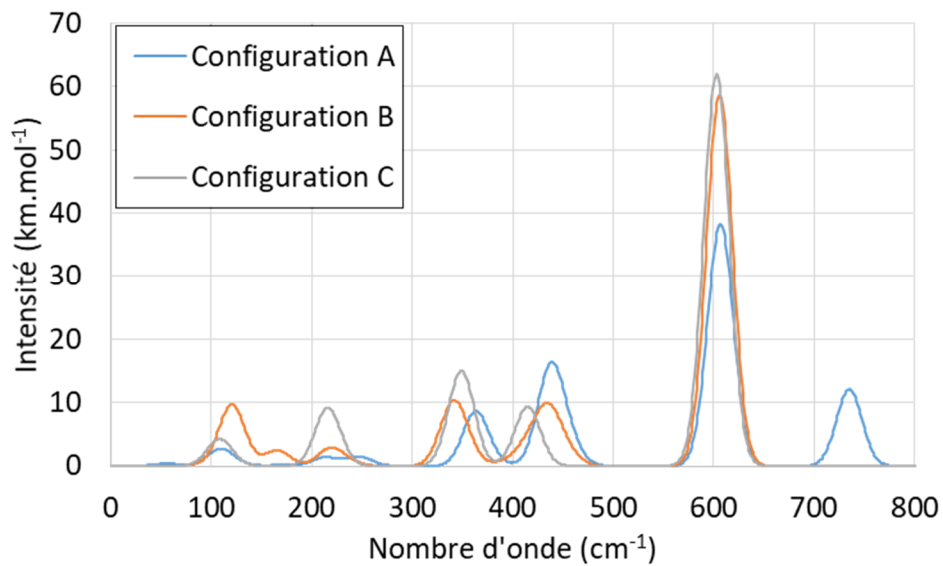
E. Cas $x = 0,5$



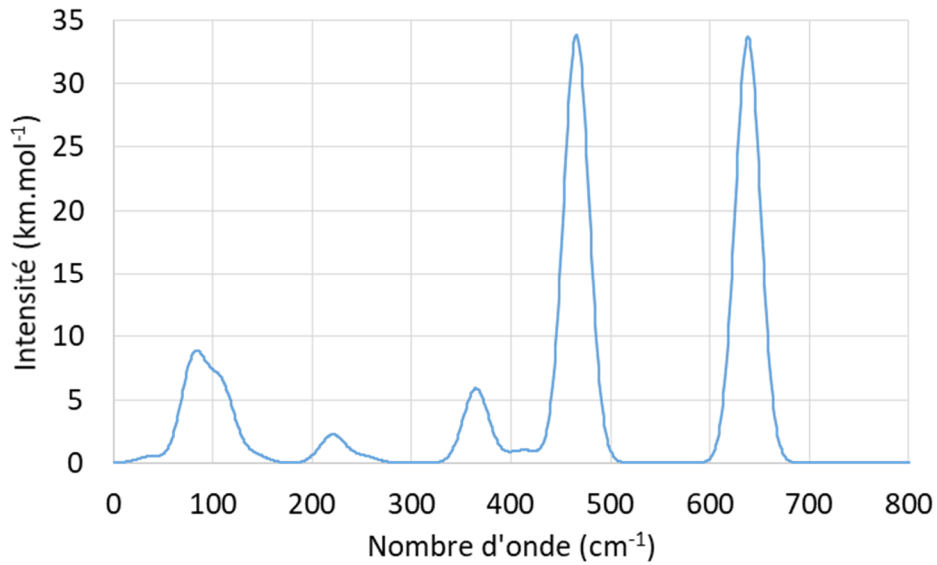
F. Cas $x = 0,625$



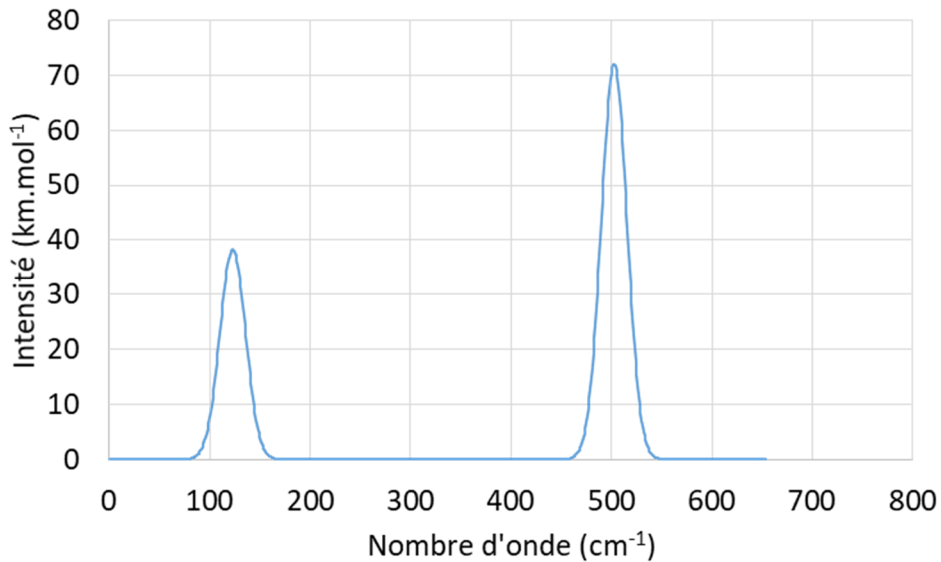
G. Cas $x = 0,75$



H. Cas $x = 0,875$



I. Cas $x = 1$



IV. Modes de vibration de fréquence imaginaire de PZT cubique

Nous nous contentons ici de présenter les modes TO actifs en absorption IR, d'intensité supérieure à 100 km.mol⁻¹, et qui sont donc susceptibles, dans le cas des modes imaginaires, d'apparaître expérimentalement sous la forme de modes mous dans le spectre. Les fréquences de vibration, dégénérescences et intensités d'absorption associées à ces modes sont présentées dans le tableau A. 4.

Tableau A. 23 : Fréquence de vibration (en cm^{-1}) des modes imaginaires obtenus pour chaque configuration des différentes compositions chimiques du PZT cubique. Pour chaque mode sont précisées sa dégénérescence, d (comme nous travaillons dans le groupe d'espace $P1$, plusieurs modes sont considérés comme dégénérés lorsqu'ils sont espacés de moins de 2 cm^{-1} en fréquence et ont des intensités proches), ainsi que son intensité d'absorption (en $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), I . Les modes en gras correspondent aux modes issus du mode mou OT_{1u} des phases cubiques du PT et du PZ.

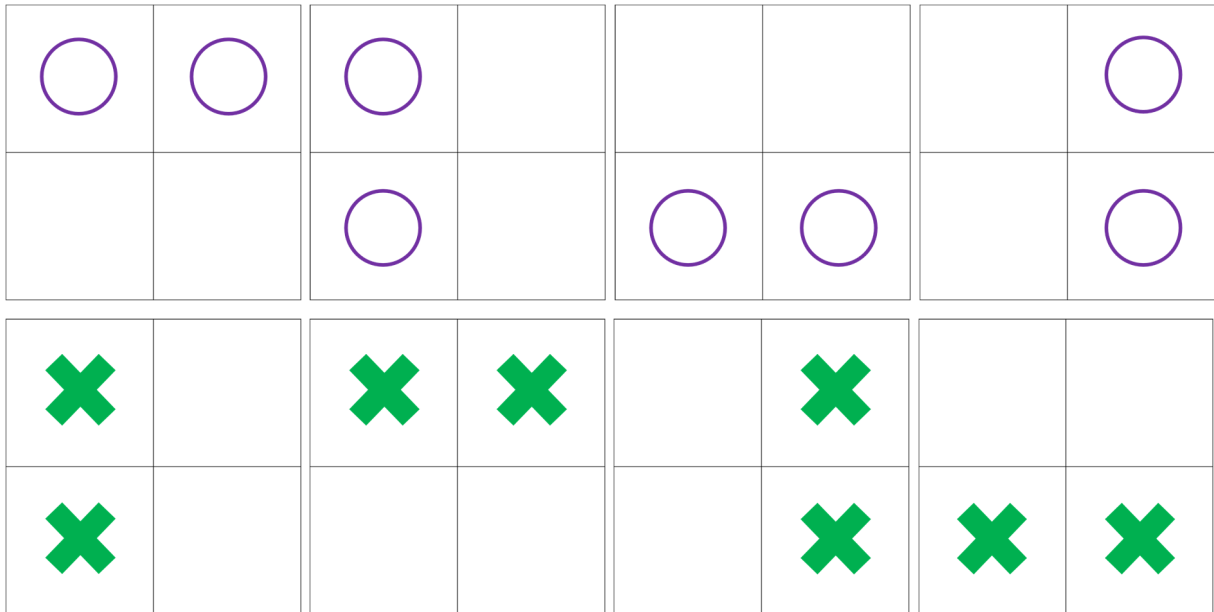
Configuration	x = 0 %	x = 12,5 %	x = 25 %	x = 37,5 %	x = 50 %	x = 62,5 %	x = 75 %	x = 87,5 %	x = 100 %
A	$\sigma = 152.i$ $d = 3$ $I = 455$	$\sigma = 167.i$ $d = 3$ $I = 1429$	$\sigma = 299.i$ $d = 1$ $I = 1273$	$\sigma = 270.i$ $d = 2$ $I = 1404$	$\sigma = 253.i$ $d = 2$ $I = 2434$	$\sigma = 223.i$ $d = 2$ $I = 2563$	$\sigma = 205.i$ $d = 1$ $I = 3041$	$\sigma = 174.i$ $d = 3$ $I = 2837$	$\sigma = 146.i$ $d = 3$ $I = 8555$
			$\sigma = 175.i$ $d = 2$ $I = 1582$	$\sigma = 175.i$ $d = 1$ $I = 1740$	$\sigma = 177.i$ $d = 1$ $I = 1890$	$\sigma = 210.i$ $d = 1$ $I = 1989$	$\sigma = 198.i$ $d = 2$ $I = 2456$		
			$\sigma = 145.i$ $d = 1$ $I = 711$	$\sigma = 152.i$ $d = 2$ $I = 684$	$\sigma = 148.i$ $d = 2$ $I = 213$	$\sigma = 168.i$ $d = 1$ $I = 241$	$\sigma = 165.i$ $d = 2$ $I = 206$		
B	/	/	$\sigma = 166.i$ $d = 3$ $I = 1577$	$\sigma = 273.i$ $d = 1$ $I = 1359$	$\sigma = 238.i$ $d = 3$ $I = 1615$	$\sigma = 224.i$ $d = 1$ $I = 2633$	$\sigma = 192.i$ $d = 3$ $I = 2603$	/	/
	/	/		$\sigma = 178.i$ $d = 2$ $I = 1524$	$\sigma = 150.i$ $d = 3$ $I = 578$	$\sigma = 210.i$ $d = 2$ $I = 1909$		/	/
	/	/		$\sigma = 156.i$ $d = 1$ $I = 729$		$\sigma = 163.i$ $d = 2$ $I = 105$		/	/
	/	/		$\sigma = 88.i$ $d = 2$ $I = 110$		$\sigma = 75.i$ $d = 2$ $I = 129$		/	/
C	/	/	$\sigma = 176.i$ $d = 3$ $I = 1528$	$\sigma = 176.i$ $d = 3$ $I = 1565$	$\sigma = 242.i$ $d = 2$ $I = 1537$	$\sigma = 207.i$ $d = 3$ $I = 1756$	$\sigma = 196.i$ $d = 3$ $I = 2605$	/	/
	/	/			$\sigma = 176.i$ $d = 1$ $I = 1484$	$\sigma = 106.i$ $d = 3$ $I = 388$		/	/
	/	/			$\sigma = 151.i$ $d = 2$ $I = 462$			/	/

