



UNIVERSITÉ DE LILLE ET UNIVERSITÉ DE LIÈGE

École doctorale [Sciences de la Matière, du Rayonnement et de
l'Environnement SMRE ED 104]

Laboratoire CESAM & UCCS

Influence du réseau anionique sur les propriétés magnéto-électriques pour la conception de pérovskites multifonctionnelles

Par **MAXIME BRAUN**

Thèse de doctorat de PHYSIQUE THÉORIQUE & CHIMIE DES MATÉRIAUX

Dirigée par **HOURLIA KABBOUR**

Et par **ERIC BOUSQUET**

Codirigée par **VICTOR DUFFORT**

Présentée et soutenue publiquement le 30/09/2025

Devant un jury composé de :

XAVIER ROCQUEFELTE, PR HDR	Université de Rennes	Rapporteur
XAVIER GONZE, PR HDR	UCLouvain	Rapporteur
CLAIRE COLIN, MCF HDR	Université Grenoble Alpes	Examinatrice
FRANÇOISE DAMAY, DR HDR	Université Paris-Saclay	Examinatrice
PHILIPPE GHOSZ, PR HDR	Université de Liège	Président
JULIEN VARIGNON, MCF	ENSICAEN	Membre invité
VICTOR DUFFORT, CR	Université de Lille	Co-directeur de thèse
HOURLIA KABBOUT, DR HDR	Université de Nantes	Directrice de thèse
ERIC BOUSQUET, DR HDR	Université de Liège	Directeur de thèse

Résumé

Mots clefs : Pérovskites ; Multiferroïques ; Magnétoélectricité ; Altermagnétisme ; Substitution anionique ; Effet Jahn-Teller ; Couplage spin-orbite ; Calculs *ab initio* ; DFT.

Les matériaux multiferroïques, au sein desquels coexistent plusieurs ordres ferroïques, et en particulier les matériaux magnétoélectriques, suscitent un intérêt considérable en physique de la matière condensée et en science des matériaux. La possibilité de contrôler les propriétés magnétiques par un champ électrique, ou inversement, ouvre des perspectives technologiques fascinantes. Cependant, la rareté des matériaux présentant un fort couplage magnétoélectrique à température ambiante constitue un défi majeur.

Au cœur de cette quête se trouvent les pérovskites à base de cobalt. Parmi eux, la pérovskite BiCoO_3 apparaît comme un candidat prometteur mais paradoxal. Bien que dotée d'ingrédients favorisant un fort couplage, sa symétrie à l'état fondamental conduit à une annulation parfaite des réponses locales, donnant naissance à un état dit "anti-magnétoélectrique".

Cette thèse propose d'explorer une stratégie pour lever ces contraintes de symétrie : **la substitution anionique**. En remplaçant une partie des ions oxygène par d'autres anions, nous cherchons à briser les symétries fondamentales et

à induire un couplage magnétoélectrique net. Ce travail, mené par des calculs *ab initio*, est articulé en trois chapitres de recherche.

Le **premier chapitre** est consacré à l'étude de la pérovskite parente, BiCoO_3 . Nous y confirmons son caractère anti-magnétoélectrique. Le **deuxième chapitre** constitue le cœur de ce travail et explore les conséquences de la **substitution anionique**. En introduisant des ions fluor ou azote, nous démontrons comment cette perturbation permet de lever les contraintes de symétrie et d'induire un couplage net. Le **troisième chapitre** élargit la perspective en se penchant sur le système modèle KCoF_3 , afin de démêler les mécanismes de l'ordre orbital et de l'altermagnétisme.

En combinant ces études, ce manuscrit offre une compréhension du rôle critique du réseau anionique dans le contrôle des propriétés magnétoélectriques et démontre que la chimie des anions est un outil puissant pour l'ingénierie de nouveaux composés multiferroïques.

Abstract

Keywords : Perovskites; Multiferroics; Magnetoelectricity; Altermagnetism; Anionic substitution; Jahn-Teller effect; Spin-orbit coupling; First-principles calculations; DFT.

Multiferroic materials, which combine multiple ferroic orders, and particularly magnetoelectric materials, have garnered considerable interest in condensed matter physics and materials science. The ability to control magnetic properties with an electric field, or vice versa, opens up fascinating technological prospects. However, the scarcity of materials with strong magnetoelectric coupling at room temperature remains a major challenge.

At the heart of this quest are cobalt-based perovskites. Among them, the perovskite BiCoO_3 stands out as a promising yet paradoxical candidate. Although it possesses ingredients favouring strong coupling, its ground-state symmetry leads to a perfect cancellation of local responses, giving rise to an "anti-magnetoelectric" state.

This thesis explores a strategy to overcome these symmetry constraints : **anionic substitution**. By replacing some of the oxygen ions with other anions, we aim to break the fundamental symmetries and induce a net magnetoelectric coupling.

This work, conducted through *ab initio* calculations, is structured into three research chapters.

The **first chapter** is dedicated to the study of the parent perovskite, BiCoO_3 . We confirm its anti-magnetoelectric nature. The **second chapter** forms the core of this work and explores the consequences of **anionic substitution**. By introducing fluoride or nitride ions, we demonstrate how this perturbation lifts the symmetry constraints and induces a net coupling. The **third chapter** broadens the perspective by examining the model system KCoF_3 to unravel the mechanisms of orbital ordering and altermagnetism.

By combining these studies, this manuscript provides an understanding of the critical role of the anionic network in controlling magnetoelectric properties and demonstrates that anion chemistry is a powerful tool for engineering novel multiferroic compounds.

There is no excellent beauty that hath not some strangeness in the proportion.

— Francis Bacon

Remerciements

Au terme de ces quatre années de thèse, partagées entre deux laboratoires, deux pays et deux disciplines, je souhaite exprimer ma plus sincère gratitude à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à cette aventure humaine et scientifique.

Mes remerciements les plus profonds s'adressent à mes deux directeurs de thèse. À **Houria Kabbour**, pour sa confiance, sa rigueur scientifique et ses conseils avisés qui ont structuré ce travail. À **Eric Bousquet**, pour son encadrement et son approche humaine unique. Son utilisation d'outils de développement personnel comme Nuances pour mieux cerner ma façon de travailler a été une aide précieuse. Mes remerciements s'étendent également à sa conjointe, **Marie**, pour la belle découverte de la biodanza, une pratique qui m'a ouvert les portes d'un groupe de personnes formidables.

Je tiens à exprimer ma gratitude toute particulière à mon co-directeur, **Victor Duffort**. Son soutien a dépassé le cadre du laboratoire, et je garde un souvenir inoubliable de notre voyage en Thaïlande. Sans lui, j'aurais été complètement perdu. Je suis même prêt à oublier l'épisode du durian, c'est dire ma reconnaissance ! J'en profite pour remercier chaleureusement **Chanapa** pour son accueil exceptionnel là-bas.

Cette thèse fut une expérience interdisciplinaire unique. En tant que chimiste de formation, l'idée de rejoindre le laboratoire de physique Q-mat à Liège n'était pas sans une certaine appréhension. Je remercie chaleureusement tous les membres de l'équipe CESAM pour leur accueil formidable. Je remercie également mes collègues de l'UCCS à Lille, au sein de l'équipe MISSP, pour l'environnement de travail stimulant. Je souhaite également exprimer ma gratitude envers l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) à Nantes, pour m'avoir accueilli durant un mois. Cette opportunité m'a été indispensable pour poursuivre mes synthèses après mon passage du côté des physiciens.

Dans la catégorie des sauveurs de thèse, une mention spéciale doit être attribuée à **Olivier Pamard**. Sans son talent pour récupérer mes données sur un disque dur crypté après la destruction malencontreuse d'un ordinateur (dont je suis seul responsable), la fin de cette thèse aurait été bien plus... compliquée. Un immense merci.

Je remercie vivement mes rapporteurs, Monsieur **Xavier Rocquefelte** et Monsieur **Xavier Gonze**, pour avoir accepté d'évaluer ce manuscrit et pour le temps précieux qu'ils y ont consacré. J'adresse ma profonde reconnaissance à l'ensemble des membres du jury qui me font l'honneur de juger ce travail : Madame **Françoise Damay**, Madame **Claire Colin**, Monsieur **Philippe Ghosez**, ainsi que mes directeurs et co-directeur, Madame **Houria Kabbour**, Monsieur **Eric Bousquet** et Monsieur **Victor Duffort**. Enfin, je remercie chaleureusement Monsieur **Julien Varignon** d'avoir accepté d'assister à cette soutenance en tant que membre invité.

Une thèse, c'est aussi et surtout des rencontres. À Liège, je remercie particulièrement **Bogdan Guster**, pour m'avoir patiemment appris les rouages de la DFT à ses côtés. Je re-

mercie également **Samsia** pour sa compagnie et nos discussions durant la dernière ligne droite ; je lui souhaite une pleine réussite dans sa carrière académique. À Lille, une pensée amicale pour mes anciens collègues de bureau : les deux **Hugo, Mathilde, Batoul, Ewen** et **Sandy**. Les pauses-midi et les fous rires en votre compagnie resteront d'excellents souvenirs.

Je remercie également mes amis, qui ont su me changer les idées. Un immense merci à **Flo** et **Toune** pour toutes ces soirées de rire qui ont été de véritables bouffées d'air frais au milieu de la pression de la thèse. Une pensée particulière pour **Henri** et **Clem**, pour votre amitié et parce que je sais que vous serez toujours là pour moi.

Enfin, c'est vers ma famille que vont mes pensées les plus intimes. À mes parents, **Jean Paul** et **Evelyne**. Je vous demande pardon pour mon absence, physique comme mentale, durant ces longues années. Merci pour votre patience infinie et votre présence, même lorsque mon esprit était ailleurs. À ma sœur, **Lauryne**, et à mon frère, **Valentin**, merci pour votre soutien et pour avoir supporté mes humeurs de thésard. Sans oublier **Titi** pour son hospitalité lors de ma pause estivale.

Pour finir, un mot pour vous, cher lecteur ou chère lectrice. Si vous êtes arrivé(e) jusqu'ici, vous avez déjà fait preuve d'une grande persévérance. Je vous souhaite bon courage pour la suite de ce manuscrit, en espérant qu'il saura retenir votre intérêt malgré sa longueur.

À ma famille, à mes amis.

Table des matières

Résumé	i
Abstract	iii
Remerciements	v
Liste des figures	xix
Liste des tableaux	xxiv
1 Introduction	3
1.1 Introduction aux Pérovskites	3
1.1.1 Définition et historique	3
1.2 Intérêt en physique des matériaux	4
1.2.1 Structure Cristalline des Pérovskites	5
1.2.2 Types de pérovskites	11
1.3 Diversité des propriétés	13
1.3.1 Propriétés de conductivité	13
1.3.2 Propriétés optiques et photovoltaïques	13
1.3.3 Propriétés ferroélectriques et diélectriques	14
1.3.4 Propriétés magnétiques	15
1.3.5 Multiferroïcité et couplage magnéto-électrique	16
1.3.6 Défis actuels et perspectives	16
1.4 Conclusion	17
1.5 Bibliographie du Chapitre 1	18
2 Modélisation des Matériaux par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	23
2.1 Le Défi du Problème à N-Corps : De Schrödinger à Hartree-Fock	23
2.1.1 L'équation de Schrödinger à N-corps : une complexité exponentielle	23
2.1.2 Première simplification fondamentale : l'approximation de Born-Oppenheimer	24
2.1.3 Une tentative historique : la méthode de Hartree-Fock et ses limites	25
2.2 La Révolution Conceptuelle : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	25
2.2.1 Le changement de paradigme : les théorèmes fondateurs de Hohenberg-Kohn	25

2.2.2	La mise en œuvre pratique : le système auxiliaire et les équations de Kohn-Sham	26
2.3	Le Cœur des Approximations : De l'Échange-Corrélation à DFT+U	27
2.3.1	La fonctionnelle d'échange-corrélation : la clé inconnue	27
2.3.2	L'échelle des approximations	28
2.3.3	Au-delà des approximations standard : traitement des corrélations fortes avec DFT+U	29
2.4	De la Théorie au Calcul : Mise en Œuvre pour les Solides Périodiques	31
2.4.1	La base d'ondes planes et la périodicité : le théorème de Bloch	31
2.4.2	Simplification du potentiel ionique : l'approche des pseudopotentiels	32
2.4.3	L'intégration dans l'espace réciproque : l'échantillonnage de la zone de Brillouin	33
2.4.4	La recherche de la solution : l'algorithme auto-cohérent (SCF)	34
2.5	Au-delà de l'État Fondamental : Calcul des Propriétés par la Théorie de la Perturbation (DFPT)	36
2.5.1	Principes de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT)	36
2.5.2	Application au calcul des vibrations du réseau : les phonons	36
2.5.3	Analyse des modes de vibration	37
2.5.4	Instabilités dynamiques et transitions de phase : le concept de phonon mou	38
2.5.5	Généralisation : le théorème $(2n+1)$ et l'accès aux propriétés de réponse d'ordre supérieur	38
2.6	Conclusion du Chapitre	38
2.7	Bibliographie du Chapitre 2	39
3	Introduction au magnétisme dans les matériaux	43
3.1	Origines du magnétisme à l'échelle atomique	43
3.1.1	Moment magnétique de spin	43
3.1.2	Moment magnétique orbitalaire	44
3.1.3	Règles de remplissage des couches électroniques	45
3.1.4	Le champ cristallin et son effet sur les moments	46
3.1.5	Le couplage spin-orbite	48
3.2	Interactions et ordres magnétiques collectifs	49
3.2.1	Paramagnétisme : les moments indépendants	51
3.2.2	L'interaction d'échange : la clé de l'ordre	51
3.2.3	Ferromagnétisme	52
3.2.4	L'interaction de superéchange	52
3.2.5	Antiferromagnétisme	53
3.2.6	Ferrimagnétisme	54
3.2.7	L'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya (DMI)	54
3.3	Propriétés fondamentales des matériaux magnétiques	55
3.3.1	Anisotropie magnétique	55
3.4	Modélisation et phénomènes avancés	56
3.4.1	L'Hamiltonien magnétique complet	56
3.4.2	Compétition entre interactions et phénomènes émergents	58

3.4.3	Transition de phase magnétique et théorie de Landau	59
3.5	Comparaison et applications des matériaux magnétiques	61
3.5.1	Classification, comparaison et exemples d'applications	61
3.6	Bibliographie du Chapitre 3	63
4	Les ferroélectriques, multiferroïques et magnétoélectriques	67
4.1	Principes fondamentaux de la ferroélectricité	67
4.1.1	Définition et caractéristiques	67
4.1.2	Les transitions de phase ferroélectriques	68
4.1.3	Théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau	69
4.2	Théories et mécanismes microscopiques de la ferroélectricité	70
4.2.1	La théorie moderne de la polarisation	70
4.2.2	Classification des mécanismes de la ferroélectricité	72
4.2.3	Exemples de matériaux ferroélectriques	74
4.3	Multiferroïcité et couplage magnétoélectrique	74
4.3.1	Classification et mécanismes de la multiferroïcité	75
4.3.2	Origine microscopique du couplage magnétoélectrique dans les multiferroïques de type II	77
4.4	Sondes avancées et description théorique du couplage magnétoélectrique .	78
4.4.1	Couplage dynamique : les électromagnons	78
4.4.2	Description par multipôles magnétoélectriques	79
4.4.3	Fonctionnement du code pour la représentation graphique	84
4.4.4	Calcul du couplage magnétoélectrique médié par le réseau	86
4.4.5	Conclusion et perspectives	87
4.5	Bibliographie du Chapitre 4	87
5	Symétrie Cristalline et Magnétique : Des Principes aux Applications	91
5.1	Principes de la Symétrie Cristallographique	91
5.1.1	Notion de groupe ponctuel et groupe d'espace	91
5.2	Opérations de symétrie	99
5.2.1	Propriétés physiques	99
5.2.2	Opérateur de renversement du temps	101
5.3	Symétrie magnétique	102
5.3.1	Cristallographie Magnétique : Extension des Concepts de Symétrie	103
5.3.2	Développement des Groupes d'Espace Magnétiques	104
5.4	Classification et Formalisme des Groupes d'Espace Magnétiques	105
5.4.1	Extensions du Formalisme	106
5.4.2	Applications en Physique de la Matière Condensée	106
5.4.3	Effet de l'inversion temporelle et des symétries spatiales sur les tenseurs	107
5.5	Algorithme pour la Détermination Automatisée des Tenseurs de Site . . .	107
5.5.1	Principe et Justification Méthodologique	107
5.5.2	Flux de Travail de l'Algorithme	109
5.5.3	Tenseur magnétoélectrique linéaire α	110
5.6	Tenseurs de charges effectives	117
5.7	Conclusion	123
5.8	Bibliographie du Chapitre 5	125

6	Étude des Propriétés Fondamentales et Magnétoélectriques de BiCoO_3	133
6.1	Structure et Propriétés Fondamentales de BiCoO_3	134
6.1.1	La Structure Cristalline $P4mm$: un Modèle de Super-Tétragonalité	134
6.1.2	Propriétés Électroniques et Ordre Ferroélectrique	135
6.1.3	L'État Fondamental Magnétique : Ordre C-AFM et Symétrie de Type IV	137
6.2	Méthodologie Computationnelle : des Premiers Principes aux Modèles de Spins	138
6.2.1	Approche <i>Ab Initio</i> (DFT/DFPT)	138
6.2.2	Détermination des Interactions d'Échange Magnétique	138
6.3	Le Paradoxe Magnétoélectrique :	
	l'État Anti-Magnétoélectrique (AME)	141
6.3.1	Charges Dynamiques Magnétiques (DMC) : la Sonde Microscopique	141
6.3.2	Analyse de Symétrie des DMCs Atomiques	142
6.3.3	L'Annulation par Symétrie : BiCoO_3 comme Anti-Magnétoélectrique (AME)	144
6.3.4	Visualisation de l'État Anti-Magnétoélectrique	148
6.3.5	Couplages d'Ordre Supérieur : Réponse Quadratique et Octupôles Magnétiques	149
6.4	Libération du Potentiel ME : la Phase Ferromagnétique Hypothétique . . .	151
6.4.1	Une Réponse Linéaire Colossale	152
6.4.2	Origine de la Réponse : Contributions Électronique et de Réseau .	153
6.4.3	DMCs et Visualisation de la Phase FM	154
6.5	Conclusion du Chapitre	155
7	Substitution anionique $\text{BiCoO}_{3-x}\text{X}_x$	161
7.1	Introduction	161
7.2	Méthode pour la détermination structurale	164
7.3	Analyse des effets électroniques et structuraux	165
7.4	Polarisation	169
7.5	Propriétés magnétiques	174
7.6	Propriété magnétoélectrique	176
7.6.1	Méthodologie de Calcul	178
7.7	Amplitude de la réponse magnétoélectrique	181
7.8	Conclusion	182
7.9	Bibliographie du Chapitre 7	183
8	KCoF_3 : L'Altermagnétisme révélé par l'Ordre Orbital et l'effet Jahn-Teller	187
8.1	Introduction	187
8.2	Méthode	188
8.3	Résultats	189
8.3.1	État fondamental : une instabilité Jahn-Teller du premier ordre . .	189
8.3.2	Configuration magnétique de l'état fondamental	192
8.3.3	Interconnexion entre structure, magnétisme et ordre orbital	193
8.3.4	Réponse dynamique et charges effectives	194
8.4	Discussion : Nature et Classification de l'Ordre Altermagnétique	202
8.4.1	Cadre Théorique : Définition et Classification des Altermagnétiques	202

8.4.2	KCoF ₃ : Un Altermagnétique de Type I	204
8.4.3	Effet Jahn-Teller et Charges Dynamiques (DMC) Géantes	205
8.4.4	Preuve de Symétrie (Octupôle, Splitting et Piézomagnétisme)	205
8.5	Conclusion	206
8.6	Bibliographie du Chapitre 8	207
9	Conclusion générale	211
9.1	Diffraction des rayons X et diffraction électronique	218
9.2	Agrégation des Moments Sphériques par Rang	227
9.3	Construction des Tenseurs Cartésiens par Rang	228
9.3.1	Contribution Monopolaire ($r = 0$) : La Trace	228
9.3.2	Contribution Dipolaire ($r = 1$) : Le Tenseur Antisymétrique	228
9.3.3	Contribution Quadrupolaire ($r = 2$) : Le Tenseur Symétrique sans Trace	229
9.4	Tenseur Magnétique Total et sa Décomposition	229

Liste des figures

1.1	(A) ABX_3 : structure pérovskite simple cubique $Pm\bar{3}m$. (B) $A_2BB'X_6$: pérovskite double $Fm\bar{3}m$. (C) Cartographie des éléments pouvant occuper les sites A, B et X dans le jeu de données expérimental de 576 composés. Cases vertes = éléments observés sur le site A; cases bleues = éléments observés sur le site B. Noter que c'est l'encadrement violet qui signale les anions admissibles sur le site X, restreints ici à O^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- et I^- . Image reproduite de Ref. [1].	4
1.2	Relations groupe-sous-groupe associées à des systèmes d'inclinaison d'octaèdres particuliers pour les pérovskites simples ABX_3	5
1.3	Aire de stabilité des pérovskites ternaires (bleu), dérivée du principe de non-ballotement et de limites supplémentaires (lignes pointillées) : limites chimiques (CL1 et CL2), limite octaédrique (OL), limite d'étirement (SL), limites d'étirement secondaires (SSL1 et SSL2) et limites d'inclinaison (TL1 et TL2) Image provenant de Ref. [24]	8
1.4	(A) Octaèdre de coordination du site B (B) Cuboctaèdre autour du site A	9
1.5	Distribution des rapports de volumes polyédriques V_A/V_B pour des pérovskites ABX_3 , regroupées par groupe d'espace; le nombre indiqué en haut à gauche de chaque panneau correspond au nombre total de structures. L'ombrage signale les structures avec un seul site cristallographique unique pour A et B. Image provenant de Ref. [26]	10
2.1	L'échelle de Jacob de la DFT, qui classe les fonctionnelles d'échange-corrélation par ordre croissant de complexité et de précision.	28
2.2	Schématisation de l'effet de la corrélation électronique. À gauche, un modèle d'électrons indépendants forme une bande métallique à moitié remplie. À droite, l'interaction de Coulomb sur site U divise cette bande en une bande inférieure de Hubbard (pleine) et une bande supérieure de Hubbard (vide), ouvrant un gap et créant un isolant de Mott-Hubbard.	30
2.3	Illustration du passage des niveaux d'énergie discrets (à gauche) à la structure de bande électronique (à droite) dans un cristal de fer bcc. Pour chaque vecteur d'onde $\mathbf{k}$, on obtient une série de valeurs propres discrètes $\varepsilon_n(\mathbf{k})$. En traçant ces énergies le long d'un chemin de haute symétrie dans la zone de Brillouin, on obtient la structure de bande électronique du matériau.	33

2.4	Comparaison schématique entre la fonction d'onde réelle d'un électron de valence (bleu), qui oscille rapidement près du noyau, et la pseudo-fonction d'onde correspondante (rouge), qui est lisse. Au-delà d'un rayon de coupure r_c , les deux fonctions d'onde et les potentiels coïncident.	34
2.5	Schéma du cycle d'auto-cohérence (SCF) utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Ce processus itératif raffine la densité électronique jusqu'à ce que la densité d'entrée et la densité de sortie coïncident, atteignant ainsi une solution auto-cohérente.	35
2.6	Illustration des modes de phonons dans le graphène et leur représentation. (1.a, 1.b) Mode acoustique transverse (TA). (2.b) Diagramme de dispersion des phonons du graphène. (3.a, 3.b) Mode optique longitudinal (LO). (4.a, 4.b) Mode optique transverse (TO). (5) Zone de Brillouin du graphène montrant le chemin de haute symétrie utilisé pour le calcul.	37
3.1	Règle de Klechkowski pour la construction des configurations électroniques. L'ordre de remplissage des orbitales atomiques (1s, 2s, 2p, 3s, ...) est déterminé en suivant les flèches diagonales de haut en bas. Ce diagramme permet de retrouver l'ordre énergétique des sous-couches pour la plupart des atomes à l'état fondamental.	46
3.2	Représentation des champs cristallins pour les géométries octaédrique et tétraédrique, montrant la séparation des niveaux d'énergie des orbitales d en fonction de l'arrangement des ligands autour de l'ion métallique central.	47
3.3	Effet Jahn-Teller : comparaison des courbes d'énergie potentielle. Second ordre (trait plein) et premier ordre (trait pointillé). Q est la coordonnée du vecteur de propagation de la distorsion.	48
3.4	Illustration schématique de la division des niveaux d'énergie des orbitales e_g et t_{2g} due à l'effet Jahn-Teller dans un complexe octaédrique, pour une elongation et une compression axiale.	49
3.5	Séparation spin-orbite Δ (en eV) des orbitales atomiques np en fonction du numéro atomique Z . Par définition ici, $\Delta \equiv E(np_{3/2}) - E(np_{1/2})$. Les points proviennent des données compilées par Herman <i>et al.</i> [13]. Les annotations (Li, Na, Ne, Ar, Cu, Kr, Ag, Xe) servent de repères et illustrent l'augmentation rapide de Δ avec Z	50
3.6	Application des règles de Hund pour la détermination de l'état fondamental des ions 4f (<i>gauche</i>) et 3d (<i>droite</i>). La figure montre l'évolution des nombres quantiques de spin total (S, carrés), de moment angulaire orbital total (L, triangles) et de moment angulaire total (J, cercles) en fonction du remplissage de la sous-couche électronique. Ces règles sont fondamentales pour prédire les propriétés magnétiques des ions.[15]	50
3.7	Mécanismes d'échange magnétique et exemples de superéchange	53
3.8	Représentation schématique des configurations magnétiques antiferromagnétiques de type A, C et G, courantes dans les structures pérovskites.	54
3.9	Schéma illustrant l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya. L'asymétrie structurale, caractérisée par un décalage de l'ion non magnétique ($\delta x \neq 0$), est essentielle pour l'existence de la DMI. Le vecteur $\vec{D}$ est perpendiculaire au plan formé par les trois atomes.	55

3.10	Détermination expérimentale et représentation 3D de l'anisotropie magnéto-cristalline	57
3.11	Illustration de configurations magnétiques résultant de la compétition entre interactions. De haut en bas : frustration magnétique dans un réseau de tétraèdres, état de verre de spin (désordonné mais figé), et skyrmions magnétiques de type Néel et Bloch. La représentation des skyrmions est adaptée de [27].	58
3.12	Illustration schématique des trois classes magnétiques fondamentales et de leur structure de bande. (a) Ferromagnétisme (FM) : Alignement des spins, levée de dégénérescence globale des bandes. (b) Antiferromagnétisme (AFM) conventionnel : Aimantation nette nulle, sous-réseaux de spin <i>interconvertibles</i> par une symétrie simple. Les bandes restent dégénérées. (c) Altermagnétisme (AM) : Aimantation nette nulle, mais sous-réseaux <i>non-interconvertibles</i> (par ex., reliés par une rotation). Cette brisure de symétrie induit une levée de dégénérescence des bandes dépendant du moment $\vec{k}$	60
3.13	Courbe d'hystérésis typique d'un matériau ferromagnétique. Elle montre la relation non-linéaire entre l'aimantation (M) et le champ magnétique appliqué (H). On y distingue l'aimantation à saturation (M_s), l'aimantation rémanente (M_r) et le champ coercitif (H_c).	62
4.1	Cycle d'hystérésis typique d'un matériau ferroélectrique, représentant la polarisation P en fonction du champ électrique appliqué E . La boucle met en évidence la polarisation rémanente (P_r), qui subsiste après suppression du champ, la polarisation de saturation (P_{sat}) atteinte sous champ élevé, ainsi que le champ coercitif (E_c) nécessaire pour inverser la polarisation. Schéma repris de [1].	68
4.2	1. Transport parallèle d'un vecteur le long d'un triangle géodésique (courbure de Berry) sur la sphère. Un vecteur initial (flèche bleue) est transporté parallèlement le long du triangle ABC . À l'arrivée (flèche verte), le vecteur n'a plus la même orientation qu'au départ, illustrant l'apparition d'une phase géométrique (phase de Berry). 2. Transport parallèle d'un vecteur le long de parallèles sur la sphère. Après un tour complet, le vecteur ne revient pas à son orientation initiale (sauf à l'équateur), illustrant l'effet de la courbure sur le transport parallèle.	71
4.3	Schéma d'un multiferroïque où la polarisation provient du déplacement d'un cation d^0 hors de sa position de haute symétrie, et le magnétisme est porté par des cations d^n (en bleu).	73
4.4	Représentation schématique du mécanisme de la ferroélectricité induite par la gêne stérique du doublet non liant (en vert) sur un cation.	73
4.5	Schéma de l'effet Dzyaloshinskii-Moriya inverse. L'ordre non colinéaire des spins $\mathbf{S}_i$ et $\mathbf{S}_j$ induit, via le couplage spin-orbite, un déplacement $\mathbf{d}$ de l'anion ligand, créant ainsi une polarisation électrique locale.	77

4.6	Visualisation des multipôles magnétoélectriques : monopole positif et négatif ($a, -a$), moment toroïdal (t_z), et moments quadripolaires ($q_{x^2-y^2}, q_{z^2}$). Les vecteurs colorés indiquent la direction de l'aimantation induite par un déplacement vers l'origine. Code de visualisation décrit dans la section 4.4.3.	84
4.7	Schéma illustrant l'origine microscopique du couplage ME. L'application d'un champ électrique déplace les ions, modifiant les distances et les angles de liaison. Cela altère les interactions de superéchange et peut générer une aimantation nette.	84
4.8	Interface de l'outil de visualisation interactive des tenseurs de rang 2. L'application, développée en JavaScript, synchronise trois représentations : 1) Physique , via les curseurs à gauche ajustant les composantes multipolaires. 2) Géométrique , avec le rendu 3D au centre montrant la transformation d'un champ vectoriel sphérique. 3) Matricielle , avec les valeurs numériques et l'équation symbolique à droite. La modification de l'une de ces représentations met à jour les deux autres en temps réel, offrant un outil puissant pour l'analyse des propriétés tensorielles.	85
5.1	Les différents types de centrage des réseaux de Bravais : Primitif (P), à base centrée (C), à faces centrées (F), centré (I), et Rhomboédrique (R) dans sa représentation hexagonale.	92
5.2	Notation de Schoenflies d'un groupe ponctuel de symétrie	95
5.3	Illustration des propriétés de transformation des vecteurs polaires et des vecteurs axiaux (pseudovecteurs) sous des opérations de symétrie.	101
5.4	Premier motif de diffraction magnétique des neutrons obtenu par Shull et Smart (1949) montrant la structure antiferromagnétique du MnO.	102
5.5	Représentation structurelle et numérotation des positions de Fe_2O_3 avec le fer en marron et Cr_2O_3 avec le chrome en bleu, et tous deux les atomes d'oxygènes en rouge. La direction du moment magnétique permise par la symétrie sur chacun des sites est illustrée par un vecteur, rouge si l'atome est porteur d'un dipole, gris sinon.	112
5.6	Représentation schématique des DMCs des atomes vue depuis la directions [111] de la maille rhomboédrique pour le système Cr_2O_3 (panneau de gauche) et Fe_2O_3 (panneau de droite). La couleur des vecteurs entourant les atomes aide à la visibilité de la direction du vecteur de l'aimantation induite lorsque l'atome est déplacé dans une direction donnée traversant une sphère de rayon arbitraire. Cela aboutit à un champ vectoriel 3D pour chaque direction possible de déplacement autour de chaque atome.	124
5.7	Carte de coloration des vecteurs utilisée pour représenter les DMCs	125
6.1	Représentation des structures monoclinique Cc , orthorhombique $Pnma$ et tétragonale $P4mm$, envisagées pour BiCoO_3 . Les sphères violettes, bleues et rouges représentent respectivement le bismuth, le cobalt et les oxygènes.	134
6.2	Variation de l'énergie totale en fonction de la distorsion polaire.	136
6.3	Densité d'état projetée (PDOS) pour BiCoO_3 . À gauche, la PDOS sur les atomes de la pyramide CoO_5 . À droite, la PDOS décomposée sur les orbitales d du cobalt, confirmant l'état haut-spin d^6 (une orbitale spin-down, d_{xy} , est occupée).	136

6.4	Représentation des mailles magnétiques minimales pour les configurations FM, C-AFM, A-AFM et G-AFM. L'état fondamental C-AFM (deuxième depuis la gauche) double la maille dans le plan ab	137
6.5	Structure de bande de BiCoO_3 (calcul DFT en traits pleins, reconstruction Wannier en pointillés). La superposition parfaite valide la précision du modèle de Wannier utilisé pour TB2J.	139
6.6	Dispersion des magnons de BiCoO_3 calculée à l'aide de TB2J. Les points de haute symétrie confirment que l'état C-AFM (associé au point M) est l'état d'énergie le plus bas (le plus stable).	140
6.7	Dynamique de la convergence de l'état de spin en réponse à une perturbation structurale. L'énergie (ΔE) converge rapidement (dès la $\sim 25^{\text{e}}$ itération), tandis que le moment magnétique (M_x) subit une transition abrupte vers la 200^{e} itération, soulignant la complexité du paysage énergétique magnétique.	142
6.8	Aimantation de spin induite.	142
6.9	Aimantation orbitale induite.	143
6.10	Histogramme des charges Z^{*e} et Z^{*m} par mode.	149
6.11	Représentation schématique des pseudotenseurs DMCs des atomes de BiCoO_3 dans la configuration C-AFM. Les flèches représentent l'aimantation induite par un déplacement de l'atome central. Notez que les tenseurs des atomes du sous-réseau opposé (par ex. Co_2 , non montré) sont exactement l'inverse de ceux montrés.	150
6.12	Variation de la polarisation (ΔP) en fonction d'un champ magnétique appliqué H_x dans la phase C-AFM. ΔP_x et ΔP_y sont nulles, confirmant $\alpha_{\text{linear}} = 0$. ΔP_z montre une réponse purement quadratique, confirmant un couplage γ_{xxz} non nul.	151
6.13	Variation de la polarisation (ΔP_x) en fonction d'un champ magnétique appliqué H_x dans la phase FM hypothétique. La réponse est linéaire et colossale ($\alpha_{xx} = 1048$ ps/m). La contribution électronique (ions fixes, $\Delta P(\text{elec})$) est également montrée.	153
6.14	Représentation schématique des pseudotenseurs DMCs des atomes de BiCoO_3 dans la configuration FM. Tous les tenseurs sont diagonaux et contribuent constructivement à la réponse macroscopique.	155
7.1	Structure cristalline montrant les deux types d'atomes d'oxygène : oxygène apical (rose, site Wyckoff 1b) et oxygène basal (vert, site Wyckoff 2c). Les oxygènes apicaux occupent les sommets verticaux des octaèdres, tandis que les oxygènes basaux se trouvent dans le plan équatorial.	165
7.2	Valeurs calculées des R_{sca} pour les différentes substitutions anioniques, illustrant la stereoactivité de la paire libre du Bismuth	168
7.3	COHP et IPCOHP des différentes liaisons entre l'anion X et le Cobalt	169

7.4	Mécanisme de transition de phase par couplage de modes dans BiCoO_3 . a) Le mode polaire Γ_4^- , moteur de la phase tétragonale dans BiCoO_3 . b) Dans BiCoO_3 pur, la distorsion est quasi exclusivement due au mode Γ_4^- . c-d) La substitution renforce le mode Γ_4^- et active des modes de rotation (R_4^+ , M_3^+ ...) de très faible amplitude. La coexistence de ces distorsions induit la phase orthorhombique en (d) dans $\text{BiCoO}_{2.75}\text{F}_{0.25}$. L'analyse des contributions atomiques (segments colorés) dans chaque barre permet de lier précisément les déplacements de chaque ion à une instabilité de symétrie donnée.	173
7.5	Effet de la substitution anionique (dopage par l'azote et le fluor) sur la structure électronique et les propriétés magnétiques du cobalt dans BiCoO_3 . Pour chaque composé (de haut en bas : BiCoO_3 , $\text{BiCoO}_{2.75}\text{N}_{0.25}$, et $\text{BiCoO}_{2.75}\text{F}_{0.25}$), le panneau de gauche représente la densité d'états projetée (PDOS) sur les orbitales d de l'atome de cobalt, et le panneau de droite un schéma qualitatif du remplissage des niveaux d'énergie correspondants. La substitution de l'oxygène par l'azote ou le fluor induit une transition d'un état à haut spin avec un moment magnétique de $4 \mu_B$ vers un état avec un moment de $3 \mu_B$, par la dépopulation d'une orbitale dans le canal de spin majoritaire.	177
8.1	Visualisation des déplacements atomiques associés au mode Jahn-Teller $R3^-$. (Gauche) Perspective tridimensionnelle de la structure cristalline, avec deux plans de cobalt consécutifs mis en évidence en cyan et en rouge. (Centre, Droite) Projections en vue de dessus des plans de cobalt illustrant les schémas de déplacement atomique des fluors basaux dans le plan.	190
8.2	Dispersion de phonons calculée pour KCoF_3 dans sa phase G-AFM cubique. L'absence de fréquences imaginaires montre que cette structure est dynamiquement stable.	190
8.3	Évolution de l'énergie en fonction de l'amplitude d'une distorsion de type Jahn-Teller. La discontinuité à zéro et la barrière d'énergie sont les empreintes d'une transition électronique du premier ordre.	191
8.4	Dispersion de phonons calculée pour KCoF_3 dans sa phase G-AFM tétragonale ($I4/mcm$). La structure est dynamiquement stable.	191
8.5	Structure magnétique et dispersion de magnons de KCoF_3	192
8.6	Évolution du moment magnétique orbital (OMM) de l'ion Co^{2+} en fonction de l'amplitude de la distorsion Jahn-Teller. La ligne pointillée verticale indique la position d'équilibre structurale.	194