	/	/			$\sigma = 89.i$ $d = 1$ $I = 195$			/	/
	/	/			$\sigma = 87.i$ $d = 2$ $I = 123$			/	/
D	/	/	/	/	$\sigma = 243.i$ $d = 2$ $I = 1565$	/	/	/	/
	/	/	/	/	$\sigma = 238.i$ $d = 1$ $I = 1649$	/	/	/	/
	/	/	/	/	$\sigma = 163.i$ $d = 2$ $I = 589$	/	/	/	/
	/	/	/	/	$\sigma = 161.i$ $d = 1$ $I = 443$	/	/	/	/
E	/	/	/	/	$\sigma = 140.i$ $d = 3$ $I = 1631$	/	/	/	/
F	/	/	/	/	$\sigma = 253.i$ $d = 1$ $I = 2536$	/	/	/	/
	/	/	/	/	$\sigma = 183.i$ $d = 2$ $I = 1390$	/	/	/	/
	/	/	/	/	$\sigma = 94.i$ $d = 1$ $I = 105$	/	/	/	/
	/	/	/	/	$\sigma = 89.i$ $d = 2$ $I = 254$	/	/	/	/

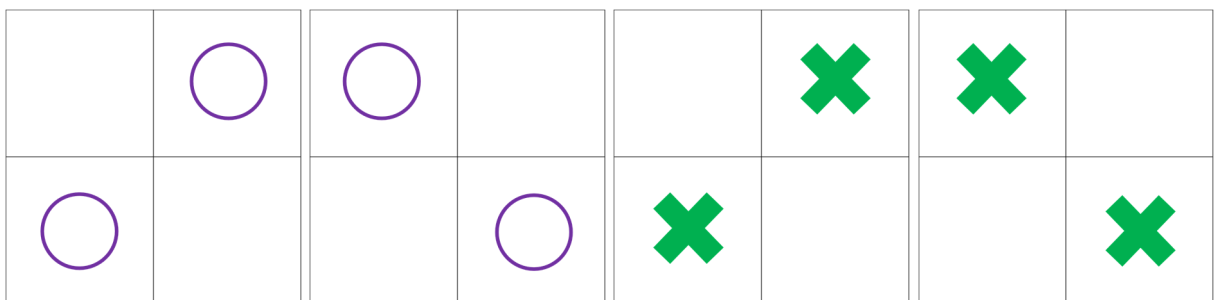
V. Regroupement des configurations équivalentes par symétrie dans le cas de la phase quadratique de PZT

A. Cas $x = 0,75$

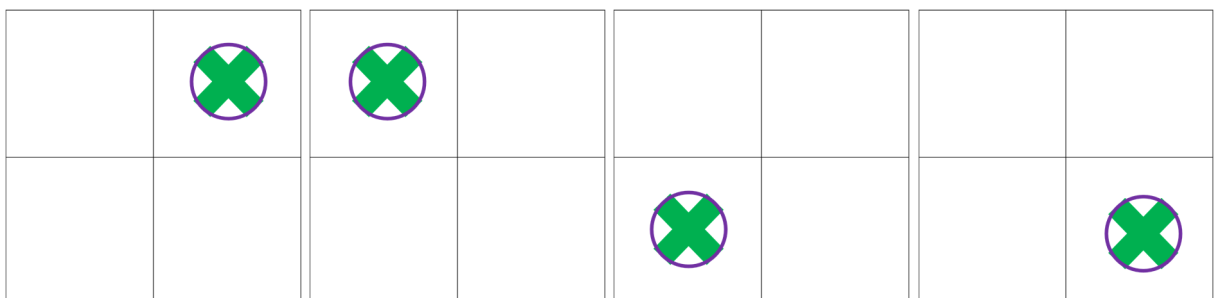
Configuration A (dégénérescence 8)



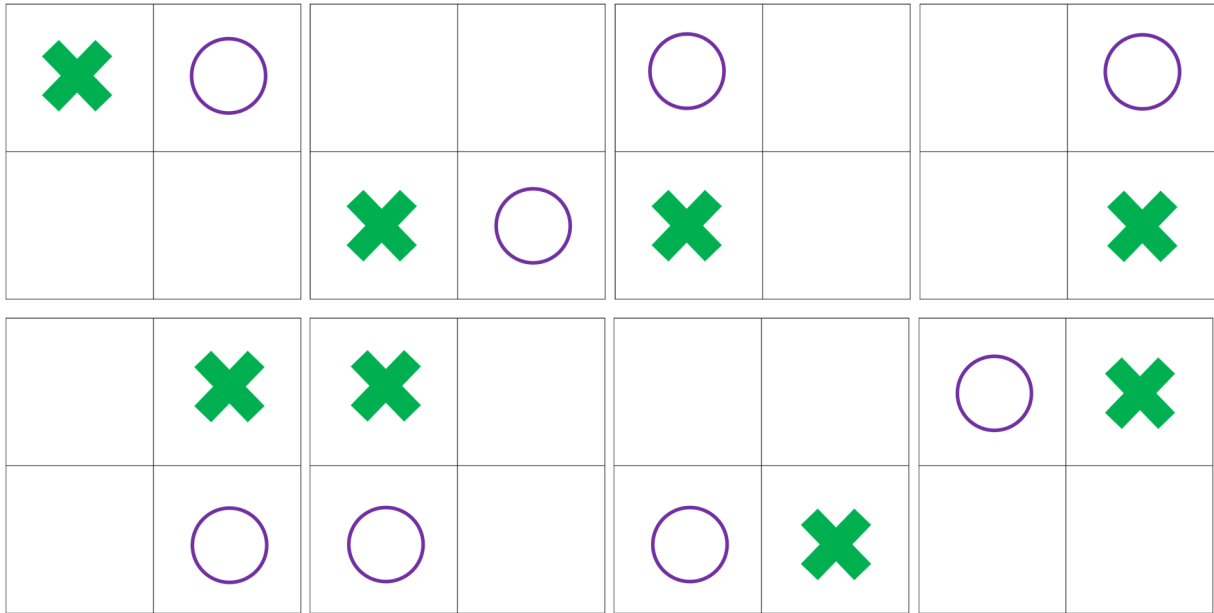
Configuration B (dégénérescence 4)



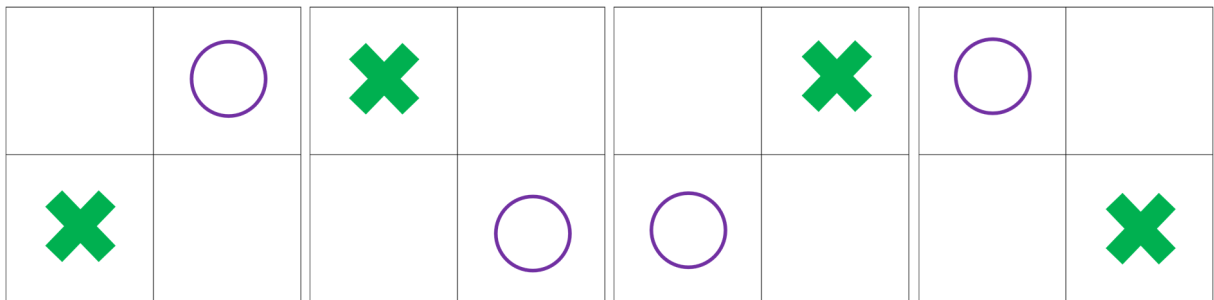
Configuration C (dégénérescence 4)



Configuration D (dégénérescence 8)

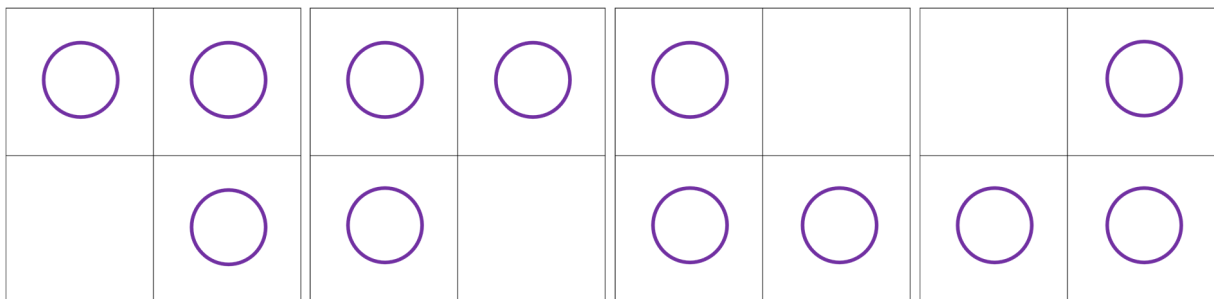


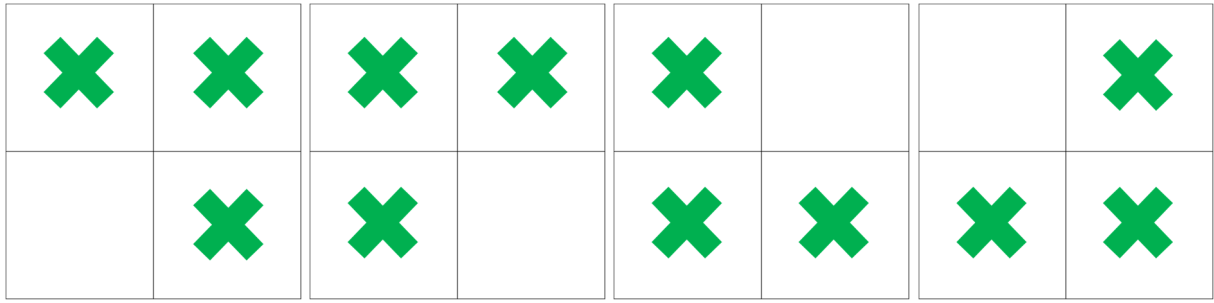
Configuration E (dégénérescence 4)



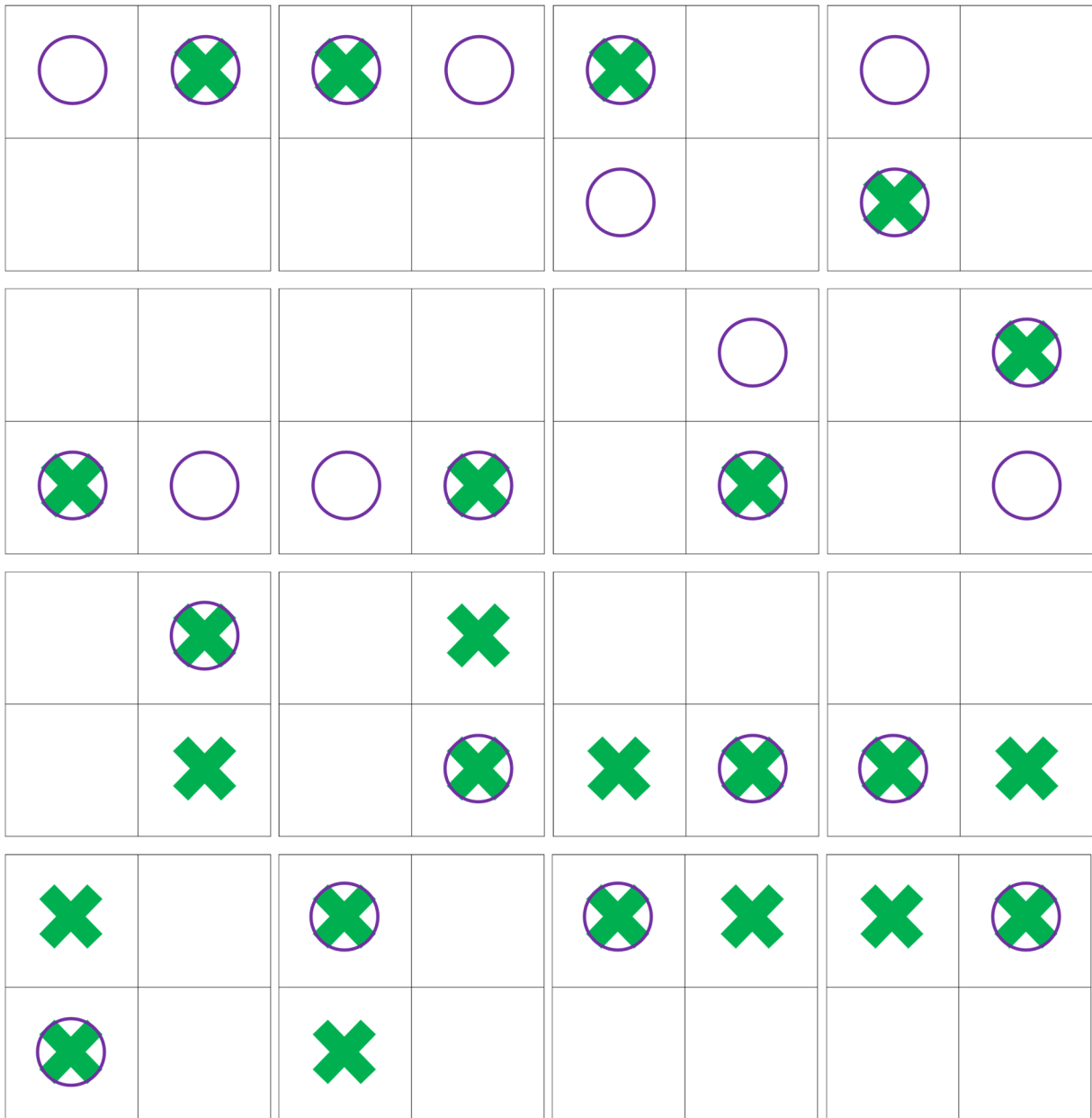
B. Cas $x = 0,625$

Configuration A (dégénérescence 8)

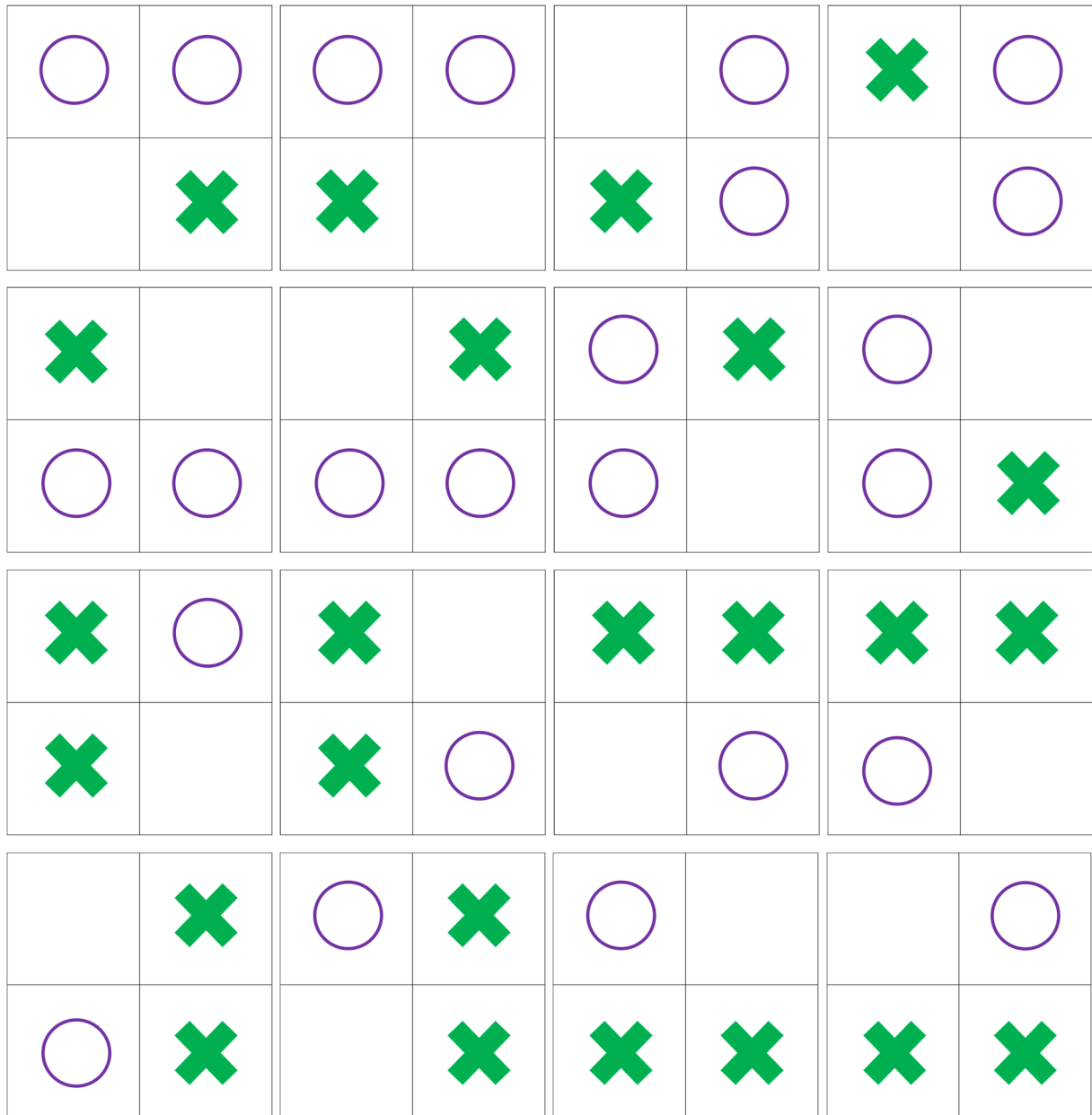




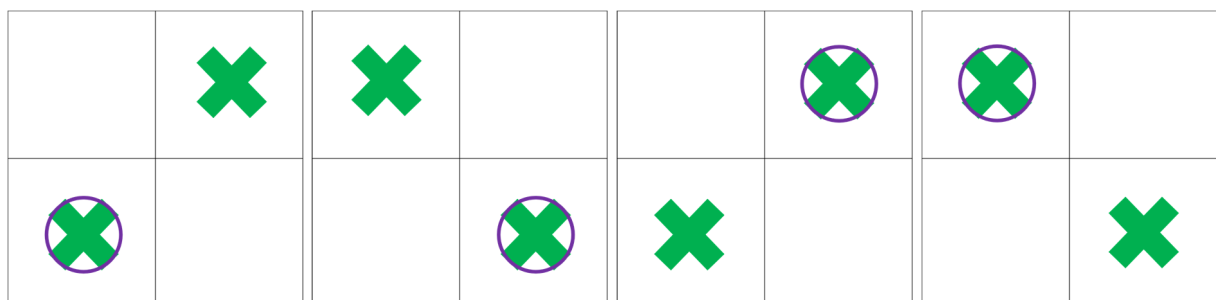
Configuration B (dégénérescence 16)

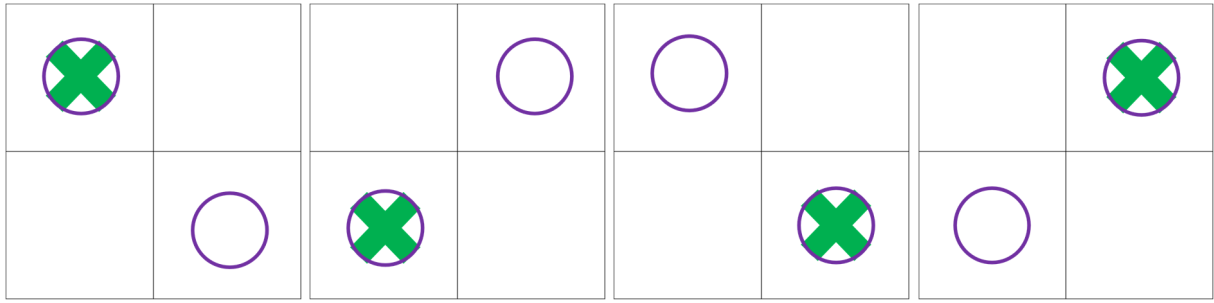


Configuration C (dégénérescence 16)

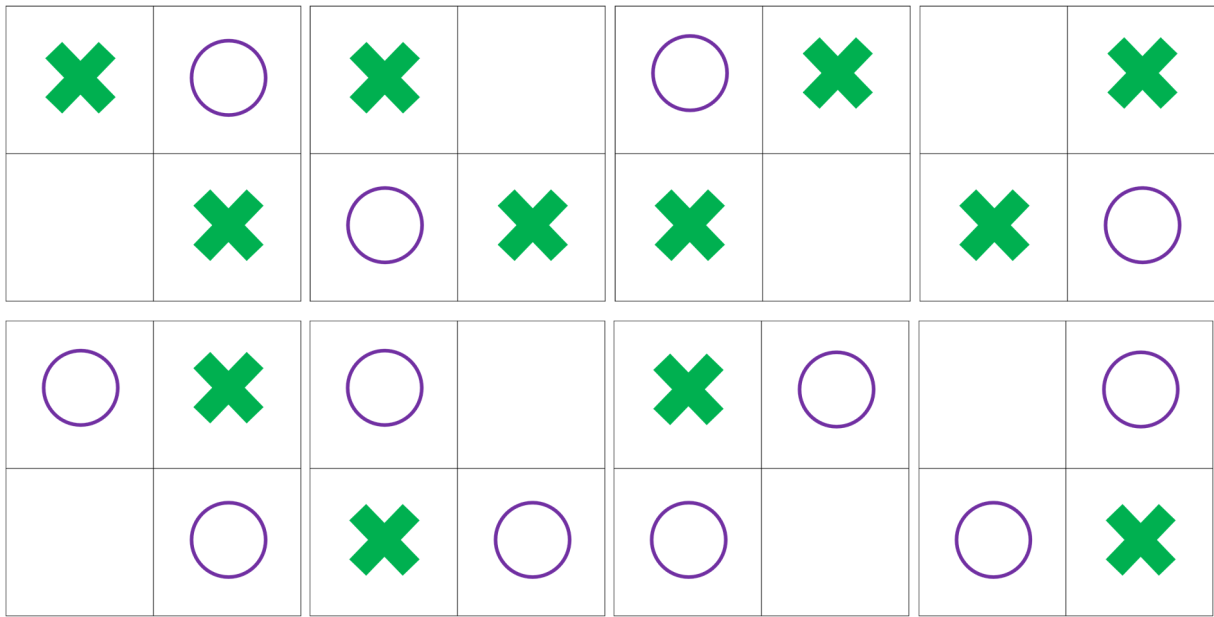


Configuration D (dégénérescence 8)



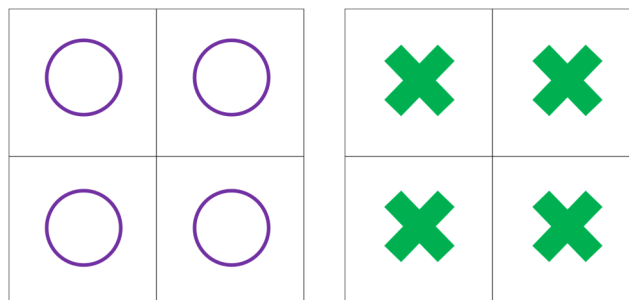


Configuration E (dégénérescence 8)