8.7	Visualisation de l'ordre orbital dans l'état fondamental de KCoF_3.	
	(a) Projection de la densité de charge électronique des orbitales t_{2g} dans un plan contenant les atomes de cobalt. Les régions sombres indiquent une plus forte densité. La structure en "trèfle à quatre feuilles" déformé, qui se répète périodiquement, est la signature macroscopique d'un ordre orbital à longue portée. (b) Isosurface tridimensionnelle montrant la forme des orbitales occupées sur les sites des ions Co^{2+} . Les lobes de couleurs différentes (jaune/cyan) représentent les signes opposés de la fonction d'onde. On observe que les orbitales ne sont pas les orbitales t_{2g} pures, mais une combinaison qui se propage de manière coopérative à travers le cristal. C'est cet ordre microscopique qui est à l'origine de la distribution de charge observée en (a).	197
8.8	Structure de bandes électroniques de KCoF_3 dans sa phase orthorhombique G-AFM, calculée en mode non-collinéaire sans SOC. Les couleurs rouge et bleue représentent la projection de spin le long de l'axe z (S_z). La levée de dégénérescence de spin, qui varie en fonction du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ (par exemple le long des chemins $\Gamma - X$ et $\Gamma - M$) tout en étant nulle aux points de haute symétrie comme Γ , R, X est la signature caractéristique de l'altérmagnétisme. Les coordonnées des points de haute symétrie sont : $\Gamma(0, 0, 0)$, $X(0.5, 0, 0)$, $M(0.5, 0.5, 0)$ et $R(0.5, 0.5, 0.5)$	199
8.9	Texture de spin altérmagnétique dans l'espace des moments. La figure représente un contour d'énergie constante ($E - E_F = -0.1$ eV) dans le plan $k_z=0$ de la zone de Brillouin de KCoF_3 . Les couleurs rouge et bleue correspondent à la projection de spin S_z (up/down).	200
8.10	Structure de bandes électroniques spin-polarisée de KCoF_3 dans sa phase orthorhombique G-AFM. Les couleurs rouge et bleue indiquent la projection de spin (up/down). Le chemin est tracé entre les points de haute symétrie M (0.5, 0.5, 0) et M' (0.5, -0.5, 0), en passant par le centre de la zone Γ . La levée de dégénérescence de spin, qui dépend de $\mathbf{k}$ et s'inverse entre M et M', est la signature irréfutable de l'altérmagnétisme.	201
8.11	Origine multipolaire de la levée de spin en onde-d	206
9.1	Preuve géométrique de la loi de Bragg	215
9.2	Motif de diffraction simulé d'une poudre orientée de BiCoO_3	219
9.3	Motif de diffraction simulé TEM d'un monocristal de BiCoO_3	219

Liste des tableaux

1.1	Classification des structures pérovskites représentatives. Adapté de Ref. [21]	6
1.2	Tableau des systèmes d'inclinaison Glazer pour les structures pérovskites. [32]	12
2.1	Propriétés physiques accessibles via les dérivées de l'énergie	39
4.1	Résumé des principaux mécanismes de la multiferroïcité, classés selon leur origine physique. Les exemples de matériaux et les propriétés typiques sont compilés à partir de plusieurs articles de revue fondamentaux sur le sujet [17, 18, 19]. "Lien ME" désigne le médium reliant magnétisme et électricité.	76
4.2	Tableau de composés magnétoélectriques avec leurs températures de transition (T_N ou T_C), leur groupe ponctuel magnétique et leur coefficient de couplage magnétoélectrique. Données compilées principalement à partir des revues de Schmid [32] et Spaldin et al. [33].	90
5.1	Paramètres de maille et orientation spécifique des systèmes cristallins . . .	93
5.2	Éléments et trace de la matrice de rotation	94
5.3	Tableau de correspondance entre les notations de Schoenflies et de Hermann-Mauguin (H-M) pour les groupes ponctuels cristallographiques. Les colonnes 3, 4 et 6 montrent les symboles spécifiques pour les axes de rotation principaux correspondants.	96
5.4	Ordre des indices des directions de symétrie des différents systèmes réticulaires	97
5.5	Classes de Laue (notation Hermann-Mauguin)	97
5.6	Comportement des grandeurs physiques sous l'opération d'inversion du temps. Les grandeurs paires restent invariantes, tandis que les grandeurs impaires changent de signe.	108
5.7	Application du principe de Neumann à Cr_2O_3	113
5.8	Application du principe de Neumann à Fe_2O_3	114
5.14	Comparaison des DMCs dans Fe_2O_3 et Cr_2O_3 et leur lien via l'opération de symétrie Sym. Op.	123
5.9	Tableau des permutations des oxygènes dans Cr_2O_3	128
5.10	Tableau des permutations des chromes dans Cr_2O_3	129
5.11	Tableau de vérification des permutations obtenu en sommant les tableaux (Tab. 5.9) et (Tab. 5.10)	129
5.12	Modification du moment magnétique et de la position par application des opérations de symétrie dans Cr_2O_3 , la seconde matrice dans la colonne position correspond à une translation.	130

5.13	Modification du moment magnétique et de la position par application des opérations de symétrie dans Fe_2O_3 . La seconde matrice dans la colonne position correspond à une translation.	131
6.1	Couplages d'échanges magnétiques isotropiques J^{iso} (en meV), calculés à l'aide du package TB2J, dans l'état fondamental de BiCoO_3 . D_{Co-Co} est la distance entre les ions Co.	140
6.2	Opérations de symétrie (matrice, effet sur le moment μ_B et la position) pour le MSG $P_p 4' mm'$. Les opérations avec ' et/ou $+t$ sont des anti-opérations impliquant l'inversion du temps et la translation fractionnaire $t = (1/2, 1/2, 0)$	143
6.3	Permutation des atomes de Bismuth et Cobalt dans la supermaille C-AFM.	144
6.4	Permutation des oxygènes dans BiCoO_3 (supermaille C-AFM).	145
6.5	Contraintes sur les charges dynamiques magnétiques (DMCs) imposées par chaque opération de symétrie du groupe ponctuel magnétique $4'm'm$ de BiCoO_3 (site 2a) dans sa configuration C-AFM.	146
6.6	Composantes du tenseur de charge dynamique magnétique (DMC) en $10^{-2}\mu_B/$ calculées pour BiCoO_3 (phase C-AFM), obtenues avec VASP (police régulière) et ABINIT (police italique).	147
6.7	Fréquences et charges effectives de mode des modes actifs dans l'infrarouge (modes Γ , polaires) de BiCoO_3 , calculées à partir de VASP (police régulière) et ABINIT (police italique). Les DMCs de mode (Z^{*m}) sont nulles pour tous ces modes.	147
6.8	DMCs (Spin, Orbital, Total) pour les modes phononiques au point M (magnétiques), repliés en Γ dans la maille C-AFM. Les BECs (Z^{*e}) sont nulles pour tous ces modes. Valeurs en $10^{-2}\mu_B$	148
6.9	Multipôles ME calculés sur les sites atomiques (en unités de $10^{-2}\mu_B/\text{\AA}$) pour BiCoO_3	151
6.10	Octupôles magnétiques autorisés et les composantes correspondantes du tenseur D2MC pour BiCoO_3 . Remarque : la symétrie sous échange de j et k est implicite.	152
6.11	Phases magnétiques calculées, énergies relatives (E) par rapport à l'état C-AFM, et paramètres de réseau.	152
6.12	Comparaison du coefficient ME linéaire α de la phase FM de BiCoO_3 (calculé à 0 K) avec des matériaux ME de référence (valeurs expérimentales).	153
7.1	Étude comparative par DFT de la stabilité des différentes configurations polymorphes et magnétiques de $\text{BiCoO}_{2.75}\text{N}_{0.25}$. Ce tableau répertorie les résultats de la relaxation de structure pour plusieurs hypothèses initiales, variant à la fois le site de substitution de l'atome d'azote (sub.site) et l'ordre magnétique des ions cobalt (Mag). Les colonnes Pre-relax et Post-relax montrent la symétrie de la structure avant et après optimisation, soulignant les éventuelles transitions de phase. L'énergie relative ΔE , calculée par rapport à la configuration la plus stable, permet d'identifier l'état fondamental.	170

7.2	Résultats des calculs DFT pour $\text{BiCoO}_{2.75}\text{F}_{0.25}$. L'état fondamental, avec une configuration AFM-C et le fluor en site apical, est une phase orthorhombique $Pmm2$. Cette transition de phase tétragonale vers orthorhombique lors de la relaxation marque une différence notable avec le composé substitué à l'azote et suggère une instabilité structurale plus forte.	170
7.3	Valeurs des charges ioniques nominales et des charges effectives de Born (BEC) calculées pour chaque ion dans BiCoO_3	174
7.4	Valeurs des charges ioniques nominales et des charges effectives de Born (BEC) calculées pour chaque ion dans $\text{BiCoO}_{2.75}\text{N}_{0.25}$	174
7.5	Valeurs des charges ioniques nominales et des charges effectives de Born (BEC) calculées pour chaque ion dans $\text{BiCoO}_{2.75}\text{F}_{0.25}$	175
7.6	Représentations irréductibles et leurs groupes d'espace associés	175
7.7	Moment magnétique estimé des ions dans les sphères pour les trois formulations	176
7.8	Distance et amplitude de l'interaction d'échange de Heisenberg	176
7.9	Tableaux des charges dynamiques magnétiques dans $\text{BiCoO}_{2.75}\text{N}_{0.25}$	180
7.10	Tableaux des charges dynamiques magnétiques dans $\text{BiCoO}_{2.75}\text{F}_{0.25}$	181
7.11	Multipôles magnetoelectriques au site atomique calculés (en unités de $10^{-2} \mu_B \text{ \AA}$) pour $\text{BiCoO}_{2.75}\text{N}_{0.25}$. L'indice a et b indique la respectivement la position apical ou basal de l'oxygène.	182
8.1	Énergie et paramètres de maille des phases magnétiques commensurables communes dans KCoF_3 , ainsi que les groupes d'espace magnétiques associés. On observe que l'ordre magnétique brise la symétrie cubique lorsque l'orientation du moment magnétique est prise en compte avec le couplage spin-orbite.	193
8.2	Tenseurs des charges effectives de Born (Z^* , en unités de e) pour la phase distordue et la phase cubique de KCoF_3	195
8.3	Composantes principales du tenseur des charges dynamiques magnétiques (Z^m , en $10^{-2} \mu_B/\text{\AA}$), décomposées en contributions de spin (S) et d'orbite (L) pour les ions inéquivalents dans la phase $I4'/mcm$	196
8.4	Résumé de l'analyse de symétrie pour la phase G-AFM orthorhombique/tétragonale de KCoF_3 . La symétrie magnétique autorise une levée de dégénérescence de spin qui dépend du moment $\mathbf{k}$, même sans couplage spin-orbite.	196
8.5	Tableau des représentations irréductibles (irreps) co-induites pour le groupe d'espace magnétique de KCoF_3 sans couplage spin-orbite. La dernière colonne indique si la symétrie autorise une levée de dégénérescence de spin (<i>Spin Splitting</i>) pour les points/lignes ou plan de haute symétrie. La dimension de chaque irrep est indiquée entre parenthèses.	198
8.6	Tenseur piézomagnétique pour le groupe magnétique de KCoF_3 $I4'/mcm'$ (#140.545). La présence de composantes non nulles est la signature macroscopique de l'ordre altermagnétique de Type I.	207
8.7	Quatre multipôles fondamentaux dans le groupe d'inversion espace-temps. T et P désignent respectivement l'opération d'inversion temporelle (time-reversal) et l'inversion spatiale (parité).	207

8.8	Forme du tenseur octupolaire magnétique $\mathcal{M}$ (symétrie $\mathcal{P}$ -pair, $\mathcal{T}$ -impair) pour chaque site dans $I4'/mcm'$	208
9.1	Conditions de réflexion	217
9.2	Opérations de symétrie du groupe de spin de KCoF_3 . La notation de Seitz est de la forme $\{S \mid R \mid \boldsymbol{\tau}\}$, où S est la rotation de spin, R la rotation spatiale et $\boldsymbol{\tau}$ la translation.	221

Avant-propos

Cette thèse prend racine dans une fascination profonde pour la cristallographie : l'art de comprendre l'ordre dans la matière, où la beauté des groupes de symétrie se manifeste dans l'architecture parfaite des cristaux. C'est cette passion pour la symétrie qui a rendu le cas de la pérovskite BiCoO_3 si paradoxal et captivant. Comment une structure dotée de tous les ingrédients pour un fort couplage magnétoélectrique, pouvait-elle, par sa perfection symétrique, annuler l'effet désiré ?

Cette quête de compréhension a guidé un parcours singulier, mené pendant quatre ans à la croisée de deux disciplines, de deux laboratoires et de deux pays. En tant que chimiste de formation plongeant dans le monde de la physique théorique, ce projet a été une immersion constante dans l'interdisciplinarité. Cette double culture m'a permis d'apprécier la symétrie non seulement comme un concept mathématique abstrait, mais aussi comme une réalité tangible gouvernant la réactivité et les propriétés des matériaux.

Le manuscrit est structuré pour refléter ce cheminement. Les premiers chapitres posent les fondations théoriques, invitant le lecteur à explorer les mondes des pérovskites, du magnétisme et de la symétrie, ainsi que les outils de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui nous permettent de les sonder. La partie recherche s'ouvre ensuite sur l'étude du BiCoO_3 parent, pour bien cerner le paradoxe. Le cœur de l'enquête explore la stratégie centrale de ce travail : la substitution anionique. Enfin, l'analyse du système modèle KCoF_3 permet de démêler l'intrication subtile entre magnétisme et ordre orbital.

Mais la leçon la plus profonde de ce travail est peut-être que la symétrie, si belle soit-elle, mène à un ennui côté propriété. Pour libérer le potentiel d'un matériau, il faut oser briser cette perfection. La physique nous offre un principe directeur pour cette démarche audacieuse, énoncé il y a plus d'un siècle par Pierre Curie :

« C'est la dissymétrie qui crée le phénomène. »

Ce manuscrit n'est donc pas seulement une étude de la substitution anionique ; il est une invitation à voir comment, en science, la véritable beauté fonctionnelle naît souvent d'une symétrie subtilement rompue.

Je vous souhaite une agréable lecture.

Chapitre 1

Introduction

1.1 Introduction aux Péroovskites

1.1.1 Définition et historique

Les pérovskites constituent une classe de matériaux cristallins caractérisés par leur structure de type ABX_3 , où A et B représentent des cations de tailles différentes et X est généralement un anion, comme l'oxygène dans le cas des pérovskites oxydes. Dans l'archétype idéal, les environnements de coordination des sites A et B sont distincts : A est 12-coordonné (environnement cuboctaédrique AX_{12}) tandis que B est 6-coordonné (octaèdre BX_6 à coins partagés). Le terme « pérovskite » tire son origine du minéral naturel $CaTiO_3$, nommé en 1839 en l'honneur du minéralogiste russe Lev Perovski par Gustav Rose [2], et s'est depuis généralisé pour désigner l'ensemble des matériaux à structure apparentée.

Par extension, la notation ABX_3 englobe les cas où les sites A et/ou B peuvent être occupés par plusieurs espèces cationiques (solutions solides, ordres A/A' ou B/B'), ainsi que des variantes telles que les doubles pérovskites $A_2BB'X_6$ et les architectures en couches (familles de Ruddlesden–Popper $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$, de Dion–Jacobson, etc.). De plus, le site anionique X peut être unique ou mixte (oxydes, halogénures, oxynitrures, oxyfluorures, oxyhydrides, ...), reflétant la grande polyvalence chimique de ces structures.

Les pérovskites se distinguent par la diversité de leurs propriétés [3, 4], qui dépendent fortement de la combinaison des cations A et B et de l'anion X. Leur grande flexibilité dans la composition chimique (Fig. 1.1) rend possible un large éventail d'applications et de recherches dans divers domaines de la physique des matériaux, y compris la ferroélectricité, la conductivité ionique, et la supraconductivité [5, 6, 7]. Plus récemment, les pérovskites halogénées ont suscité un intérêt croissant pour leurs performances dans les cellules solaires à haute efficacité [8], ce qui en fait une classe de matériaux particulièrement prometteuse pour les technologies de conversion de l'énergie [9].

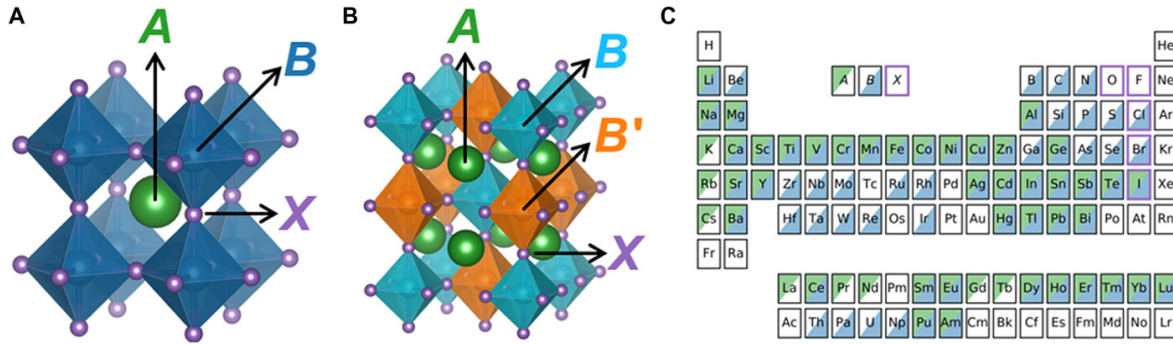


FIGURE 1.1 – (A) ABX_3 : structure pérovskite simple cubique $Pm\bar{3}m$. (B) $A_2BB'X_6$: pérovskite double $Fm\bar{3}m$. (C) Cartographie des éléments pouvant occuper les sites A, B et X dans le jeu de données expérimental de 576 composés. Cases vertes = éléments observés sur le site A ; cases bleues = éléments observés sur le site B. Noter que c'est l'encadrement violet qui signale les anions admissibles sur le site X, restreints ici à O^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- et I^- . Image reproduite de Ref. [1].

1.2 Intérêt en physique des matériaux

Les pérovskites sont devenues centrales en physique de l'état solide en raison de leur vaste gamme de propriétés électroniques, optiques et magnétiques, souvent uniques. Elles présentent un intérêt non seulement pour la recherche fondamentale, mais aussi pour les applications industrielles et technologiques. L'une des caractéristiques les plus remarquables des pérovskites est leur capacité à supporter des distorsions structurales (Fig. 1.2) (les rotations octaédriques seront décrites par la notation de Glazer, introduite plus loin Sec.1.2.1) et des substitutions chimiques (Tab. 1.1) qui permettent d'optimiser leurs propriétés en fonction des besoins spécifiques d'une application [10, 11].

L'une des raisons pour lesquelles les pérovskites sont si polyvalentes réside dans leur structure cristallographique flexible. En jouant sur la taille et la valence des cations A et B, il est possible de moduler des propriétés comme la conductivité électrique, la mobilité des porteurs de charge, et la bande interdite. En ce sens, dans le domaine des matériaux pour l'énergie, les pérovskites offrent une alternative intéressante aux matériaux semi-conducteurs classiques, tels que le silicium, avec un coût de fabrication souvent inférieur [12, 13].

De plus, les pérovskites peuvent être synthétisées sous différentes formes, y compris en couches minces [14, 15], en films polycristallins [16], et sous forme de nanocristaux [17]. Cette malléabilité dans la fabrication permet de les adapter à divers dispositifs, ce qui accentue encore leur importance pour la recherche et le développement en optoélectronique [18], en photonique [19] et en catalyse [20].

Ainsi, les pérovskites, de par leurs caractéristiques structurales et leur diversité chimique, occupent une place importante dans la physique des matériaux et offrent un potentiel considérable pour le développement de nouvelles technologies. Dans les sections suivantes, nous allons explorer en détail la structure des pérovskites, leurs propriétés physiques spécifiques, et les applications potentielles qui en découlent.

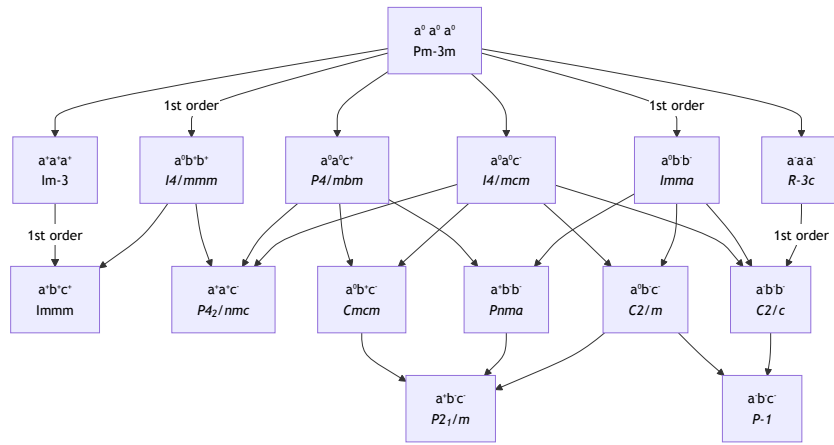


FIGURE 1.2 – Relations groupe-sous-groupe associées à des systèmes d'inclinaison d'octaèdres particuliers pour les pérovskites simples ABX_3

1.2.1 Structure Cristalline des Pérovskites

La structure cristalline idéale des pérovskites est de type cubique, dans cette configuration, les ions A occupent les positions aux sommets du cube, tandis que les ions B sont situés au centre, formant une structure octaédrique entourée de six anions X. Cette disposition crée une cage d'anions autour de chaque cation B, stabilisée par les interactions électrostatiques.

La stabilité de la structure cristalline cubique dépend des tailles relatives des ions A, B et X, qui influencent leur capacité à s'agencer dans cette configuration tridimensionnelle. En fonction des rayons ioniques, il est possible que la structure cubique soit légèrement modifiée pour former des arrangements plus complexes. Par exemple, des distorsions tétra-gonales, orthorhombiques ou rhomboédriques peuvent apparaître lorsque les dimensions atomiques ne permettent pas un ajustement parfait dans une configuration cubique.

Facteur de tolérance de Goldschmidt

Les prémices de ce Facteur de tolérance sont attribués à Richard Goldschmidt [22], il a en réalité été clairement introduit pour la première fois par V.A. Isupov en 1958 [23] pour les pyrochlores mais popularisé par Goldschmidt dans ses travaux ultérieurs sur les pérovskites, le facteur de tolérance de Goldschmidt (t) est souvent utilisé pour évaluer la stabilité d'une structure pérovskite en fonction des rayons ioniques. Il est défini par l'équation suivante :

TABLE 1.1 – Classification des structures pérovskites représentatives. Adapté de Ref. [21]

Catégorie	Exemple	Composition	Groupe d'espace	Type d'ordre
Pérovskites simples ABX₃				
Oxide	Tausonite	SrTiO ₃	$Pm\bar{3}m$	Cubique idéal
Oxide	Perovskite	CaTiO ₃	$Pbnm$	Tilt $a^-a^-c^+$
Oxide	Bridgmanite	MgSiO ₃	$Pbnm$	Tilt $a^-a^-c^+$
Oxide	Macedonite	PbTiO ₃	$P4mm$	Ferroélectrique
Halogénure	Neighborite	NaMgF ₃	$Pbnm$	Tilt $a^-a^-c^+$
Halogénure	Parascandolaite	KMgF ₃	$Pm\bar{3}m$	Cubique idéal
Pérovskites doubles A₂BB'X₆				
Fluorure	Elpasolite	K ₂ NaAlF ₆	$Fm\bar{3}m$	Ordre rock-salt
Fluorure	Cryolite	Na ₂ NaAlF ₆	$P2_1/n$	Ordre rock-salt, tilt
Oxide	Vapnikite	Ca ₂ CaUO ₆	$P2_1/n$	Ordre rock-salt, tilt
Halogénure	Cs ₂ AgBiBr ₆	Cs ₂ AgBiBr ₆	$Fm\bar{3}m$	Ordre rock-salt
Pérovskites à sites vacants				
Site A vacant	Skutterudite	CoAs ₃	$Im\bar{3}$	Tilt $a^+a^+a^+$
Site B vacant	Oskarssonite	AlF ₃	$R\bar{3}c$	Tilt $a^-a^-c^-$
Hydroxyde	Söhngeite	Ga(OH) ₃	$P4_2/nmc$	Tilt $a^+a^+c^-$
Double hydroxyde	Schoenfliesite	MgSn(OH) ₆	$Pn\bar{3}$	Tilt $a^+a^+a^+$
Antipérovskites A₃BX₆				
Métallique	Auricupride	AuCu ₃	$Pm\bar{3}m$	Cubique idéal
Métallique	Cohenite	CFe ₃	$Pm\bar{3}$	Tilt $a^-a^-c^+$
Quaternaire	Mg ₆ N ₂ SbBi	Mg ₆ N ₂ SbBi	$P4/mmm$	Ordre lamellaire
Quaternaire	Ca ₆ NAsBi ₂	Ca ₆ NAsBi ₂	$Fm\bar{3}m$	Ordre rock-salt
Pérovskites en couches				
Ruddlesden-Popper	Sr ₃ Ti ₂ O ₇	A _{n+1} B _n X _{3n+1}	$I4/mmm$	$n = 2$
Dion-Jacobson	RbLaNb ₂ O ₇	A'AB ₂ X ₇	$P4/mmm$	Bidimensionnel
Halogénure 2D	(MA) ₂ PbI ₄	A ₂ BX ₄	$P2_1/c$	$n = 1$
LDP	Cs ₃ Sb ₂ I ₉	A _{3+n} B _n X _{9+3n}	$P6_3/mmc$	Bi-couche

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1.1)$$

où r_A , r_B , et r_X sont les rayons ioniques des cations A, B, et de l'anion X respectivement. Lorsque $t \approx 1$, la structure cubique est généralement stable. Si t s'éloigne de 1, des distorsions peuvent apparaître. Par exemple, un facteur de tolérance inférieur à 1 indique une déviation vers des structures plus compactes, alors qu'un facteur supérieur à 1 peut induire une distorsion due à un empilement plus lâche des ions A dans la structure.

Le facteur octaédrique

Le facteur octaédrique noté (μ) est un autre paramètre important pour évaluer la stabilité des structures pérovskites. Il est défini par l'équation suivante :

$$\mu = \frac{r_B}{r_X}, \quad (1.2)$$

Ce facteur renseigne sur la compatibilité géométrique des ions au sein des octaèdres formés autour des ions B dans une structure pérovskite.

Les deux paramètres, le facteur de tolérance t et le facteur octaédrique μ , sont essentiels pour prédire la stabilité de la structure pérovskite. En général, une zone de formation des pérovskites existe pour des valeurs de t comprises entre 0,8 et 1,1, et des valeurs de μ situées entre 0,41 et 0,9.

Lorsque $t \approx 1$ et μ est dans l'intervalle optimal, une structure pérovskite cubique est souvent stable. Cependant, si t s'éloigne de 1 ou si μ n'est pas dans cet intervalle, la structure peut subir des distorsions ou adopter d'autres configurations cristallines.

Ainsi, en combinant les valeurs de t et μ , il est possible de cartographier une zone de stabilité pour les matériaux de structure pérovskite (Fig. 1.3).

La limite d'étirement (SL) correspond à la configuration où le cation A est si gros qu'il touche tous les 12 anions X définissant la cavité octaédrique. Cela ne peut arriver que dans une pérovskite cubique. On a alors $\sqrt{2}(r_B + r_X) = r_A + r_X$, soit $t = 1$ quelle que soit la valeur de μ .

La limite octaédrique (OL) correspond à la configuration où deux anions X d'un même octaèdre BX₆ sont en contact. On a alors $\sqrt{2}(r_B + r_X) = 2r_X$, soit $\mu = \sqrt{2} - 1$ quelle que soit la valeur de t .

Limites d'inclinaison (TL1 et TL2) se présentent lorsque les octaèdres BX₆ s'inclinent, le cation A doit se déplacer hors du centre de la cavité pour satisfaire le principe de non-ballotement de Goldschmidt i.e. dans un modèle atomique de type sphères rigides ces sphères ont tendance à être étroitement liées, de sorte qu'aucune ne puisse se déplacer librement.

Des limites d'étirement supplémentaires (SSL1 et SSL2) apparaissent quand les cations A ou B entrent en contact. Ces limites SSL1 et SSL2 se situent au-dessus de la limite SL, donc c'est cette dernière qui fixe la limite supérieure de t .

Les Limites chimiques (CL1 et CL2) proviennent du fait que les plus grands cations (Cs) et plus petits anions (F) fixent une limite supérieure à r_A/r_X . De même, le plus grand rapport octaédrique $\bar{\mu}$ est observé pour la combinaison $\text{Fr}^+/\text{Ac}^{3+}/\text{F}^-$.

Le Polyhedral Volume Ratio (PVR)

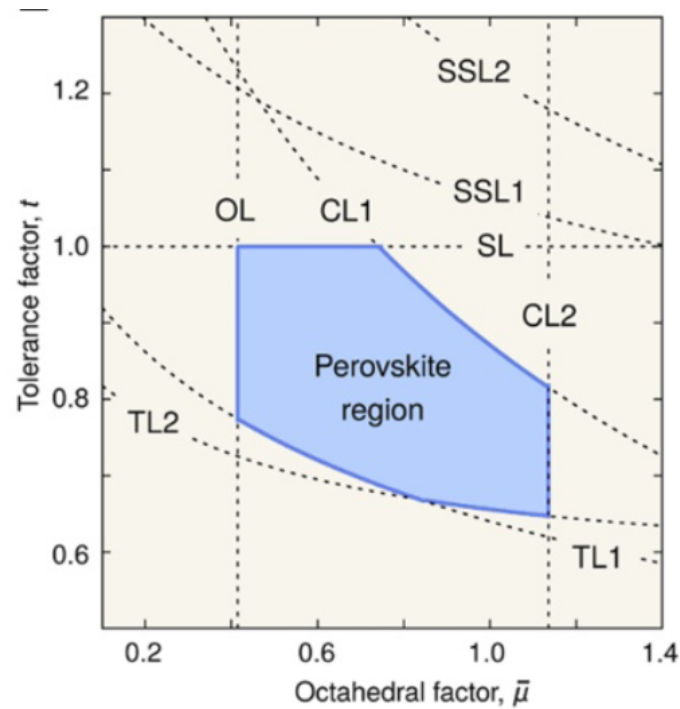


FIGURE 1.3 – Aire de stabilité des pérovskites ternaires (bleu), dérivée du principe de non-ballotement et de limites supplémentaires (lignes pointillées) : limites chimiques (CL1 et CL2), limite octaédrique (OL), limite d'étirement (SL), limites d'étirement secondaires (SSL1 et SSL2) et limites d'inclinaison (TL1 et TL2)

Image provenant de Ref. [24]

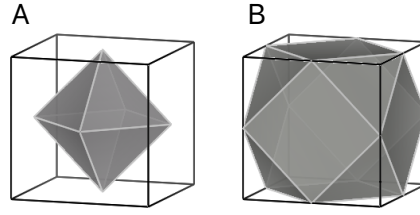


FIGURE 1.4 – (A) Octaèdre de coordination du site B
(B) Cuboctaèdre autour du site A

Le PVR est un concept introduit par Thomas en 1996 [25] utilisé pour évaluer la compatibilité géométrique entre les polyèdres présents dans les structures pérovskites, en particulier entre les polyèdres autour des cations A et B (Fig. 1.4). Il est défini comme le rapport des volumes des polyèdres autour des cations A et B :

$$\text{PVR} = \frac{V_{\text{octa}}}{V_{\text{cubo}}} \quad \text{Dans une pérovskite } Pm-3m, \text{ PVR} = \frac{\frac{4}{3}L_{BX}^3}{\frac{10}{3}L_{AX}^3} = \frac{2}{5} \cdot \frac{L_{BX}^3}{L_{AX}^3} \quad (1.3)$$

où V_{octa} est le volume de l'octaèdre autour du cation B , V_{cubo} est le volume du cuboctaèdre entourant le cation A et L_{BX} ainsi que L_{AX} sont respectivement les longueurs entre le cation B (A) et l'anion X dans la perovskite $Pm-3m$

De la même façon que le facteur de tolérance, il permet de prédire la stabilité des pérovskites.

De cette distribution (Fig. 1.5), une tendance émerge, celle des pérovskites à adopter des groupes d'espace avec un seul site pour les cations A et B , plutôt que plusieurs sites distincts (Fig. 1.5) pour ces cations, peut être interprétée comme un cas particulier de la 5^e règle de Pauling [27], également connue sous le nom de règle de parcimonie. Selon cette règle, "le nombre de types de constituants essentiellement différents dans un cristal tend à être réduit".

La 5^e règle de Pauling, appliquée aux pérovskites, met en évidence une préférence pour des structures simples avec des motifs récurrents, minimisant la diversité des environnements atomiques au sein du cristal. En d'autres termes, au lieu d'avoir plusieurs types de sites pour A et B , ce qui introduirait des environnements chimiques distincts, les pérovskites privilégient une configuration unique pour chaque type de site. Cela favorise non seulement la stabilité de la structure, mais limite également la complexité des interactions ioniques et électroniques, permettant ainsi d'atteindre un état plus stable avec un minimum d'énergie.

Déviations de la structure cubique idéale

Les pérovskites peuvent dévier de la structure cubique parfaite en raison de distorsions dans l'arrangement des ions. Ces distorsions sont souvent causées par des incompatibilités

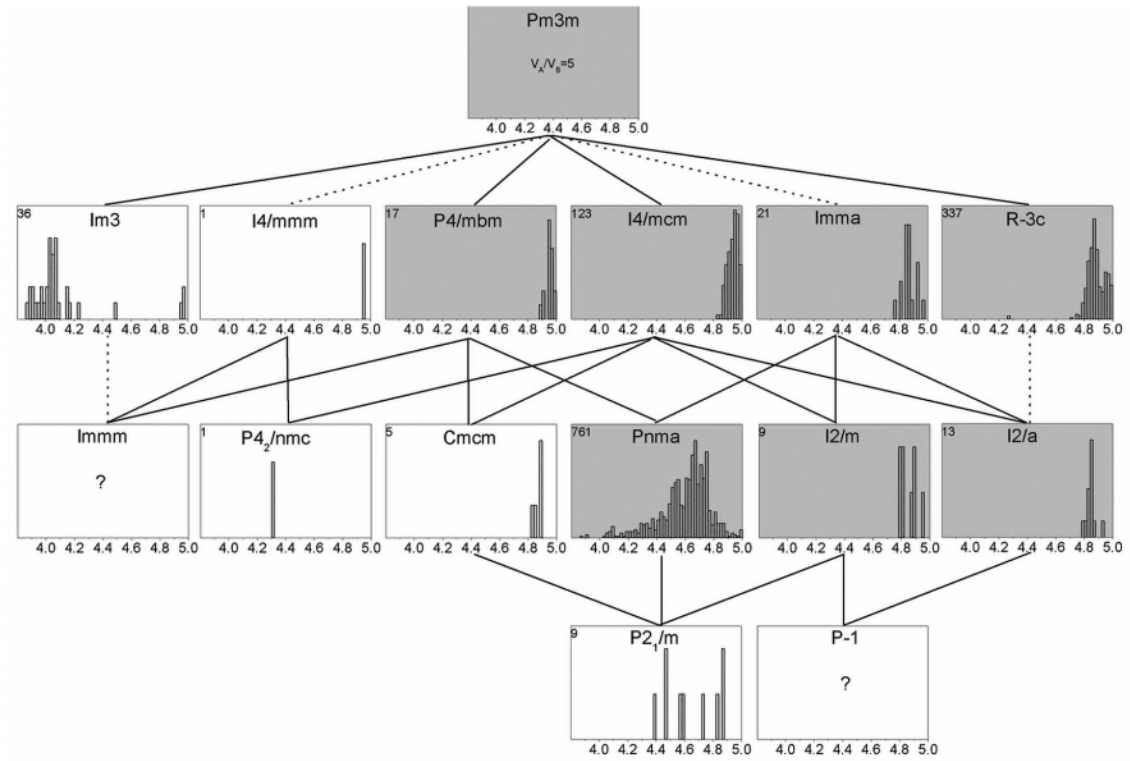


FIGURE 1.5 – Distribution des rapports de volumes polyédriques V_A/V_B pour des pérovskites ABX_3 , regroupées par groupe d'espace ; le nombre indiqué en haut à gauche de chaque panneau correspond au nombre total de structures. L'ombrage signale les structures avec un seul site cristallographique unique pour A et B. Image provenant de Ref. [26]

dans les tailles des ions A, B et X, ou par des effets de température et de pression. Les distorsions les plus courantes comprennent :

- **Distorsion tétragonale** : Ce type de distorsion est fréquent dans des pérovskites comme BaTiO_3 [28], où une extension ou compression le long d'un axe cristallographique provoque une modification de la symétrie cubique en symétrie tétragonale. Cette distorsion est cruciale pour le développement de propriétés ferroélectriques.
- **Distorsion orthorhombique** : Lorsque les cations A sont trop grands ou trop petits par rapport à la cavité formée par l'octaèdre BX_6 , une déformation orthorhombique peut apparaître, abaissant la symétrie du système et modifiant les propriétés mécaniques et électroniques.
- **Distorsion rhomboédrique** : Cette distorsion apparaît souvent sous l'effet de la température ou de pressions élevées, et est typique de pérovskites comme LaAlO_3 [29, 30]. Elle résulte d'une rotation des octaèdres BX_6 et conduit à des modifications des propriétés magnétiques et ferroélectriques. Pour une analyse plus approfondie de la nomenclature et de la classification des pérovskites, le lecteur est invité à se référer à l'article exhaustif de Mills et al. [31]. Cet article propose une hiérarchisation complète des composés du super-groupe pérovskite.