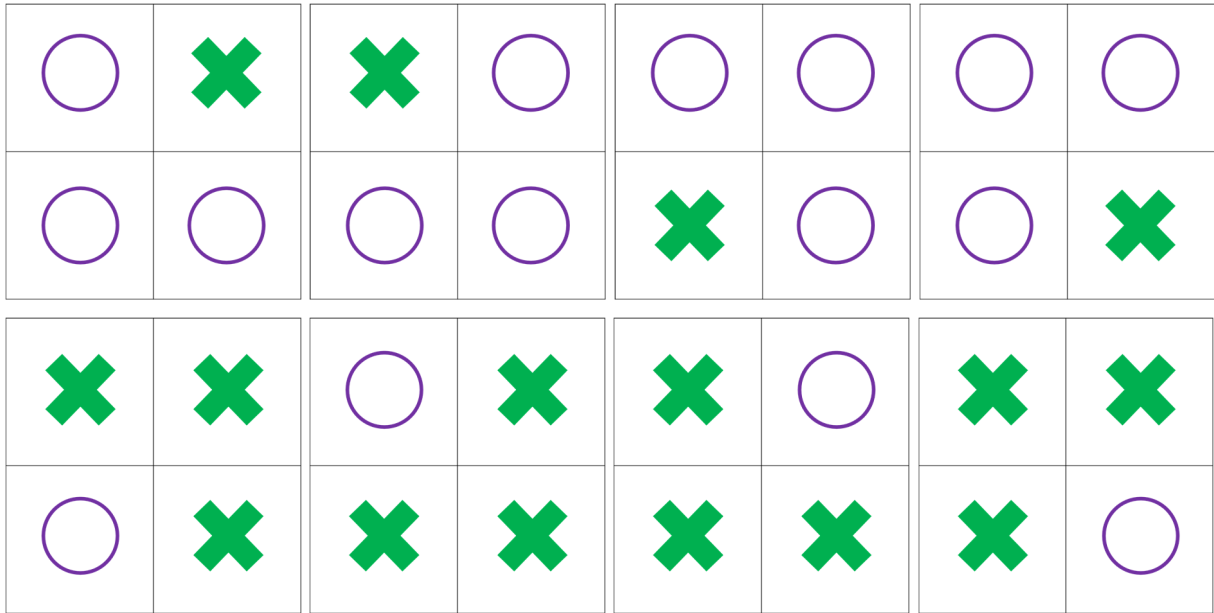


C. Cas $x = 0,5$

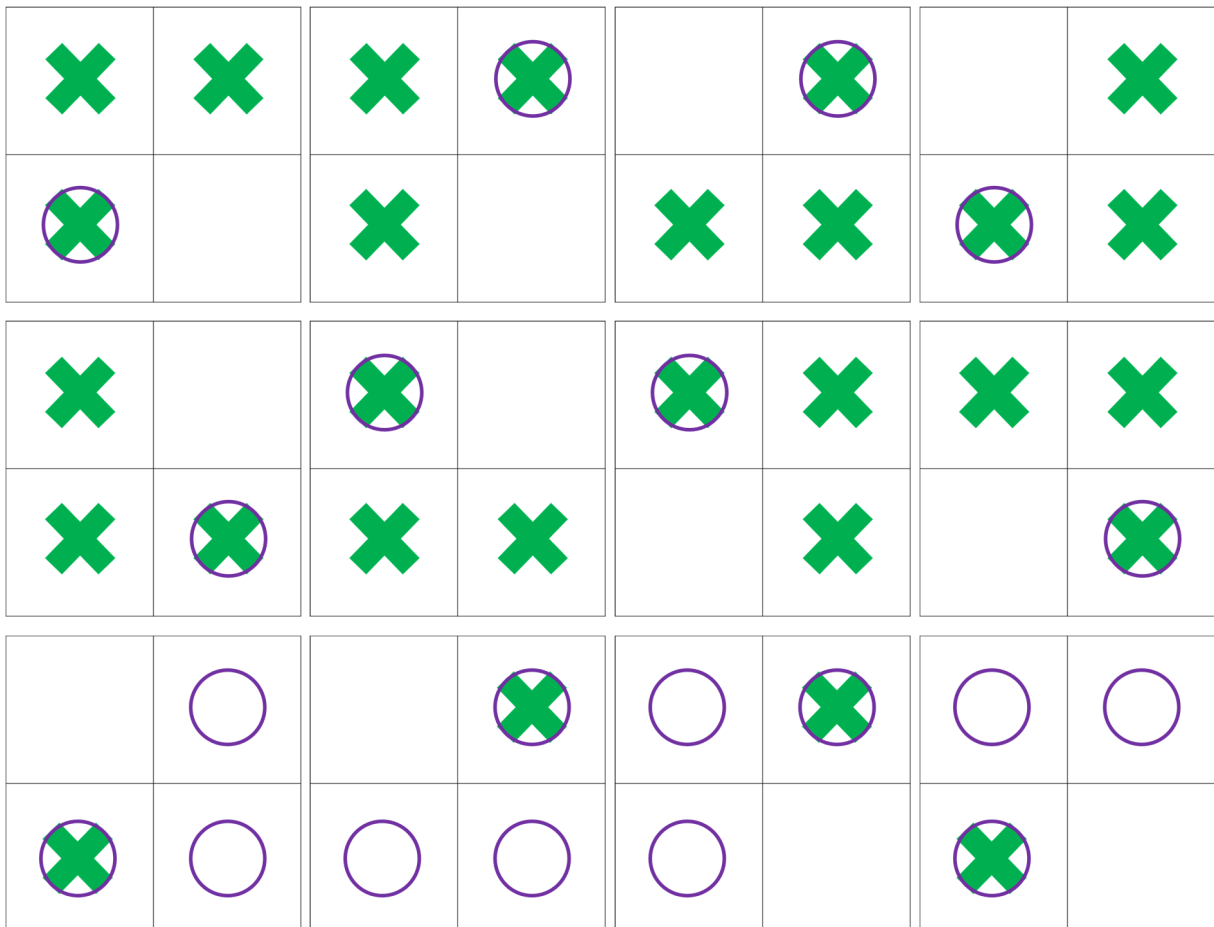
Configuration A (dégénérescence 2)

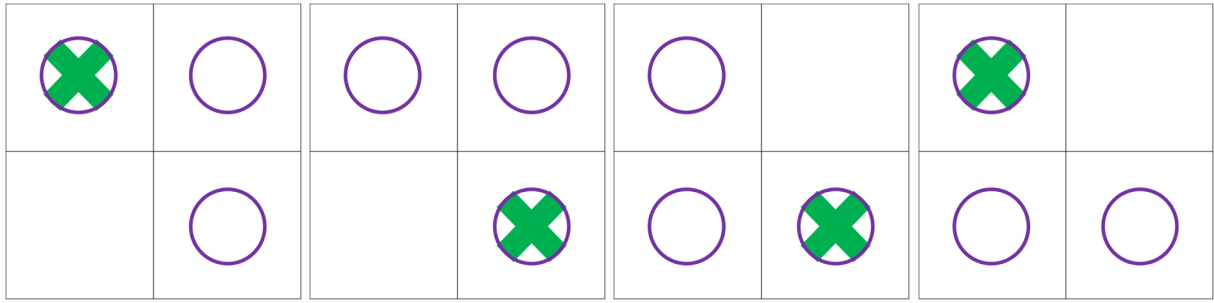


Configuration B (dégénérescence 8)

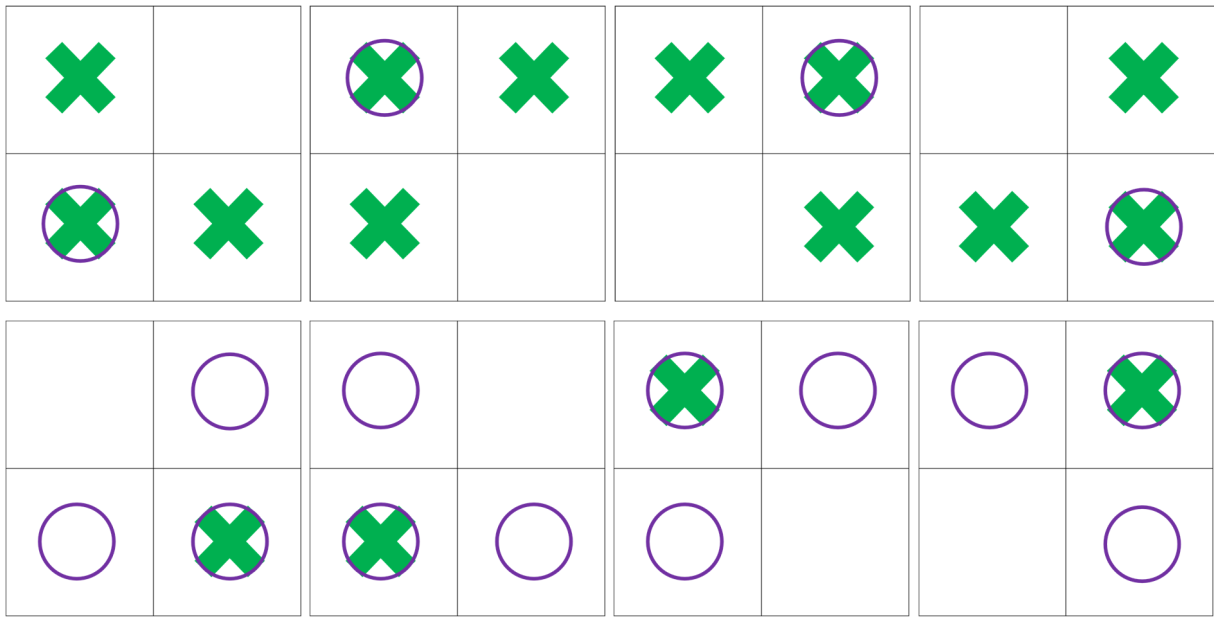


Configuration C (dégénérescence 16)

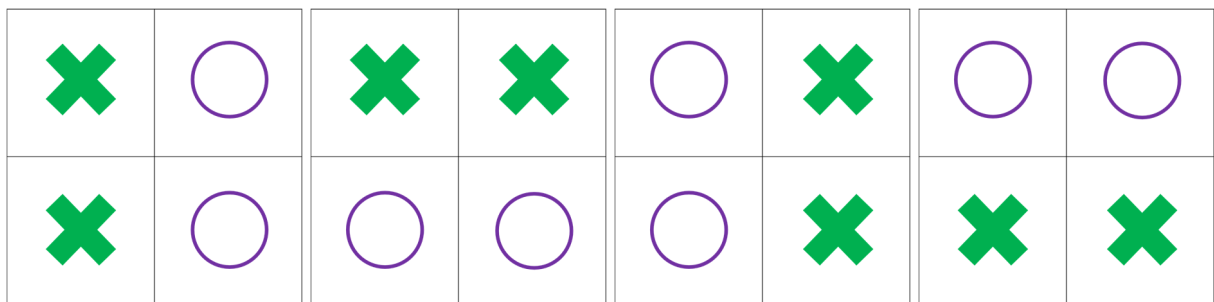




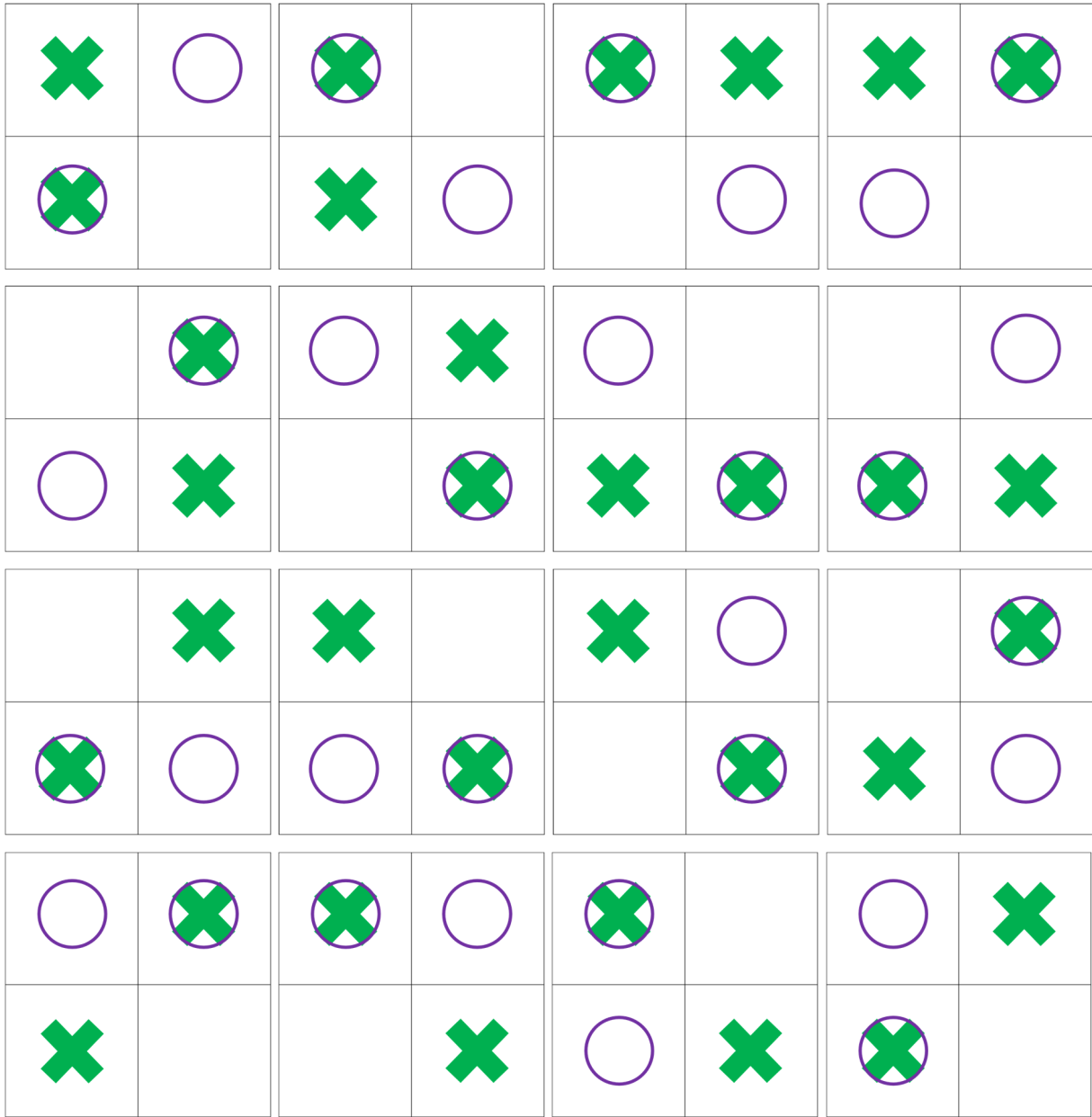
Configuration D (dégénérescence 8)



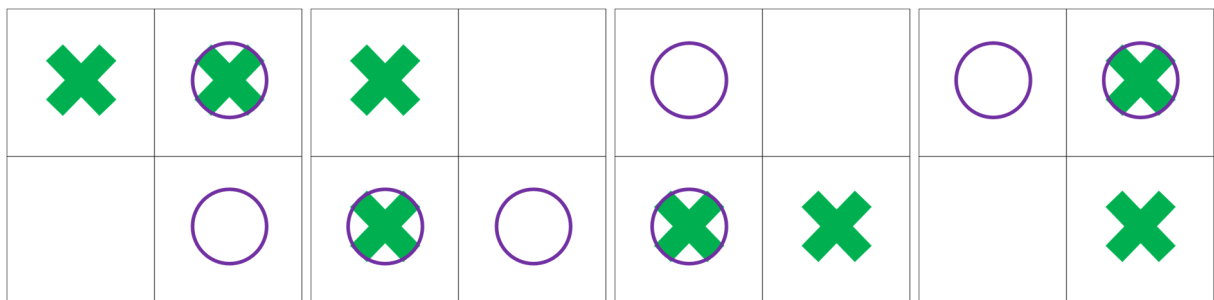
Configuration E (dégénérescence 4)

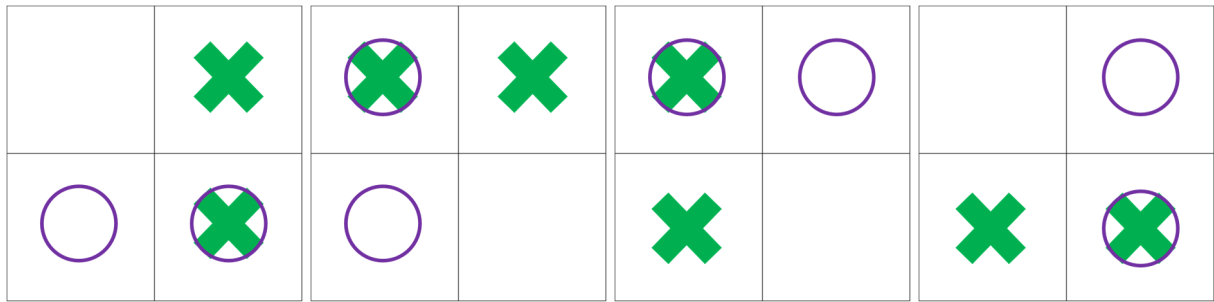


Configuration F (dégénérescence 16)

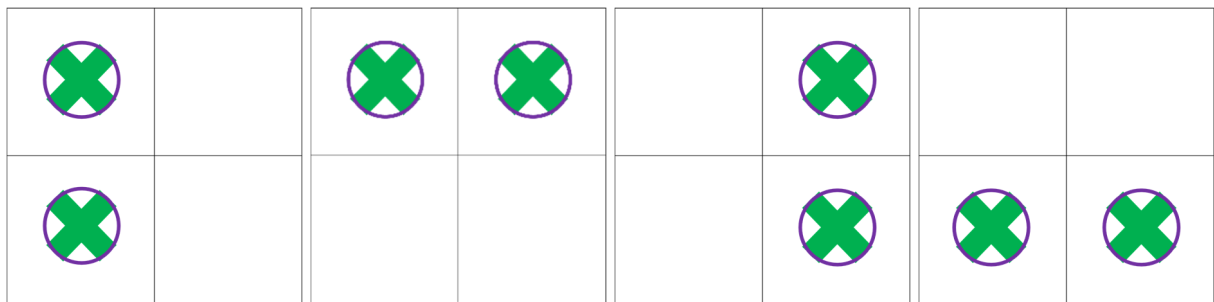


Configuration G (dégénérescence 8)

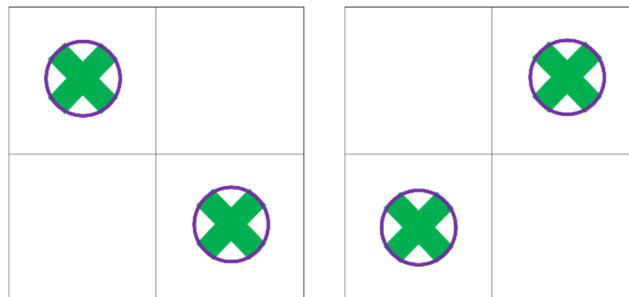




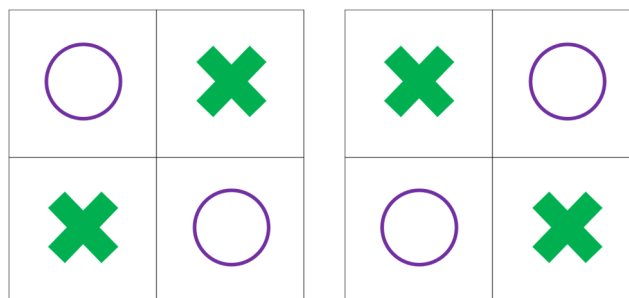
Configuration H (dégénérescence 4)



Configuration I (dégénérescence 2)

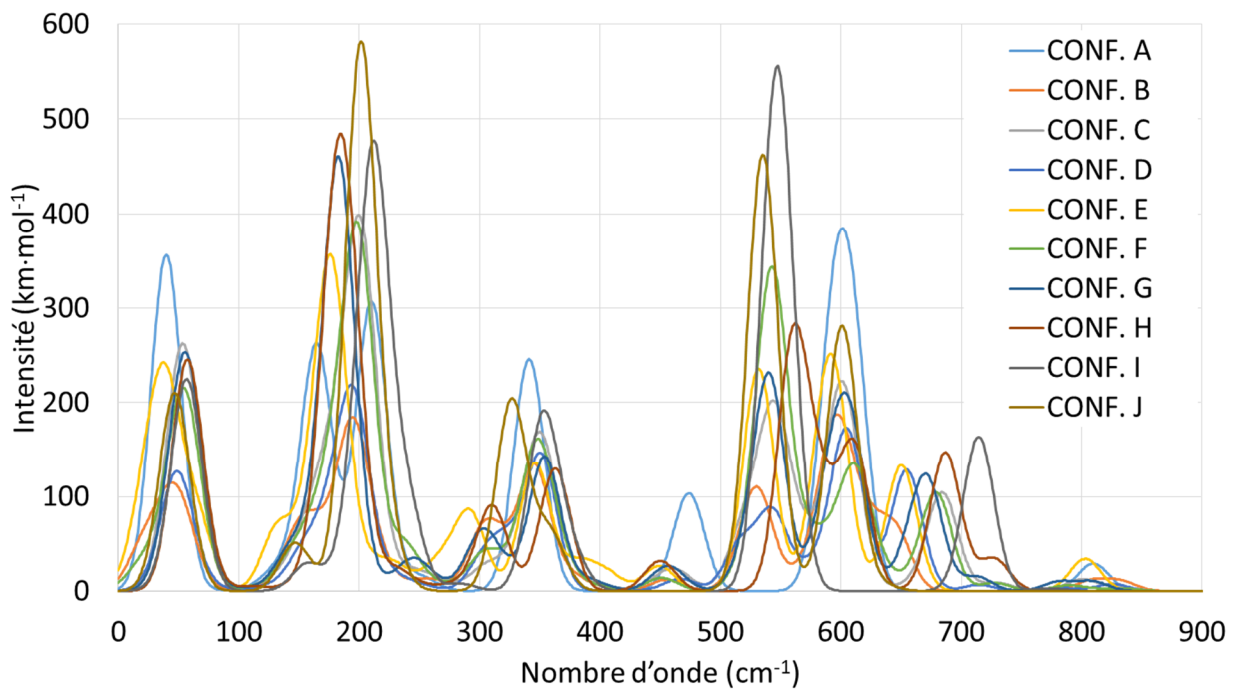


Configuration J (dégénérescence 2)