Notation de Glazer

La notation de Glazer [33] (Tab. 1.2) utilise des symboles pour représenter les rotations des octaèdres autour des axes cristallographiques dans une structure pérovskite. Les lettres a, b, et c correspondent aux axes x, y, et z respectivement. Les indices indiquent si les octaèdres sont inclinés ou non :

- Un indice "0" indique aucune rotation (tilt).
- Un indice "+" indique une rotation en phase (toutes les octaèdres tournent dans le même sens).
- Un indice "-" indique une rotation anti-phase (les octaèdres alternent leur direction de rotation).

Par exemple, la notation " $a^-b^+c^-$ " signifie que les octaèdres sont inclinés autour de l'axe b dans le même sens, mais alternent autour des axes a et c [34].

1.2.2 Types de pérovskites

Les pérovskites peuvent également être classées en différentes catégories, chacune présentant des caractéristiques uniques :

- **Doubles pérovskites** : Ces structures, représentées par la formule générale $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$, possèdent deux cations de type A et deux cations de type B dans leur réseau. Les doubles pérovskites, comme $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [35], présentent souvent des propriétés ferroélectriques et magnétiques améliorées [36], ce qui les rend intéressantes pour des applications en spintronique et en catalyse.

Classe d'inclinaison	Inclinaisons	Groupe d'espace
Pas d'inclinaison	$000(a^0a^0a^0)$	$Pn\bar{3}m(\#221)$
Une inclinaison	$00 - (a^0a^0c^-)$	$I4/mcm(\#140)$
	$00 + (a^0a^0c^+)$	$P4/mbm(\#127)$
Deux inclinaisons	$0 - - (a^0b^-b^-)$	$Imma(\#74)$
	$0 - + (a^0b^-c^+)$	$C2/m(\#12)$
	$0 + - (a^0b^+c^-)$	$Cmcm(\#63)$
	$0 + + (a^0b^+b^+)$	$I4/mmm(\#139)$
Trois inclinaisons	$- - - (a^-a^-a^-)$	$R3c(\#167)$
	$- + - (a^-b^+b^-)$	$C2/c(\#15)$
	$- + + (a^-b^+c^+)$	$P1(\#2)$
	$+ - - (a^+b^-b^-)$	$Pnma(\#62)$
	$+ + - (a^+b^+c^-)$	$P4_1/nmc(\#137)$
	$+ + + (a^+b^+c^+)$	$Im3(\#204)$

TABLE 1.2 – Tableau des systèmes d'inclinaison Glazer pour les structures pérovskites. [32]

- **Antipérovskites** : Ces structures ont une composition générale de type A_3BX_6 , où le cation B est généralement un métal de transition. Les antipérovskites, exhibent des propriétés particulières, notamment des caractéristiques de conduction ionique [37] et des comportements magnétiques intéressants en raison de leur arrangement unique des ions et en font des candidat prometteur pour les données stockage et conversion efficace de l'énergie, illustrés par une magnétorésistance géante (GMR) et effet magnétocalorique (MCE) [38, 16].
- **Pérovskites non stoechiométriques** : Ces pérovskites présentent des déséquilibres dans le rapport entre les cations A, B, et les anions X. Ce type de pérovskites est crucial pour des applications comme les conducteurs ioniques, où la présence de lacunes favorise la conduction ionique [39].

Les distorsions structurales et les variations dans la composition chimique des pérovskites ont des effets significatifs sur leurs propriétés physiques. Par exemple, les déviations par rapport à la symétrie cubique influencent les transitions de phase, la polarisation ferroélectrique, et la conductivité ionique. Ces propriétés peuvent être exploitées dans des applications technologiques telles que les dispositifs ferroélectriques, les super-condensateurs et

les capteurs de haute précision.

1.3 Diversité des propriétés

1.3.1 Propriétés de conductivité

La capacité à moduler finement les propriétés de conductivité des pérovskites, qu'elle soit électronique, ionique ou mixte, est au cœur de leur succès dans de nombreuses applications technologiques, telles que les cellules solaires, les piles à combustible ou la catalyse.

Conductivité aux interfaces et transport ionique

Un phénomène particulièrement remarquable est l'émergence d'une conductivité électronique élevée aux interfaces entre deux isolants pérovskites, comme dans le système $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ [40]. Ce "gaz d'électrons bidimensionnel" (2DEG) présente des mobilités impressionnantes pouvant dépasser $10\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ à basse température, résultant d'une reconstruction électronique complexe à l'interface [41].

Parallèlement, certaines pérovskites montrent une excellente conductivité ionique. Le composé $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) atteint une conductivité ionique de 0.1 S/cm à 800°C , ce qui en fait un électrolyte idéal pour les piles à combustible à oxyde solide [42].

Supraconductivité

Les pérovskites cuprates, telles que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), ont révolutionné la physique des supraconducteurs avec la découverte de la supraconductivité à haute température critique. Avec une température critique (T_c) supérieure à 90 K , ces matériaux permettent l'utilisation d'azote liquide comme réfrigérant, rendant les applications pratiques plus accessibles [43]. Cette propriété extraordinaire est intimement liée à la structure en couches de ces matériaux, où la supraconductivité se manifeste principalement dans les plans CuO_2 .

1.3.2 Propriétés optiques et photovoltaïques

La combinaison d'un coefficient d'absorption élevé sur une large partie du spectre solaire, d'une bande interdite (*gap*) directement ajustable par ingénierie compositionnelle et de longues longueurs de diffusion des porteurs de charge confère aux pérovskites un potentiel photovoltaïque exceptionnel.

Absorption et propriétés excitoniques

Les pérovskites halogénées présentent des propriétés optiques exceptionnelles qui ont révolutionné le domaine du photovoltaïque. Leur coefficient d'absorption, supérieur à 10^4 cm^{-1} à 600 nm, permet une absorption efficace de la lumière solaire même avec des couches très minces ($< 500 \text{ nm}$) [44]. Cette caractéristique, combinée à leur bande interdite directe et ajustable (1.2-3.0 eV), en fait des candidats idéaux pour les cellules solaires à couches minces.

Les pérovskites hybrides organiques-inorganiques, comme $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI), forment des excitons faiblement liés, avec des énergies de liaison typiquement de l'ordre de 10-70 meV [45]. Cette faible énergie de liaison favorise une séparation efficace des charges photo-générées à température ambiante, contribuant aux performances exceptionnelles des dispositifs photovoltaïques.

Transport de charges et performances photovoltaïques

Les pérovskites halogénées possèdent également des longueurs de diffusion des porteurs de charge remarquablement élevées, dépassant souvent $1 \mu\text{m}$ [46]. Cette propriété, combinée à une mobilité élevée des porteurs et à une recombinaison réduite, permet une extraction efficace des charges photo-générées. En conséquence, les cellules solaires à base de pérovskites ont connu une progression de rendement sans précédent, passant de 3.8% en 2009 à plus de 25.7% en 2023 [47], rivalisant ainsi avec les technologies photovoltaïques traditionnelles à base de silicium.

La possibilité d'ajuster la bande interdite des pérovskites halogénées en modifiant leur composition chimique (en particulier par substitution des halogènes) permet également d'optimiser leur réponse spectrale et de développer des cellules tandem à haut rendement. Des cellules tandem silicium/pérovskite ont ainsi démontré des rendements dépassant 29% [18].

1.3.3 Propriétés ferroélectriques et diélectriques

Les propriétés ferroélectriques et diélectriques des pérovskites sont au fondement de nombreuses technologies de pointe. Leur permittivité diélectrique élevée les rend indispensables pour les condensateurs à haute capacité, tandis que leur polarisation spontanée commutable est exploitée dans les mémoires non volatiles (FeRAM) et les dispositifs piézo-électriques.

Ferroélectricité et piézoélectricité

De nombreuses pérovskites oxydes, notamment BaTiO_3 et PbTiO_3 , présentent des propriétés ferroélectriques remarquables, caractérisées par une polarisation électrique spontanée réversible sous l'action d'un champ électrique [48]. Cette polarisation résulte du déplacement des cations Ti^{4+} par rapport au centre des octaèdres d'oxygène, créant un dipôle

électrique permanent.

Les pérovskites ferroélectriques présentent également des propriétés piézoélectriques exceptionnelles, permettant la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique et vice versa. Le système $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT) dopé au niobium atteint des coefficients piézoélectriques d_{33} supérieurs à $600 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ [49], ce qui en fait un matériau de choix pour les actionneurs, capteurs et transducteurs ultrasoniques.

Propriétés diélectriques et applications en mémoires

Les pérovskites présentent généralement des constantes diélectriques très élevées, particulièrement intéressantes pour les applications en stockage d'énergie. BaTiO_3 peut atteindre une constante diélectrique relative (ϵ_r) supérieure à 1000 à température ambiante, et dépassant 10,000 près de sa transition ferroélectrique [50].

Ces propriétés ferroélectriques et diélectriques sont exploitées dans les mémoires ferroélectriques non volatiles (FeRAM). Basées sur des pérovskites comme PZT ou $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), ces mémoires offrent des temps d'accès rapides (environ 100 nanosecondes) et une endurance supérieure à 100,000 cycles d'écriture [51], les rendant particulièrement adaptées pour les cartes à puce et les systèmes de sécurité.

1.3.4 Propriétés magnétiques

L'étude des propriétés magnétiques des pérovskites est d'un intérêt capital, notamment pour les manganites qui exhibent une magnétorésistance colossale (CMR), un phénomène prometteur pour les applications en spintronique et les capteurs magnétiques.

Ordres magnétiques et magnétorésistance colossale

Les pérovskites contenant des métaux de transition présentent une riche variété d'ordres magnétiques (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, ferrimagnétisme). Les manganites de formule $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$) sont particulièrement remarquables pour leur magnétorésistance colossale (CMR), avec des variations de résistance supérieures à 100 000% sous champ magnétique [52]. Ce phénomène, lié au double échange entre ions Mn^{3+} et Mn^{4+} , a ouvert la voie à de nombreuses applications en spintronique.

Matériaux semi-métal et applications en spintronique

Les doubles pérovskites comme $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) présentent un caractère semi métallique, avec une polarisation de spin quasi-totale (>90%) [53]. Dans ces matériaux, l'une des directions de spin présente un comportement métallique, tandis que l'autre direction présente un gap semi-conducteur, générant ainsi un courant naturellement polarisé en spin.

Cette propriété est particulièrement attractive pour les jonctions tunnel magnétiques et le stockage magnétique de données.

1.3.5 Multiferroïcité et couplage magnéto-électrique

Les pérovskites multiferroïques combinent plusieurs ordres ferroïques (ferroélectricité, ferromagnétisme, etc.), ouvrant la voie à des dispositifs où l'information magnétique peut être manipulée par un champ électrique et vice versa. BiFeO_3 (BFO) est le multiferroïque par excellence, présentant simultanément un ordre antiferromagnétique ($T_N = 643$ K) et ferroélectrique ($T_C = 1103$ K) à température ambiante, avec un couplage magnéto-électrique (défini par la suite dans la section 4.3) α_{ME} d'environ 1 mV/cm/Oe [54].

Les hétérostructures combinant des pérovskites multiferroïques (comme BFO) et des matériaux ferromagnétiques (comme $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) permettent un contrôle électrique de l'aimantation, offrant des perspectives fascinantes pour les mémoires magnétiques à faible consommation énergétique [55].

1.3.6 Défis actuels et perspectives

La structure pérovskite, de par sa flexibilité compositionnelle, englobe une vaste gamme de matériaux aux propriétés exceptionnelles. Cependant, la transition du laboratoire vers des applications industrielles fiables et à grande échelle se heurte à des défis significatifs qui varient grandement entre les familles de pérovskites, notamment les oxydes et les halogénures.

Stabilité et Durabilité : Un Défi Transversal

La stabilité à long terme est une préoccupation universelle, bien qu'elle se manifeste différemment selon la chimie du matériau.

- **Pour les pérovskites halogénées**, l'instabilité est principalement d'origine extrinsèque et intrinsèque. Les pérovskites hybrides comme $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sont notoirement sensibles à l'humidité, à la chaleur et à l'irradiation UV, ce qui provoque leur dégradation chimique [56]. Même les pérovskites tout-inorganiques (ex : CsPbI_3), bien que thermiquement plus robustes, peuvent souffrir d'instabilités de phase structurale à température ambiante, se convertissant en une phase non-pérovskite inactive [57]. Les stratégies de mitigation incluent l'ingénierie de composition, la passivation des défauts et l'encapsulation avancée.
- **Pour les pérovskites d'oxydes**, les défis sont différents. Bien que chimiquement très robustes, leur *stabilité fonctionnelle* est souvent compromise par la formation et la migration de défauts intrinsèques, comme les lacunes d'oxygène. Sous des conditions opératoires exigeantes (haute température, champ électrique), cette migration ionique peut dégrader de manière irréversible les propriétés ferroélectriques ou de

conduction, limitant la durée de vie des dispositifs comme les mémoires résistives (ReRAM) ou les piles à combustible (SOFC) [58].

Ingénierie Compositionnelle et Découverte de Nouveaux Matériaux

L'exploration de l'immense espace compositionnel des pérovskites est un enjeu majeur pour répondre aux contraintes de performance et environnementales.

- Dans le domaine des **pérovskites halogénées**, un effort de recherche colossal est consacré au remplacement du plomb toxique. Les alternatives basées sur l'étain (Sn^{2+}) sont prometteuses, comme le FASnI_3 qui a atteint des rendements photovoltaïques notables [59]. Cependant, l'instabilité de Sn^{2+} face à l'oxydation en Sn^{4+} reste un obstacle majeur. D'autres voies, comme les pérovskites doubles sans plomb (ex : $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$), sont explorées pour obtenir des matériaux stables et non toxiques, bien que leurs propriétés optoélectroniques, comme une large bande interdite indirecte, limitent pour l'instant leur efficacité [60].
- Pour les **pérovskites d'oxydes**, l'ingénierie compositionnelle vise plutôt à affiner des propriétés existantes. Le dopage ou la formation de solutions solides (ex : $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$, PZT) permet d'optimiser les réponses piézoélectriques. Le défi réside dans la découverte de nouvelles compositions offrant des fonctionnalités inédites, un processus de plus en plus accéléré par des méthodes de criblage computationnel à haut débit et l'intelligence artificielle [61].

Intégration et Industrialisation : Des Procédés Spécifiques

Le passage à l'échelle industrielle présente des verrous technologiques distincts pour chaque famille de pérovskites.

- La production de dispositifs à base de **pérovskites halogénées** repose sur des techniques de dépôt à basse température (dépôt par lame, impression à jet d'encre). Le défi principal est la fabrication de couches minces sur de grandes surfaces avec une qualité cristalline homogène, ce qui est critique pour obtenir des modules photovoltaïques à haute efficacité et stables [62]. L'optimisation des interfaces et le développement d'une encapsulation fiable et à bas coût sont également primordiaux.
- À l'inverse, l'intégration des **pérovskites d'oxydes** dans des dispositifs électroniques requiert des procédés à haute température (dépôt par ablation laser, épitaxie par jets moléculaires). Un défi technologique majeur est la croissance épitaxiale de films minces de haute qualité sur des substrats standards comme le silicium, ce qui implique de surmonter les désaccords de maille et de coefficient de dilatation thermique [63].

1.4 Conclusion

Les pérovskites représentent une classe de matériaux extraordinairement versatile, offrant une richesse de propriétés physiques et d'applications technologiques sans équivalent.

Leur flexibilité structurale et compositionnelle permet d'ajuster finement leurs propriétés électroniques, optiques, magnétiques et ferroélectriques pour des applications spécifiques. Les avancées récentes dans la compréhension fondamentale de ces matériaux et le développement de méthodes de synthèse innovantes ont ouvert la voie à des applications révolutionnaires dans le photovoltaïque, l'électronique, la catalyse et l'optoélectronique.

Malgré les défis persistants liés à la stabilité et à la toxicité du plomb, les recherches intensives sur les mécanismes de dégradation et les compositions alternatives laissent entrevoir un avenir prometteur pour ces matériaux fascinants. La combinaison de recherches fondamentales et d'ingénierie des dispositifs sera cruciale pour exploiter pleinement le potentiel des pérovskites dans les technologies du futur.

1.5 Bibliographie du Chapitre 1

- [1] Christopher J BARTEL et al. « New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides ». In : *Science advances* 5.2 (2019), eaav0693.
- [2] Gustav ROSE, Alexander von HUMBOLDT et Christian Gottfried EHRENBURG. *Mineralogisch-Geognostische Reise Nach Dem Ural, Dem Altai Und Dem Kaspischen Meere*. Berlin : Verlag der Sanderschen Buchhandlung (C.W. Eichhoff), 1842.
- [3] Carlos MOURE et Octavio PEÑA. « Recent advances in perovskites: Processing and properties ». In : *Progress in Solid State Chemistry* 43.4 (2015), p. 123-148.
- [4] Miguel A PEÑA et Jose LG FIERRO. « Chemical structures and performance of perovskite oxides ». In : *Chemical reviews* 101.7 (2001), p. 1981-2018.
- [5] S. KUMAR, V. SHARMA, N. KUMARI et al. « Recent advances in perovskite materials: exploring multifaceted properties for energy harvesting applications ». In : *Ionics* 30 (2024), p. 5159-5188.
- [6] J Georg BEDNORZ et K Alex MÜLLER. « Perovskite-type oxides—the new approach to high-T_c superconductivity ». In : *Reviews of Modern Physics* 60.3 (1988), p. 585.
- [7] A SI BHALLA, Ruyan GUO et Rustum ROY. « The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology ». In : *Materials research innovations* 4.1 (2000), p. 3-26.
- [8] Ajay Kumar JENA, Ashish KULKARNI et Tsutomu MIYASAKA. « Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects ». In : *Chemical Reviews* 119.5 (2019), p. 3036-3103.
- [9] Wei WANG, Moses O. TADÉ et Zongping SHAO. « Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment ». In : *Chemical Society Reviews* 44 (2015), p. 5371-5408.
- [10] Chonghe LI, Kitty Chi Kwan SOH et Ping WU. « Formability of ABO₃ perovskites ». In : *Journal of alloys and compounds* 372.1-2 (2004), p. 40-48.

- [11] Aslam HOSSAIN, Sanjay ROY et K. SAKTHIPANDI. « The external and internal influences on the tuning of the properties of perovskites: An overview ». In : *Ceramics International* 45.4 (2019), p. 4152-4166.
- [12] Sarah E SOFIA et al. « Roadmap for cost-effective, commercially-viable perovskite silicon tandems for the current and future PV market ». In : *Sustainable Energy & Fuels* 4.2 (2020), p. 852-862.
- [13] Molang CAI et al. « Cost-performance analysis of perovskite solar modules ». In : *Advanced Science* 4.1 (2017), p. 1600269.
- [14] Robert W SCHWARTZ. « Chemical solution deposition of perovskite thin films ». In : *Chemistry of materials* 9.11 (1997), p. 2325-2340.
- [15] Brandon R SUTHERLAND et al. « Perovskite thin films via atomic layer deposition ». In : *Advanced Materials* 27.1 (2015), p. 53-58.
- [16] Chang LIU, Yi-Bing CHENG et Ziyi GE. « Understanding of perovskite crystal growth and film formation in scalable deposition processes ». In : *Chemical Society Reviews* 49.6 (2020), p. 1653-1687.
- [17] Pengfei FU et al. « Perovskite nanocrystals: synthesis, properties and applications ». In : *Science Bulletin* 62.5 (2017), p. 369-380.
- [18] Antoni ROGALSKI et al. « The Perovskite Optoelectronic Devices—A Look at the Future ». In : *Small Methods* (2024), p. 2400709.
- [19] Brandon R SUTHERLAND et Edward H SARGENT. « Perovskite photonic sources ». In : *Nature Photonics* 10.5 (2016), p. 295-302.
- [20] Hirohisa TANAKA et Makoto MISONO. « Advances in designing perovskite catalysts ». In : *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 5.5 (2001), p. 381-387.
- [21] Roger H MITCHELL, Mark D WELCH et Anton R CHAKHMOURADIAN. « Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition ». In : *Mineralogical Magazine* 81.3 (2017), p. 411-461.
- [22] Victor M. GOLDSCHMIDT. « Die Gesetze der Krystallochemie ». In : *Die Naturwissenschaften* 14.21 (1926), p. 477-485.
- [23] V. A. ISUPOV. « Geometric criteria of structures of the pyrochlore type ». In : *Kristallografiya* 3 (1958), p. 99-100.
- [24] Marina R FILIP et Feliciano GIUSTINO. « The geometric blueprint of perovskites ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 115.21 (2018), p. 5397-5402.
- [25] NOEL W THOMAS. « The compositional dependence of octahedral tilting in orthorhombic and tetragonal perovskites ». In : *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 52.1 (1996), p. 16-31.
- [26] Maxim AVDEEV, El'ad N CASPI et Sergey YAKOVLEV. « On the polyhedral volume ratios V_A/V_B in perovskites ABX_3 ». In : *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 63.3 (2007), p. 363-372.

- [27] Jeremy K. BURDETT et Timothy J. McLARNAN. « An orbital interpretation of Pauling's rules ». In : *American Mineralogist* 69.7-8 (1984), p. 601-621.
- [28] B RAVEL et al. « Local structure and the phase transitions of BaTiO₃ ». In : *Ferroelectrics* 206.1 (1998), p. 407-430.
- [29] Christopher J HOWARD, Brendan J KENNEDY et Bryan C CHAKOUMAKOS. « Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition ». In : *Journal of Physics: Condensed Matter* 12.4 (2000), p. 349.
- [30] Helen D MEGAW et CNW DARLINGTON. « Geometrical and structural relations in the rhombohedral perovskites ». In : *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* 31.2 (1975), p. 161-173.
- [31] Stuart J. MILLS et al. « Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition ». In : *Mineralogical Magazine* 86.6 (déc. 2022), p. 1047-1079.
- [32] C. J. HOWARD et H. T. STOKES. « Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites ». In : *Acta Crystallographica Section B* 54.6 (déc. 1998), p. 782-789.
- [33] AM GLAZER. « Simple ways of determining perovskite structures ». In : *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* 31.6 (1975), p. 756-762.
- [34] Uthpala HERATH. « Glazer notation for octahedral tilting in perovskites ». In : *Uthpala Herath's Research Portal* (2022).
- [35] DD SARMA. « A new class of magnetic materials: Sr₂FeMoO₆ and related compounds ». In : *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 5.4 (2001), p. 261-268.
- [36] Yuichi SHIMAKAWA, Masaki AZUMA et Noriya ICHIKAWA. « Multiferroic compounds with double-perovskite structures ». In : *Materials* 4.1 (2011), p. 153-168.
- [37] Jingfeng ZHENG, Brian PERRY et Yiyang WU. « Antiperovskite superionic conductors: a critical review ». In : *ACS Materials Au* 1.2 (2021), p. 92-106.
- [38] Sergey V KRIVOVICHEV. « Minerals with antiperovskite structure: a review ». In : *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 223.1-2 (2008), p. 109-113.
- [39] G Nag BHARGAVI et Tanmaya BADAPANDA. « Nonstoichiometric perovskites and derivatives ». In : *Perovskite Metal Oxides* (2023), p. 81-118.
- [40] A OHTOMO et HY HWANG. « A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface ». In : *Nature* 427.6973 (2004), p. 423-426.
- [41] AD CAVIGLIA et al. « Two-dimensional quantum oscillations of the conductance at LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces ». In : *Physical Review Letters* 105.23 (2010), p. 236802.
- [42] Tatsumi ISHIHARA, Hideaki MATSUDA et Yusaku TAKITA. « Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor ». In : *Journal of the American Chemical Society* 116.9 (1994), p. 3801-3803.

- [43] Maw-Kuen WU et al. « Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure ». In : *Physical Review Letters* 58.9 (1987), p. 908.
- [44] N. G. PARK et al. « Towards stable and commercially available perovskite solar cells ». In : *Nature Energy* 1.11 (2016), p. 16152.
- [45] Atsuhiko MIYATA et al. « Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites ». In : *Nature Physics* 11.7 (2015), p. 582-587.
- [46] S. D. STRANKS et al. « Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber ». In : *Science* 342.6156 (2013), p. 341-344.
- [47] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. *Best Research-Cell Efficiency Chart*. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Accessed: 2024-10-30. 2024.
- [48] M.E. LINES et A.M. GLASS. « Principles and applications of ferroelectrics and related materials ». In : *Oxford University Press* (1977).
- [49] B. Jaffe et AL. *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, 1971.
- [50] J. BAK et al. « Interface polarization mechanism and thermally induced evolution of surface structures in BaTiO₃-based ferroelectric thin films ». In : *Scientific Reports* 6 (2016), p. 38433.
- [51] James F SCOTT. « Applications of modern ferroelectrics ». In : *Science* 315.5814 (2007), p. 954-959.
- [52] Y. TOKURA. *Colossal Magnetoresistive Oxides*. Gordon et Breach, 1994.
- [53] K. Kobayashi et AL. « Room-Temperature Magnetoresistance in an Oxide Material ». In : *Nature* 395 (1998), p. 677-680.
- [54] J. Wang et AL. « Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Films ». In : *Science* 299 (2003), p. 1719-1722.
- [55] J. T. Heron et AL. « Electric Field Control of Magnetism ». In : *Nature* 516 (2014), p. 370-373.
- [56] D. WANG et al. « Stability of perovskite solar cells ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 147 (2016), p. 255-275.
- [57] Giles E. EPERON et al. « Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells ». In : *Journal of Materials Chemistry A* 3.39 (2015), p. 19688-19695.
- [58] Rainer WASER et al. « Redox-Based Resistive Switching Memories (ReRAM) ». In : *Advanced Materials* 21.25-26 (2009), p. 2632-2663.
- [59] Igor KOPACIC et al. « Lead-Free Tin-Based Perovskite Solar Cells: A Review of the Present State-of-the-Art ». In : *Advanced Energy Materials* 8.33 (2018), p. 1802138.

- [60] Adam H. SLAVNEY et al. « A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetimes for Photovoltaic Applications ». In : *Journal of the American Chemical Society* 138.7 (2016), p. 2138-2141.
- [61] Ankit AGRAWAL et Alok CHOUDHARY. « Perspective: Materials informatics and big data: Realization of the “fourth paradigm” of science in materials science ». In : *APL Materials* 4.5 (2016), p. 053208.
- [62] Jino KIM, Gyeongho KIM et Nam-Gyu PARK. « Upscaling of Perovskite Solar Cells: Toward Industrialization ». In : *Joule* 2.7 (2018), p. 1249-1268.
- [63] Darrell G. SCHLOM et al. « Strain Tuning of Ferroelectric Thin Films ». In : *Annual Review of Materials Research* 37 (2007), p. 589-626.

Chapitre 2

Modélisation des Matériaux par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La modélisation des matériaux à l'échelle atomique repose sur la résolution des lois de la mécanique quantique. Ce chapitre expose les fondements théoriques qui permettent de passer du problème quasi-insoluble des interactions entre de multiples électrons à des méthodes de calcul robustes et prédictives. Nous commencerons par poser le problème fondamental, puis nous introduirons la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) comme une solution élégante, avant de détailler ses approximations et sa mise en œuvre pratique.

2.1 Le Défi du Problème à N-Corps : De Schrödinger à Hartree-Fock

Au cœur de la physique de la matière condensée se trouve le défi de décrire le comportement collectif d'un très grand nombre de particules en interaction : les électrons et les noyaux. La pierre angulaire de cette description est l'équation de Schrödinger, mais sa résolution directe pour des systèmes réels se heurte à un mur de complexité computationnelle.

2.1.1 L'équation de Schrödinger à N-corps : une complexité exponentielle

Le comportement de tout système quantique est régi par l'équation de Schrödinger. Dans sa forme dépendante du temps, elle décrit l'évolution de la fonction d'onde Ψ du

système :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (2.1)$$

où $\hat{H}$ est l'opérateur hamiltonien qui contient toutes les informations sur les énergies cinétiques et potentielles des particules [1].

La fonction d'onde à plusieurs électrons, $\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \dots; \mathbf{r}_N, \sigma_N)$, est l'objet central. C'est un champ scalaire complexe qui dépend des coordonnées spatiales $\mathbf{r}_i$ et des spins σ_i de chacun des N électrons. Sa partie spatiale est définie dans un espace cartésien de dimension $3N$. Pour saisir l'ampleur du problème, imaginons que l'on veuille stocker cette fonction d'onde sur une grille numérique. Si l'on discrétise chaque dimension spatiale en M points, il faudrait M^{3N} points de grille. Pour une simple molécule de méthane (10 électrons) et $M = 10$ points de discrétisation par dimension, cela représente 10^{30} points, un nombre qui dépasse la capacité de tous les ordinateurs du monde. Cette "malédiction de la dimensionnalité" rend la résolution directe de l'équation de Schrödinger impossible pour tout système contenant plus d'une poignée d'électrons.

2.1.2 Première simplification fondamentale : l'approximation de Born-Oppenheimer

Une simplification cruciale et physiquement justifiée consiste à séparer le mouvement des noyaux atomiques de celui, beaucoup plus rapide, des électrons. C'est l'*approximation de Born-Oppenheimer* [2]. Les noyaux étant des milliers de fois plus massifs que les électrons, leur vitesse est bien plus faible. On peut donc considérer, du point de vue des électrons, que les noyaux sont fixes à des positions données $\mathbf{R}_I$. Cette approximation permet de découpler le problème en deux parties : un problème électronique pour une configuration nucléaire fixe, et un problème de dynamique nucléaire sur la surface d'énergie potentielle générée par les électrons.

Nous pouvons alors nous concentrer sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour les électrons seuls, dans le champ statique des noyaux. L'hamiltonien purement électronique s'écrit :

$$\hat{H}_{elec} = \underbrace{\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_i \left(-\sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right)}_{\hat{V}_{ext}} \quad (2.2)$$

Ici, $\hat{T}_e$ est l'énergie cinétique des électrons, $\hat{V}_{ee}$ l'interaction coulombienne répulsive entre les électrons, et $\hat{V}_{ext}$ le potentiel externe attractif créé par les noyaux fixes. Bien que simplifiée, cette définition reste un problème à N -corps insoluble en raison du terme d'interaction $\hat{V}_{ee}$.

2.1.3 Une tentative historique : la méthode de Hartree-Fock et ses limites

Historiquement, une des premières approches pour contourner la complexité de la fonction d'onde Ψ fut la méthode de Hartree-Fock (HF) [3, 4]. L'idée est d'approximer la fonction d'onde à N électrons, qui est un objet complexe, par une forme plus simple : un unique déterminant de Slater [5], construit à partir de N orbitales monoélectroniques ϕ_i :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

Cette forme garantit l'antisymétrie de la fonction d'onde requise pour les fermions (principe de Pauli). En appliquant le principe variationnel pour minimiser l'énergie, on obtient un système de N équations couplées, une pour chaque orbitale ϕ_i . Chaque électron évolue dans un champ moyen (le *champ auto-cohérent*) créé par les $N - 1$ autres électrons.

La méthode HF transforme le problème à N corps en N équations à un électron couplées, une tâche bien plus simple. Elle inclut l'interaction d'échange exacte entre électrons de même spin, mais elle néglige un aspect crucial : la **corrélacion électronique**. Elle ignore comment le mouvement d'un électron est influencé en temps réel par la position des autres électrons pour minimiser leur répulsion. Cette omission rend la méthode HF souvent imprécise pour de nombreuses applications en science des matériaux.

2.2 La Révolution Conceptuelle : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Face à la complexité de la fonction d'onde, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) propose un changement de paradigme radical. Au lieu de la fonction d'onde, la variable fondamentale devient la **densité électronique**, $n(\mathbf{r})$, une fonction de seulement 3 variables spatiales, quel que soit le nombre d'électrons dans le système.

2.2.1 Le changement de paradigme : les théorèmes fondateurs de Hohenberg-Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK), publiés en 1964, constituent le socle mathématique rigoureux de la DFT [6].

1. **Premier théorème** : Le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$. Par conséquent, puisque V_{ext} fixe l'hamiltonien, toutes les propriétés du système (y compris la fonction d'onde et l'énergie totale) sont également des fonctionnelles de $n_0(\mathbf{r})$.

Preuve (par l'absurde) :

- (a) Supposons qu'il existe deux potentiels externes différents $V_{ext}(\mathbf{r})$ et $V'_{ext}(\mathbf{r})$ (différant par plus qu'une constante) qui donnent la même densité d'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.
- (b) Ces potentiels correspondent à deux hamiltoniens $\hat{H}$ et $\hat{H}'$, avec des fonctions d'onde d'état fondamental Ψ et Ψ' et des énergies E_0 et E'_0 .
- (c) Appliquons le principe variationnel à $\hat{H}$ avec la fonction d'onde "test" Ψ' :

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | \hat{H}' + V_{ext} - V'_{ext} | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int [V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

- (d) De même, en appliquant le principe variationnel à $\hat{H}'$ avec Ψ :

$$\begin{aligned} E'_0 &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{H} + V'_{ext} - V_{ext} | \Psi \rangle \\ &= E_0 + \int [V'_{ext}(\mathbf{r}) - V_{ext}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

- (e) En additionnant les deux inégalités, $E_0 < E'_0 + \dots$ et $E'_0 < E_0 - \dots$, on aboutit à la contradiction : $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$. L'hypothèse de départ est donc fausse.

2. **Deuxième théorème (Principe variationnel) :** Il existe une fonctionnelle universelle de l'énergie $F_{HK}[n] = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ qui ne dépend pas du potentiel externe. L'énergie totale du système $E[n] = F_{HK}[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ atteint sa valeur minimale, qui est l'énergie de l'état fondamental E_0 , pour la densité de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

Ces théorèmes sont révolutionnaires : ils prouvent qu'il est possible de calculer l'énergie de l'état fondamental en minimisant une fonctionnelle de la densité, sans jamais avoir besoin de la fonction d'onde à N corps. Le problème est que la forme exacte de la fonctionnelle universelle $F_{HK}[n]$ reste inconnue.

2.2.2 La mise en œuvre pratique : le système auxiliaire et les équations de Kohn-Sham

C'est ici qu'intervient l'approche de Kohn et Sham (KS) de 1965, qui rend la DFT utilisable en pratique [7]. L'idée est de remplacer le problème des électrons en interaction par un problème auxiliaire d'électrons **non-interagissants**, évoluant dans un potentiel effectif V_{KS} choisi de telle sorte que la densité électronique de ce système fictif soit exactement la même que celle du système réel.

Pour ce faire, l'énergie totale est réécrite de manière astucieuse :

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.4)$$

où :

- $T_s[n]$ est l'énergie cinétique du système non-interagissant (que l'on sait calculer).
- $E_H[n]$ est l'énergie de Hartree, c'est-à-dire la répulsion électrostatique classique de la densité avec elle-même : $E_H[n] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$.
- $E_{xc}[n]$ est l'**énergie d'échange-corrélation**. Ce terme est la clé de la méthode. Il est défini pour contenir toute la complexité quantique du problème : la différence d'énergie cinétique entre le système réel et le système fictif, ainsi que toutes les interactions non-classiques d'échange et de corrélation.