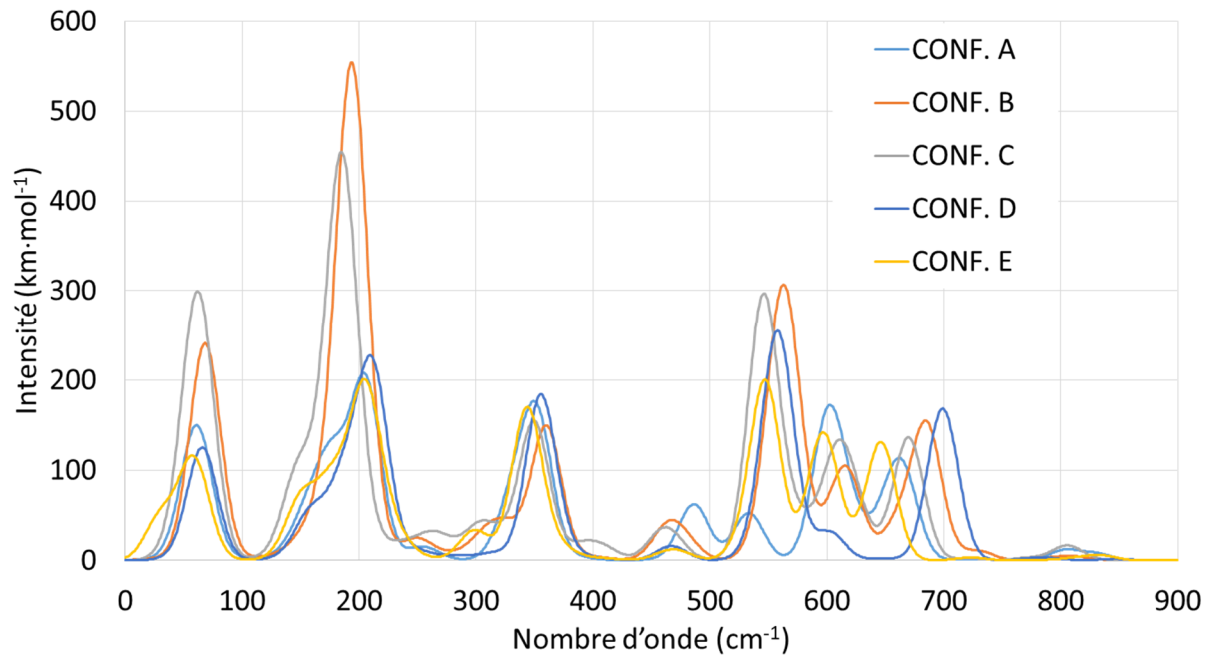


VI. Spectres d'absorption IR des différents systèmes de PZT quadratique

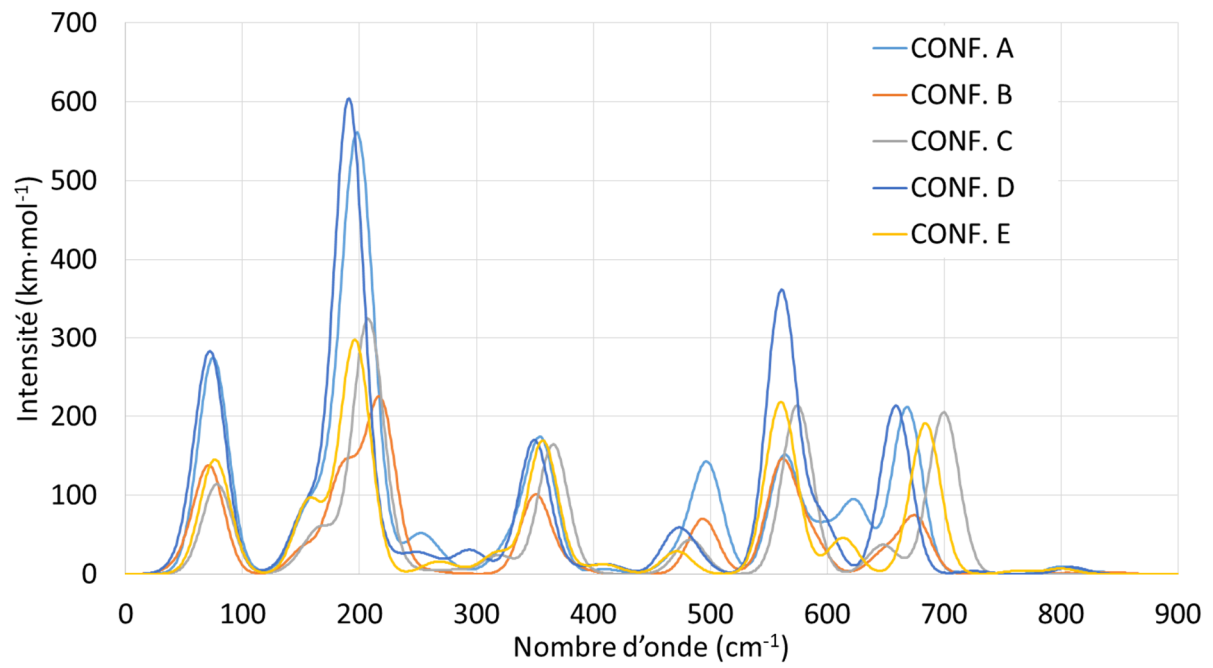
A. Cas $x = 0,5$



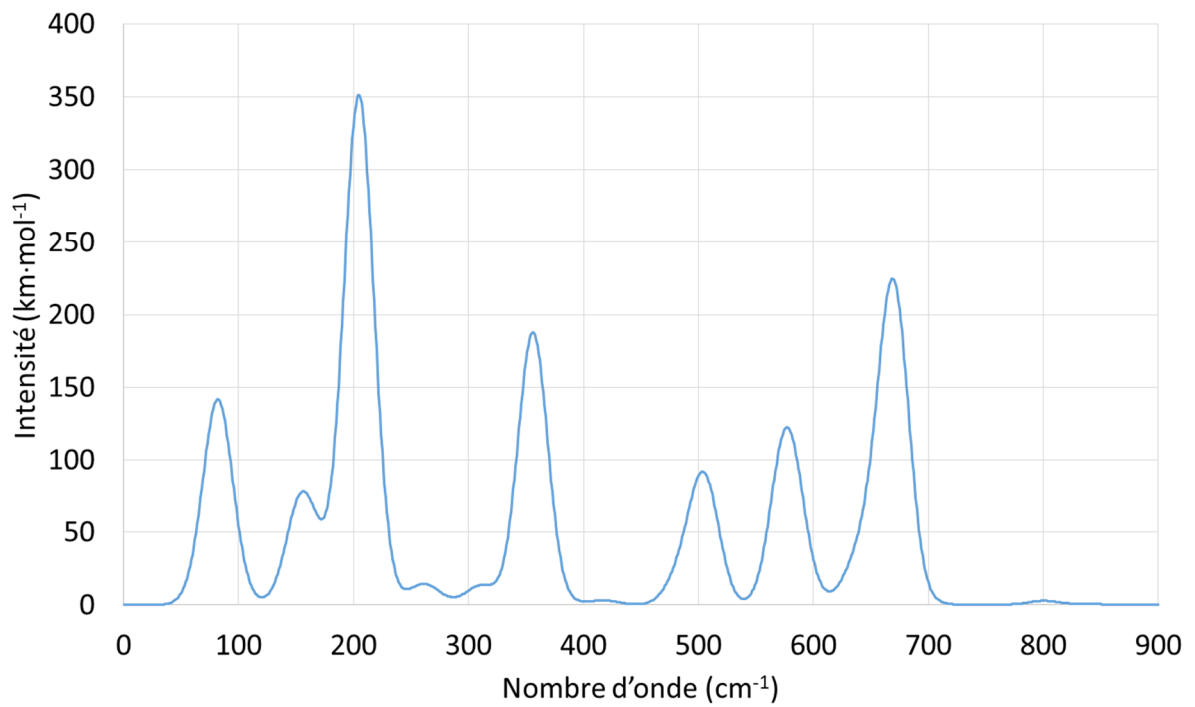
B. Cas $x = 0,625$



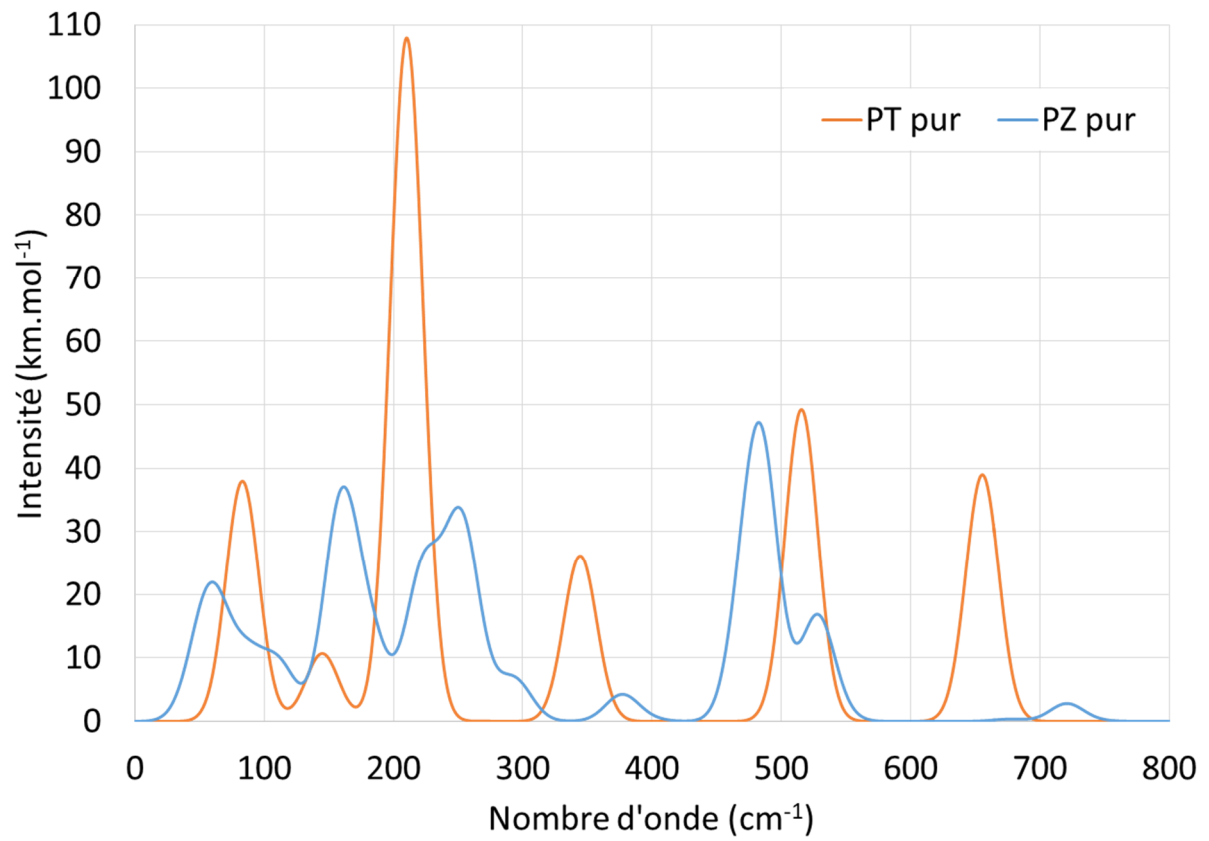
C. Cas $x = 0,75$



D. Cas $x = 0,875$



E. Cas $x = 1$ et comparaison avec PZ pur ($x = 0$) orthorhombique



Annexes du chapitre V

« Instrument formidable dans l'espace et le temps, la mathématique est une science où personne ne sait jamais de quoi on parle – de pommes, de poires, de particules, de points, d'étoiles, de galaxies, d'univers... -- ni si ce qu'on dit a une réalité. Les choses se passent en tout cas comme si [...]. La formule comme si pourrait d'ailleurs servir de clé à tout ce qui va maintenant défiler sous nos yeux. »

Jean d'Ormesson dans « Comme un chant d'espérance »

I. Descente en symétrie $D_{4h} \rightarrow C_{4v}$ et évolution des modes actifs en absorption IR

Afin de comprendre l'effet de la symétrie sur le spectre d'absorption IR des 'slabs' de PT, il est intéressant de comparer les deux symétries envisageables : D_{4h} et son sous-groupe C_{4v} .

Tableau A. 24 : Corrélation des tables de caractères des groupes de symétrie ponctuelle D_{4h} et C_{4v} pour réaliser la descente en symétrie $D_{4h} \rightarrow C_{4v}$.

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0
C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	/	/	/	/	/	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	/	/	/	/	/	1	1
A_2	1	1	1	/	/	/	/	/	-1	-1
B_1	1	-1	1	/	/	/	/	/	1	-1
B_2	1	-1	1	/	/	/	/	/	-1	1
E	2	0	-2	/	/	/	/	/	0	0

Comme dans les annexes du chapitre III, on peut réaliser la corrélation entre les deux tables de caractères, puis en déduire la descente en symétrie pour chaque RI par identification des caractères comme suit :

- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| - $A_{1g} \rightarrow A_1$ | - $A_{1u} \rightarrow A_2$ |
| - $A_{2g} \rightarrow A_2$ | - $A_{2u} \rightarrow A_1$ |
| - $B_{1g} \rightarrow B_1$ | - $B_{1u} \rightarrow B_2$ |
| - $B_{2g} \rightarrow B_2$ | - $B_{2u} \rightarrow B_1$ |
| - $E_g \rightarrow E$ | - $E_u \rightarrow E$ |

Or, $\Gamma_{\bar{u}}(D_{4h}) = A_{2u} \oplus E_u$ et $\Gamma_{\bar{u}}(C_{4v}) = A_1 \oplus E$ donc, en C_{4v} , tous les modes issus des modes A_{1g} , E_g , A_{2u} et E_u sont actifs.

II. Comparaison des paramètres de maille des ‘slabs’ avec la phase quadratique de PT massif

Sur la figure A. 1, on remarque que les paramètres de maille des ‘slabs’ sont de plus en plus éloignés de ceux de la phase quadratique du PT massif au fur et à mesure que le nombre de couches, n , qui les compose augmente.