En appliquant le principe variationnel à cette nouvelle expression de l'énergie, on obtient un jeu de N équations à un électron, les **équations de Kohn-Sham** :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

Les ϕ_i sont les orbitales de Kohn-Sham, qui permettent de reconstruire la densité : $n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$ (avec f_i le facteur d'occupation). Le potentiel effectif $V_{KS}(\mathbf{r})$ est la somme de trois contributions :

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

où $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree et $V_{xc}(\mathbf{r})$ est le **potentiel d'échange-corrélation**, défini comme la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation :

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

Comme le potentiel V_{KS} dépend de la densité, qui elle-même dépend des orbitales solutions, ces équations doivent être résolues de manière **auto-cohérente**, comme nous le verrons plus loin. La DFT a ainsi transformé le problème insoluble à N corps en un problème à un corps soluble, à condition de connaître la forme de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$.

2.3 Le Cœur des Approximations : De l'Échange-Corrélation à DFT+U

L'élégance des équations de Kohn-Sham repose sur le fait qu'elles sont formellement exactes. Cependant, cette exactitude cache une difficulté majeure : la forme exacte de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$ est inconnue et constitue le "Saint Graal" de la DFT. Toute la puissance prédictive de la DFT dépend donc de la qualité des approximations utilisées pour ce terme. Cette section présente la hiérarchie des approximations, de la plus simple à des corrections plus sophistiquées pour des cas spécifiques.

2.3.1 La fonctionnelle d'échange-corrélation : la clé inconnue

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$ englobe les effets quantiques les plus complexes :

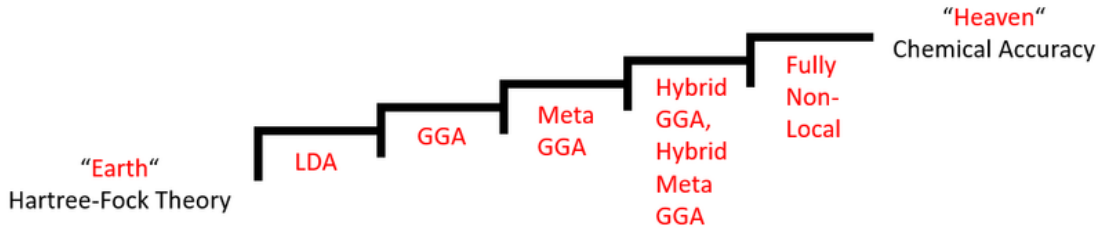


FIGURE 2.1 – L'échelle de Jacob de la DFT, qui classe les fonctionnelles d'échange-corrélation par ordre croissant de complexité et de précision.

1. **L'échange** : Un effet purement quantique découlant du principe de Pauli, qui tend à maintenir les électrons de même spin séparés.
2. **La corrélation** : Les mouvements des électrons sont corrélés pour minimiser leur répulsion coulombienne.
3. **La contribution cinétique** : La différence entre l'énergie cinétique du système réel en interaction et celle du système auxiliaire non-interagissant de Kohn-Sham.

Trouver une fonctionnelle universelle et précise pour $E_{xc}[n]$ est un défi immense. La stratégie consiste donc à construire des approximations de plus en plus sophistiquées.

2.3.2 L'échelle des approximations

Perdew et Schmidt ont imaginé une "échelle" menant au paradis de la précision chimique [8](Fig. 2.1), où chaque barre représente un niveau d'approximation plus complexe et potentiellement plus précis.

Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'*Approximation de la Densité Locale (LDA)* [7] est le premier barreau de cette échelle et constitue l'approximation la plus simple. Elle suppose que l'énergie d'échange-corrélation en un point $\mathbf{r}$ de l'espace ne dépend que de la valeur de la densité électronique *en ce même point*, $n(\mathbf{r})$. La valeur utilisée est celle du gaz d'électrons homogène (HEG), un système modèle dont l'énergie a été calculée avec une grande précision par des méthodes de Monte Carlo quantique [9] puis paramétrisée pour être utilisée dans les calculs DFT [10].

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{HEG}}(n(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (2.7)$$

où $\epsilon_{xc}^{\text{HEG}}(n)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du HEG. Pour les systèmes magnétiques, on utilise sa généralisation, la LSDA (*Local Spin Density Approximation*), qui dépend des densités de spin-up $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ et spin-down $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$.

- *Avantages* : Simple, robuste et peu coûteuse en calcul. Elle est étonnamment efficace pour décrire les propriétés structurales et vibrationnelles des solides métalliques

denses, où la densité électronique est relativement uniforme. Son succès inattendu provient en partie d'une compensation d'erreurs.

- *Inconvénients* : La LDA a tendance à la **sur-liaison** : elle prédit des énergies de cohésion trop élevées et des longueurs de liaison trop courtes. Elle échoue systématiquement à décrire les interactions à longue portée comme les forces de van der Waals et décrit mal les liaisons hydrogène.

Approximations du Gradient Généralisé (GGA)

Pour améliorer la LDA, les *Approximations du Gradient Généralisé (GGA)* constituent le deuxième barreau de l'échelle. Elles ajoutent une dépendance non seulement à la densité locale $n(\mathbf{r})$, mais aussi à la variation de cette densité, c'est-à-dire à son gradient $\nabla n(\mathbf{r})$.

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n, \nabla n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (2.8)$$

Les GGA ne sont pas une simple expansion en gradient (qui échouerait), mais des formes fonctionnelles complexes construites pour respecter certaines contraintes physiques exactes (règles de somme, limites asymptotiques, etc.). Des fonctionnelles GGA populaires incluent PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [11] ou BLYP (construite à partir des travaux de Becke pour l'échange [12] et de Lee, Yang et Parr pour la corrélation [13]).

- *Avantages* : Amélioration significative par rapport à la LDA pour les énergies de liaison des molécules et la description des liaisons hydrogène. Elles sont devenues le standard pour la plupart des calculs en physique du solide et en chimie quantique.
- *Inconvénients* : Elles corrigent souvent trop la sur-liaison de la LDA, conduisant à une **sous-liaison** (longueurs de liaison trop grandes, énergies de cohésion trop faibles). Elles sont toujours incapables de décrire les interactions de van der Waals et, surtout, elles échouent pour les systèmes dits *fortement corrélés*.

2.3.3 Au-delà des approximations standard : traitement des corrélations fortes avec DFT+U

Les approximations LDA et GGA échouent de manière spectaculaire pour une classe importante de matériaux : les *systèmes fortement corrélés*. Ce sont typiquement des oxydes de métaux de transition ou des composés de terres rares, où les électrons des orbitales d ou f sont très localisés. Dans ces systèmes, l'erreur d'auto-interaction (un électron interagissant avec lui-même), qui est mal annulée dans les fonctionnelles simples, conduit à une délocalisation excessive de ces électrons. En conséquence, la DFT standard prédit souvent de manière erronée que des isolants de Mott (comme NiO ou CoO) sont des métaux.

Le modèle de Hubbard pour la localisation électronique

Pour corriger ce défaut, la méthode *DFT+U* a été développée [14]. L'approche s'inspire du *modèle de Hubbard* [15], un modèle minimaliste mais puissant pour décrire la physique

des électrons corrélés. Son hamiltonien s'écrit :

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + \text{h.c.}) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (2.9)$$

Ce modèle décrit la compétition entre l'énergie cinétique (terme en t), qui favorise la délocalisation des électrons, et la répulsion coulombienne sur site (terme en U), qui favorise leur localisation. Le paramètre de Hubbard U est le coût énergétique pour placer deux électrons sur le même site atomique. Lorsque la répulsion U est bien plus grande que l'énergie cinétique t , les électrons se localisent pour éviter cette pénalité énergétique, ce qui peut transformer un métal en un **isolant de Mott-Hubbard**, comme schématisé sur la figure 2.2.

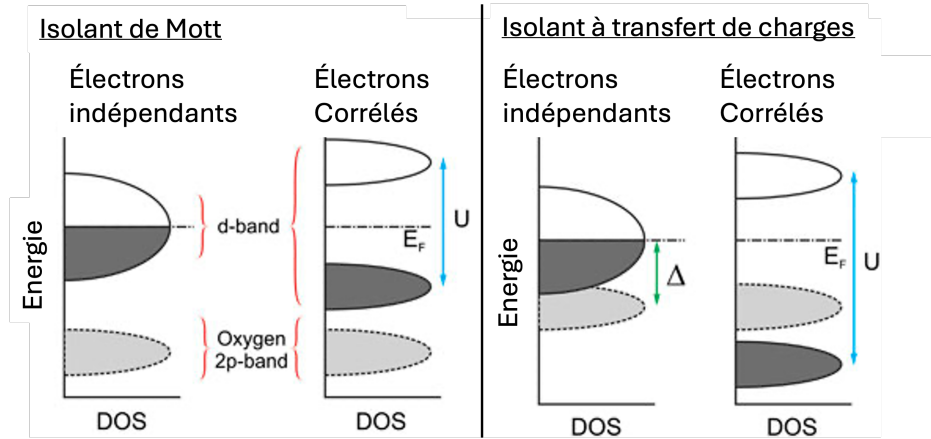


FIGURE 2.2 – Schématisation de l'effet de la corrélation électronique. À gauche, un modèle d'électrons indépendants forme une bande métallique à moitié remplie. À droite, l'interaction de Coulomb sur site U divise cette bande en une bande inférieure de Hubbard (pleine) et une bande supérieure de Hubbard (vide), ouvrant un gap et créant un isolant de Mott-Hubbard.

L'approche DFT+U : principe et implémentation

La méthode DFT+U ajoute une correction inspirée du terme de Hubbard à la fonctionnelle d'énergie totale, mais de manière sélective, uniquement pour les orbitales localisées (d ou f) où les effets de corrélation sont les plus forts. Dans la formulation simplifiée et rotationnellement invariante de Dudarev et al. [16], la correction s'écrit :

$$E_{\text{corr}} = \frac{U_{\text{eff}}}{2} \sum_{m,\sigma} [n_{m,\sigma}^\sigma (1 - n_{m,\sigma}^\sigma)] , \quad (2.10)$$

où $U_{\text{eff}} = U - J$ est un paramètre effectif et $n_{m,\sigma}^\sigma$ est l'élément diagonal de la *matrice densité locale* $n_{m,m'}^\sigma$, définie dans la base des orbitales atomiques dégénérées $\{\phi_m\}$ du sous-espace corrélé (site donné) :

$$n_{m,m'}^\sigma = \sum_{k\nu} f_{k\nu\sigma} \langle \phi_m | \psi_{k\nu\sigma} \rangle \langle \psi_{k\nu\sigma} | \phi_{m'} \rangle , \quad (2.11)$$

de sorte que $n_{m,m}^\sigma$ représente l'occupation de l'orbitale m de spin σ . De manière équivalente, on peut écrire

$$E_{\text{corr}} = \frac{U_{\text{eff}}}{2} \sum_{\sigma} \text{Tr} [n^{\sigma} (1 - n^{\sigma})] . \quad (2.12)$$

Cette correction agit comme une pénalité énergétique qui est minimisée lorsque les orbitales sont soit complètement pleines ($n = 1$), soit complètement vides ($n = 0$), favorisant la localisation électronique et corrigeant ainsi la tendance à la délocalisation des fonctionnelles LDA/GGA dans les isolants de Mott.

Détermination et limites du paramètre U

Le principal inconvénient de la méthode DFT+ U est son caractère semi-empirique. La valeur du paramètre U (ou U_{eff}) n'est pas une prédiction de la théorie et doit être fournie. Elle peut être déterminée de plusieurs manières :

- **Ajustement empirique** : On ajuste la valeur de U pour reproduire une propriété expérimentale connue, comme le gap électronique, le paramètre de maille ou le moment magnétique.
- **Calculs ab initio** : On peut calculer U à partir de principes premiers en utilisant des méthodes comme la réponse linéaire (LR-DFT) ou l'approximation des phases aléatoires contraintes (cRPA).

L'inconvénient est que la valeur optimale de U peut dépendre de la propriété étudiée et de l'environnement chimique, ce qui rend son utilisation délicate. Malgré ses limites, DFT+ U est un outil pragmatique et largement utilisé qui améliore considérablement la description des systèmes fortement corrélés pour un coût de calcul très modéré.

2.4 De la Théorie au Calcul : Mise en Œuvre pour les Solides Périodiques

La résolution des équations de Kohn-Sham pour un système périodique comme un cristal nécessite un ensemble d'outils numériques et de concepts théoriques spécifiques. Des logiciels comme *VASP* (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [17] combinent ces techniques pour réaliser des calculs DFT de manière efficace et précise. Cette section détaille les ingrédients clés de cette mise en œuvre.

2.4.1 La base d'ondes planes et la périodicité : le théorème de Bloch

La propriété la plus importante d'un cristal est sa **périodicité**. Le potentiel électrostatique créé par les noyaux, $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, possède la même périodicité que le réseau cristallin, c'est-à-dire $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$ pour tout vecteur $\mathbf{R}$ du réseau de Bravais. Le **théorème de Bloch** [18] stipule que les fonctions d'onde électroniques dans un tel potentiel périodique

peuvent s'écrire sous la forme :

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

où $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ est une onde plane et $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est une fonction ayant la même périodicité que le réseau. Le vecteur $\mathbf{k}$ est un vecteur de l'espace réciproque, confiné à la première **zone de Brillouin**, et n est l'indice de bande.

Cette forme est extrêmement avantageuse car la fonction périodique $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ peut être développée en une série de Fourier discrète sur les vecteurs du réseau réciproque $\mathbf{G}$:

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

La fonction d'onde complète s'écrit alors comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$

En théorie, cette somme est infinie. En pratique, on la tronque en introduisant une **énergie de coupure** (E_{cut}). Seules les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à cette coupure sont incluses dans la base :

$$\frac{\hbar^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2m} \leq E_{\text{cut}} \quad (2.14)$$

Le choix de E_{cut} est un compromis crucial entre la précision du calcul (qui augmente avec E_{cut}) et le coût computationnel.

Le théorème de Bloch permet de transformer le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger dans tout le cristal en une série de problèmes indépendants, un pour chaque vecteur d'onde $\mathbf{k}$ de la zone de Brillouin. Pour chaque $\mathbf{k}$, on obtient un spectre discret d'énergies $\varepsilon_n(\mathbf{k})$, qui forment les **bandes d'énergie** du solide, comme illustré sur la figure 2.3.

2.4.2 Simplification du potentiel ionique : l'approche des pseudo-potentiels

Les électrons d'un atome peuvent être divisés en deux groupes : les **électrons de cœur**, fortement liés au noyau et chimiquement inertes, et les **électrons de valence**, qui participent aux liaisons chimiques. Près du noyau, les fonctions d'onde des électrons de valence oscillent rapidement, ce qui nécessiterait une énergie de coupure E_{cut} très élevée (et donc un coût de calcul prohibitif) pour être décrites avec des ondes planes.

L'idée du **pseudopotentiel** est de remplacer le potentiel coulombien fort du noyau. L'introduction des pseudopotentiels à norme conservée [19] a constitué une avancée majeure pour la précision et la transférabilité. (voir figure 2.4). Ce dernier est conçu pour reproduire exactement le comportement des électrons de valence en dehors d'un certain **rayon de coupure** (r_c). À l'intérieur de ce rayon, la pseudo-fonction d'onde est lisse et sans nœuds.

Cette approche présente deux avantages majeurs :

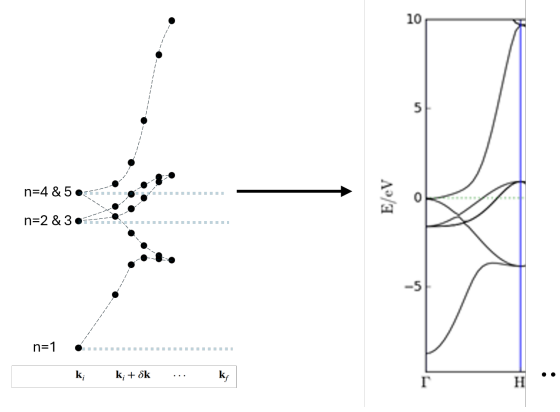


FIGURE 2.3 – Illustration du passage des niveaux d'énergie discrets (à gauche) à la structure de bande électronique (à droite) dans un cristal de fer bcc. Pour chaque vecteur d'onde $\mathbf{k}$, on obtient une série de valeurs propres discrètes $\varepsilon_n(\mathbf{k})$. En traçant ces énergies le long d'un chemin de haute symétrie dans la zone de Brillouin, on obtient la structure de bande électronique du matériau.

1. Elle réduit le nombre d'électrons à traiter explicitement.
2. Les pseudo-fonctions d'onde lisses peuvent être décrites avec une base d'ondes planes beaucoup plus petite (un E_{cut} plus faible).

Des méthodes modernes comme la *Projector Augmented-Wave (PAW)* [20], utilisée dans VASP, combinent l'efficacité des pseudopotentiels avec la précision des calculs tous-électrons en reconstruisant la forme exacte de la fonction d'onde près des noyaux.

2.4.3 L'intégration dans l'espace réciproque : l'échantillonnage de la zone de Brillouin

Pour calculer des propriétés macroscopiques comme l'énergie totale ou la densité électronique, il faut en théorie intégrer les contributions de tous les vecteurs d'onde $\mathbf{k}$ de la zone de Brillouin (BZ). Numériquement, cette intégrale continue est remplacée par une somme discrète sur une grille de points $\mathbf{k}$, appelée grille de **k-points**.

$$\int_{\text{BZ}} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \approx \sum_i w_i f(\mathbf{k}_i) \quad (2.15)$$

La précision de cette intégration dépend de la densité de la grille. Des schémas d'échantillonnage efficaces, comme celui de *Monkhorst-Pack* [21, 22], sont utilisés pour générer des grilles de points $\mathbf{k}$ uniformes qui exploitent les symétries du cristal pour minimiser le nombre de calculs nécessaires. Le choix de la densité de la grille de $\mathbf{k}$ -points est, avec E_{cut} , un paramètre de convergence crucial.

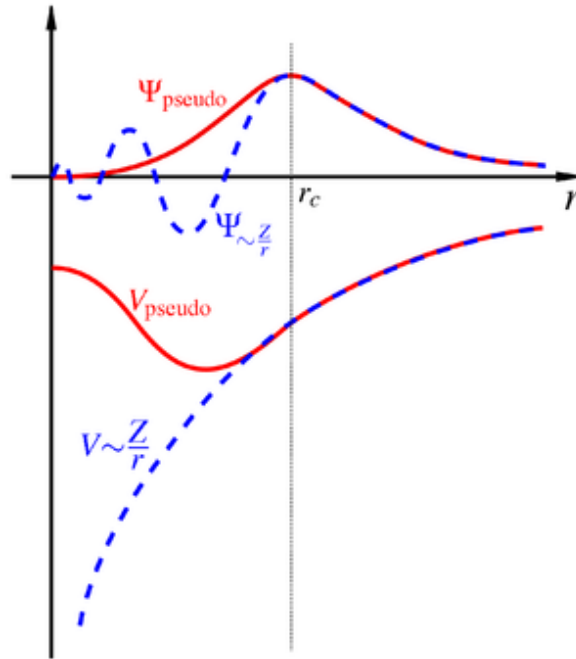


FIGURE 2.4 – Comparaison schématique entre la fonction d’onde réelle d’un électron de valence (bleu), qui oscille rapidement près du noyau, et la pseudo-fonction d’onde correspondante (rouge), qui est lisse. Au-delà d’un rayon de coupure r_c , les deux fonctions d’onde et les potentiels coïncident.

2.4.4 La recherche de la solution : l’algorithme auto-cohérent (SCF)

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues de manière auto-cohérente, car le potentiel V_{KS} dépend de la densité électronique $n(\mathbf{r})$, qui est elle-même calculée à partir des orbitales ϕ_i , qui sont les solutions des équations. Ce problème est résolu par un cycle itératif appelé **boucle d’auto-cohérence** ou SCF (*Self-Consistent Field*), illustré sur la figure 2.5.

Le processus est le suivant :

1. **Initialisation** : On part d’une densité électronique initiale $n_{in}(\mathbf{r})$ (par exemple, une superposition de densités atomiques).
2. **Construction de l’hamiltonien** : On calcule le potentiel de Kohn-Sham $V_{KS}[n_{in}]$ correspondant.
3. **Résolution** : On résout les équations de Kohn-Sham pour obtenir un nouvel ensemble d’orbitales ϕ_i et leurs énergies ε_i .
4. **Calcul de la nouvelle densité** : On calcule une nouvelle densité de sortie $n_{out}(\mathbf{r})$ à partir des orbitales obtenues.
5. **Test de convergence** : On compare la densité d’entrée et de sortie. Si la différence est inférieure à un seuil de tolérance, la convergence est atteinte et le cycle s’arrête.
6. **Mélange (Mixing)** : Sinon, on crée une nouvelle densité d’entrée en "mélangeant" les anciennes densités d’entrée et de sortie pour assurer la stabilité et accélérer la convergence. Le cycle reprend à l’étape 2.

L'utilisation de la Transformée de Fourier Rapide (FFT) est essentielle dans ce processus. Elle permet de passer efficacement entre l'espace réel (où le potentiel est local) et l'espace réciproque (où l'opérateur d'énergie cinétique est diagonal), optimisant ainsi le calcul des différents termes de l'hamiltonien.

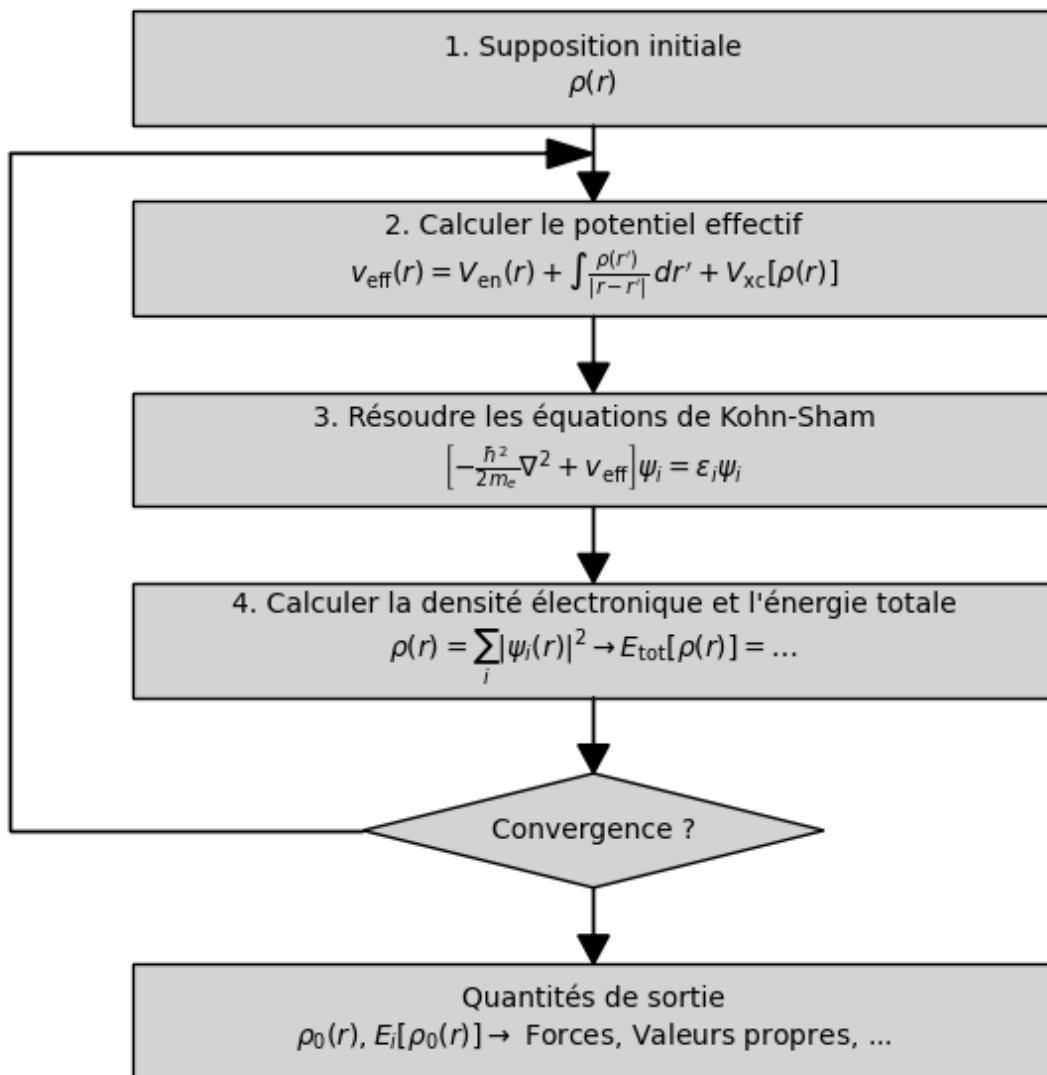


FIGURE 2.5 – Schéma du cycle d'auto-cohérence (SCF) utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Ce processus itératif raffine la densité électronique jusqu'à ce que la densité d'entrée et la densité de sortie coïncident, atteignant ainsi une solution auto-cohérente.

2.5 Au-delà de l'État Fondamental : Calcul des Propriétés par la Théorie de la Perturbation (DFPT)

Une fois l'état fondamental d'un système obtenu via le cycle SCF, la DFT permet non seulement de connaître son énergie et sa densité, mais aussi de prédire comment il répond à des perturbations externes. La **Théorie de la Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT)** est une extension puissante de la DFT qui permet de calculer de manière efficace et précise un large éventail de propriétés de réponse linéaire et non-linéaire, telles que les vibrations du réseau (phonons), les constantes diélectriques ou les tenseurs piézo-électriques [23].

2.5.1 Principes de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT)

L'idée fondamentale de la DFPT est de calculer la variation de l'énergie totale d'un système en réponse à une petite perturbation, comme un déplacement atomique, un champ électrique externe ou une déformation de la maille. Plutôt que d'utiliser des approches par différences finies (qui nécessitent plusieurs calculs coûteux dans des supercellules), la DFPT calcule les dérivées de l'énergie de manière analytique.

L'un des piliers de la DFPT est le **théorème (2n+1)** de Gonze et Vigneron [24, 25]. Ce théorème stipule que pour calculer la dérivée de l'énergie à l'ordre $(2n + 1)$, il suffit de connaître la réponse des fonctions d'onde jusqu'à l'ordre n . Le cas le plus important est pour $n = 1$: pour calculer les dérivées secondes de l'énergie (qui décrivent les propriétés de réponse linéaire comme les phonons), il suffit de connaître la réponse des fonctions d'onde au **premier ordre** ($\psi^{(1)}$). Cela rend le calcul des propriétés de réponse linéaire aussi coûteux, en ordre de grandeur, qu'un seul calcul d'état fondamental.

2.5.2 Application au calcul des vibrations du réseau : les phonons

L'application la plus courante de la DFPT est le calcul des **phonons**, qui sont les quanta de vibration du réseau cristallin. Les propriétés des phonons sont contenues dans la **matrice dynamique** $D(\mathbf{q})$, dont les éléments sont les transformées de Fourier des constantes de force interatomiques. Ces constantes sont les dérivées secondes de l'énergie totale par rapport aux déplacements atomiques :

$$\Phi_{i\alpha,j\beta} = \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}} \quad (2.16)$$

où $u_{i\alpha}$ est le déplacement de l'atome i dans la direction cartésienne α . La DFPT permet de calculer ces dérivées secondes de manière analytique et efficace.

La diagonalisation de la matrice dynamique pour chaque vecteur d'onde $\mathbf{q}$ de la zone

de Brillouin donne les fréquences des phonons et leurs modes de vibration :

$$D(\mathbf{q})\mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu} = \omega_{\mathbf{q}\nu}^2 \mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu} \quad (2.17)$$

où :

- $\omega_{\mathbf{q}\nu}$ est la fréquence du phonon pour la branche ν et le vecteur d'onde $\mathbf{q}$.
- $\mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu}$ est le vecteur propre associé, qui décrit les déplacements atomiques de ce mode.

En traçant $\omega_{\mathbf{q}\nu}$ en fonction de $\mathbf{q}$ le long d'un chemin de haute symétrie, on obtient les **courbes de dispersion des phonons** (voir figure 2.6).

2.5.3 Analyse des modes de vibration

Une courbe de dispersion de phonons contient une grande quantité d'informations. Pour un cristal avec N atomes dans sa maille primitive, il existe $3N$ branches de phonons.

Modes Acoustiques (3 branches) : Correspondent à des mouvements où tous les atomes de la maille se déplacent en phase, comme une onde sonore. Leurs fréquences tendent vers zéro au centre de la zone de Brillouin (point Γ).

Modes Optiques (3N-3 branches) : Correspondent à des mouvements où les atomes de la maille vibrent les uns contre les autres. Leurs fréquences sont non nulles au point Γ . Dans les matériaux polaires, ces modes peuvent interagir avec la lumière.

De plus, ces modes peuvent être classés comme **longitudinaux (L)** si les atomes vibrent parallèlement à la direction de propagation $\mathbf{q}$, ou **transverses (T)** s'ils vibrent perpendiculairement.

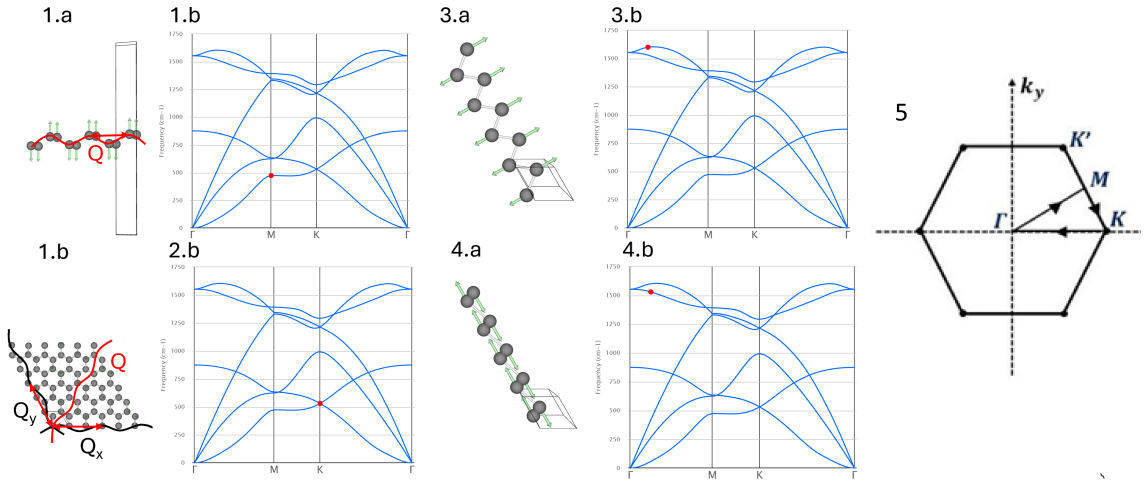


FIGURE 2.6 – **Illustration des modes de phonons dans le graphène et leur représentation.** (1.a, 1.b) Mode acoustique transverse (TA). (2.b) Diagramme de dispersion des phonons du graphène. (3.a, 3.b) Mode optique longitudinal (LO). (4.a, 4.b) Mode optique transverse (TO). (5) Zone de Brillouin du graphène montrant le chemin de haute symétrie utilisé pour le calcul.

2.5.4 Instabilités dynamiques et transitions de phase : le concept de phonon mou

Les courbes de dispersion des phonons sont un outil puissant pour sonder la **stabilité dynamique** d'une structure cristalline.

- Si toutes les fréquences de phonons ω sont réelles (c'est-à-dire $\omega^2 > 0$) sur toute la zone de Brillouin, la structure est dynamiquement stable (elle est dans un minimum local d'énergie).
- Si une ou plusieurs branches de phonons présentent des **fréquences imaginaires** ($\omega^2 < 0$), la structure est dynamiquement **instable**. Cela signifie que la structure n'est pas dans un minimum d'énergie et qu'elle se déformera spontanément pour atteindre une configuration plus stable.

Les fréquences imaginaires sont la signature d'une instabilité et le vecteur propre du mode instable indique la nature de la distorsion que le cristal subira. Ce concept, introduit par Cochran et Anderson [26], est au cœur des **transitions de phase displacives**. Un **phonon mou** (soft phonon) est un mode dont la fréquence diminue à l'approche d'une transition de phase, pour finalement devenir imaginaire au point de transition, déclenchant ainsi la transformation vers une nouvelle structure de plus basse symétrie.

2.5.5 Généralisation : le théorème (2n+1) et l'accès aux propriétés de réponse d'ordre supérieur

La DFPT est un cadre général pour calculer la réponse à diverses perturbations : déplacements atomiques (τ), champs électriques ($\mathbf{E}$), ou déformations de maille (η). Le tableau 2.1, adapté de la revue de Ghosez et Junquera [27], résume les nombreuses propriétés physiques accessibles via les dérivées secondes de l'énergie.

Grâce au théorème (2n+1), la DFPT permet même de calculer des propriétés de réponse non-linéaire (dérivées troisièmes de l'énergie) avec un coût comparable à celui des calculs de réponse linéaire. Cela ouvre la voie à la prédiction de phénomènes comme l'effet électro-optique, la diffusion Raman, ou la flexoélectricité [28], faisant de la DFPT un outil extraordinairement polyvalent pour la science des matériaux computationnelle.

2.6 Conclusion du Chapitre

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, en remplaçant la fonction d'onde, complexe et incalculable, par la densité électronique comme variable fondamentale, fournit un cadre théorique à la fois rigoureux et pragmatique pour la modélisation des matériaux. Bien que la forme exacte de la fonctionnelle d'échange-corrélation reste inconnue, une hiérarchie d'approximations (LDA, GGA) offre un excellent compromis entre coût et précision pour de nombreux systèmes. Des corrections comme DFT+U étendent son applicabilité aux matériaux fortement corrélés, où les approches standard échouent.

TABLE 2.1 – Propriétés physiques accessibles via les dérivées secondes de l'énergie totale. Le tableau (a) présente les propriétés de réponse en champ uniforme ($\mathbf{q} = 0$), tandis que le tableau (b) décrit celles liées à la dispersion spatiale (dérivées premières par rapport au vecteur d'onde $\mathbf{q}$).

Les perturbations sont : τ (déplacements atomiques), η (déformation macroscopique), $\mathbf{E}$ (champ électrique) et $\mathbf{B}$ (champ magnétique).

Les propriétés de réponse sont : Φ (constantes de force), $\mathbf{C}$ (tenseur d'élasticité), ϵ (permittivité diélectrique), μ_m (perméabilité magnétique), Z^* (charges effectives de Born), $\mathbf{e}$ (tenseur piézoélectrique), γ (tenseur de déformation interne), α (couplage magnétoélectrique), Z_m^* (charges effectives axiales), et $\mathbf{q}$ (tenseur piézomagnétique).

Les propriétés liées au gradient de la réponse sont : $\Phi^{(1)}$ (dérivée des constantes de force), $\mathbf{Q}$ (tenseur de quadrupole électrique dynamique), $\mathbf{G}$ (tenseur de gyration optique), $\mathbf{C}'$ et $\mathbf{D}$ (tenseurs liés à la flexoélectricité), et μ (couplage magnétoélectrique dynamique). Adapté de [27].

	τ	η	$\mathbf{E}$	$\mathbf{B}$
τ	Φ	γ	Z^*	Z_m^*
η	γ	$\mathbf{C}$	$\mathbf{e}$	$\mathbf{q}$
$\mathbf{E}$	Z^*	$\mathbf{e}$	ϵ	α
$\mathbf{B}$	Z_m^*	$\mathbf{q}$	α	μ_m

(a) Réponse homogène ($\mathbf{q} = 0$)

	τ	η	$\mathbf{E}$
τ	$\Phi^{(1)}$	$\mathbf{C}'$	$\mathbf{Q}$
η	$\mathbf{C}'$	$\mathbf{D}$	μ
$\mathbf{E}$	$\mathbf{Q}$	μ	$\mathbf{G}$

(b) Gradient de la réponse ($\partial/\partial\mathbf{q}$)

Au-delà de la simple description de l'état fondamental, des extensions comme la DFPT permettent un accès précis et efficace aux propriétés de réponse du système, notamment les vibrations du réseau. Couplée à des mises en œuvre numériques robustes basées sur les ondes planes et les pseudopotentiels, la DFT est devenue un outil indispensable et prédictif en physique, en chimie et en science des matériaux, permettant d'explorer, de comprendre et de concevoir des matériaux aux propriétés nouvelles et complexes.

2.7 Bibliographie du Chapitre 2

- [1] Erwin SCHRÖDINGER. « An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules ». In : *Physical Review* 28.6 (1926), p. 1049.
- [2] M. BORN et R. OPPENHEIMER. « Zur Quantentheorie der Molekeln ». In : *Annalen der Physik* 389.20 (1927), p. 457-484.
- [3] D. R. HARTREE. « The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods ». In : *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928), p. 89-110.
- [4] V. FOCK. « Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems ». In : *Z. Phys.* 61 (1930), p. 126-148.

- [5] J. C. SLATER. « The Theory of Complex Spectra ». In : *Phys. Rev.* 34 (1929), p. 1293-1322.
- [6] P. HOHENBERG et W. KOHN. « Inhomogeneous Electron Gas ». In : *Physical Review* 136.3B (1964), B864-B871.
- [7] W. KOHN et L. J. SHAM. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». In : *Physical Review* 140.4A (1965), A1133-A1138.
- [8] John P. PERDEW et Klaus SCHMIDT. « Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy ». In : *AIP Conference Proceedings* 577 (2001), p. 1-20.
- [9] D. M. CEPERLEY et B. J. ALDER. « Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method ». In : *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), p. 566-569.
- [10] J. P. PERDEW et A. ZUNGER. « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems ». In : *Phys. Rev. B* 23 (1981), p. 5048-5079.
- [11] John P. PERDEW, Kieron BURKE et Matthias ERNZERHOF. « Generalized Gradient Approximation Made Simple ». In : *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), p. 3865-3868.
- [12] A. D. BECKE. « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior ». In : *Phys. Rev. A* 38 (1988), p. 3098-3100.
- [13] Chengteh LEE, Weitao YANG et Robert G. PARR. « Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density ». In : *Phys. Rev. B* 37 (1988), p. 785-789.
- [14] V. I. ANISIMOV, J. ZAAENEN et O. K. ANDERSEN. « Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I ». In : *Physical Review B* 44.3 (1991), p. 943-954.
- [15] J. HUBBARD. « Electron Correlations in Narrow Energy Bands ». In : *Proc. R. Soc. Lond. A* 276 (1963), p. 238-257.
- [16] S. L. DUDAREV et al. « Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study ». In : *Physical Review B* 57 (1998), p. 1505-1509.
- [17] G. KRESSE et J. FURTHMÜLLER. « Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set ». In : *Physical Review B* 54.16 (1996), p. 11169-11186.
- [18] F. BLOCH. « Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern ». In : *Z. Phys.* 52 (1929), p. 555-600.
- [19] D. R. HAMANN, M. SCHLÜTER et C. CHIANG. « Norm-Conserving Pseudopotentials ». In : *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979), p. 1494-1497.
- [20] P. E. BLÖCHL. « Projector augmented-wave method ». In : *Physical Review B* 50.24 (1994), p. 17953-17979.
- [21] Pandu WISESA, Kyle A. MCGILL et Tim MUELLER. « Efficient generation of generalized Monkhorst-Pack grids through the use of informatics ». In : *Phys. Rev. B* 93 (15 avr. 2016), p. 155109.

- [22] Hendrik J. MONKHORST et James D. PACK. « Special points for Brillouin-zone integrations ». In : *Phys. Rev. B* 13 (1976), p. 5188-5192.
- [23] Stefano BARONI et al. « Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory ». In : *Reviews of Modern Physics* 73.2 (2001), p. 515.
- [24] Xavier GONZE et Jean-Paul VIGNERON. « Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids ». In : *Physical Review B* 39 (18 juin 1989), p. 13120-13128.
- [25] Xavier GONZE. « Adiabatic density-functional perturbation theory ». In : *Physical Review A* 52 (2 août 1995), p. 1096-1114.
- [26] W. COCHRAN. « Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity ». In : *Advances in Physics* 9.36 (1960), p. 387-423.
- [27] Philippe GHOSEZ et Javier JUNQUERA. « Modelling of ferroelectric oxide perovskites: from first- to second-principles ». In : *Annual Review of Condensed Matter Physics* (2022).
- [28] M. ROYO et M. STENGEL. « First-Principles Theory of Spatial Dispersion: A Tight-Binding-Based Formulation ». In : *Physical Review X* 9 (2 juin 2019), p. 021050.

Chapitre 3

Introduction au magnétisme dans les matériaux

Le magnétisme, longtemps considéré comme un phénomène distinct de l'électricité, trouve en réalité son origine dans l'interaction fondamentale entre charges électriques. Plus précisément, il peut être interprété comme une conséquence de la force de Coulomb lorsque les charges sont en mouvement.

La force de Coulomb, qui décrit l'interaction entre deux charges électriques au repos, constitue la base de l'électrostatique. Cependant, lorsque ces charges se déplacent, la relativité restreinte impose une réévaluation de cette interaction. Les effets relativistes, tels que la contraction des longueurs et la dilatation du temps, modifient la distribution des charges et des courants perçue par un observateur en mouvement. Cette modification se traduit par l'apparition d'une force supplémentaire, identifiée comme la force magnétique.

Ainsi, le magnétisme n'est pas une force fondamentale indépendante, mais un effet secondaire de la répulsion (ou attraction) coulombienne, qui se manifeste uniquement lorsque les charges sont en mouvement.

3.1 Origines du magnétisme à l'échelle atomique

Le comportement magnétique des matériaux prend sa source à l'échelle la plus fondamentale : celle des particules subatomiques et de leur agencement au sein des atomes. Chaque atome peut être vu comme un minuscule aimant dont les propriétés sont dictées par les moments magnétiques de ses constituants et par son environnement.

3.1.1 Moment magnétique de spin

Le moment magnétique de spin est une propriété quantique intrinsèque des particules élémentaires, notamment les électrons, les protons et les neutrons. Il est analogue, mais

distinct, du moment cinétique classique associé à la rotation d'un objet sur lui-même. Il est crucial de souligner que le spin n'est pas une rotation au sens classique, mais une propriété purement quantique sans équivalent classique direct.

Nature quantique du spin

En mécanique quantique, le spin est décrit par un nombre quantique de spin s . Pour les électrons, protons et neutrons, tous des fermions, $s = \frac{1}{2}$. La projection du spin sur un axe donné (généralement l'axe z) ne peut prendre que deux valeurs : $+\frac{\hbar}{2}$ (spin up, souvent noté $\uparrow$) et $-\frac{\hbar}{2}$ (spin down, souvent noté $\downarrow$), où $\hbar$ est la constante de Planck réduite. Ces deux états correspondent aux nombres quantiques de spin $m_s = +\frac{1}{2}$ et $m_s = -\frac{1}{2}$, respectivement.

Moment magnétique associé au spin

Chaque particule possédant un spin est associée à un moment magnétique, appelé moment magnétique de spin μ_S . Pour l'électron, ce moment magnétique est proportionnel à son spin et est donné par :

$$\mu_S = -g_e \frac{e}{2m_e} S = -g_e \mu_B \frac{S}{\hbar} \quad (3.1)$$

où : e est la charge élémentaire, m_e est la masse de l'électron, S est l'opérateur de spin de l'électron, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ est le magnéton de Bohr et g_e est le facteur de Landé (ou facteur gyromagnétique) de l'électron. Théoriquement, d'après l'équation de Dirac, sa valeur est de 2. Le signe négatif indique que le moment magnétique de spin de l'électron est antiparallèle à son spin.

Pour les protons et les neutrons, les expressions sont similaires, mais avec des facteurs gyromagnétiques et des masses différents :

- Proton : $\mu_p = g_p \mu_N \frac{S}{\hbar}$, où μ_N est le magnéton nucléaire et $g_p \approx 5,586$.
- Neutron : $\mu_n = g_n \mu_N \frac{S}{\hbar}$, où $g_n \approx -3,826$.

Le magnéton nucléaire μ_N est beaucoup plus petit que le magnéton de Bohr, car il est inversement proportionnel à la masse du nucléon (proton ou neutron), beaucoup plus grande que la masse de l'électron.

3.1.2 Moment magnétique orbitalaire

En plus du spin, qui est un moment magnétique intrinsèque de l'électron, le mouvement orbital de l'électron autour du noyau génère un *moment cinétique orbital* $\mathbf{L}$. Ce moment cinétique est à son tour associé à un *moment magnétique orbital* μ_L selon

$$\mu_L = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L} = -\mu_B \frac{\mathbf{L}}{\hbar} \quad (g_L = 1),$$

où :

- e est la charge élémentaire,
- m_e est la masse de l'électron,
- $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ est le magnéton de Bohr.

Le signe négatif indique que le moment magnétique orbital est antiparallèle au moment cinétique orbital. Dans un atome isolé, le moment cinétique orbital est quantifié par le nombre quantique azimutal l (avec $l = 0, 1, 2, \dots$ correspondant respectivement aux orbitales $s, p, d, \dots$). Cependant, dans un solide cristallin, le champ électrique créé par les ions voisins (le champ cristallin) peut perturber fortement le mouvement orbital des électrons, et dans de nombreux cas, le moment magnétique orbital est "quenched" (c'est-à-dire fortement réduit ou annulé). Ce phénomène est dû au fait que les orbitales atomiques ne sont plus des états propres de l'hamiltonien total, l'hamiltonien du champ cristallin ne commutant pas avec l'opérateur moment cinétique orbital.

3.1.3 Règles de remplissage des couches électroniques

Le remplissage des couches électroniques d'un atome détermine sa configuration électronique et, par conséquent, si celui-ci possédera un moment magnétique net. Ce remplissage obéit à un ensemble de règles quantiques fondamentales.

Principes fondamentaux du remplissage

- **Principe d'exclusion de Pauli** : Dérivé de la nature fermionique des électrons, ce principe stipule que deux électrons dans un même atome ne peuvent pas avoir les mêmes quatre nombres quantiques (n, l, m_l, m_s). La condition d'antisymétrie de la fonction d'onde totale d'un système de fermions [1, 2] en est la cause profonde. En conséquence, une orbitale atomique ne peut contenir au maximum que deux électrons, et ceux-ci doivent avoir des spins opposés (spin up et spin down).
- **Règle de Madelung (ou règle de Klechkowski)** : Cette règle empirique [3] dicte l'ordre de remplissage des sous-couches. Cet ordre suit les valeurs croissantes de la somme $n+l$. En cas d'égalité, la sous-couche avec la plus petite valeur de n est remplie en premier. Le diagramme de la figure 3.1 illustre cet ordre de remplissage.
- **Règles de Hund** : Formulées par Friedrich Hund en 1925 [4], ces règles précisent comment les électrons se répartissent au sein d'une même sous-couche pour atteindre l'état fondamental de plus basse énergie :
 1. **Multiplicité de spin maximale** : L'état fondamental est celui qui maximise le spin total S . Les électrons occupent donc individuellement chaque orbitale disponible avec des spins parallèles avant de commencer à s'apparier. Ceci minimise la répulsion coulombienne, un effet quantifié par l'énergie d'échange [5].
 2. **Moment angulaire orbital maximal** : Pour une multiplicité de spin donnée, l'état de plus basse énergie est celui qui a le plus grand moment angulaire orbital total L .

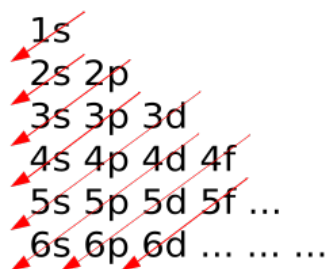


FIGURE 3.1 – Règle de Klechkowski pour la construction des configurations électroniques. L'ordre de remplissage des orbitales atomiques (1s, 2s, 2p, 3s, ...) est déterminé en suivant les flèches diagonales de haut en bas. Ce diagramme permet de retrouver l'ordre énergétique des sous-couches pour la plupart des atomes à l'état fondamental.

3. **Moment angulaire total** : Le moment angulaire total J est déterminé par le couplage entre L et S . Pour une sous-couche moins que mi-pleine, $J = |L - S|$. Pour une sous-couche plus que mi-pleine, $J = L + S$.

Ces règles, illustrées dans la figure 3.6, sont cruciales. Lorsqu'une couche est incomplète (typiquement les couches d ou f), l'atome possède un moment magnétique local non nul, contribuant ainsi au magnétisme global du système.

Configuration Haut et Bas Spin

Dans un complexe de métal de transition, la compétition entre l'énergie de séparation des orbitales due au champ cristallin (Δ) et l'énergie d'appariement des électrons (P) détermine la configuration de spin [6].

- **Configuration haut spin** ($\Delta < P$) : Il est énergétiquement plus favorable pour les électrons d'occuper les orbitales de haute énergie avant de s'apparier. Conformément à la règle de Hund, cela maximise le nombre d'électrons non appariés [7].
- **Configuration bas spin** ($\Delta > P$) : Il est énergétiquement plus avantageux pour les électrons de s'apparier dans les orbitales de basse énergie, même si cela coûte l'énergie d'appariement, plutôt que d'occuper les orbitales de haute énergie. Cela minimise le nombre d'électrons non appariés [8].

3.1.4 Le champ cristallin et son effet sur les moments

Dans un solide, les ions magnétiques ne sont pas isolés. Ils sont entourés d'ions voisins qui créent un champ électrique, appelé champ cristallin. Ce champ cristallin lève la dégénérescence des orbitales atomiques.

- **Levée de dégénérescence** : En l'absence de champ cristallin, les orbitales d'une même sous-couche (par exemple, les cinq orbitales d) ont la même énergie. Le champ

cristallin, en raison de sa symétrie, modifie les énergies de ces orbitales. Certaines orbitales deviennent plus stables (énergie plus basse) que d'autres.

- **Influence sur le magnétisme** : La levée de dégénérescence des orbitales affecte la distribution des électrons et, par conséquent, le moment magnétique de l'ion. Comme vu précédemment, elle peut conduire à des configurations haut spin ou bas spin, modifiant radicalement les propriétés magnétiques.

Comparaison des géométries octaédrique et tétraédrique

La géométrie du complexe a une influence significative sur la nature et l'intensité du champ cristallin. Les deux géométries les plus courantes pour les complexes de métaux de transition sont l'octaédrique et la tétraédrique [9]. Comme illustré sur la figure 3.2 :

- **Champ octaédrique** : Les cinq orbitales d se séparent en deux groupes : les orbitales t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) de plus basse énergie et les orbitales e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) de plus haute énergie. La différence d'énergie est notée Δ_o .
- **Champ tétraédrique** : La séparation est inversée. Les orbitales t_2 sont de plus haute énergie et les orbitales e de plus basse énergie. L'intensité du champ, Δ_t , est généralement plus faible, avec la relation empirique $\Delta_t \approx \frac{4}{9}\Delta_o$ [10]. Cette différence s'explique par le nombre de ligands (4 contre 6) et par le fait qu'aucune orbitale d ne pointe directement vers les ligands dans la géométrie tétraédrique.

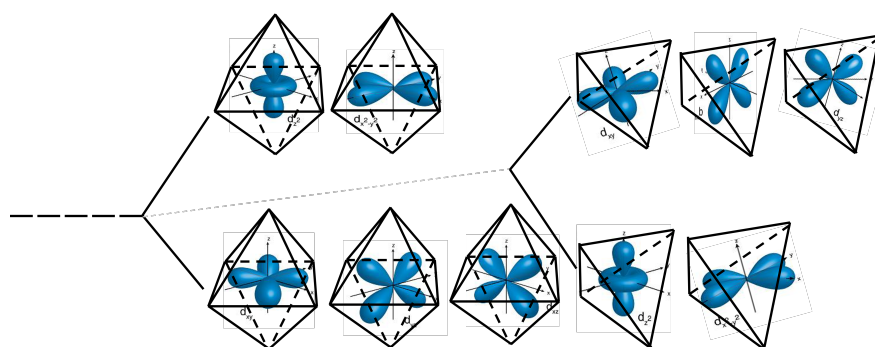


FIGURE 3.2 – Représentation des champs cristallins pour les géométries octaédrique et tétraédrique, montrant la séparation des niveaux d'énergie des orbitales d en fonction de l'arrangement des ligands autour de l'ion métallique central.

L'Effet Jahn-Teller

L'effet Jahn-Teller se manifeste lorsqu'un état électronique dégénéré interagit avec les vibrations du réseau cristallin, conduisant à une distorsion spontanée de la structure qui lève cette dégénérescence [10].

- **Effet de premier ordre vs. second ordre** : L'effet de premier ordre se produit lorsqu'il y a une dégénérescence orbitale dans l'état fondamental. Il entraîne une distorsion spontanée et est observable dans les spectres de phonons car l'énergie varie

linéairement avec la distorsion Q ($E \propto Q$), rendant la dérivée seconde nulle, ce qui ne modifie pas les fréquences de phonons $\omega^2 \propto \frac{\partial^2 E}{\partial Q^2}$ [11]. Inversement, l'effet de second ordre se produit pour un faible écart énergétique entre l'état fondamental et un état excité. L'énergie varie quadratiquement ($E \propto Q^2$), ce qui modifie les fréquences de phonons et le rend visible dans les spectres correspondants [12]. La figure 3.3 compare les courbes d'énergie.

- **Cas de la ferroélectricité** : L'effet Jahn-Teller de second ordre explique pourquoi certains matériaux d^0 comme BaTiO_3 sont ferroélectriques. Une compétition entre un terme de répulsion coulombienne et un terme favorisant la liaison chimique mène à une distorsion et à l'apparition d'une polarisation.

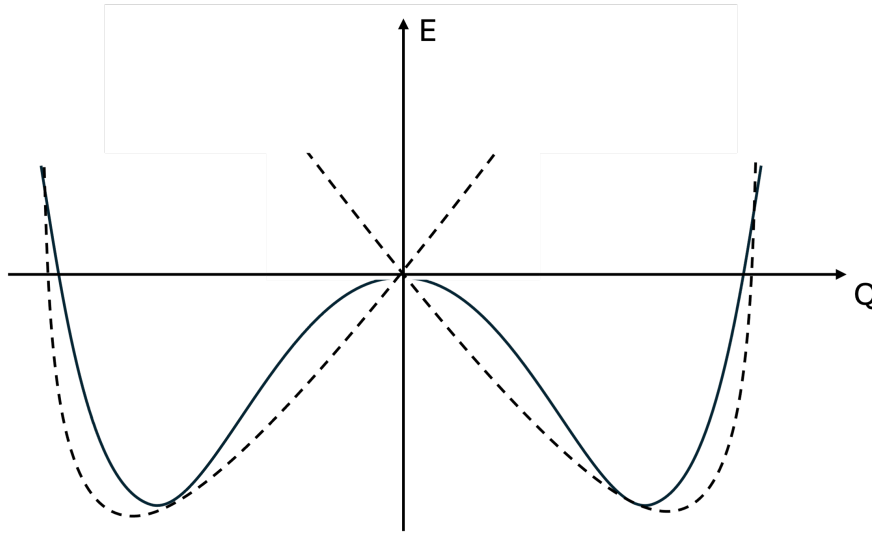


FIGURE 3.3 – Effet Jahn-Teller : comparaison des courbes d'énergie potentielle. Second ordre (trait plein) et premier ordre (trait pointillé). Q est la coordonnée du vecteur de propagation de la distorsion.

Dans un complexe octaédrique, la distorsion peut être une élongation ou une compression axiale, ce qui lève la dégénérescence des orbitales e_g (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$), comme le montre la figure 3.4.

3.1.5 Le couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite est une interaction relativiste qui relie le moment magnétique de spin de l'électron à son moment magnétique orbital. On peut comprendre cela en considérant que le spin de l'électron "ressent" le champ magnétique créé par son propre mouvement orbital autour du noyau. L'énergie d'interaction spin-orbite est donnée par :

$$H_{SO} = \sum_i \xi(\mathbf{r}_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad (3.2)$$

où le paramètre de couplage dépend de la position radiale de chaque électron :

$$\xi(\mathbf{r}_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(\mathbf{r}_i)}{dr_i}$$

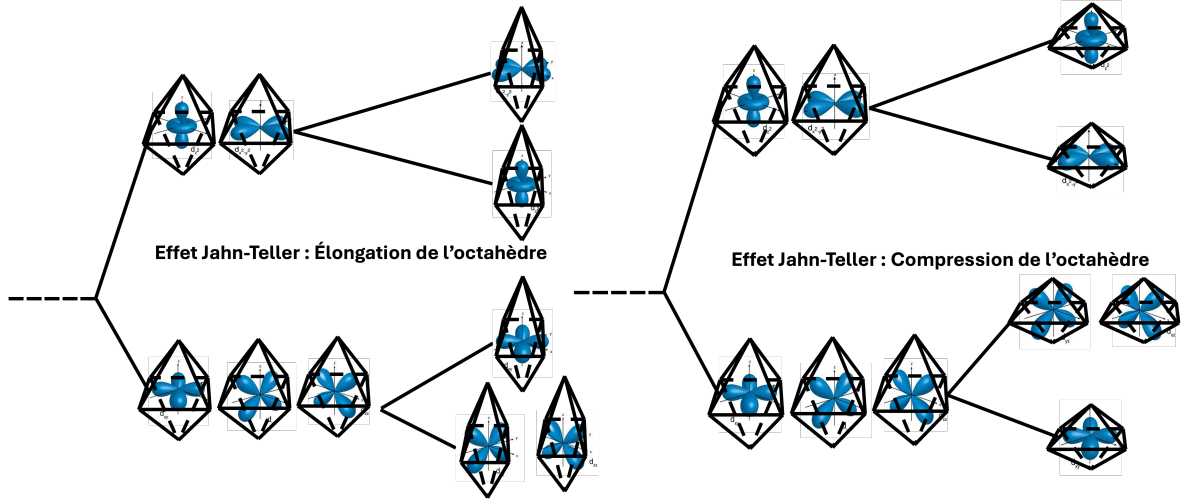


FIGURE 3.4 – Illustration schématique de la division des niveaux d'énergie des orbitales e_g et t_{2g} due à l'effet Jahn-Teller dans un complexe octaédrique, pour une elongation et une compression axiale.

avec $\hbar$ la constante de Planck réduite, m la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière, $V(\mathbf{r}_i)$ le potentiel électrostatique local ressenti par l'électron, et dV/dr_i sa dérivée radiale.

Remarque : Pour un potentiel central de Coulomb $V(r) = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r)$, la constante devient la valeur atomique standard :

$$\xi(r) \rightarrow \lambda = \frac{Ze^2\hbar^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2 r^3} \quad (3.3)$$

Pour des cristaux réels, $\xi(\mathbf{r})$ peut varier spatialement et dépendre des symétries locales, des effets de champ cristallin, et éventuellement de l'anisotropie cristalline. Le couplage spin-orbite dépend fortement du numéro atomique Z de l'atome, comme illustré sur la figure 3.5.

Cette interaction lève les dégénérescences restantes et couple le spin et le moment orbital pour former un moment cinétique total $J = L + S$. La figure 3.6 montre comment les règles de Hund déterminent les valeurs de L , S et J pour l'état fondamental des ions 3d et 4f. Le couplage spin-orbite est faible pour les éléments légers (comme les métaux de transition 3d) mais devient très important pour les éléments lourds (terres rares, métaux 5d), où il est à l'origine de propriétés magnétiques complexes comme l'anisotropie magnétique [14].

3.2 Interactions et ordres magnétiques collectifs

Une fois les moments magnétiques atomiques établis, leur comportement collectif au sein d'un matériau est gouverné par les interactions qui s'exercent entre eux. Ces interactions, dont la nature et l'intensité varient, sont à l'origine de la riche panoplie d'ordres magnétiques observés dans la nature, allant du désordre complet à des arrangements coopératifs complexes.

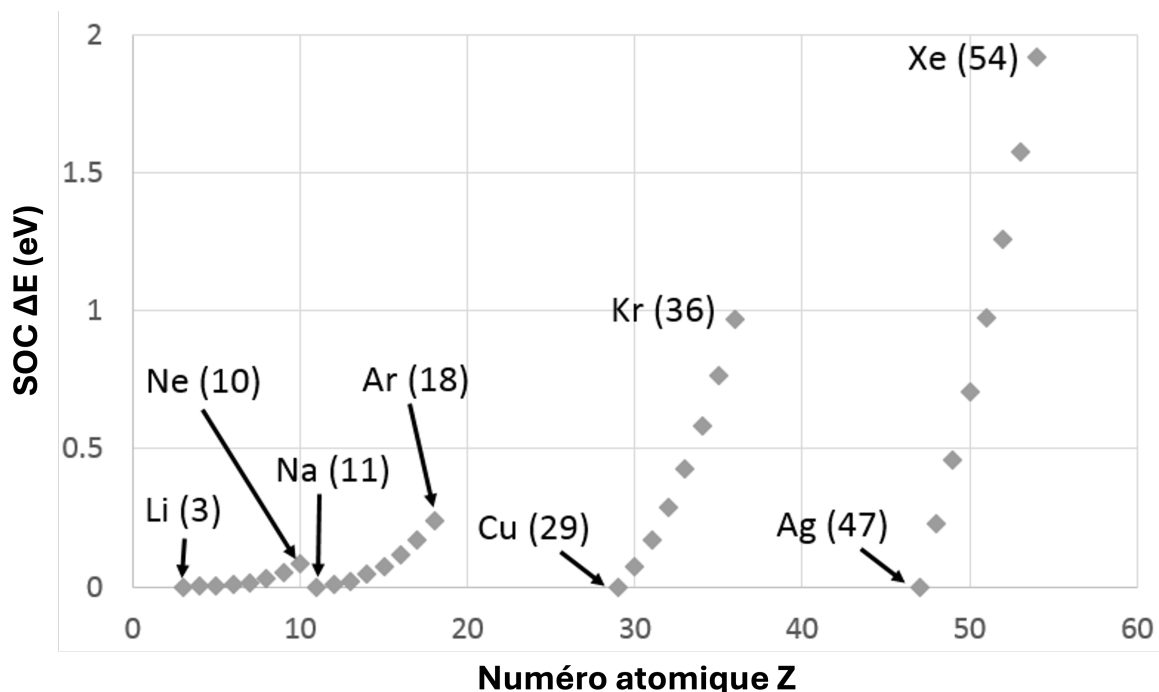


FIGURE 3.5 – Séparation spin-orbite Δ (en eV) des orbitales atomiques np en fonction du numéro atomique Z . Par définition ici, $\Delta \equiv E(np_{3/2}) - E(np_{1/2})$. Les points proviennent des données compilées par Herman *et al.* [13]. Les annotations (Li, Na, Ne, Ar, Cu, Kr, Ag, Xe) servent de repères et illustrent l'augmentation rapide de Δ avec Z .

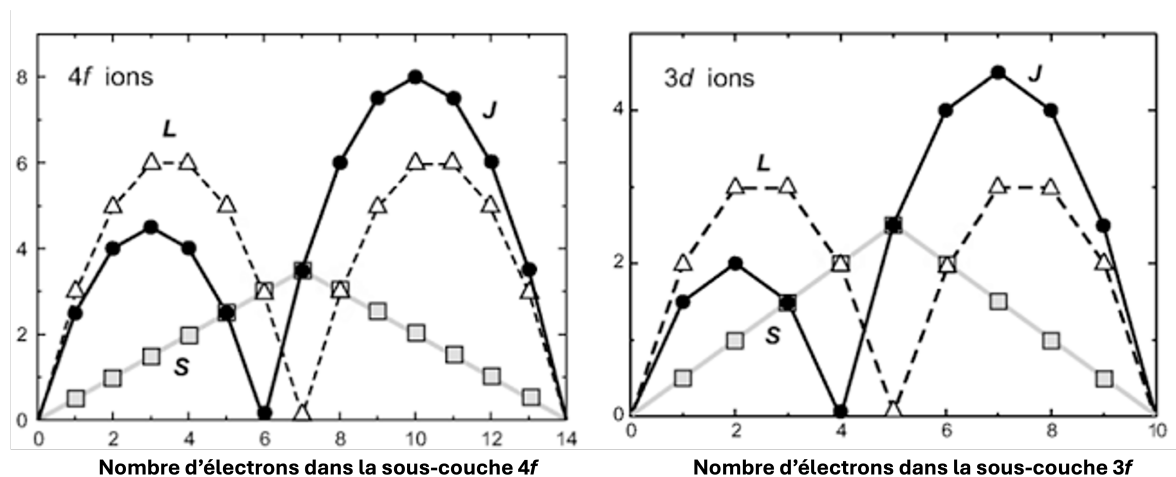


FIGURE 3.6 – Application des règles de Hund pour la détermination de l'état fondamental des ions 4f (gauche) et 3d (droite). La figure montre l'évolution des nombres quantiques de spin total (S, carrés), de moment angulaire orbital total (L, triangles) et de moment angulaire total (J, cercles) en fonction du remplissage de la sous-couche électronique. Ces règles sont fondamentales pour prédire les propriétés magnétiques des ions.[15]

3.2.1 Paramagnétisme : les moments indépendants

Dans le cas le plus simple, les moments magnétiques atomiques (μ) n'interagissent pas entre eux. En l'absence de champ magnétique externe, l'agitation thermique domine et les moments s'orientent de manière aléatoire, résultant en une aimantation macroscopique nulle. C'est l'état **paramagnétique**.

L'application d'un champ magnétique extérieur (B) tend à aligner ces moments, leur conférant une énergie potentielle :

$$E_{P_{mag}} = -\mu \cdot B = -\mu B \cos(\theta) \quad (3.4)$$

où θ est l'angle entre μ et B . Cette énergie d'alignement entre en compétition avec l'énergie d'agitation thermique, de l'ordre de $E_{Th} = k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

Dans la limite où l'agitation thermique est prépondérante ($k_B T \gg \mu B$), l'aimantation macroscopique induite M est proportionnelle au champ appliqué et inversement proportionnelle à la température. Cette relation est décrite par la **loi de Curie** :

$$M = \frac{N_0 \mu^2 B}{3 k_B T} = \frac{C B}{T} \quad (3.5)$$

où N_0 est le nombre total de moments magnétiques et C est la constante de Curie, caractéristique du matériau.

3.2.2 L'interaction d'échange : la clé de l'ordre

Pour de nombreux matériaux, les températures de transition vers un état ordonné sont bien trop élevées pour être expliquées par la simple interaction dipolaire magnétique entre les moments. L'énergie d'interaction dipolaire entre deux moments μ_1 et μ_2 distants de r_{12} est :

$$E_{int} = \frac{\mu_0}{4\pi r_{12}^3} [\mu_1 \cdot \mu_2 - 3(\mu_1 \cdot u_{12})(\mu_2 \cdot u_{12})] \quad (3.6)$$

Pour des distances interatomiques typiques ($2 \text{ \AA}$), cette énergie est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$, ce qui correspondrait à une température de transition d'environ 0.5 K , bien loin des centaines ou milliers de kelvins observés expérimentalement.

En 1928, Heisenberg a identifié l'interaction responsable de ces ordres magnétiques robustes : l'**interaction d'échange**. Il ne s'agit pas d'une nouvelle force fondamentale, mais d'une conséquence directe de la combinaison du principe d'exclusion de Pauli et de la répulsion électrostatique (coulombienne) entre les électrons.

Pour un système de deux électrons, le principe de Pauli impose que la fonction d'onde totale soit antisymétrique. Cela lie l'état de spin total ($S = 0$ ou $S = 1$) à la symétrie de la partie spatiale de la fonction d'onde.

- Pour un état de spin total $S = 1$ (spins parallèles, état triplet), la fonction d'onde de spin est symétrique, donc la fonction d'onde spatiale ψ_A doit être **antisymétrique**.

- Pour un état de spin total $S = 0$ (spins antiparallèles, état singulet), la fonction d'onde de spin est antisymétrique, donc la fonction d'onde spatiale ψ_S doit être **symétrique**.

Puisque les fonctions d'onde spatiales ψ_A et ψ_S sont différentes, leurs énergies d'interaction coulombienne le sont aussi. La différence d'énergie entre ces deux configurations, $J = E_S - E_A$, est appelée **intégrale d'échange**. Cette dépendance de l'énergie électrostatique à l'orientation relative des spins peut être modélisée par un hamiltonien effectif agissant sur les variables de spin :

$$H_{ech} = -2JS_1 \cdot S_2 \quad (3.7)$$

où S_1 et S_2 sont les opérateurs de spin. L'énergie d'échange J est typiquement de l'ordre de 0.1 à 1 eV, plusieurs ordres de grandeur au-dessus de l'interaction dipolaire, expliquant ainsi les hautes températures de transition magnétique.

3.2.3 Ferromagnétisme

Le **ferromagnétisme** apparaît lorsque l'interaction d'échange favorise un alignement parallèle des moments magnétiques voisins. Cela correspond au cas où l'intégrale d'échange effective est positive ($J_{eff} > 0$). En dessous d'une température critique, la **température de Curie** (T_C), l'énergie d'échange surpasse l'agitation thermique, et les moments s'ordonnent spontanément dans une même direction, créant une aimantation macroscopique non nulle même en l'absence de champ magnétique externe. Le fer est l'exemple prototypique de ce comportement. Pour un réseau cristallin, l'hamiltonien de Heisenberg généralise l'interaction à l'ensemble des paires de spins :

$$H_{Heisenberg} = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (3.8)$$

où J_{ij} est l'intégrale d'échange entre les spins aux sites i et j . Un traitement du ferromagnétisme dans le cadre de la théorie des bandes a également été proposé par Stoner en 1938.

3.2.4 L'interaction de superéchange

Dans de nombreux composés magnétiques, en particulier les oxydes et autres isolants, les ions magnétiques sont trop éloignés pour que l'interaction d'échange directe (par recouvrement direct des orbitales) soit efficace. L'ordre magnétique est alors médié par une interaction indirecte, le **superéchange**, théorisée par Anderson [16].

Le mécanisme de superéchange implique un ion non magnétique (typiquement O^{2-}) situé entre deux ions magnétiques. Le couplage se produit via le recouvrement des orbitales d des ions métalliques avec les orbitales p de l'oxygène. Ce recouvrement permet un "saut" virtuel d'électrons, et la nature de l'interaction (ferromagnétique ou antiferromagnétique) dépend de la configuration électronique et de la géométrie, comme le décrivent les **règles de Goodenough-Kanamori** [17, 18].

Ces règles semi-empiriques, basées sur le remplissage des orbitales et les angles de liaison [19, 20], permettent de prédire le signe de l'échange :

- Une interaction entre une orbitale à moitié remplie et une orbitale vide est **ferromagnétique**.
- Une interaction entre deux orbitales à moitié remplies est fortement **antiferromagnétique**, surtout pour un angle de liaison de 180° .
- Une interaction pour un angle de liaison de 90° est souvent **ferromagnétique**, mais plus faible.

La figure 3.7 illustre ces mécanismes et donne des exemples concrets calculés pour une pérovskite.

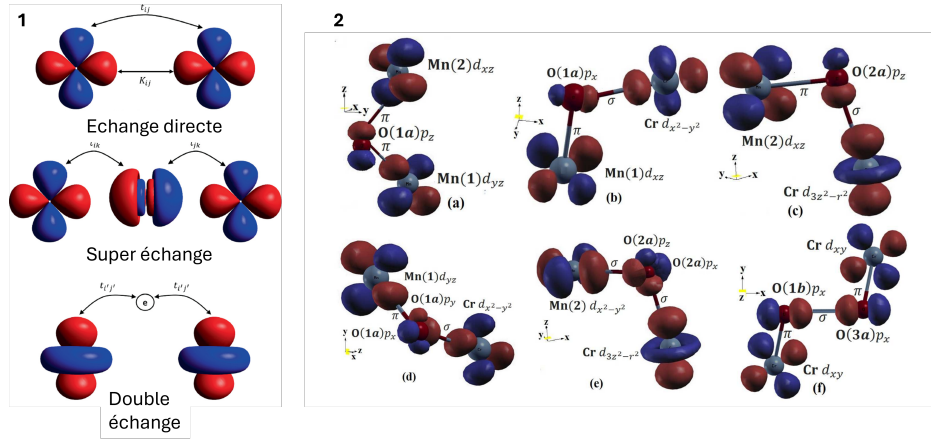


FIGURE 3.7 – Illustration des principaux mécanismes d'échange magnétique. **Partie gauche** : Représentation schématique de trois mécanismes fondamentaux. (1) L'*échange direct*, résultant du recouvrement direct des orbitales magnétiques. (2) Le *superéchange*, un couplage indirect via un ligand non magnétique. (3) Le *double échange*, favorisant un couplage ferromagnétique via un électron itinérant. **Partie droite** : Exemples de chemins de superéchange dans la pérovskite CaMnCrSbO_6 , illustrant les interactions entre les orbitales d de Mn/Cr via les orbitales p de O. (a-c) Superéchange antiferromagnétique (AFM). (d-f) Superéchange ferromagnétique (FM). La partie droite est adaptée de [21].

3.2.5 Antiferromagnétisme

L'**antiferromagnétisme** est un ordre magnétique dans lequel les moments des ions voisins s'alignent de manière antiparallèle. Il résulte généralement d'une interaction de superéchange avec une intégrale d'échange effective négative ($J_{eff} < 0$). En dessous d'une température critique, la **température de Néel** (T_N), le système s'ordonne, mais l'aimantation nette reste nulle en raison de la compensation parfaite des moments.

Selon la disposition des plans de spins parallèles et antiparallèles, on distingue plusieurs types de structures antiferromagnétiques, notamment dans les pérovskites (voir figure 3.8) :

- **Type-A** : Plans ferromagnétiques couplés de manière antiferromagnétique entre eux.
- **Type-C** : Chaînes ferromagnétiques couplées de manière antiferromagnétique dans le plan.
- **Type-G** : Chaque moment est entouré de voisins aux moments opposés.