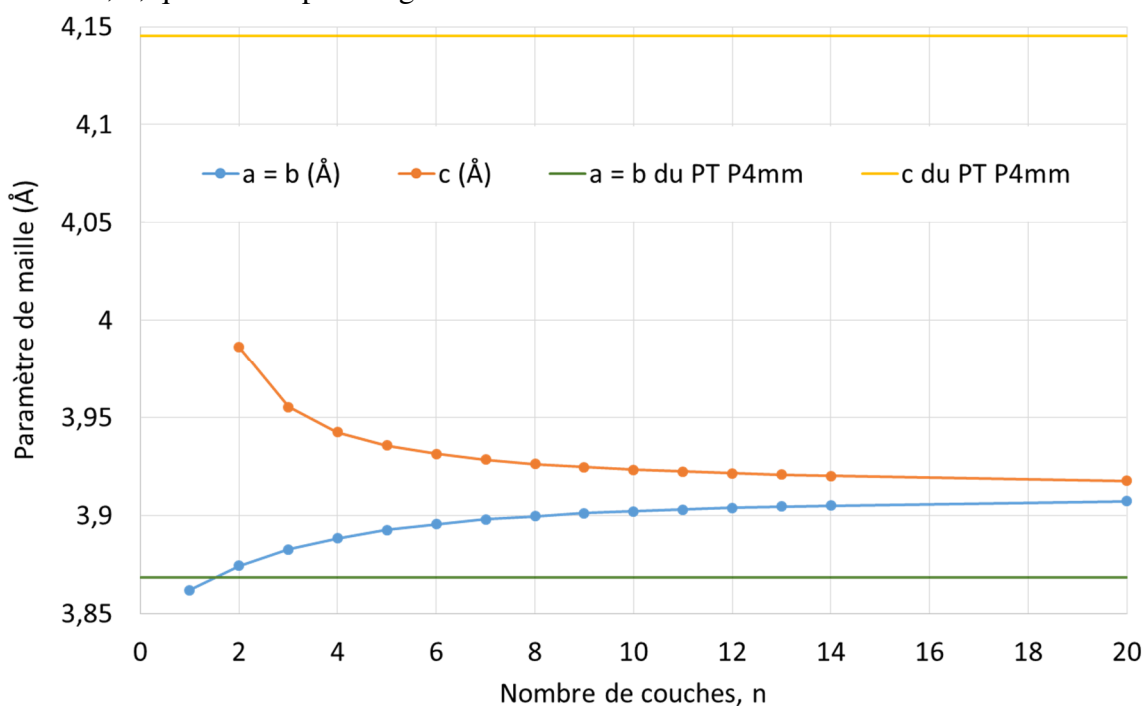


Figure A. 3 : Évolution, en fonction du nombre n de couches, des paramètres de maille $a = b$ et c calculés pour les ‘slabs’ de PT et comparaison avec les paramètres théoriques de la phase quadratique.

III. Étude de PT possédant une lacune d'O de type O₍₁₎ dans une supermaille 2×2×2

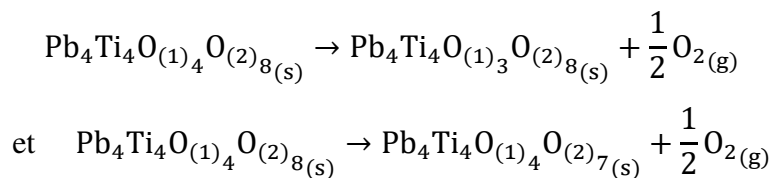
Lors de la modélisation du PT lacunaire dans une supermaille 2×2×2, la lacune d'oxygène de type O₍₁₎ a été choisie pour conserver la plus grande symétrie : le groupe d'espace correspondant est donc Cm11, monoclinique. Les paramètres de la maille primitive obtenue après optimisation de la structure géométrique (divisés par deux pour les longueurs a, b et c) sont les suivants :

$$a = b = 3,875 \text{ \AA} \quad , \quad c = 4,090 \text{ \AA} \quad , \quad \alpha = \beta = 90,001^\circ \quad \text{et} \quad \gamma = 90,000^\circ$$

Il y a donc eu une contraction selon c accompagnée d'une dilatation selon a et b mais pas de modification substantielle des angles : la maille conserve donc une géométrie quadratique.

Étant donnée cette structure géométrique proche d'une structure quadratique, afin de comparer avec le PT parfait, le diagramme de bandes représenté sur la figure A. 3 est tracé le long d'un chemin de points k dans la ZB1 monoclinique équivalents aux points k utilisés dans la ZB1 quadratique. On remarque que le niveau de Fermi, indiqué par une ligne rouge, tombe au sein d'une bande : il est donc conducteur électronique. Ce caractère métallique du composé le rend plus compliqué à modéliser avec le code de calcul CRYSTAL car les bases d'OA, localisées, ne sont pas du tout les plus adaptées pour décrire les systèmes métalliques où les électrons sont très délocalisés. Nous ne nous intéresserons donc pas plus en détail à ce composé.

De plus, nous nous concentrons sur les lacunes en O₍₂₎ car celles-ci sont plus faciles à former. En effet, considérons les équations de formation des deux types de lacunes dans la supermaille 2×2×2 :



En notant $E_{\text{lacune } i}$ l'énergie de la supermaille 2×2×2 contenant une lacune en O_(i), $E_{\text{O}_2(g)}$ l'énergie d'une molécule de dioxygène isolée et $E_{\text{parfait}, 2 \times 2 \times 2}$ l'énergie d'une supermaille 2×2×2 de PT parfait, l'énergie de formation, $E_{f,i}$, de la lacune en O_(i) s'écrit :

$$E_{f,i} = E_{\text{lacune } i} + \frac{1}{2} E_{O_2(g)} - E_{\text{parfait}, 2 \times 2 \times 2}$$

D'où,

$$\Delta E = E_{f,1} - E_{f,2} = 8,5502680 \cdot 10^{-3} \text{u. a.} \approx 233 \text{meV} > 0.$$

Il est donc plus facile de former une lacune en $O_{(2)}$ qu'en $O_{(1)}$.

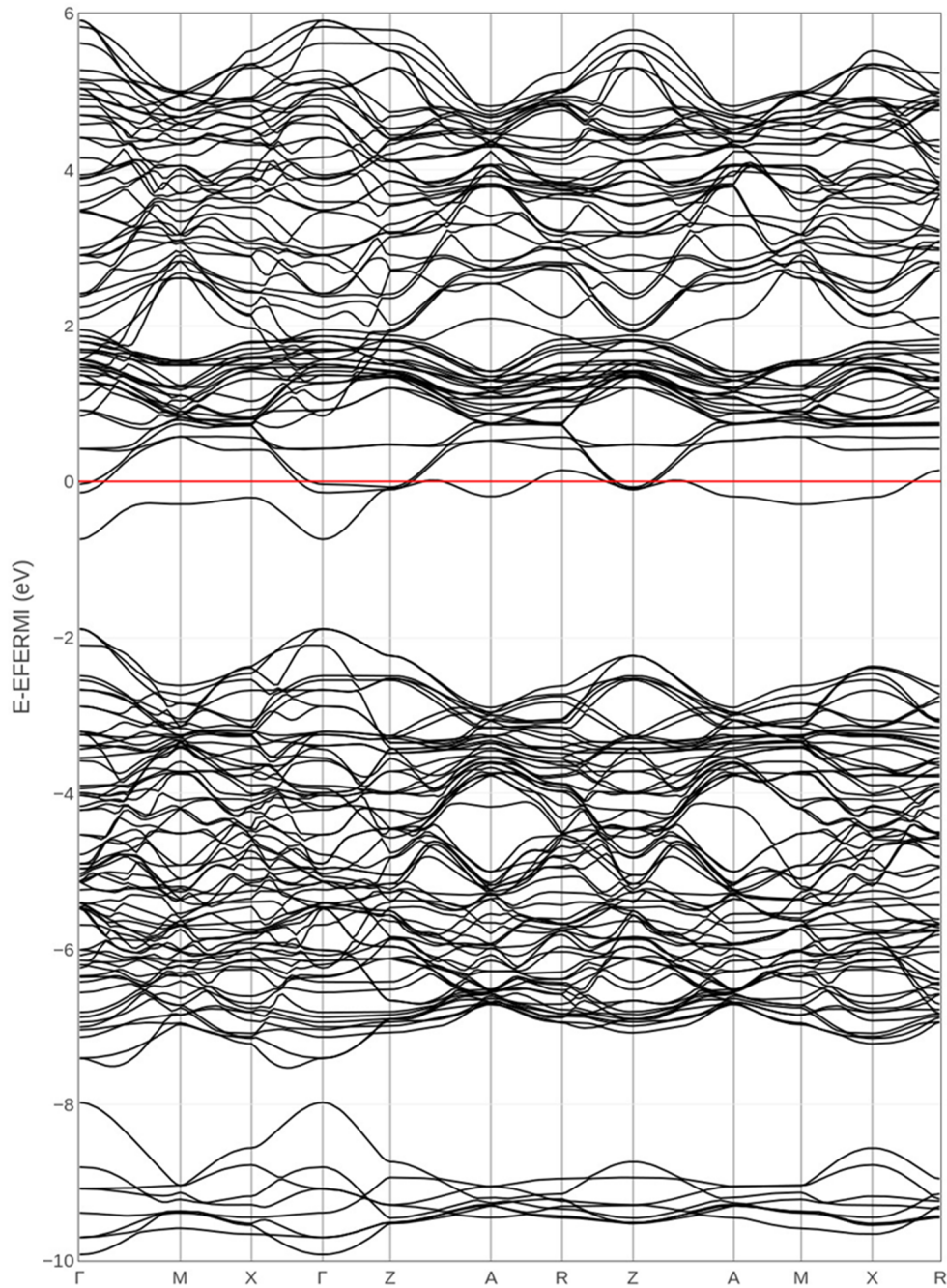


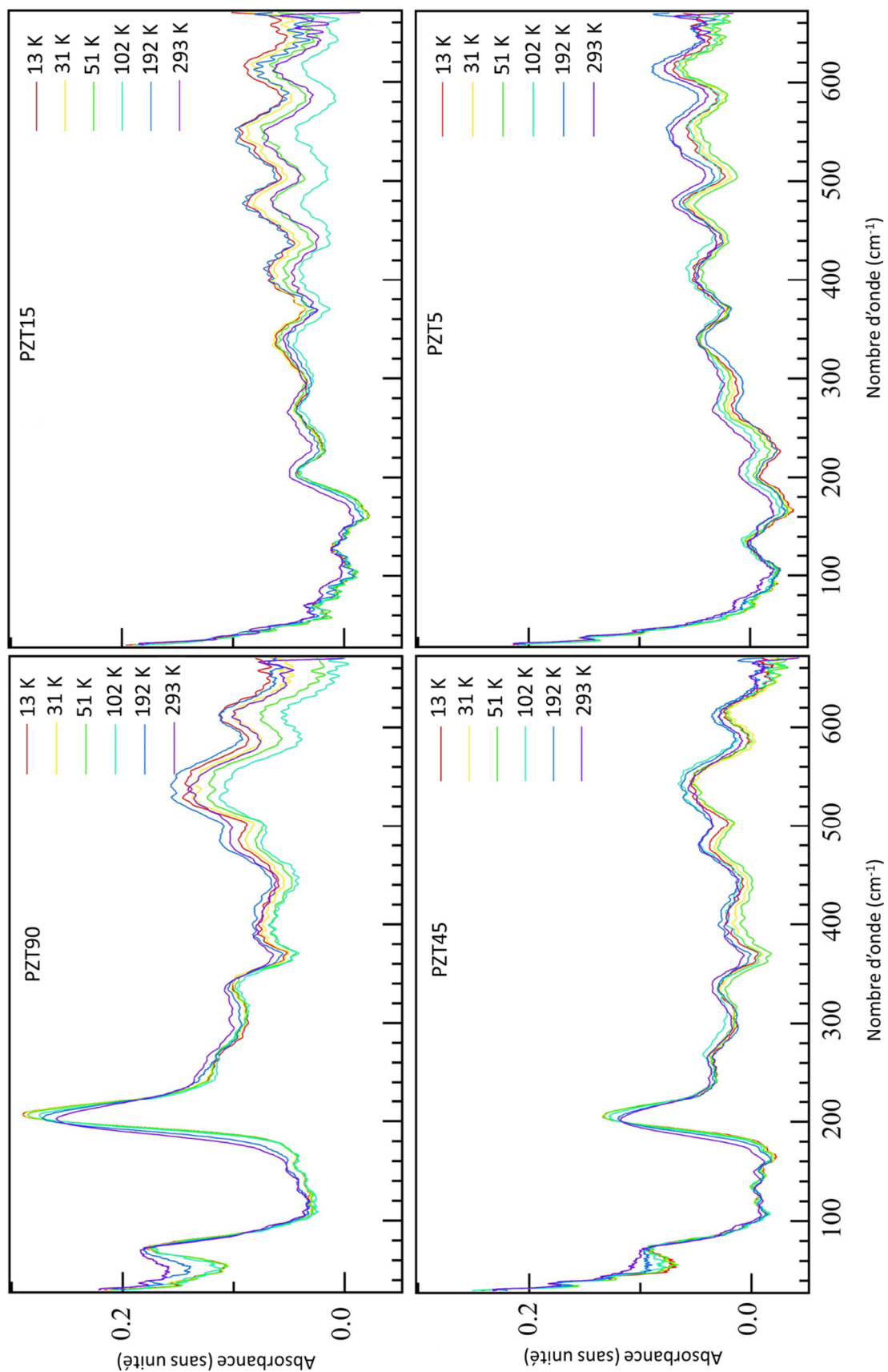
Figure A. 4 : Diagramme de bande du PT quadratique, dans une supermaille $2 \times 2 \times 2$ possédant une lacune d'O, de type $O_{(1)}$; les points k rapportés en abscisses correspondent aux points k de la ZB1 d'une maille quadratique ; la ligne rouge représente le niveau de Fermi.