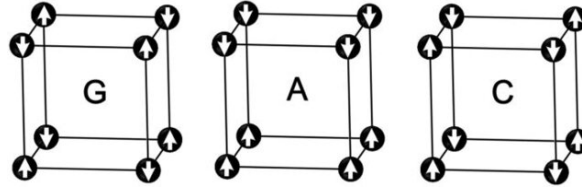


FIGURE 3.8 – Représentation schématique des configurations magnétiques antiferromagnétiques de type A, C et G, courantes dans les structures pérovskites.

3.2.6 Ferrimagnétisme

Le **ferrimagnétisme** est une forme d'ordre magnétique intermédiaire, proposée par Néel en 1948 [22]. Comme dans un antiferroaimant, il met en jeu au moins deux sous-réseaux magnétiques dont les moments s'alignent de façon antiparallèle. Cependant, la magnitude des moments sur chaque sous-réseau est inégale. Il en résulte une compensation incomplète et donc une **aimantation spontanée nette**, bien que plus faible que dans un ferromagnétique. L'aimantation totale M est donnée par la différence des aimantations des sous-réseaux M_A et M_B :

$$M = |M_A - M_B| \quad (3.9)$$

Les matériaux ferrimagnétiques, comme les ferrites, possèdent une température de Curie et peuvent présenter un point de compensation où l'aimantation nette s'annule à une température spécifique, car les deux sous-réseaux n'ont pas la même dépendance en température.

3.2.7 L'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya (DMI)

Au-delà des interactions d'échange (symétriques) qui favorisent les alignements colinéaires (parallèles ou antiparallèles), il existe une interaction d'échange **antisymétrique** : l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya (DMI). Initialement proposée par Dzyaloshinskii pour expliquer le faible ferromagnétisme de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), puis justifiée microscopiquement par Moriya, cette interaction résulte de l'effet combiné du **couplage spin-orbite** et de l'interaction de superéchange.

L'hamiltonien de la DMI s'écrit :

$$H_{DMI} = \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (3.10)$$

où $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$ sont deux spins voisins et $\vec{D}_{ij}$ est le **vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya**. Par sa forme en produit vectoriel, cette interaction tend à orienter les spins perpendiculairement l'un à l'autre et au vecteur $\vec{D}_{ij}$. Elle favorise donc des arrangements de spins **non colinéaires**, comme un léger "canting" (inclinaison) des spins dans un antiferroaimant, ce qui peut engendrer un faible moment ferromagnétique.

Une condition essentielle à l'existence d'une DMI non nulle est l'**absence d'un centre d'inversion** entre les deux ions magnétiques S_i et S_j . La direction et la magnitude du vecteur $\vec{D}_{ij}$ sont dictées par les symétries locales, comme le résument les règles de sélection de Moriya. La figure 3.9 illustre comment une asymétrie structurale est à l'origine de cette

interaction. Bien que souvent plus faible que l'échange de Heisenberg, la DMI est cruciale pour la stabilisation de textures magnétiques complexes et chirales, comme les skyrmions.

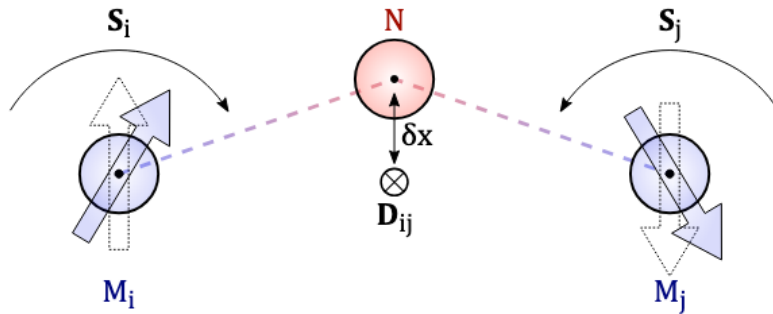


FIGURE 3.9 – Schéma illustrant l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya. L'asymétrie structurale, caractérisée par un décalage de l'ion non magnétique ($\delta x \neq 0$), est essentielle pour l'existence de la DMI. Le vecteur $\vec{D}$ est perpendiculaire au plan formé par les trois atomes.

3.3 Propriétés fondamentales des matériaux magnétiques

L'établissement d'un ordre magnétique collectif confère aux matériaux des propriétés macroscopiques qui ne sont pas présentes dans l'état paramagnétique désordonné. Parmi celles-ci, l'anisotropie magnétique est l'une des plus fondamentales, car elle dicte la manière dont l'aimantation interagit avec la structure cristalline du matériau.

3.3.1 Anisotropie magnétique

L'**anisotropie magnétique** décrit la dépendance de l'énergie magnétique d'un matériau avec l'orientation de son aimantation par rapport à la structure cristalline [23]. En d'autres termes, il existe des directions dans le cristal le long desquelles il est énergétiquement plus favorable d'orienter l'aimantation. Ces directions sont appelées **axes de facile aimantation** (easy axes), tandis que les directions énergétiquement défavorables sont les **axes de difficile aimantation** (hard axes). Cette propriété est cruciale pour des applications telles que les aimants permanents et le stockage de données [24].

Anisotropie magnétocristalline

L'origine principale de cette propriété directionnelle est l'**anisotropie magnétocristalline** (AMC), qui naît de l'interaction entre les moments magnétiques et le réseau cristallin. Le mécanisme physique sous-jacent est le **couplage spin-orbite** (SOC). Sans SOC, le moment de spin d'un électron serait découplé de son mouvement orbital, et donc insensible à la "forme" du réseau cristallin environnant. Le couplage spin-orbite agit comme un pont : le moment orbital est sensible à la symétrie du champ cristallin, et via le SOC, cette

dépendance est transmise au moment de spin. Ainsi, l'énergie totale du système dépend de l'orientation des spins par rapport aux axes cristallographiques.

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline, E_a , est phénoménologiquement décrite par une expansion en série qui respecte la symétrie du cristal. Pour un cristal de symétrie **uni-axiale** (par exemple, hexagonal ou tétragonal), l'énergie s'exprime en fonction de l'angle θ entre l'aimantation et l'axe principal :

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (3.11)$$

où K_1 et K_2 sont les constantes d'anisotropie [25].

- Si $K_1 > 0$, l'énergie est minimale pour $\theta = 0$, définissant un **axe de facile aimantation** le long de l'axe principal.
- Si $K_1 < 0$, l'énergie est minimale pour $\theta = \pi/2$, créant un **plan de facile aimantation** perpendiculaire à l'axe principal.

La symétrie par renversement du temps, qui relie les états d'aimantation $\mathbf{M}$ et $-\mathbf{M}$, impose que l'énergie d'anisotropie soit une fonction paire de la direction de l'aimantation, ce qui explique l'absence de termes impairs dans le développement.

Pour un cristal de symétrie **cubique**, l'expression est plus complexe et dépend des cosinus directeurs de l'aimantation ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) par rapport aux axes du cube :

$$E_a = K_c(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + \dots \quad (3.12)$$

La figure 3.10 montre comment l'anisotropie peut être mesurée expérimentalement par résonance ferromagnétique (FMR) et comment l'énergie d'anisotropie peut être visualisée sous forme de surfaces 3D, où les minima indiquent les axes de facile aimantation.

L'intensité de l'AMC est directement liée à la force du couplage spin-orbite. C'est pourquoi les matériaux contenant des éléments lourds (terres rares, métaux de transition 4d et 5d) présentent souvent des anisotropies très fortes, ce qui est essentiel pour la fabrication d'aimants permanents performants.

3.4 Modélisation et phénomènes avancés

La richesse du magnétisme dans la matière condensée émerge de la compétition subtile entre les différentes interactions fondamentales. Pour décrire, comprendre et prédire ces phénomènes collectifs complexes, les physiciens s'appuient sur des modèles hamiltoniens et des cadres théoriques qui capturent l'essence de ces interactions.

3.4.1 L'Hamiltonien magnétique complet

Un modèle de spin général, souvent utilisé pour décrire le comportement magnétique d'un cristal, peut être formulé en additionnant les contributions énergétiques des princi-

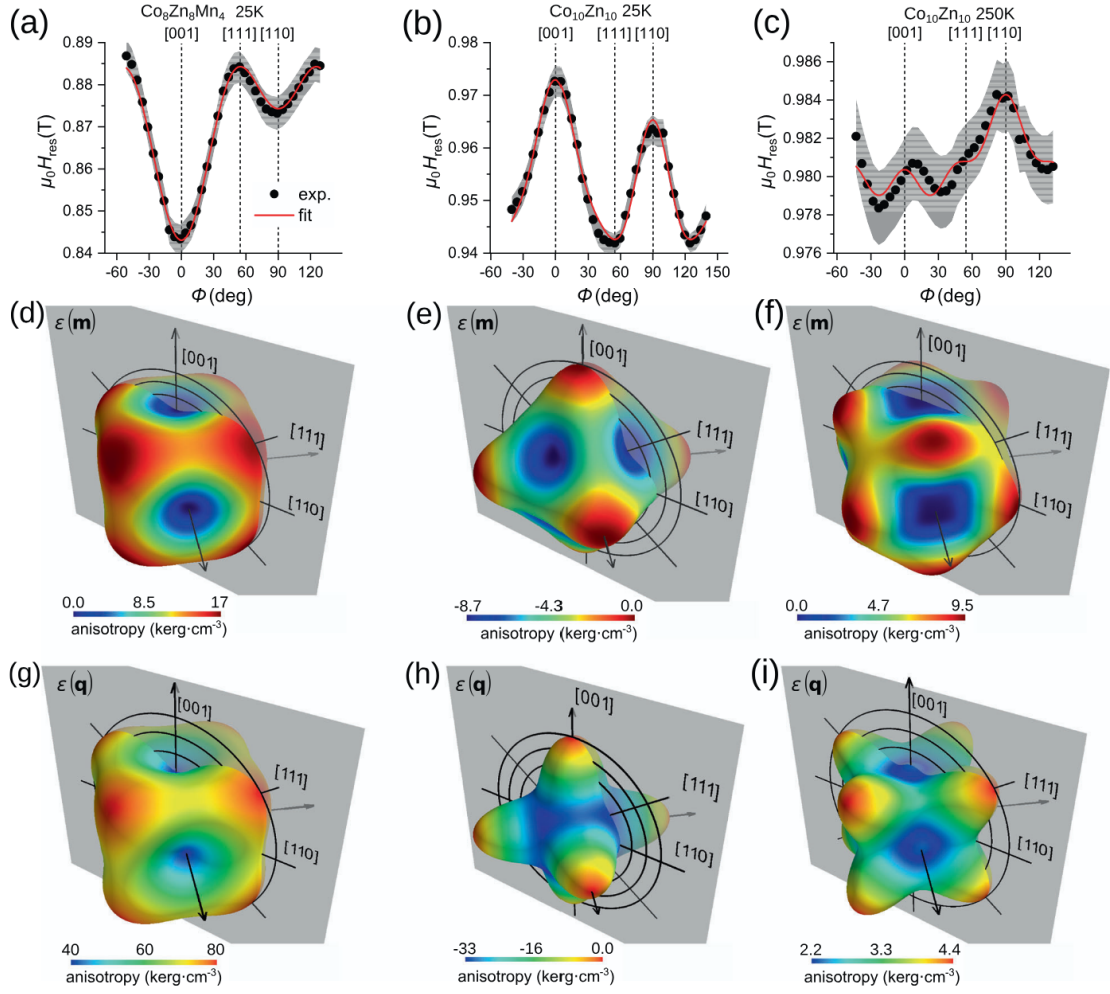


FIGURE 3.10 – Illustration de la détermination expérimentale et de la représentation 3D de l'anisotropie magnétocristalline dans des composés cubiques. (a-c) Dépendance angulaire du champ de résonance FMR. La variation du champ nécessaire à la résonance avec l'angle démontre l'existence d'une anisotropie. (d-f) Surfaces d'énergie d'anisotropie magnétocristalline $\varepsilon(\mathbf{m})$ reconstruites. La distance depuis l'origine représente l'énergie d'aimantation dans une direction donnée. Les minima (bleu) sont les **axes de facile aimantation** et les maxima (rouge) les **axes de difficile aimantation**. (g-i) Anisotropie de l'état hélicoïdal $\varepsilon(\mathbf{q})$. Figure adaptée de [26].

pales interactions. Cet hamiltonien magnétique s'écrit typiquement sous la forme suivante :

$$\mathcal{H} = - \underbrace{\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}_{\text{Échange de Heisenberg}} + \underbrace{\sum_{\langle i,j \rangle} \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)}_{\text{Dzyaloshinskii-Moriya}} + \underbrace{\sum_i E_a(\vec{S}_i)}_{\text{Anisotropie}} - g\mu_B \underbrace{\sum_i \vec{B} \cdot \vec{S}_i}_{\text{Effet Zeeman}} \quad (3.13)$$

où :

- Le premier terme est l'*échange de Heisenberg*, qui favorise l'ordre colinéaire (ferro- ou antiferromagnétique) et est généralement l'interaction la plus forte.

- Le deuxième terme est l'*interaction de Dzyaloshinskii-Moriya* (DMI), qui promeut les ordres non-colinéaires et est responsable de la chiralité magnétique.
- Le troisième terme représente l'*anisotropie magnétocristalline*, qui ancre les spins dans des directions préférentielles. Pour un système uniaxial, il prend la forme $-K \sum_i (S_i^z)^2$.
- Le dernier terme est l'*effet Zeeman*, qui décrit l'interaction des spins avec un champ magnétique externe $\vec{B}$.¹

L'état fondamental du système magnétique correspond à la configuration des spins $\{\vec{S}_i\}$ qui minimise l'énergie de cet hamiltonien. La compétition entre ces différents termes, aux symétries et aux forces différentes, est à l'origine d'une immense variété de structures magnétiques.

3.4.2 Compétition entre interactions et phénomènes émergents

Lorsque plusieurs termes de l'hamiltonien sont d'ampleur comparable, le système peut adopter des configurations magnétiques non triviales.

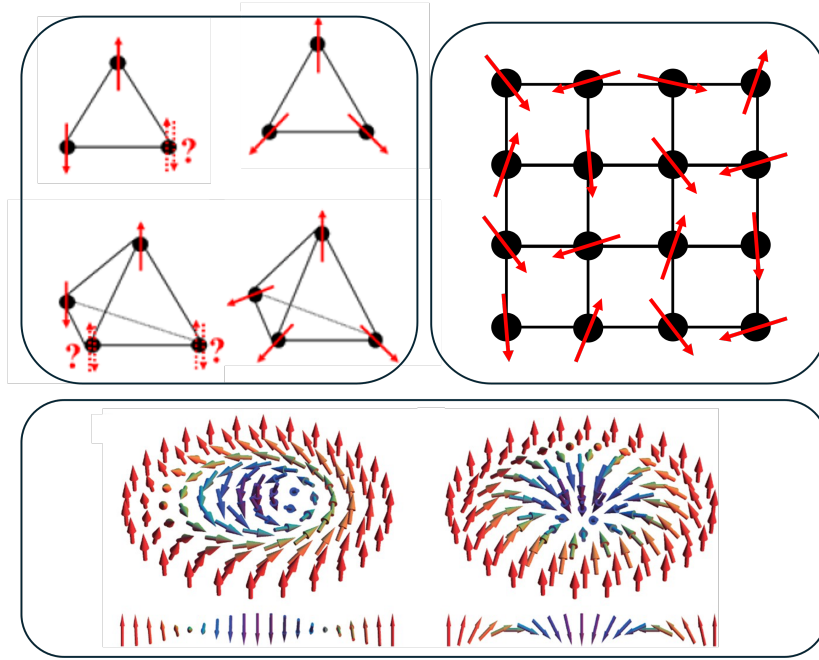


FIGURE 3.11 – Illustration de configurations magnétiques résultant de la compétition entre interactions. De haut en bas : frustration magnétique dans un réseau de tétraèdres, état de verre de spin (désordonné mais figé), et skyrmions magnétiques de type Néel et Bloch. La représentation des skyrmions est adaptée de [27].

1. L'expression choisie pour l'effet Zeeman décrit spécifiquement l'interaction entre le spin électronique localisé et un champ magnétique extérieur. Dans un système plus général (avec moments orbitaux, électrons de conduction, moments magnétiques nucléaires), il faut inclure des termes supplémentaires correspondant à chaque contribution magnétique. Dans le contexte de ce modèle, nous restreignons l'analyse aux spins localisés uniquement.

- **Frustration magnétique** : Ce phénomène apparaît lorsque la géométrie du réseau et la nature des interactions empêchent le système de satisfaire simultanément toutes les interactions. L'exemple canonique est un triangle de spins avec des interactions antiferromagnétiques. Quel que soit l'arrangement, une liaison reste "frustrée". Cette frustration peut conduire à des états fondamentaux massivement dégénérés et à des phases exotiques comme les **liquides de spin** [28].
- **Verres de spin** : Dans les systèmes où les interactions d'échange sont désordonnées (mélange d'interactions ferro- et antiferromagnétiques, souvent dû à un désordre chimique), le système ne peut pas trouver un ordre à longue portée. En dessous d'une température de gel, les spins se figent dans une configuration désordonnée mais fixe, formant un état de **verre de spin** [29].
- **Textures non-colinéaires et Skyrmions** : La compétition entre l'échange ferromagnétique (qui aligne les spins) et l'interaction DMI (qui les fait tourner) peut stabiliser des textures de spin non-colinéaires. Les plus célèbres sont les **skyrmions magnétiques**, des tourbillons de spin topologiquement stables (voir figure 3.11). Ces particules sont étudiées intensivement pour des applications en spintronique de nouvelle génération en raison de leur petite taille et de leur mobilité [30]. D'autres structures comme les parois de domaine hélicoïdales peuvent également apparaître.

Au-delà de l'Antiferromagnétisme : l'Altermagnétisme

Récemment, une nouvelle sous-classe de l'antiferromagnétisme a été identifiée : l'**altermagnétisme** [31, 32].

Comme les antiferroaimants, les altermagnets ont une aimantation nette nulle. Cependant, contrairement aux AFM conventionnels où les bandes électroniques sont dégénérées en spin (en l'absence de SOC), les altermagnets présentent une levée de dégénérescence de spin (*spin-splitting*) qui dépend de la direction dans l'espace des moments, similaire à un ferromaimant (voir figure 3.12).

L'origine de cette propriété réside dans la symétrie du cristal. Dans un AFM conventionnel, les deux sous-réseaux de spins opposés sont reliés par une symétrie simple (translation ou inversion). Leurs environnements locaux, ou "motifs de spin-structure", sont donc **interconvertibles**. Dans un altermagnet, les deux sous-réseaux ne sont reliés que par des opérations de symétrie plus complexes, comme une rotation. Leurs motifs de spin-structure sont **non-interconvertibles** [33]. Cette non-équivalence cristallographique des sites de spins opposés brise les symétries qui protégeaient la dégénérescence de spin, conduisant à des propriétés combinant les avantages des ferro- et des antiferroaimants.

3.4.3 Transition de phase magnétique et théorie de Landau

Le passage d'un état magnétique ordonné (ex : ferromagnétique) à un état désordonné (paramagnétique) à la température critique (T_C ou T_N) est un exemple de **transition de phase**. La **théorie de Landau** offre un cadre phénoménologique puissant pour décrire ces transitions.

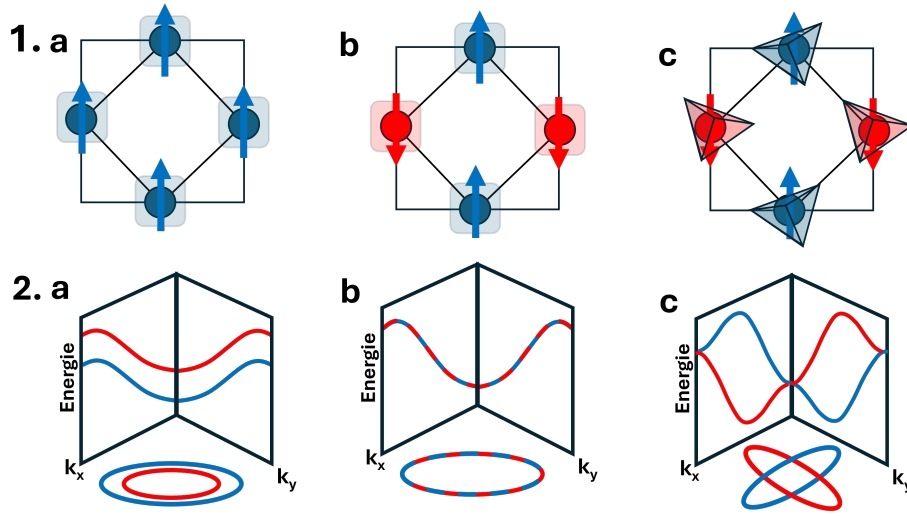


FIGURE 3.12 – **Illustration schématique des trois classes magnétiques fondamentales et de leur structure de bande.** (a) **Ferromagnétisme (FM)** : Alignement des spins, levée de dégénérescence globale des bandes. (b) **Antiferromagnétisme (AFM) conventionnel** : Aimantation nette nulle, sous-réseaux de spin *interconvertibles* par une symétrie simple. Les bandes restent dégénérées. (c) **Altermagnétisme (AM)** : Aimantation nette nulle, mais sous-réseaux *non-interconvertibles* (par ex., reliés par une rotation). Cette brisure de symétrie induit une levée de dégénérescence des bandes dépendant du moment $\vec{k}$.

Elle repose sur l'introduction d'un **paramètre d'ordre**, qui est nul dans la phase désordonnée et non nul dans la phase ordonnée. Pour la transition ferro-/paramagnétique, le paramètre d'ordre est l'aimantation M . On développe alors l'énergie libre F du système en série de puissances du paramètre d'ordre près de la transition :

$$F(M, T) = F_0(T) + a(T - T_c)M^2 + bM^4 + \dots \quad (3.14)$$

où a et b sont des constantes positives.

- **Pour $T > T_c$** : Le coefficient du terme en M^2 est positif. L'énergie libre est minimale pour $M = 0$. Le système est paramagnétique.
- **Pour $T < T_c$** : Le coefficient du terme en M^2 devient négatif. Le minimum de l'énergie libre se déplace vers une valeur non nulle de M , $M \propto \sqrt{T_c - T}$. Le système acquiert une aimantation spontanée et devient ferromagnétique.

Cette théorie, bien que champ moyen et ignorant les fluctuations critiques, décrit avec succès les caractéristiques essentielles des transitions de phase de second ordre, comme l'émergence continue du paramètre d'ordre et la divergence de la susceptibilité magnétique $\chi \sim |T - T_c|^{-1}$ à l'approche de la température critique. Pour finir, la dernière section du chapitre, conclut avec une vision comparative et pratique.

3.5 Comparaison et applications des matériaux magnétiques

La diversité des ordres et des propriétés magnétiques qui émergent de la physique atomique et des interactions collectives se traduit par une vaste gamme d'applications technologiques. Le choix d'un matériau pour une application spécifique dépend précisément de ses caractéristiques intrinsèques, telles que la présence d'une aimantation spontanée, la force de son anisotropie, ou sa réponse à un champ magnétique externe [25].

3.5.1 Classification, comparaison et exemples d'applications

Les matériaux magnétiques sont classiquement classés en fonction du comportement collectif de leurs moments magnétiques. Chaque classe possède des propriétés uniques qui la destinent à des applications particulières.

- **Matériaux Ferromagnétiques ("durs" et "doux") :**
 - *Propriétés* : Ordre parallèle des spins, forte aimantation spontanée (M_s) en dessous de T_C , présentent une boucle d'hystérésis (voir figure 3.13).
 - *Sous-classes* :
 - **Aimants durs** : Forte anisotropie, large boucle d'hystérésis (champ coercitif H_c élevé). Ils sont difficiles à aimanter et à désaimanter.
 - **Aimants doux** : Faible anisotropie, boucle d'hystérésis étroite (H_c faible). Ils sont faciles à aimanter et à désaimanter.
 - *Applications* :
 - **Aimants permanents** (durs) : Moteurs électriques, générateurs, haut-parleurs (ex : $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, SmCo_5) [24].
 - **Stockage de données** (durs) : Couches magnétiques des disques durs traditionnels.
 - **Noyaux de transformateurs et d'inductances** (doux) : Canalisation efficace des lignes de champ magnétique (ex : alliages Fe-Si, permalloy).
- **Matériaux Antiferromagnétiques :**
 - *Propriétés* : Ordre antiparallèle, aimantation nette nulle, pas de champ magnétique externe parasite. Insensibles aux champs magnétiques externes modérés.
 - *Applications* : Rôle crucial mais souvent "invisible" en spintronique [34].
 - **Couches d'échange (Exchange Bias)** : Utilisés pour "ancrer" l'aimantation d'une couche ferromagnétique adjacente dans une direction fixe. C'est le principe de base des **vannes de spin** dans les têtes de lecture des disques durs, exploitant la magnétorésistance géante (GMR) [35], et dans les mémoires MRAM.
 - **Spintronique antiferromagnétique** : Domaine de recherche actif visant à utiliser directement les antiferroaimants comme composant actif, promettant des dispositifs plus rapides et plus denses [36]. L'avènement de l'altéromagnétisme ouvre ici de nouvelles perspectives.

— **Matériaux Ferrimagnétiques :**

- *Propriétés* : Ordre antiparallèle avec des moments inégaux, résultant en une aimantation spontanée nette (plus faible que les ferromagnétiques). Ce sont souvent des isolants ou semi-conducteurs électriques.
- *Applications* :
 - **Dispositifs hyperfréquences** : Leur haute résistivité électrique minimise les pertes par courants de Foucault à haute fréquence. Utilisés dans les **isolateurs**, **circulateurs** et déphaseurs pour les radars et les télécommunications (ex : la ferrite YIG - Yttrium Iron Garnet, un matériau clé en magnétique) [37].
 - **Noyaux de transformateurs haute fréquence** : Pour les alimentations à découpage (ex : ferrites Mn-Zn, Ni-Zn).

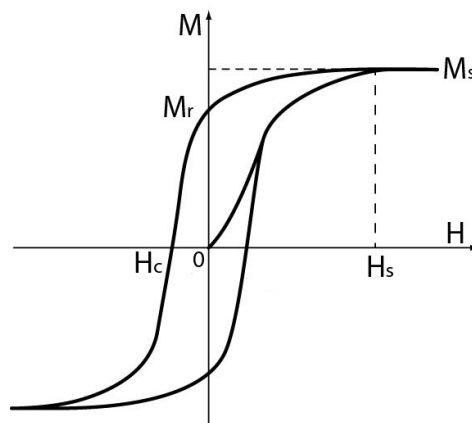


FIGURE 3.13 – Courbe d'hystérésis typique d'un matériau ferromagnétique. Elle montre la relation non-linéaire entre l'aimantation (M) et le champ magnétique appliqué (H). On y distingue l'aimantation à saturation (M_s), l'aimantation rémanente (M_r) et le champ coercitif (H_c).

Le choix d'un matériau magnétique pour une application donnée dépend donc d'un compromis entre de nombreux paramètres : l'intensité de l'aimantation, la température de fonctionnement (liée à T_C), la coercitivité (liée à l'anisotropie), les propriétés électriques et le coût [23].

Conclusion

Ce chapitre a parcouru le chemin fascinant du magnétisme, depuis ses origines les plus fondamentales jusqu'à la complexité de ses manifestations dans la matière. Nous avons établi que le magnétisme, loin d'être une force indépendante, est une manifestation relativiste de l'électrostatique. À l'échelle microscopique, le moment magnétique intrinsèque de l'électron, le *spin*, et son moment orbitalaire constituent les briques élémentaires. Les règles quantiques de remplissage des couches électroniques, dictées par les principes de Pauli et

de Hund, déterminent ensuite si un atome portera un moment magnétique net, jetant ainsi les bases des propriétés magnétiques des matériaux.

Cependant, c'est l'interaction de ces moments atomiques au sein d'un réseau cristallin qui engendre la riche diversité des ordres magnétiques. L'interaction d'échange, d'origine coulombienne et quantique, se révèle être le moteur principal des ordres coopératifs puissants que sont le *ferromagnétisme* et l'*antiferromagnétisme*, ce dernier étant souvent médié par le mécanisme subtil du *superéchange*.

Au-delà de ces alignements colinéaires, des interactions plus fines, mais non moins cruciales, entrent en jeu. Le *couplage spin-orbite*, véritable pont entre le spin et le réseau cristallin, est à l'origine de l'*anisotropie magnétocristalline*, qui ancre l'aimantation dans des directions privilégiées, et de l'*interaction de Dzyaloshinskii-Moriya*, qui favorise des arrangements non-colinéaires et donne naissance à des textures magnétiques chirales exotiques comme les skyrmions. La compétition entre ces différentes énergies — échange, anisotropie, DMI — crée un paysage magnétique complexe, peuplé d'états frustrés, de *verres de spin*, et même de nouvelles classes de magnétisme comme l'*altermagnétisme*, qui défie la dichotomie traditionnelle en présentant des bandes électroniques dédoublées en spin sans aimantation nette.

En résumé, le magnétisme des matériaux est un domaine exemplaire de la physique de la matière condensée, où des principes quantiques fondamentaux engendrent une hiérarchie d'interactions dont la compétition mène à des phénomènes collectifs et des propriétés macroscopiques extraordinairement variés. La maîtrise de ces concepts, de l'hamiltonien magnétique à la théorie de Landau pour les transitions de phase, est non seulement essentielle pour la compréhension fondamentale de la matière, mais elle ouvre également la voie au développement de nouvelles technologies, des dispositifs de stockage de l'information à la *spintronique* de demain.

3.6 Bibliographie du Chapitre 3

- [1] Wolfgang PAULI. *Die allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik*. Berlin : Springer, 1940.
- [2] Paul A. M. DIRAC. *The Principles of Quantum Mechanics*. 4^e éd. Oxford : Oxford University Press, 1958.
- [3] Ira N. LEVINE. *Quantum Chemistry*. 7^e éd. Pearson, 2013.
- [4] Friedrich HUND. « Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel ». In : *Zeitschrift für Physik* 33.1 (1925), p. 345-371.
- [5] David J. GRIFFITHS et Darrell F. SCHROETER. *Introduction to Quantum Mechanics*. Pearson, 2018.
- [6] F. Albert COTTON et al. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6^e éd. New York : Wiley-Interscience, 2006.

- [7] Gary L. MIESSLER, Paul J. FISCHER et Donald A. TARR. *Inorganic Chemistry*. 5^e éd. Boston : Pearson, 2013.
- [8] Catherine E. HOUSECROFT et Alan G. SHARPE. *Inorganic Chemistry*. 4^e éd. Harlow, England : Prentice Hall, 2012.
- [9] Brian Norman FIGGIS et Michael A HITCHMAN. *Ligand field theory and its applications*. Wiley-VCH, 2000.
- [10] Isaac B BERSUKER. *The Jahn-Teller effect*. Cambridge University Press, 2006.
- [11] Junjiro KANAMORI. « Crystal distortion in magnetic compounds ». In : *Journal of Applied Physics* 31.5 (1960), S14-S23.
- [12] Anatole ABRAGAM. « Magnétisme nucléaire ». In : *Annuaire du Collège de France* 70 (1970), p. 491-504.
- [13] Frank HERMAN et al. « Relativistic corrections to the band structure of tetrahedrally bonded semiconductors ». In : *Physical Review Letters* 11.12 (1963), p. 541.
- [14] K.H.J. BUSCHOW et E.P. WOHLFARTH. *Ferromagnetic Materials: A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances*. North-Holland, 1991.
- [15] Stephen BLUNDELL. *Magnetism in condensed matter*. OUP Oxford, 2001.
- [16] Philip W ANDERSON. « Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction ». In : *Physical Review* 79.2 (1950), p. 350.
- [17] John B GOODENOUGH. « Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M (II)] MnO₃ ». In : *Physical Review* 100.2 (1955), p. 564.
- [18] Junjiro KANAMORI. « Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals ». In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 10.2-3 (1959), p. 87-98.
- [19] John B GOODENOUGH. *Magnetism and the chemical bond*. T. 98. Interscience Publishers, 1963.
- [20] Stephen BLUNDELL. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001.
- [21] Tanmoy DAS et al. « Origins of multi-sublattice magnetism and superexchange interactions in double-double perovskite CaMnCrSbO₆ ». In : *Physical Review B* 105 (2 jan. 2022), p. 024419.
- [22] Louis NÉEL. « Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme ». In : *Annales de physique* 12.3 (1948), p. 137-198.
- [23] Ralph SKOMSKI. *Simple Models of Magnetism*. Oxford University Press, 2008.
- [24] J. M. D. COEY. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [25] Robert C. O'HANDLEY. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. Wiley, 2000.
- [26] B. SZERLING et al. « Vital role of magnetocrystalline anisotropy in cubic chiral skyrmion hosts ». In : *Communications Physics* 3 (1 août 2020), p. 141.

- [27] István KÉZSMÁRKI et al. « Néel-type skyrmion lattice with confined orientation in the polar magnetic semiconductor GaV_4S_8 ». In : *Nature Materials* 14.11 (nov. 2015), p. 1116-1122.
- [28] Arthur P RAMIREZ. « Strongly geometrically frustrated magnets ». In : *Annual Review of Materials Science* 24.1 (1994), p. 453-480.
- [29] John A MYDOSH. *Spin glasses: an experimental introduction*. Taylor & Francis, 1993.
- [30] Naoto NAGAOSA et Yoshinori TOKURA. « Topological properties and dynamics of magnetic skyrmions ». In : *Nature Nanotechnology* 8.12 (2013), p. 899-911.
- [31] and T.Jungwirth L.ŠMEJKAL J.Sinova. « Emerging research landscape of altermagnetism ». In : *Phys.Rev.X* 12 (2022), p. 040501.
- [32] Libor ŠMEJKAL, Jairo SINOVA et Tomáš JUNGWIRTH. « Beyond Ferromagnetism and Antiferromagnetism: Altermagnetism ». In : *Phys. Rev. X* 12 (4 2022), p. 040501.
- [33] Lin-Ding YUAN et Alex ZUNGER. « Degeneracy Removal of Spin Bands in Collinear Antiferromagnets with Non-Interconvertible Spin-Structure Motif Pair ». In : *Advanced Materials* 35.31 (2023), p. 2211966.
- [34] Igor ŽUTIĆ, Jaroslav FABIAN et S. DAS SARMA. « Spintronics: Fundamentals and applications ». In : *Rev. Mod. Phys.* 76 (2 avr. 2004), p. 323-424.
- [35] M. N. BAIBICH et al. « Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices ». In : *Phys. Rev. Lett.* 61 (21 nov. 1988), p. 2472-2475.
- [36] V. BALTZ et al. « Antiferromagnetic spintronics ». In : *Rev. Mod. Phys.* 90 (1 fév. 2018), p. 015005.
- [37] A A SERGA, A V CHUMAK et B HILLEBRANDS. « YIG magnonics ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 43.26 (2010), p. 264002.

Chapitre 4

Les ferroélectriques, multiferroïques et magnétoélectriques

Ce chapitre explore les propriétés fondamentales des matériaux ferroélectriques, avant d'aborder la complexité des multiferroïques où plusieurs ordres coexistent, et de détailler les mécanismes du couplage magnétoélectrique qui en découle.

4.1 Principes fondamentaux de la ferroélectricité

4.1.1 Définition et caractéristiques

La découverte de la ferroélectricité remonte à 1920, lorsque Joseph Valasek observa ce phénomène dans le sel de Rochelle. Dans les matériaux isolants, les charges sont fixes, mais peuvent être déplacées sous l'effet d'un champ électrique, créant ainsi une polarisation électrique. Dans la plupart des matériaux, cette polarisation est proportionnelle au champ appliqué, ce qui caractérise des matériaux diélectriques linéaires.

Cependant, dans les matériaux ferroélectriques, une particularité émerge : ces matériaux présentent une polarisation rémanente, notée P_r , qui existe même en l'absence de champ externe. Cette polarisation se manifeste principalement à une température inférieure à une température caractéristique, appelée température de Curie (T_C). Au-dessus de T_C , dans la phase dite paraélectrique, la polarisation est nulle à champ nul, et le matériau se comporte comme un diélectrique linéaire. En revanche, sous la température de Curie, dans la phase **ferroélectrique**, les matériaux acquièrent une polarisation rémanente qui peut être inversée par l'application d'un champ électrique externe.

Ce phénomène est similaire à l'hystérésis observée dans les matériaux ferromagnétiques. La relation entre la polarisation P et le champ électrique externe E est décrite par un cycle d'hystérésis caractéristique, comme illustré en (Fig. 4.1). Ce cycle met en évidence la polarisation rémanente P_r , la polarisation à saturation P_{sat} , et le champ coercitif E_c nécessaire pour inverser la polarisation.

Il est crucial de noter que la mesure d'un cycle d'hystérésis complet n'est pas seulement descriptive, elle est expérimentalement fondamentale. Comme expliqué par la suite dans la section 4.2, la valeur absolue de P dans un solide périodique est mal définie et n'existe que modulo un *quantum* de polarisation. Par conséquent, seule une variation de polarisation (ΔP) est une grandeur physique mesurable sans ambiguïté. Le parcours d'un cycle complet est la méthode expérimentale qui permet de mesurer cette variation, typiquement la polarisation commutable $2P_r$, en reliant deux états de polarisation opposés et bien définis, contournant ainsi l'indétermination liée au *quantum*.

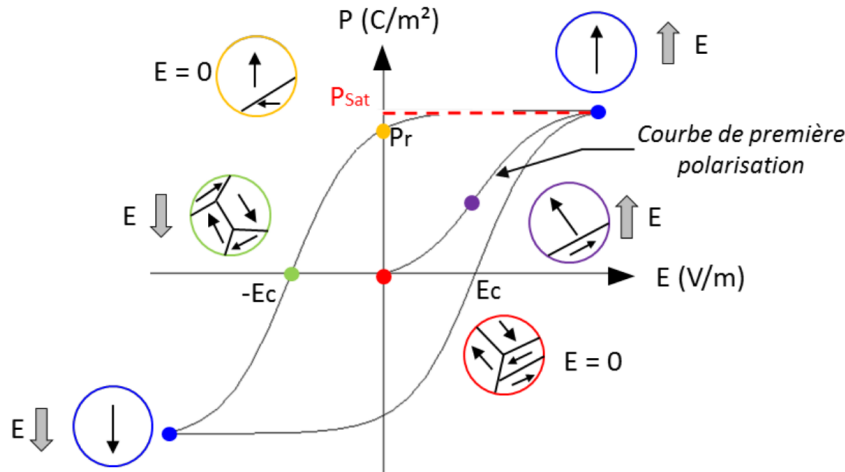


FIGURE 4.1 – Cycle d'hystérésis typique d'un matériau ferroélectrique, représentant la polarisation P en fonction du champ électrique appliqué E . La boucle met en évidence la polarisation rémanente (P_r), qui subsiste après suppression du champ, la polarisation de saturation (P_{sat}) atteinte sous champ élevé, ainsi que le champ coercitif (E_c) nécessaire pour inverser la polarisation. Schéma repris de [1].

Le comportement ferroélectrique est donc régi par la température : dans la phase paraélectrique ($T > T_C$), les dipôles sont orientés de manière aléatoire, entraînant une absence de polarisation macroscopique, tandis que dans la phase ferroélectrique ($T < T_C$), ces dipôles s'organisent de manière ordonnée, produisant une polarisation spontanée non nulle.

4.1.2 Les transitions de phase ferroélectriques

Le passage de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique peut se faire de manière continue ou brutale. Il existe deux types principaux de transitions, qui dépendent de la nature du changement de phase.

Transition ordre-désordre (premier ordre)

Dans cette transition, les moments dipolaires sont présents dans les deux phases, mais leur orientation est aléatoire dans la phase paraélectrique. En abaissant la température sous

T_C , les dipôles s'ordonnent brusquement, ce qui conduit à une apparition soudaine de la polarisation. Cette transition se caractérise par un changement discontinu de la polarisation et de la susceptibilité diélectrique, ce qui est typique des transitions de premier ordre. Dans ce cas, à la température de transition, les minima de l'énergie libre correspondent à deux configurations distinctes de la polarisation : $P = 0$ et $P \neq 0$.

Transition displacive (second ordre)

Cette transition, plus courante, est de second ordre. Contrairement à la transition ordre-désordre, les moments dipolaires n'existent pas dans la phase paraélectrique à $T > T_C$. Ce sont les déplacements ioniques qui apparaissent au passage sous T_C , déclenchant l'apparition d'une polarisation spontanée. Cette transition est continue et se caractérise par une augmentation progressive de la polarisation et un changement continu de la susceptibilité diélectrique à mesure que la température descend sous T_C .

4.1.3 Théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau

La théorie de Ginzburg-Landau permet de décrire la transition ferroélectrique de manière phénoménologique à travers une fonction d'énergie libre $F(P)$, qui est une fonction du paramètre d'ordre, ici la polarisation P . L'énergie libre peut être écrite comme suit :

$$F(P) = \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\gamma}{4}P^4 + \frac{\delta}{6}P^6 - E \cdot P$$

Les coefficients α , γ , et δ dépendent de la température et de la nature du matériau, tandis que E représente le champ électrique externe appliqué. La présence exclusive des termes pairs en P dans l'énergie de Landau traduit la conservation de la symétrie d'inversion de la phase désordonnée (haute température) du système.

Pour obtenir l'équilibre thermodynamique, il suffit de minimiser cette fonction par rapport à P , ce qui revient à résoudre $\frac{\partial F}{\partial P} = 0$.

Au voisinage de la température de Curie, pour une transition de second ordre, les variations de la susceptibilité diélectrique peuvent être décrites par le comportement du terme α , qui dépend linéairement de la température par la relation :

$$\alpha = \beta(T - T_C)$$

où β est une constante. Cette relation montre que la susceptibilité inverse χ^{-1} , proportionnelle à α , varie de manière linéaire avec T . À mesure que la température approche de T_C par le bas, la polarisation spontanée P_S émerge selon une loi de la forme :

$$P_S^2 = -\frac{\alpha}{\gamma} = \frac{\beta}{\gamma}(T_C - T)$$

Ainsi, dans la phase ferroélectrique, la polarisation augmente progressivement à mesure que la température baisse. Pour les transitions de premier ordre, le coefficient γ est négatif, et le terme en P^6 avec $\delta > 0$ est nécessaire pour stabiliser le système, ce qui mène à la discontinuité de la polarisation à T_C .

4.2 Théories et mécanismes microscopiques de la ferroélectricité

Au-delà de la description phénoménologique, la compréhension de la ferroélectricité requiert une approche microscopique qui explique comment la polarisation émerge des interactions atomiques et électroniques.

4.2.1 La théorie moderne de la polarisation

Le défi des solides périodiques

La polarisation électrique est un concept simple pour des systèmes finis comme les molécules. Le moment dipolaire $\mathbf{d}$ est défini sans ambiguïté comme la somme des charges q_i multipliées par leurs positions $\mathbf{r}_i$, ou son équivalent pour une densité de charge continue $en(\mathbf{r})$ [2] :

$$\mathbf{d} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \quad \text{ou} \quad \mathbf{d} = \int en(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\mathbf{r}$$

Cependant, dans un solide cristallin périodique, cette définition devient problématique. L'opérateur de position $\mathbf{r}$ n'est pas bien défini, et le calcul du moment dipolaire par unité de volume dépend du choix de la maille élémentaire. Cette ambiguïté a mené au développement de la théorie moderne de la polarisation.

La polarisation comme une phase de Berry

La théorie moderne, développée dans les années 1990 [3, 4], a révolutionné la compréhension de la polarisation en la redéfinissant non pas comme une propriété de l'état fondamental seul, mais comme une **différence entre deux états**. La polarisation macroscopique est une **propriété géométrique des états électroniques**, encodée dans leur phase de Berry.

La polarisation électronique $\mathbf{P}$ est exprimée comme une phase de Berry intégrée sur la zone de Brillouin (BZ) [2, 5] :

$$\mathbf{P} = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \text{Im} \sum_n^{\text{occ}} \int_{\text{BZ}} d^3k \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle$$

où $u_{n\mathbf{k}}$ sont les parties périodiques des fonctions d'onde de Bloch pour les bandes occupées n . Cette expression est liée aux centres des fonctions de Wannier, qui représentent la position moyenne des électrons localisés. La (Fig. 4.2) illustre le concept de phase géométrique (ou phase de Berry) qui apparaît lors du transport parallèle d'un vecteur sur une surface courbe.

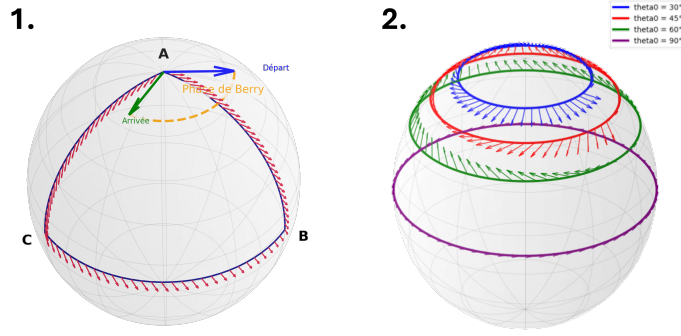


FIGURE 4.2 – 1. Transport parallèle d'un vecteur le long d'un triangle géodésique (courbure de Berry) sur la sphère. Un vecteur initial (flèche bleue) est transporté parallèlement le long du triangle ABC . À l'arrivée (flèche verte), le vecteur n'a plus la même orientation qu'au départ, illustrant l'apparition d'une phase géométrique (phase de Berry). 2. Transport parallèle d'un vecteur le long de parallèles sur la sphère. Après un tour complet, le vecteur ne revient pas à son orientation initiale (sauf à l'équateur), illustrant l'effet de la courbure sur le transport parallèle.

Le quantum de polarisation et la grandeur mesurable

Cette formulation révèle que la polarisation dans un solide périodique est une grandeur multi-valuée. Les différentes valeurs possibles sont séparées par **un quantum de polarisation**, qui correspond au déplacement d'une charge élémentaire e sur un vecteur du réseau R_i :

$$P_{q,i} = \frac{eR_i}{\Omega}$$

où Ω est le volume de la cellule. Par conséquent, la valeur absolue de la polarisation n'est pas une grandeur physique mesurable. Ce qui est mesurable, c'est la **variation de polarisation** $\Delta P = P_{\text{final}} - P_{\text{initial}}$ entre deux états du matériau, par exemple lors de l'inversion par un champ électrique. C'est cette variation qui est mesurée expérimentalement en intégrant le courant de polarisation lors d'un cycle d'hystérésis (Fig. 4.1).

La charge effective de Born et les calculs pratiques

Un concept clé découlant de cette théorie est la **charge effective de Born** (Z^*), qui mesure la variation de polarisation induite par le déplacement d'un sous-réseau ionique :

$$Z_{ij}^* = \Omega \frac{\partial P_i}{\partial d_j} \quad \Rightarrow \quad \delta P_i = \frac{1}{\Omega} Z_{ij}^* \delta d_j$$

Dans les matériaux ferroélectriques, ces charges effectives sont souvent bien plus grandes que les charges ioniques formelles, ce qui traduit une forte covalence et une grande polarisabilité du matériau [2, 5].

Le calcul de la polarisation spontanée via la phase de Berry nécessite de comparer la polarisation de la structure polaire à celle d'une structure de référence non polaire, en s'as-

surant de suivre un chemin continu entre les deux pour rester sur la même "branche" du réseau de polarisation. Une convergence soignée par rapport à l'échantillonnage de la zone de Brillouin est également cruciale.

4.2.2 Classification des mécanismes de la ferroélectricité

La ferroélectricité peut provenir de différents mécanismes physiques, qui sont souvent liés à la structure électronique et cristalline spécifique du matériau.

Le mécanisme d^0 et le problème " d^0 versus d^n "

Dans de nombreuses pérovskites ferroélectriques (ex. BaTiO_3 , PbTiO_3), la polarisation est due à un mécanisme dit de " d^0 -ness". L'ion métallique de transition (site B, ex. Ti^{4+}) a une configuration électronique d^0 (couche d vide). Cela lui permet de former une liaison covalente forte en hybridant ses orbitales d vides avec les orbitales p remplies de l'oxygène voisin. Ce processus favorise un déplacement de l'ion de sa position centrosymétrique, créant ainsi un dipôle électrique.

Ce mécanisme peut être analysé par la théorie des perturbations, où l'énergie du système $E(q)$ est développée en fonction de la distorsion polaire q :

$$E(q) = E_0 + q\langle\psi_0^0|H_1|\psi_0^0\rangle + q^2\langle\psi_0^0|H_2|\psi_0^0\rangle - q^2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle\psi_n^0|H_1|\psi_0^0\rangle|^2}{E_n^0 - E_0^0}$$

L'instabilité polaire est gouvernée par la compétition entre deux termes du second ordre :

- Un terme de répulsion à courte portée ($q^2\langle\psi_0^0|H_2|\psi_0^0\rangle > 0$), qui défavorise la distorsion.
- Un terme de gain d'énergie par covalence ($-q^2 \sum \dots < 0$), qui favorise la distorsion. Ce terme est particulièrement important pour les cations d^0 .

Cela crée un conflit fondamental pour la multiferroïcité : la ferroélectricité de type d^0 requiert une couche d vide, tandis que le magnétisme nécessite une couche d partiellement remplie (d^n). C'est le **problème " d^0 versus d^n ". Une solution consiste à concevoir des matériaux où des ions d^0 et d^n coexistent sur des sites cristallographiques différents, comme schématisé en (Fig. 4.3).

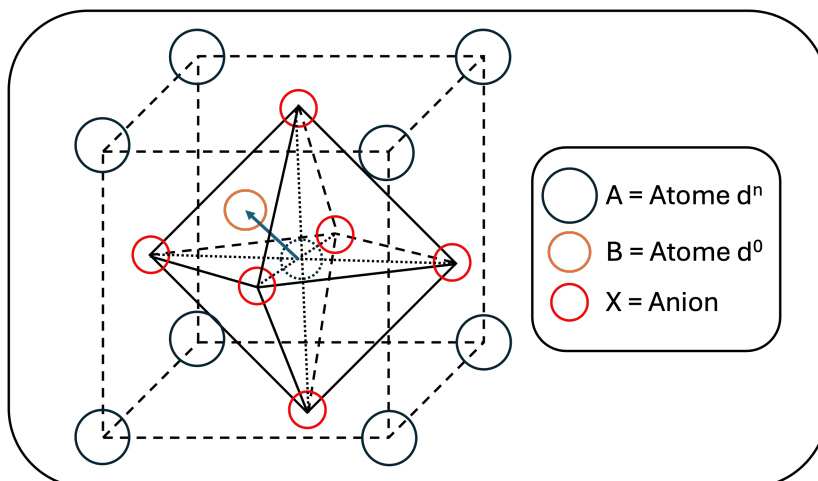


FIGURE 4.3 – Schéma d'un multiferroïque où la polarisation provient du déplacement d'un cation d^0 hors de sa position de haute symétrie, et le magnétisme est porté par des cations d^n (en bleu).

Ferroélectricité induite par des paires d'électrons isolées

Dans des matériaux comme BiFeO_3 ou PbTiO_3 , la ferroélectricité est principalement due à la présence de paires d'électrons isolées (lone pairs) stéréochimiquement actives sur les cations du site A (Bi^{3+} ou Pb^{2+}). Ces paires d'électrons (orbitales 6s) ne participent pas aux liaisons mais occupent un volume important, provoquant une distorsion asymétrique de l'environnement local et créant une polarisation spontanée (Fig. 4.4). Dans ces composés, la ferroélectricité (site A) et le magnétisme (site B, ex. Fe^{3+}) proviennent de cations distincts, contournant ainsi le problème d^0/d^n .

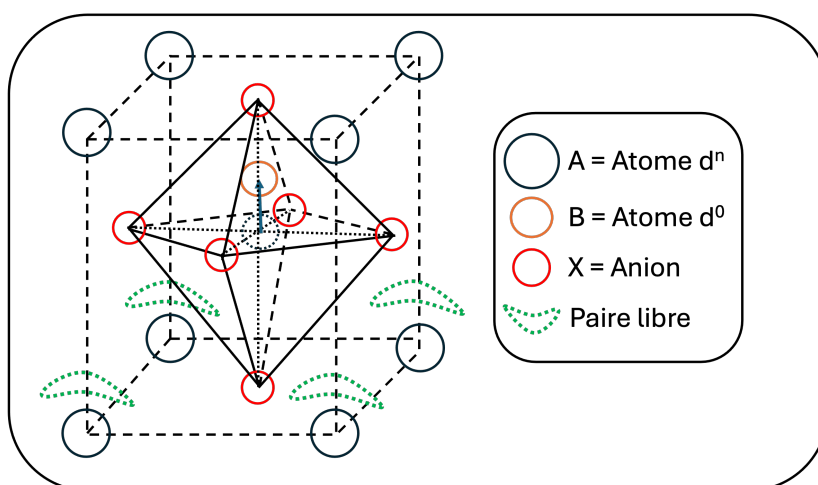


FIGURE 4.4 – Représentation schématique du mécanisme de la ferroélectricité induite par la gêne stérique du doublet non liant (en vert) sur un cation.

Ferroélectricité induite par un ordre de charge

Dans certains oxydes comme LuFe_2O_4 [6] ou la magnétite Fe_3O_4 [7], des ions d'un même élément coexistent avec différents états d'oxydation (ex. Fe^{2+} et Fe^{3+}). Si ces ions s'ordonnent de manière non-centrosymétrique, il en résulte une rupture de la symétrie d'inversion et l'apparition d'une polarisation électrique. Par exemple, dans LuFe_2O_4 , l'alternance de couches de Fe^{2+} et Fe^{3+} crée une polarisation le long de l'axe c . Ce mécanisme est souvent classé comme électronique et se trouve dans les multiferroïques de type I (voir section 4.3.1), mais peut aussi être couplé à des ordres magnétiques complexes dans des systèmes de type II (voir section ??) [8, 9].

Ferroélectricité géométrique (impropre)

Dans ce cas, la polarisation n'est pas le paramètre d'ordre primaire, mais apparaît comme une conséquence secondaire d'une transition de phase structurale non polaire, comme des rotations ou des basculements d'octaèdres ou de polyèdres [10, 11]. On parle de ferroélectricité "impropre". L'exemple canonique est le manganite d'yttrium hexagonal (YMnO_3). Dans ce matériau, le basculement des bipyramides MnO_5 induit un déplacement des ions Y, ce qui brise la symétrie d'inversion et génère une polarisation le long de l'axe c . Ce mécanisme est indépendant de la configuration électronique d^n des ions Mn, ce qui en fait une voie prometteuse pour concevoir des multiferroïques.

4.2.3 Exemples de matériaux ferroélectriques

- **Titanate de baryum (BaTiO_3)** : C'est le ferroélectrique prototype de type displacif (d^0), avec une T_C de 120°C (393 K) et une polarisation de $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [12]. Il subit plusieurs transitions de phase en fonction de la température :

Cubique (para.) $\xrightarrow{120^\circ\text{C}}$ Tétragonal (ferro.) $\xrightarrow{5^\circ\text{C}}$ Orthorhombique $\xrightarrow{-90^\circ\text{C}}$ Rhomboédrique

- **Titanate de plomb (PbTiO_3)** : Un ferroélectrique à mécanisme mixte (lone pair sur Pb et d^0 sur Ti), il possède une polarisation bien plus élevée ($75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) et une T_C de 490°C [13]. Ses dérivés, comme PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$), sont massivement utilisés pour leurs propriétés piézoélectriques.

4.3 Multiferroïcité et couplage magnétoélectrique

Un matériau multiferroïque est un matériau qui présente simultanément plusieurs ordres "ferroïques" primaires, tels que :

- **Ferroélectricité** (polarisation électrique spontanée, P)
- **Ferromagnétisme** (aimantation spontanée, M)
- **Ferroélasticité** (déformation spontanée)

Les multiferroïques les plus étudiés sont ceux qui combinent un ordre électrique et un ordre magnétique (ferro-, antiferro- ou ferrimagnétisme) [14]. La coexistence de ces ordres est rare car les conditions pour la ferroélectricité (souvent des ions d^0) et le magnétisme (ions d^n) sont généralement mutuellement exclusives.

L'intérêt majeur des matériaux présentant un ordre magnétique et électrique réside dans la **possibilité** d'un couplage magnétoélectrique (ME), qui permet de contrôler les propriétés magnétiques par un champ électrique, et inversement.

Les conditions de symétrie pour l'existence du couplage ME linéaire sont strictes : le groupe ponctuel magnétique du matériau doit rompre simultanément la symétrie d'inversion spatiale ($\mathcal{I}$) et la symétrie d'inversion temporelle ($\mathcal{T}$). Il est ici crucial de distinguer le cas général des **magnétoélectriques** du cas particulier des **multiferroïques**.

Un matériau peut être magnétoélectrique sans être multiferroïque. L'exemple canonique est le Cr_2O_3 . Sa structure cristallographique est centrosymétrique, mais son ordre antiferromagnétique brise cette symétrie d'inversion. Le matériau dans son état ordonné est donc globalement non-centrosymétrique et non-invariant par renversement du temps ($\mathcal{T}$), ce qui autorise l'effet ME linéaire.

En revanche, un matériau multiferroïque qui est ferroélectrique (possédant une polarisation $\mathbf{P}$ spontanée) est, par définition même de la ferroélectricité, non-centrosymétrique. Si cet ordre coexiste avec un ordre magnétique (qui brise $\mathcal{T}$), le couplage ME est également autorisé par la symétrie. Le cas spécifique de la coexistence d'une ferroélectricité ($\mathbf{P}$) et d'un ferromagnétisme ($\mathbf{M}$) spontanés n'est autorisé que dans 13 des 122 groupes ponctuels magnétiques [15].

Le couplage ME peut être décrit phénoménologiquement par un développement de l'énergie libre F en fonction des champs électrique $\mathbf{E}$ et magnétique $\mathbf{H}$:

$$F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots$$

Le terme le plus simple est le couplage ME linéaire, décrit par le tenseur α_{ij} :

$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial P_i}{\partial H_j} \right|_{\mathcal{E}} = \mu_0 \left. \frac{\partial M_j}{\partial E_i} \right|_{\mathcal{H}} \quad (4.1)$$

Ce tenseur quantifie la polarisation induite par un champ magnétique ou l'aimantation induite par un champ électrique. Sa magnitude est bornée par la relation de Brown-Zak [16] : $\alpha_{ij}^2 \leq \epsilon_0 \epsilon_{ii} \mu_0 \mu_{jj}$. Les termes d'ordre supérieur (β_{ijk} , γ_{ijk}) décrivent des couplages non linéaires.

4.3.1 Classification et mécanismes de la multiferroïcité

On distingue généralement deux types de multiferroïques selon l'origine de la ferroélectricité et son lien avec le magnétisme.

Origine	Implémentation	Catégorie	Matériaux	Lien ME	Ferroélectricité
Réseau	distorsion polaire	propre	BiFeO ₃ EuTiO ₃ contraint Ba _{1-x} Sr _x MnO ₃ M TiO ₃	spin-réseau spin-orbite	T _C élevée P modérée-grande
	distorsions non-polaires	géométrique	R ₃ M ₂ O ₇ h-RM O ₃ BaM F ₄ ABO ₃ /A'B'O ₃	spin-réseau spin-orbite	T _C élevée P modérée
Spin	↑↑↓↓-type	magnétique	o-HoMnO ₃ Ca ₃ CoMnO ₆ RMn ₂ O ₅ GdFeO ₃	spin-réseau spin-orbite	T _C basse P petite-modérée
	cycloïde/conique	magnétique	TbMnO ₃ hexaferrites CuO CoCr ₂ O ₄	spin-orbite	T _C basse P petite
	divers	magnétique	LaMn ₃ Cr ₄ O ₁₂ CuFeO ₂ Ba ₂ CoGe ₂ O ₇ Ba ₃ NiNb ₂ O ₉	spin-orbite	T _C basse P petite
Charge	ordre	électronique	LuFe ₂ O ₄ Fe ₃ O ₄ Pa _{1-x} Ca _x MnO ₃ LiFe ₂ F ₆	spin-charge	T _C modérée P modérée

TABLE 4.1 – Résumé des principaux mécanismes de la multiferroïcité, classés selon leur origine physique. Les exemples de matériaux et les propriétés typiques sont compilés à partir de plusieurs articles de revue fondamentaux sur le sujet [17, 18, 19]. "Lien ME" désigne le médium reliant magnétisme et électricité.

- **Multiferroïques de type I** : La ferroélectricité et le magnétisme ont des origines distinctes et apparaissent à des températures de transition très différentes ($T_C \gg T_N$). La ferroélectricité est "propre" et robuste (polarisation élevée), mais le couplage ME est souvent faible. C'est le cas des matériaux à mécanisme d^0 , à paire isolée ou à ordre de charge.
- **Multiferroïques de type II** : La ferroélectricité est "impropre" et est directement induite par un ordre magnétique complexe, généralement non colinéaire (spiralé ou cycloïdal). Les deux ordres apparaissent donc à la même température ($T_C = T_N$), garantissant un couplage ME très fort. Cependant, la polarisation induite est généralement faible.

Le tableau 4.1 résume les principaux mécanismes, classés par origine (réseau, spin, charge), avec des exemples de matériaux et des caractéristiques typiques.

4.3.2 Origine microscopique du couplage magnétoélectrique dans les multiferroïques de type II

Dans les multiferroïques de type II, la ferroélectricité est une conséquence directe de l'ordre magnétique. Plusieurs mécanismes microscopiques ont été proposés pour expliquer ce couplage.

L'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya (DMI) inverse

L'un des mécanismes les plus importants est l'effet **Dzyaloshinskii-Moriya (DMI) inverse**, aussi connu sous le nom de mécanisme de Katsura-Nagaosa-Balatsky (KNB) [20]. Il s'applique aux systèmes avec un ordre magnétique en spirale. L'interaction de DM est une interaction d'échange antisymétrique de la forme $\mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$, qui favorise l'orthogonalité des spins voisins. L'effet inverse postule qu'un ordre non colinéaire $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j \neq 0$ peut induire une polarisation électrique locale $\mathbf{P}_{ij}$ via le couplage spin-orbite.

La polarisation induite entre deux spins voisins $\mathbf{S}_i$ et $\mathbf{S}_j$ est donnée par :

$$\mathbf{P}_{ij} = A \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$$

où A est une constante de couplage dépendant du couplage spin-orbite et de l'échange, et $\mathbf{e}_{ij}$ est le vecteur unitaire reliant les ions i et j . Ce mécanisme explique pourquoi, dans des matériaux comme TbMnO_3 , un ordre magnétique cycloïdal brise la symétrie d'inversion et génère une polarisation macroscopique [21, 22]. Le mécanisme peut être compris comme le déplacement d'un anion (ex. oxygène) sous l'effet du superéchange et du couplage spin-orbite, comme illustré en (Fig. 4.5).

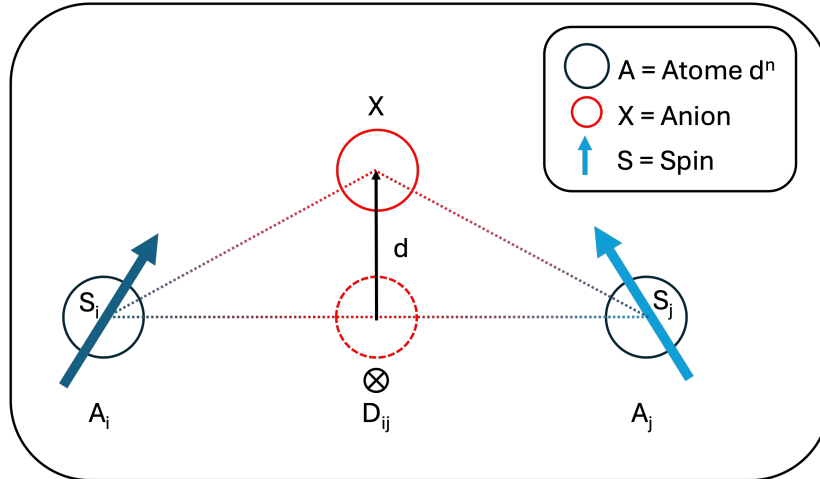


FIGURE 4.5 – Schéma de l'effet Dzyaloshinskii-Moriya inverse. L'ordre non colinéaire des spins $\mathbf{S}_i$ et $\mathbf{S}_j$ induit, via le couplage spin-orbite, un déplacement d de l'anion ligand, créant ainsi une polarisation électrique locale.

Le vecteur DM $\mathbf{D}_{ij}$ est contraint par la symétrie. Pour un chemin de superéchange i -ligand- j , il est proportionnel à $\mathbf{r}_{iL} \times \mathbf{r}_{jL}$, où L est le ligand. Il est donc nul si les trois ions

sont alignés.

Théorie de la compensation de courant

Une autre perspective pour comprendre le couplage ME dans les isolants magnétiques est la théorie de la compensation de courant [23]. Dans un isolant, le courant macroscopique doit être nul à l'équilibre. Or, une aimantation non uniforme, comme une spirale de spin $\vec{M}(\vec{r})$, génère un courant d'aimantation $\vec{j}_M \propto \nabla \times \vec{M}$. Pour maintenir l'état isolant, ce courant doit être exactement compensé par d'autres courants.

Le courant électronique total a trois composantes : le courant cinétique $\vec{j}_0$, le courant de spin $\vec{j}_S \propto \nabla \times (\Psi^* \vec{\sigma} \Psi)$, et un courant dû au couplage spin-orbite $\vec{j}_{SO} \propto (\Psi^* \vec{\sigma} \Psi) \times \nabla V$. Dans un isolant spiralé, le courant cinétique net est nul. L'annulation doit donc se produire entre le courant de spin et le courant spin-orbite :

$$\mu c \nabla \times \vec{M}_0 + \alpha e \vec{M}_0 \times \nabla V(\vec{r}) = 0 \quad (4.2)$$

où $\nabla V(\vec{r}) = -e \vec{E}(\vec{r})$ est le champ électrique interne. En moyennant sur le volume, on peut relier la polarisation macroscopique $\vec{P}$ à la structure de spin :

$$\vec{P} \propto \left\langle \frac{\vec{M}_0 \times (\vec{\nabla} \times \vec{M}_0)}{M_0^2} \right\rangle \quad (4.3)$$

Cette expression est cohérente avec la théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau proposée par Mostovoy [24], qui relie la polarisation aux gradients de l'aimantation :

$$\vec{P} = \gamma [(\vec{M} \cdot \nabla) \vec{M} - \vec{M}(\nabla \cdot \vec{M})] \quad (4.4)$$

Ces modèles prédisent qu'un ordre magnétique en spirale ($\vec{M} = M_1 \cos(\vec{Q} \cdot \vec{x}) \vec{e}_1 + M_2 \sin(\vec{Q} \cdot \vec{x}) \vec{e}_2$) peut générer une polarisation $\langle \vec{P} \rangle \propto M_1 M_2 (\vec{e}_3 \times \vec{Q})$, ce qui n'est pas le cas pour un ordre sinusoïdal où M_1 ou M_2 est nul.

4.4 Sondes avancées et description théorique du couplage magnétoélectrique

Au-delà des mécanismes statiques, la compréhension du couplage ME passe par l'étude de ses manifestations dynamiques et par des formalismes théoriques plus sophistiqués permettant une analyse quantitative et prédictive.

4.4.1 Couplage dynamique : les électromagnons

Dans les multiferroïques de type II, le couplage dynamique entre les degrés de liberté magnétiques et électriques donne naissance à des excitations collectives hybrides appelées

électromagnons. Ce sont des magnons (excitations de l'ordre de spin) qui deviennent électriquement actifs, c'est-à-dire qu'ils peuvent être excités par la composante électrique d'une onde électromagnétique (lumière).

Les électromagnons ont été observés pour la première fois dans TbMnO_3 et GdMnO_3 par spectroscopie dans le domaine térahertz (THz) [25]. Ils apparaissent comme des absorptions dans les spectres THz à basse énergie (typiquement $< 100 \text{ cm}^{-1}$) en dessous de la température d'ordre magnétique T_N . Leurs caractéristiques sont [26, 27] :

- **Activation électrique** : Ils sont actifs uniquement pour certaines polarisations du champ électrique de la lumière, respectant des règles de sélection spécifiques. Par exemple, dans TbMnO_3 , l'électromagnon est activé par un champ $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$.
- **Sensibilité au champ magnétique** : L'application d'un champ magnétique externe peut modifier ou supprimer l'électromagnon en changeant la structure de spin sous-jacente.

L'étude des électromagnons est une sonde puissante du couplage ME dynamique et fournit des informations cruciales sur les mécanismes microscopiques en jeu [28, 29].

4.4.2 Description par multipôles magnétoélectriques

Décomposition générale d'un tenseur de rang 2 dans $SO(3)$ et équivalence avec le théorème de Helmholtz-Hodge

Un tenseur de rang 2 M_{ij} en trois dimensions peut être décomposé comme suit :

$$M_{ij} = M_{ij}^{\text{trace (scalaire)}} + M_{ij}^{\text{antisymétrique}} + M_{ij}^{\text{symétrique, sans trace}},$$

où chaque terme appartient à une représentation irréductible de $SO(3)$ qui est le groupe de toutes les rotations autour de l'origine de l'espace euclidien tridimensionnel $\mathbb{R}^3$:

- **Trace (scalaire)** : Un nombre invariant sous rotation.
- **Partie antisymétrique** : une matrice antisymétrique A peut être représentée comme un pseudo-vecteur en utilisant le produit vectoriel.
- **Partie symétrique sans trace** : Représente une structure anisotrope plus complexe.

La décomposition de Helmholtz, énonce qu'un champ vectoriel différentiable peut être décomposé en la somme d'un champ irrotationnel (sans rotationnel) et d'un champ solénoïdal (sans divergence). Nous pouvons commencer à réfléchir à la linéarisation d'un champ vectoriel différentiable arbitraire $F : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$, ou de manière équivalente, comme un triplet de fonctions $F_i : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$, pour $i = 1, 2, 3$. La méthode standard pour linéariser F consiste à calculer la matrice jacobienne $J(F)$: cette matrice contient les dérivées partielles de F , où chaque ligne peut être considérée comme le gradient d'une des fonctions composantes F_i . Ainsi, pour un petit déplacement dx , la variation correspondante de F s'écrit $dF = J(F)dx$.

Pour établir un lien complet entre la décomposition de la matrice J et celle de Helmholtz, il convient d'examiner la décomposition matricielle de $J(F)$.

Considérons une matrice $A \in \mathbb{R}^{3 \times 3}$ quelconque. On peut l'écrire comme

$$A = A + \frac{1}{2}(A^t - A^t) \quad (4.5)$$

$$= \frac{1}{2}(A + A^t) + \frac{1}{2}(A - A^t) \quad (4.6)$$

Cette décomposition exprime A comme la somme d'une matrice symétrique et d'une matrice antisymétrique. On peut aller plus loin en décomposant la partie symétrique comme suit :

$$\frac{1}{2}(A + A^t) = \left[\frac{1}{2}(A + A^t) - \frac{1}{3}(\text{tr}, A)I \right] + \frac{1}{3}(\text{tr}, A)I \quad (4.7)$$

où la partie symétrique devient la somme d'une matrice symétrique de trace nulle et d'une matrice scalaire (multiple de la matrice identité). Ainsi, nous obtenons la décomposition complète :

$$A = \left[\frac{1}{2}(A + A^t) - \frac{1}{3}(\text{tr}, A)I \right] + \frac{1}{3}(\text{tr}, A)I + \frac{1}{2}(A - A^t) \quad (4.8)$$

En appliquant cette décomposition à la matrice jacobienne $J(F)$, et en notant que sa trace correspond à la divergence $\nabla \cdot F$ du champ vectoriel, nous obtenons l'expression suivante pour la différentielle dF :

$$dF = J(F)dx = \frac{1}{2}Bdx + \frac{1}{3}(\nabla \cdot F)dx + \frac{1}{2}(\nabla \times F) \times dx \quad (4.9)$$

Ici B dénote la matrice symétrique sans trace représentant le tenseur vitesse de cisaillement. Cette décomposition met en évidence les contributions respectives de la partie symétrique sans trace, de la divergence et du rotationnel dans la variation infinitésimale du champ vectoriel.

Dimensions des représentations irréductibles

Les représentations irréductibles de $SO(3)$ correspondent aux états de moment angulaire $l = 0, 1, 2, \dots$, où la dimension de chaque représentation est donnée par $2l + 1$. Pour la décomposition de M_{ij} , les composants correspondent à :

- **Scalaire** ($l = 0$) : Dimension $2 \cdot (0) \oplus 1 = 1$.
- **Vecteur** ($l = 1$) : Dimension $2 \cdot (1) \oplus 1 = 3$.
- **Quadrupôle** ($l = 2$) : Dimension $2 \cdot (2) \oplus 1 = 5$.

Ainsi, la dimension totale $3 \times 3 = 9$ du tenseur de rang 2 est retrouvée :

$$9 = 1 \oplus 3 \oplus 5.$$

Composantes explicites de la décomposition

- **Scalaire (trace) :** La trace du tenseur est invariante sous les rotations de $SO(3)$:

$$M_{ii} = \text{Tr}(M).$$

Cela correspond à un scalaire, une mise à l'échelle, qui est une représentation de dimension 1.

- **Partie antisymétrique :** La partie antisymétrique du tenseur peut s'écrire :

$$M_{ij}^{\text{antisym}} = \frac{1}{2}(M_{ij} - M_{ji}),$$

et cette partie est duale à un pseudo-vecteur comme le champ électromagnétique relativiste :

$$t_k = \frac{1}{2}\epsilon_{ijk}M_{ij},$$

où ϵ_{ijk} est le symbole de Levi-Civita.