Annexes du chapitre VI

« En essayant continuellement, on finit par réussir. Donc plus ça rate, plus on a de chances que ça marche. »

Devise Shadocks

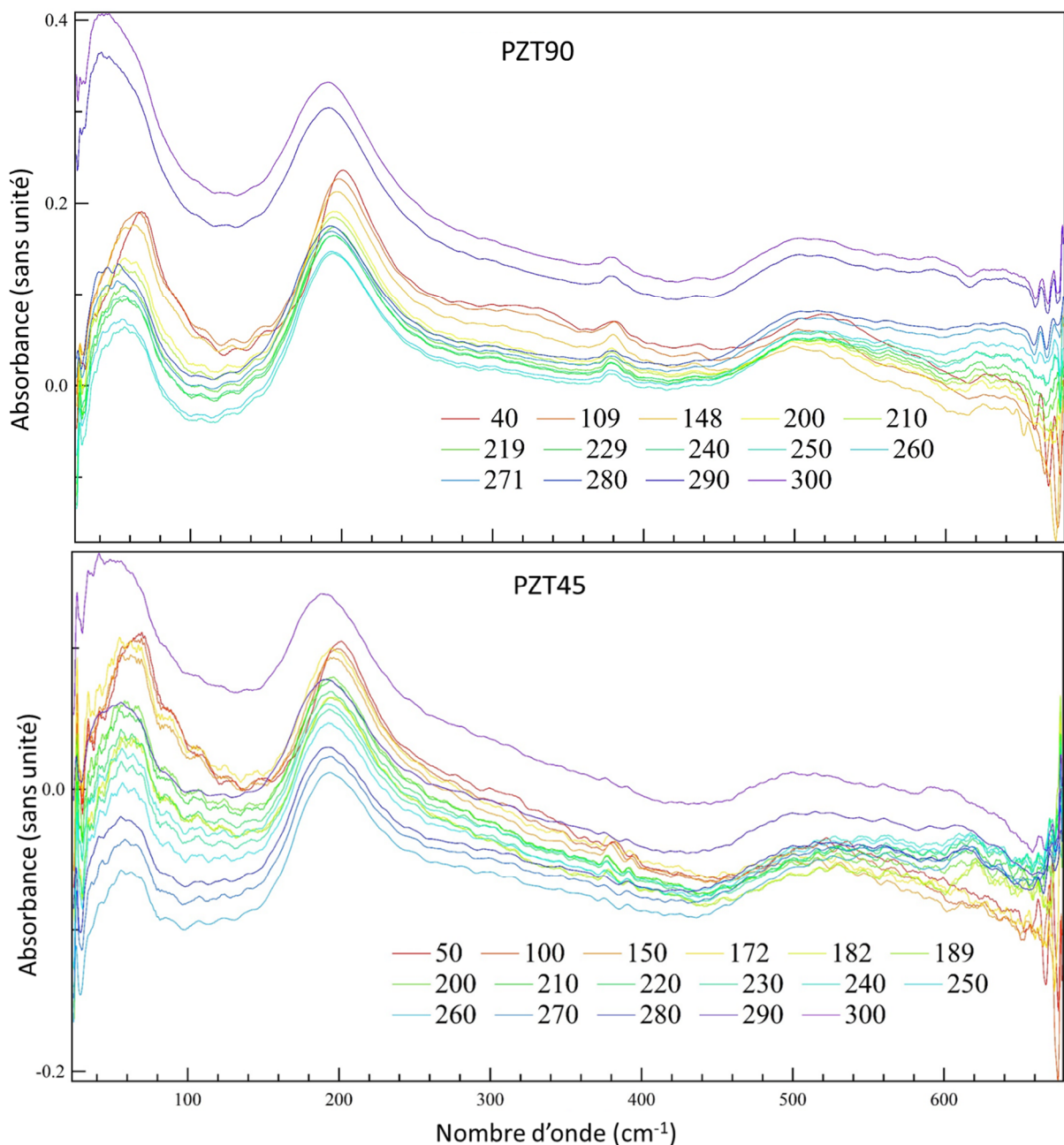
I. Spectres d'absorption IR de PZT : évolution en température entre 13 K et 293 K pour des échantillons d'épaisseurs différentes



II. Spectres d'absorption IR de PZT : évolution en température entre 40 et 300 °C pour des échantillons d'épaisseurs différentes

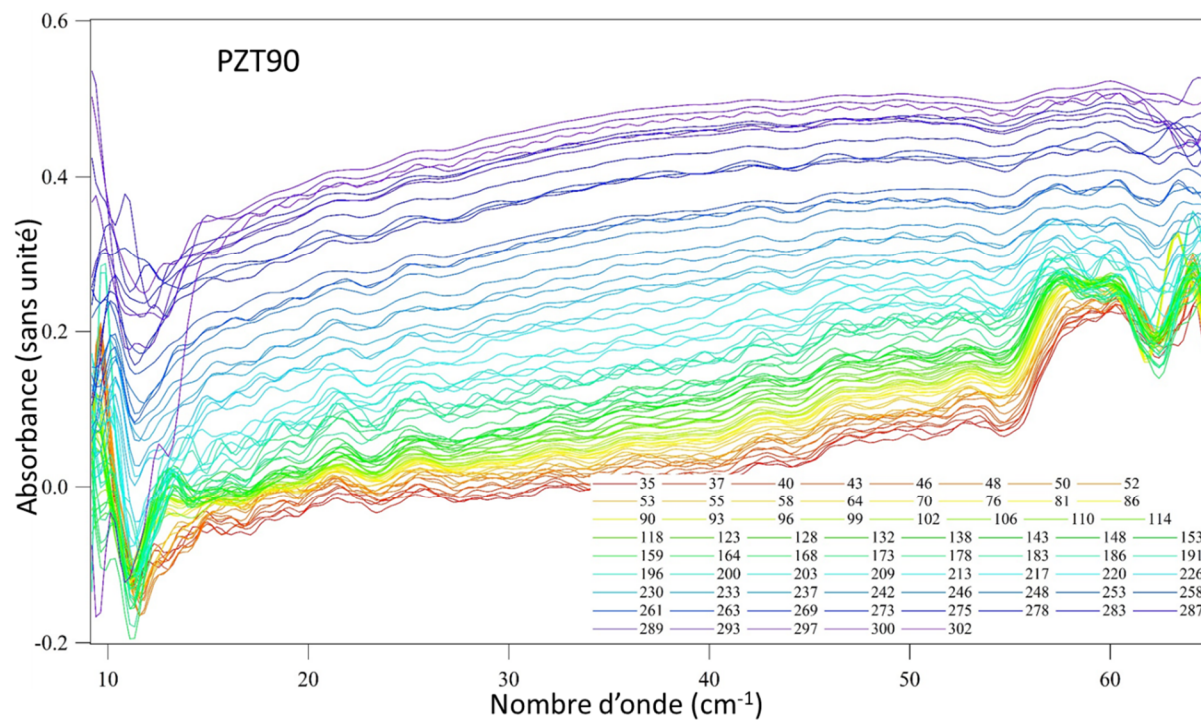
A. Spectres entre 40 et 680 cm^{-1} (utilisation du bolomètre 4,2 K)

Sur la figure ci-dessous, nous présentons les spectres d'absorption de PZT90 et PZT45 en fonction de la température (donnée en °C dans la légende) entre 40 et 680 cm^{-1} . Pour ces deux ensembles de mesures, les deux derniers spectres (à 290 et 300 °C) sont très décalés en intensité par rapport aux autres car nous n'avons pas mesuré le spectre de la référence et avons donc utilisé le spectre de la référence mesuré à 280 °C.



B. Spectres entre 10 et 60 cm^{-1} (utilisation du bolomètre 1,6 K)

Sur la figure ci-dessous, nous présentons les spectres d'absorption de PZT90 en fonction de la température (donnée en $^{\circ}\text{C}$ dans la légende) entre 10 et 65 cm^{-1} .



Titre : Étude par spectroscopie infrarouge de films minces d'oxydes fonctionnels intégrés sur silicium : apport des modélisations *ab initio*

Mots clés : Spectroscopie infra-rouge / *Ab initio* / DFT / Oxydes fonctionnels / Modélisation / Matériaux en couches minces

Résumé : Le $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) est une pérovskite mixte possédant de nombreuses propriétés, dont certaines sont déjà utilisées dans l'industrie, ce qui en fait un matériau encore très étudié à l'heure actuelle, malgré la toxicité du plomb et de ses oxydes.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la spectroscopie d'absorption IR de ce composé, tant au niveau expérimental que théorique. Nous avons donc réalisé des modélisations, via le code de calcul CRYSTAL basé sur les méthodes de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques et de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (LCAO-DFT) périodique, afin d'aider à l'interprétation des spectres expérimentaux réalisés sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL.

Dans ce but, nous avons commencé par

modéliser les composés de base du PZT : le PbTiO_3 (PT) et le PbZrO_3 (PZ). Nos résultats reproduisant très bien les données de la littérature sur ces deux composés, nous avons pu faire une analyse fine de leur spectre d'absorption IR. D'autre part, leur modélisation nous a permis de déterminer des paramètres de calcul transférables (base et fonctionnelle notamment) et de les appliquer sur le PZT en utilisant la méthode de la supermaille, couplée à une analyse statistique. Les résultats obtenus sont prometteurs pour l'interprétation, car tout à fait comparables aux spectres expérimentaux. Afin de nous rapprocher au mieux du cristal réel de PT, nous nous sommes intéressés à la modélisation de couches ultraminces et de lacunes d'oxygène, dans le but de voir leur effet sur le spectre d'absorption IR du PT.

Title: Infrared spectroscopy of thin films of functional oxides deposited on silicon: the *ab initio* contribution to modeling

Keywords: Infrared spectroscopy / *Ab initio* / DFT / Functional oxides / Modeling / Thin-film materials

Abstract: $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) is a complex perovskite that has many properties, some of which are already used industrially. Thus, in spite of the toxicity of lead and its oxides, this material is still under extensive investigation.

In this thesis, we are interested of both experimental and theoretical IR absorption spectroscopy of this compound. To do so, we used the CRYSTAL code, based on the Linear Combination of Atomic Orbitals method and periodic Density Functional Theory (LCAO-DFT) in order to facilitate the interpretation of experimental spectra, recorded on the AILES beamline of synchrotron SOLEIL.

In this goal, we first studied the two building

blocks of PZT: PbTiO_3 (PT) and PbZrO_3 (PZ). Our results are in very good agreement with what has already been done in the literature. We, thus, could carry out a precise interpretation of their absorbance spectra. Moreover, transferable parameters (in particular the basis set and the functional) have been determined and used to study PZT. The supercell method, coupled with a statistical analysis, provided promising results, comparable with experimental data and, thus, helpful for their interpretation. In order to make a step towards the real PT crystal, we started the simulation of ultrathin films and oxygen vacancies to investigate their effects on the IR absorption spectrum.