En dimension 3, le symbole de Levi-Civita ϵ_{ijk} peut être défini comme suit :

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{si } (i, j, k) \text{ est } (1, 2, 3), (2, 3, 1) \text{ ou } (3, 1, 2), \\ -1 & \text{si } (i, j, k) \text{ est } (3, 2, 1), (1, 3, 2) \text{ ou } (2, 1, 3), \\ 0 & \text{si } i = j \text{ ou } j = k \text{ ou } k = i. \end{cases}$$

En d'autre terme elle correspond à la signature de la permutation qui est dite paire si elle présente un nombre pair d'inversions, impaire sinon. La signature d'une permutation vaut 1 si celle-ci est paire, -1 si elle est impaire.

Cette partie de la décomposition représente la partie tourbillonnante "*vorticity*" du tenseur.

- **Partie symétrique sans trace :** La partie symétrique du tenseur est donnée par :

$$M_{ij}^{\text{sym}} = \frac{1}{2}(M_{ij} + M_{ji}),$$

mais cette partie inclut la trace. La composante sans trace est donnée par :

$$M_{ij}^{\text{sym, sans trace}} = M_{ij}^{\text{sym}} - \frac{1}{3}\delta_{ij}M_{kk}.$$

Où δ_{ij} est le delta de Kronecker est une fonction de deux variables qui est égale à 1 si $i = j$ et 0 sinon.

Sa définition est la suivante :

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j, \\ 0 & \text{si } i \neq j. \end{cases}$$

Cela représente la composante quadripolaire ou anisotrope du tenseur, qui a une dimension 5 et peut être vu comme la partie représentant le déchirement "shear" du tenseur.

Interprétation physique

Chaque composante de la décomposition a une signification physique claire (Fig. 4.6) :

- **Scalaire (trace)** : Représente les contributions isotropes c'est à dire l'amplitude d'une quantité centrale.
- **Partie antisymétrique (pseudo-vecteur)** : Représente les propriétés rotationnelles ou chirales.
- **Partie symétrique sans trace** : Représente les effets ou anisotropes, comme les moments quadripolaires.

À l'aide de la décomposition du tenseur, on obtient alors :

Le monopôle magnétoélectrique (Fig. 4.7), grandeur scalaire définie par :

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{3} \int r \cdot S(r) d^3r \\ &= \frac{1}{3} \alpha_{ii} \\ &\equiv -a (\nabla \cdot H)_{r=0} \end{aligned}$$

Enfin, le tenseur quadripolaire de trace nulle constitue la troisième composante :

$$\begin{aligned} q_{ij} &= \frac{1}{2} \int \left[r_i S_j + r_j S_i - \frac{2}{3} \delta_{ij} r \cdot S(r) \right] d^3r \\ &= \frac{1}{2} (\alpha_{ij} + \alpha_{ji} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \alpha_{ii}) \\ &\equiv -q_{ij} (\partial_i H_j + \partial_j H_i)_{r=0} \end{aligned}$$

Ces trois composantes permettent une reconstruction complète du tenseur initial selon la relation :

$$\alpha_{ij} = a \delta_{ij} + \epsilon_{ijk} t_k + q_{ij} \quad (4.10)$$

$$M_{ij} \equiv \begin{pmatrix} a + \frac{1}{2} q_{x^2-y^2} - \frac{1}{2} q_{z^2} & t_z + q_{xy} & t_y + q_{xz} \\ -t_z + q_{xy} & a - \frac{1}{2} q_{x^2-y^2} - \frac{1}{2} q_{z^2} & -t_x + q_{yz} \\ -t_y + q_{xz} & t_x + q_{yz} & a + q_{z^2} \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

Cette décomposition est importante car elle permet de séparer les différentes contributions à l'interaction magnétique en fonction de leurs symétries et de leurs effets sur le champ magnétique. À l'image de M_{ij} , les Charges Magnétiques Dynamiques (DMCs) sont le résultat du couplage entre déplacement atomique et moments magnétiques et sont tous deux représentés par une matrice 3×3 , contenant 9 composantes indépendantes, correspondant aux 9 composantes multipolaires distinctes associées. La séparation des DMCs en composantes multipolaires est alors réalisable à l'aide d'un simple système d'équations linéaires. Ce calcul est considérablement simplifié par le fait qu'il ne nécessite aucune intégration complexe : il suffit d'effectuer des déplacements finis dans la maille cristalline et de calculer l'aimantation résultante pour obtenir les DMCs. Cette approche directe réduit la complexité computationnelle et rend l'analyse de la magnétoélectricité plus accessible.

Pour décrire de manière systématique le couplage ME au niveau atomique, il est utile d'utiliser le formalisme des multipôles magnétoélectriques. Ce formalisme décompose l'interaction entre un système de spins et un champ magnétique inhomogène. L'énergie d'interaction est :

$$H_{\text{int}} = -g\mu_B \sum_{\alpha} \mathbf{S}_{\alpha} \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}_{\alpha})$$

En développant le champ $\mathbf{H}(\mathbf{r}_{\alpha})$ en série de Taylor autour de l'origine, on obtient des termes de couplage de plus en plus complexes. Le terme de premier ordre dans le gradient du champ est :

$$H_{\text{int}}^{(1)} = -g\mu_B \sum_{\alpha, i, j} r_{\alpha i} S_{\alpha j} \frac{\partial H_j}{\partial r_i} \Big|_{\mathbf{r}=0}$$

Ce terme décrit le couplage du tenseur magnétoélectrique microscopique $M_{ij} = g\mu_B \sum_{\alpha} r_{\alpha i} S_{\alpha j}$ au gradient du champ magnétique. Ce tenseur de rang 2 peut être décomposé en ses représentations irréductibles sous le groupe de rotation $SO(3)$, ce qui correspond à une décomposition physique :

$$M_{ij} = \underbrace{a\delta_{ij}}_{\text{monopôle}} + \underbrace{\epsilon_{ijk}t_k}_{\text{toroïde}} + \underbrace{q_{ij}}_{\text{quadrupôle}}$$

Cette décomposition ($9 = 1 \oplus 3 \oplus 5$) sépare le tenseur en :

- **Un monopôle magnétoélectrique (scalaire, a)** : invariant par rotation, il représente un couplage isotrope. Il est à l'origine de l'effet ME linéaire dans les matériaux comme Cr_2O_3 . La (Fig. 4.7) illustre comment un déplacement ionique induit par un champ électrique peut modifier les interactions d'échange et créer un moment magnétique net, l'essence de l'effet ME.
- **Un moment toroïdal (pseudo-vecteur, t_k)** : partie antisymétrique du tenseur, il est lié aux propriétés rotationnelles ou chirales de la distribution de spin.
- **Un quadrupôle magnétoélectrique (tenseur symétrique sans trace, q_{ij})** : partie anisotrope, décrivant une distribution de spin plus complexe.

La (Fig. 4.6) visualise ces différentes composantes multipolaires. Cet outil a été développé à l'aide d'un code interactif (décrit en 4.4.3 et montré en (Fig. 4.8)) qui permet de visualiser la transformation d'un champ vectoriel par un tenseur de rang 2.

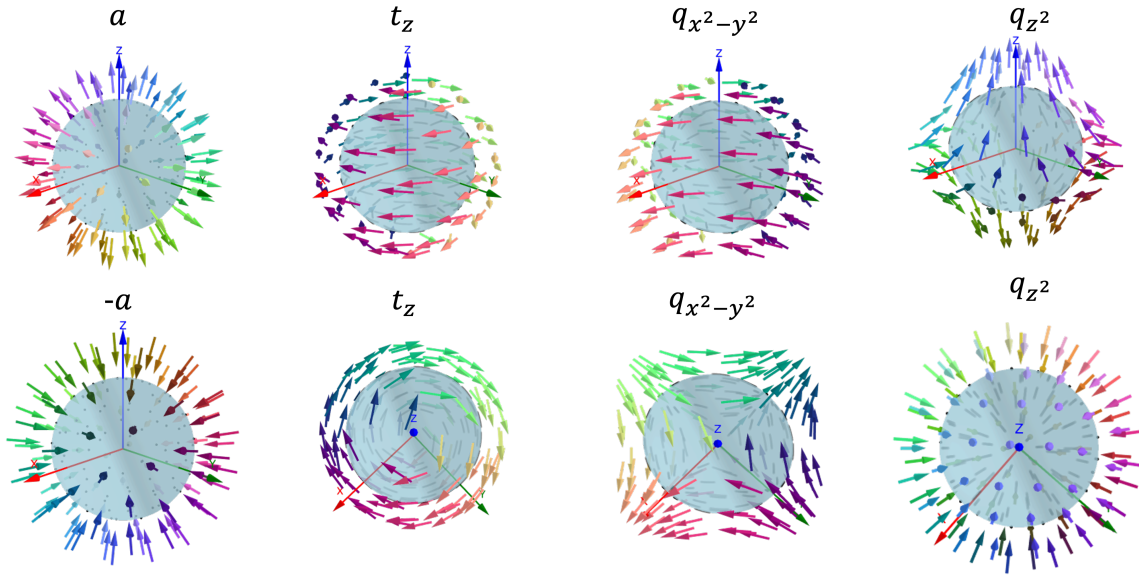


FIGURE 4.6 – Visualisation des multipôles magnétoélectriques : monopole positif et négatif (a , $-a$), moment toroïdal (t_z), et moments quadripolaires ($q_{x^2-y^2}$, q_{z^2}). Les vecteurs colorés indiquent la direction de l'aimantation induite par un déplacement vers l'origine. Code de visualisation décrit dans la section 4.4.3.

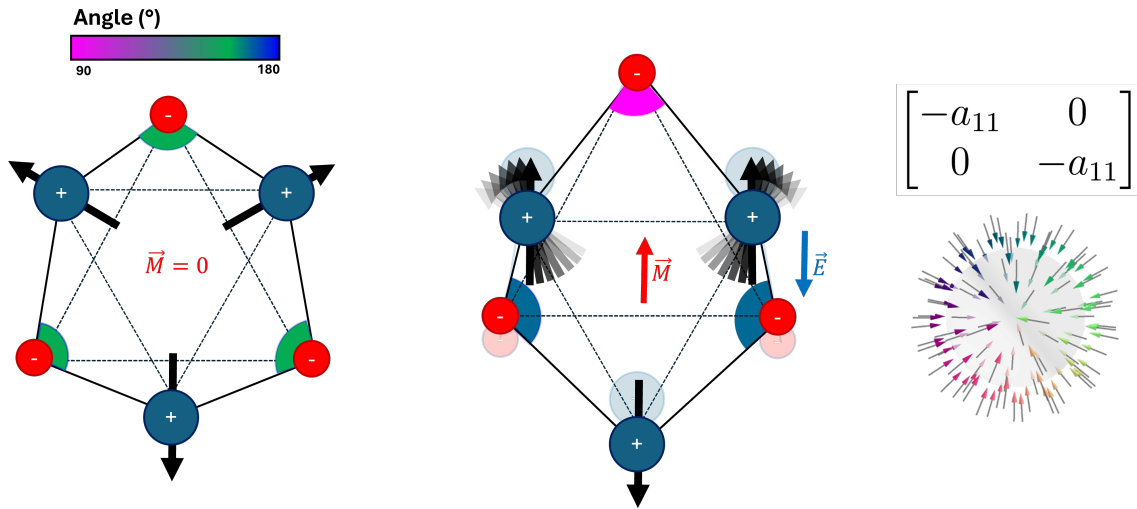


FIGURE 4.7 – Schéma illustrant l'origine microscopique du couplage ME. L'application d'un champ électrique déplace les ions, modifiant les distances et les angles de liaison. Cela altère les interactions de superéchange et peut générer une aimantation nette.

4.4.3 Fonctionnement du code pour la représentation graphique

Le code implémente une application web interactive, développée en **HTML**, **CSS** et **JavaScript**, pour visualiser les transformations induites par un tenseur de rang 2. Le rendu

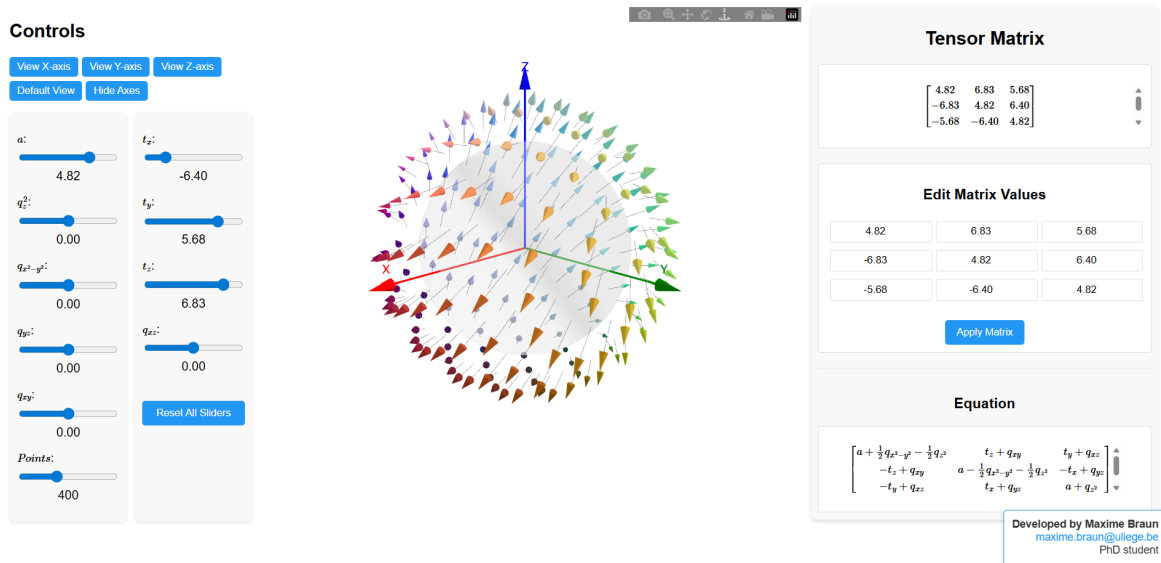


FIGURE 4.8 – Interface de l’outil de visualisation interactive des tenseurs de rang 2. L’application, développée en JavaScript, synchronise trois représentations : **1) Physique**, via les curseurs à gauche ajustant les composantes multipolaires. **2) Géométrique**, avec le rendu 3D au centre montrant la transformation d’un champ vectoriel sphérique. **3) Matricielle**, avec les valeurs numériques et l’équation symbolique à droite. La modification de l’une de ces représentations met à jour les deux autres en temps réel, offrant un outil puissant pour l’analyse des propriétés tensorielles.

graphique 3D est assuré par la bibliothèque **Plotly.js**, tandis que l’affichage des formules mathématiques est géré par **MathJax**. L’architecture du code repose sur une approche événementielle pour garantir une interactivité fluide.

Le processus de visualisation se déroule de la façon suivante :

- 1. Génération de la sphère de base** : La fonction *fibonacciSphere* génère un ensemble de points uniformément répartis sur la surface d’une sphère unité. Ces points servent de vecteurs directeurs initiaux $\vec{u}$ avant transformation. Le nombre de points peut être ajusté par l’utilisateur via un curseur dédié, permettant un compromis entre la densité de la visualisation et les performances.
- 2. Calcul de la matrice de transformation** : La matrice de transformation $\mathcal{M}$ est calculée de deux manières alternatives, synchronisées entre elles :
 - **Via les curseurs** : La fonction *tensorMatrix* assemble la matrice en temps réel à partir des valeurs des curseurs, qui correspondent aux composantes physiques (monopolaire, quadrupolaire, toroïdale).
 - **Via saisie directe** : L’utilisateur peut entrer directement les neuf coefficients de la matrice. En cliquant sur "Appliquer", la fonction *solveForParameters* effectue le calcul inverse pour déduire les valeurs des paramètres physiques et met à jour les curseurs en conséquence.
- 3. Application de la transformation et rendu** : La fonction principale *createVectorField* applique la matrice $\mathcal{M}$ à chaque vecteur de la sphère en utilisant une multipli-

cation matricielle (*matrixMultiply*). Le résultat est ensuite mis en forme pour Plotly : chaque vecteur transformé est représenté par une ligne (*scatter3d*) et une tête de flèche (*cone*). La longueur et la couleur (Fig. 5.7) des flèches sont dynamiquement ajustées en fonction de la norme et de l'orientation du vecteur résultant, fournissant un retour visuel immédiat.

4. **Mise à jour dynamique** : Toute interaction de l'utilisateur (mouvement d'un curseur, modification d'un champ de la matrice) déclenche la fonction *updatePlot*. Celle-ci recalcule l'ensemble des données et utilise la méthode *Plotly.react()*, qui met à jour le graphique de manière optimisée sans recharger toute la page, garantissant ainsi une expérience utilisateur réactive.

Des fonctionnalités additionnelles, telles que le changement de point de vue de la caméra, la possibilité de masquer les axes et un bouton de réinitialisation, complètent l'interface utilisateur (Fig. 4.8).

4.4.4 Calcul du couplage magnétoélectrique médié par le réseau

La réponse ME totale α^{tot} peut être décomposée en une contribution purement électronique (α^{elec}) et une contribution médiée par le réseau (α^{latt}). Cette dernière est souvent dominante, surtout près des transitions de phase structurales. Elle peut être calculée à partir des propriétés dynamiques du réseau.

La contribution médiée par le réseau au tenseur ME linéaire est donnée par une somme sur les modes de phonons infrarouges (IR) [30, 31] :

$$\alpha_{ij}^{\text{latt}} = \frac{\mu_0}{\Omega} \sum_{n=1}^{N_{\text{IR}}} \frac{S_{n,ij}}{\omega_n^2} \quad (4.12)$$

où ω_n est la fréquence du n -ème mode de phonon, et $S_{n,ij}$ est la "force d'oscillateur de mode" magnétoélectrique, définie comme :

$$S_{n,ij} = \left(\sum_{\kappa,k} Z_{\kappa,ik}^* u_{n,\kappa,k} \right) \times \left(\sum_{\kappa',l} Z_{\kappa',jl}^e u_{n,\kappa',l} \right) \quad (4.13)$$

Cette formule relie le couplage ME macroscopique à des quantités microscopiques calculables :

- Les vecteurs propres des phonons $\mathbf{u}_n$, qui décrivent les déplacements atomiques pour chaque mode.
- **La charge effective de Born** ($Z_{\kappa,ij}^e = \Omega \frac{\partial P_i}{\partial \tau_{\kappa j}}$), qui quantifie la polarisation induite par un déplacement atomique.
- **La charge magnétique dynamique** ($Z_{\kappa,ij}^m = \Omega \frac{\partial M_i}{\partial \tau_{\kappa j}}$), qui quantifie l'aimantation induite par un déplacement atomique [31].

Cette approche permet de décomposer la réponse ME totale en contributions de chaque mode de phonon, offrant un aperçu détaillé de l'origine du couplage.

Magnétoélectriques et anti-magnétoélectriques

Ce formalisme permet de distinguer les matériaux **magnétoélectriques** (où un champ $\mathbf{E}$ induit une aimantation nette $\mathbf{M}$) des matériaux **anti-magnétoélectriques**. Dans ces derniers, un champ $\mathbf{E}$ induit des déplacements atomiques qui génèrent des moments magnétiques locaux, mais dont la somme sur la maille est nulle (ordre antiferromagnétique induit). Cela se traduit par le fait que le produit dans $S_{n,ij}$ est structuré différemment. Par exemple, un mode peut avoir une charge effective de mode non nulle mais une aimantation dynamique de mode nulle, ou inversement, menant à $\alpha^{\text{latt}} = 0$ tout en ayant des réponses locales non nulles.

4.4.5 Conclusion et perspectives

Les matériaux multiferroïques et magnétoélectriques représentent un domaine de recherche extrêmement riche, à la croisée de la physique de la matière condensée et de la science des matériaux. Le tableau 4.2 compile les propriétés de plusieurs composés magnétoélectriques connus.

Les défis majeurs restent : La recherche de matériaux présentant un fort couplage ME à **température ambiante**. L'augmentation de la *magnitude* de la réponse, en particulier la polarisation dans les multiferroïques de type II et le couplage dans ceux de type I. Ainsi que la compréhension fondamentale des mécanismes complexes, notamment aux interfaces et dans les hétérostructures.

Leur perfectionnement pourrait révolutionner les technologies de l'information, en permettant la conception de mémoires non volatiles (contrôle électrique de bits magnétiques), de capteurs ultra-sensibles et de nouveaux dispositifs logiques à faible consommation d'énergie [34, 35].

4.5 Bibliographie du Chapitre 4

- [1] Lucie MAZET. « Epitaxie par jets moléculaires de l'oxyde BaTiO₃ sur Si et Si 1-x Gex : étude de la croissance, des propriétés structurales ou physico-chimiques et de la ferroélectricité -applications à des dispositifs à effet de champ ». Theses. Ecole Centrale de Lyon, juill. 2016.
- [2] Nicola A. SPALDIN. « A beginner's guide to the modern theory of polarization ». In : *Journal of Solid State Chemistry* 195 (2012), p. 2-10.
- [3] R. D. KING-SMITH et David VANDERBILT. « Theory of polarization of crystalline solids ». In : *Physical Review B* 47.3 (1993), p. 1651.
- [4] Raffaele RESTA. « Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach ». In : *Reviews of modern physics* 66.3 (1994), p. 899.

- [5] Raffaele RESTA et David VANDERBILT. « Theory of Polarization: A Modern Approach ». In : *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*. Sous la dir. de K. M. RABE, C. H. AHN et J.-M. TRISONE. T. 105. Topics in Applied Physics. Springer, 2007, p. 31-68.
- [6] N. IKEDA et al. « Charge frustration and dielectric dispersion in LuFe_2O_4 ». In : *Journal of the Physical Society of Japan* 69.5 (2000), p. 1526-1532.
- [7] Y. MIYAMOTO et S. CHIKAZUMI. « Crystal symmetry of magnetite (Fe_3O_4) at low temperature ». In : *Journal of the Physical Society of Japan* 63.11 (1994), p. 4087-4090.
- [8] N. HUR et al. « Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields ». In : *Nature* 429.6990 (2004), p. 392-395.
- [9] A. B. SUSHKOV et al. « Electromagnons in Multiferroic YMn_2O_5 and TbMn_2O_5 ». In : *Physical Review Letters* 100.2 (2008), p. 027203.
- [10] Nicole A. BENEDEK et Craig J. FENNIE. « Hybrid Improper Ferroelectricity: A Mechanism for Controllable Magnetization-Polarization Coupling ». In : *Physical Review Letters* 106 (2011), p. 107204.
- [11] Eric BOUSQUET. « First-Principles Study of Ferroelectric Oxide Nanostructures ». Thèse de doctorat en Sciences Physiques, sous la direction de Philippe Ghosez. Thèse de doct. Liège, Belgique : Université de Liège, 2008.
- [12] M.E. LINES et A.M. GLASS. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford University Press, 2001.
- [13] Gene H HAERTLING. « Ferroelectric ceramics: history and technology ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 82.4 (1999), p. 797-818.
- [14] Nicola A SPALDIN et Manfred FIEBIG. « Renaissance of magnetoelectric multiferroics ». In : *Science* 309.5733 (2005), p. 391-392.
- [15] Manfred FIEBIG. « Revival of the magnetoelectric effect ». In : *Journal of physics D: applied physics* 38.8 (2005), R123.
- [16] W. F. BROWN, R. M. HORNREICH et S. SHTRIKMAN. « Upper Bound on the Magnetoelectric Susceptibility ». In : *Physical Review* 168 (2 avr. 1968), p. 574-577.
- [17] Daniel I. KHOMSKII. « Classifying multiferroics: Mechanisms and effects ». In : *Physics* 2 (2009), p. 20.
- [18] S-W. CHEONG et M. MOSTOVOY. « Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity ». In : *Nature Materials* 6 (2007), p. 13-20.
- [19] Jeroen van den BRINK et Daniel I. KHOMSKII. « Multiferroicity due to charge ordering ». In : *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.43 (2008), p. 434217.
- [20] Hosho KATSURA, Naoto NAGAOSA et Alexander V. BALATSKY. « Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets ». In : *Physical Review Letters* 95.5 (2005), p. 057205.
- [21] N. NAGAOSA. « Quantum and classical behavior in magnetoelectric effects ». In : *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.43 (2008), p. 434207.

- [22] T. GOTO et al. « Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites ». In : *Physical Review Letters* 92.25 (2004), p. 257201.
- [23] Walter KOHN. « Theory of the Insulating State ». In : *Physical Review* 133.1A (1964), A171-A181.
- [24] M. MOSTOVOY. « Ferroelectricity in Spiral Magnets ». In : *Physical Review Letters* 96.6 (2006), p. 067601.
- [25] R. VALDÉS AGUILAR et al. « Colossal Magnon-Phonon Coupling in Multiferroic $\text{Eu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{MnO}_3$ ». In : *Physical Review Letters* 102 (2007), p. 047203.
- [26] A. B. SUSHKOV et al. « Electromagnons in Multiferroic YMn_2O_5 and TbMn_2O_5 ». In : *Physical Review Letters* 98 (2007), p. 027202.
- [27] L. CHAIX et al. « THz Magnon-Polaron Excitations in Multiferroic TbMnO_3 Investigated by Inelastic Neutron Scattering ». In : *Physical Review Letters* 110 (2013), p. 157208.
- [28] A. FINCO. « Étude optique de matériaux multiferroïques ». Rapport de stage de Master 2. Université non spécifiée, 2014.
- [29] C. TOULOUSE. « Matériaux multiferroïques : structure, ordres et couplages. Une étude par spectroscopie Raman ». Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay, 2016.
- [30] Jorge ÍÑIGUEZ. « First-Principles Approach to Lattice-Mediated Magnetoelectric Effects ». In : *Physical Review Letters* 101 (11 sept. 2008), p. 117201.
- [31] Meng YE et David VANDERBILT. « Dynamical magnetic charges and linear magnetoelectricity ». In : *Physical Review B* 89 (6 fév. 2014), p. 064301.
- [32] Hans SCHMID. « Multi-ferroic magnetoelectrics ». In : *Ferroelectrics* 162.1 (1994), p. 317-338.
- [33] N. A. SPALDIN, S-W. CHEONG et R. RAMESH. « Multiferroics: Past, present, and future ». In : *Physics Today* 63.10 (2010), p. 38-43.
- [34] James F SCOTT. « Data storage: Multiferroic memories ». In : *Nature materials* 6.4 (2007), p. 256-257.
- [35] Manfred FIEBIG et al. « The evolution of multiferroics ». In : *Nature Reviews Materials* 1.8 (juill. 2016), p. 16046.

Composé	T_N ou T_C (K)	Groupe ponctuel magnétique	Couplage ps/m
Fe_2TeO_6	219	$4/m'm'm'$	0.765
DyAlO_3	3.5	$mm'm'$	51.0
GdAlO_3	4.0	$mm'm'$	2.55
TbAlO_3	4.0	mmm	25.5
TbCoO_3	3.3	mmm'	0.765
Cr_2O_3	318	m'	2.55
$\text{Nb}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$	110	m	0.051
$\text{Nb}_2\text{Co}_4\text{O}_9$	27	m	0.51
Ta_2MnO_9	104	m	0.255
$\text{Ta}_2\text{Co}_4\text{O}_9$	21	m	2.55
LiMnPO_4	35	$m'm'm'$	0.51
LiFePO_4	50	mmm'	2.55
LiCoPO_4	22	mmm'	17.85
LiNiPO_4	23	mmm'	1.02
GdVO_4	2.4	$4'/m'm'm$	7.65
TbPO_4	2.2	$4'/m'm'm$	255.0
DyPO_4	3.4	$4'/mmm$	25.5
HoPO_4	1.4	$4'/mm'm$	5.1
$\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$	26	$m'm2'$	0.051
$\text{Co}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	12	m	7.65
$\text{Co}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Br}$	17	$mm2'$	51.0
$\text{Co}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$	38	$m'm2'$	25.5
$\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$	61.5	m'	5.1
$\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	9	$m'm2'$	7.65
$\text{Cu}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	8.4	$m'm'2$	0.051
FeGaO_3	305	$m'm2'$	10.2
TbOOH	10.0	$2/m'$	10.2
DyOOH	7.2	$2/m'$	2.55
ErOOH	4.1	$2/m$	12.75
Gd_2CuO_4	6.5	mmm'	2.55
MnNb_2O_6	4.4	mmm'	0.0765
MnGeO_3	16	mmm'	0.051
CoGeO_3	31	mmm'	2.55
CrTiNdO_5	13	mmm'	0.255

TABLE 4.2 – Tableau de composés magnétoélectriques avec leurs températures de transition (T_N ou T_C), leur groupe ponctuel magnétique et leur coefficient de couplage magnétoélectrique. Données compilées principalement à partir des revues de Schmid [32] et Spaldin et al. [33].

Chapitre 5

Symétrie Cristalline et Magnétique : Des Principes aux Applications

La symétrie est l'un des concepts les plus fondamentaux et les plus puissants en physique de la matière condensée. Elle ne décrit pas seulement la beauté et la régularité des arrangements atomiques dans les cristaux, mais elle dicte également de manière rigoureuse les propriétés physiques que ces matériaux peuvent présenter. Ce chapitre a pour but de construire une compréhension de la symétrie, en partant des bases de la cristallographie classique pour s'étendre au domaine plus complexe de la symétrie magnétique. Nous explorerons comment les opérations de symétrie, regroupées en groupes d'espace, contraignent la forme des tenseurs de propriété, et comment ce formalisme a dû être étendu pour décrire les matériaux magnétiques.

5.1 Principes de la Symétrie Cristallographique

Pour décrire la symétrie d'un cristal, il est nécessaire de partir de ses concepts les plus élémentaires. Cette section introduit les briques fondamentales de la cristallographie : le réseau, qui définit la périodicité de la structure, la maille, qui en est l'unité répétitive, et les opérations de symétrie qui laissent le cristal invariant. L'agencement de ces opérations forme des ensembles mathématiques, les groupes ponctuels et les groupes d'espace, qui fournissent un cadre rigoureux pour classer l'intégralité des structures cristallines.

5.1.1 Notion de groupe ponctuel et groupe d'espace

Réseaux cristallins

Un réseau cristallin direct est une structure périodique de points (nœuds) dans l'espace, formant un réseau régulier. Il peut être décrit comme un ensemble de points obtenus par des translations entières d'un ensemble de vecteurs de base, appelés vecteurs de réseau.

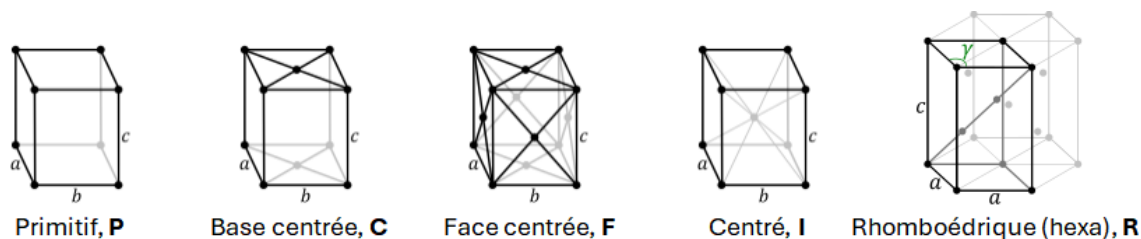


FIGURE 5.1 – Les différents types de centrage des réseaux de Bravais : Primitif (**P**), à base centrée (**C**), à faces centrées (**F**), centré (**I**), et Rhomboédrique (**R**) dans sa représentation hexagonale.

Auguste Bravais, un physicien français classifie les 14 configurations possibles dans l'espace tridimensionnel en 1848 en se basant sur leurs symétries et leurs arrangements géométriques. Cette classification se constitue de 7 systèmes différents accompagnés de leurs modes respectifs (Fig 5.1).

- **P** : Primitif
- **I** : Centré
- **F** : Centré sur toutes les faces
- **A** : Centré sur les faces A
- **B** : Centré sur les faces B
- **C** : Centré sur les faces C
- **R** : Rhomboédrique

Ces configurations représentent toutes les façons possibles de disposer des points dans l'espace de manière périodique et symétrique.

Maille cristalline

La maille cristalline est le bloc de répétition. La plus petite unité qui, par translation entière, permet de reconstituer l'ensemble du réseau est la maille primitive, elle ne contient qu'un nœud du réseau. Elle est caractérisé par les paramètres de maille (Tab 5.1) dont la variété dépend du réseau de Bravais qui la décrit. La taille du motif selon les axes du repère orthogonal direct (x, y, z) sont indiqués par les lettres a , b et c et les angles par α (entre b et c), β (entre a et c) et γ (entre a et b). La maille cristalline est constituée d'un motif appelé unité asymétrique.

Distance interréticulaire

La distance interréticulaire, notée d_{hkl} , est la distance séparant deux plans cristallographiques parallèles et adjacents dans un réseau cristallin. Cette grandeur fondamentale en cristallographie caractérise l'espacement régulier entre les plans atomiques au sein d'un cristal, ces plans étant définis par leurs indices de Miller (h, k, l) provenant de l'inverse des coordonnées des points d'intersections du plan et des axes cristallographiques.

TABLE 5.1 – Paramètres de maille et orientation spécifique des systèmes cristallins

Système	Maille	Orientation des axes
triclinique	$a \neq b \neq c \ \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	n'est pas spécifiée
monoclinique	$a \neq b \neq c \ \alpha = \gamma = 90^\circ \ \beta > 90^\circ$	b parallèle à l'axe d'ordre 2
orthorhombique	$a \neq b \neq c \ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c parallèles aux trois axes d'ordre 2
quadratique	$a = b \neq c \ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	c parallèle à l'axe d'ordre 4
trigonal	1) maille rhomboédrique $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	a, b, c, également inclinés par rapport à l'axe d'ordre 3
	2) maille hexagonale $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	c parallèle à l'axe d'ordre 3
hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	c parallèle à l'axe d'ordre 6
cubique (isométrique)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c, doivent être parallèles aux axes 2 (ou 4). Les quatre axes 3 sont les 4 diagonales du cube

Les indices étant entiers, il faut ensuite multiplier ces coordonnées par le plus petit commun multiple (PPCM) des dénominateurs.

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma - \frac{2kl}{bc} (\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma) - \frac{2lh}{ca} (\cos \beta - \cos \gamma \cos \alpha) - \frac{2hk}{ab} (\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta)}}$$

Opération de Symétrie et représentation

Théorème de restriction cristallographique :

Pour une rotation d'angle θ autour d'un axe dans l'espace tridimensionnel, la matrice de rotation a une forme qui dépend de l'axe de rotation. Considérons les rotations autour des axes x, y et z :

— Rotation autour de l'axe x :

$$R_x(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

— Rotation autour de l'axe y :

$$R_y(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}$$

— Rotation autour de l'axe z :

$$R_z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

La trace de chacune de ces matrices :

$$\text{Tr}(R_x(\theta)) = 1 + \cos \theta + \cos \theta = 1 + 2 \cos \theta$$

$$\text{Tr}(R_y(\theta)) = \cos \theta + 1 + \cos \theta = 1 + 2 \cos \theta$$

$$\text{Tr}(R_z(\theta)) = \cos \theta + \cos \theta + 1 = 1 + 2 \cos \theta$$

La trace est identique pour toutes ces matrices de rotation, quelle que soit l'axe de rotation choisi et ne dépend que de l'angle de rotation θ :

$$\text{Tr}(R_{3D}) = 1 + 2 \cos \theta$$

Pour qu'une rotation laisse le réseau cristallin invariant, elle doit transformer chaque nœud du réseau en un autre nœud du réseau. Mathématiquement, cela signifie que la matrice de rotation, lorsqu'elle est appliquée aux coordonnées d'un nœud, doit donner les coordonnées d'un autre nœud.

En conséquence, $1 + 2 \cos \theta$ doit être un entier. Cela permet des rotations de $0, \pm 60, \pm 90, \pm 120, 180$ (Tab 5.2).

TABLE 5.2 – Éléments et trace de la matrice de rotation

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
θ	360°	180°	120°	90°	72°	60°	$51,4^\circ$	45°	40°	36°
$\cos \theta$	1	-1	-1/2	0	0,309	1/2	0,623	0,707	0,766	0,809
$\text{Tr}(R_3)$	3	-1	0	1	1,618	2	2,246	2,414	2,532	2,618

1. **Translation** : déplacement du cristal d'un multiple entier des vecteurs de base du réseau.
 – Notation : $T(\vec{r}) = \vec{r} + n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$, où $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ sont les vecteurs de base et n_1, n_2, n_3 sont des entiers.
2. **Rotation** : rotation du cristal autour d'un axe d'ordre n ($n = 1, 2, 3, 4$ ou 6).
 – Notation : C_n^m , où n est l'ordre de rotation et m le nombre de rotations ($1 \leq m < n$).
3. **Réflexion** (ou symétrie miroir) : réflexion par rapport à un plan.
 – Notation : σ ou m
4. **Inversion** : transformation du point (x, y, z) en $(-x, -y, -z)$.
 – Notation : i ou $\bar{1}$
5. **Rotation-inversion** : combinaison d'une rotation suivie d'une inversion.

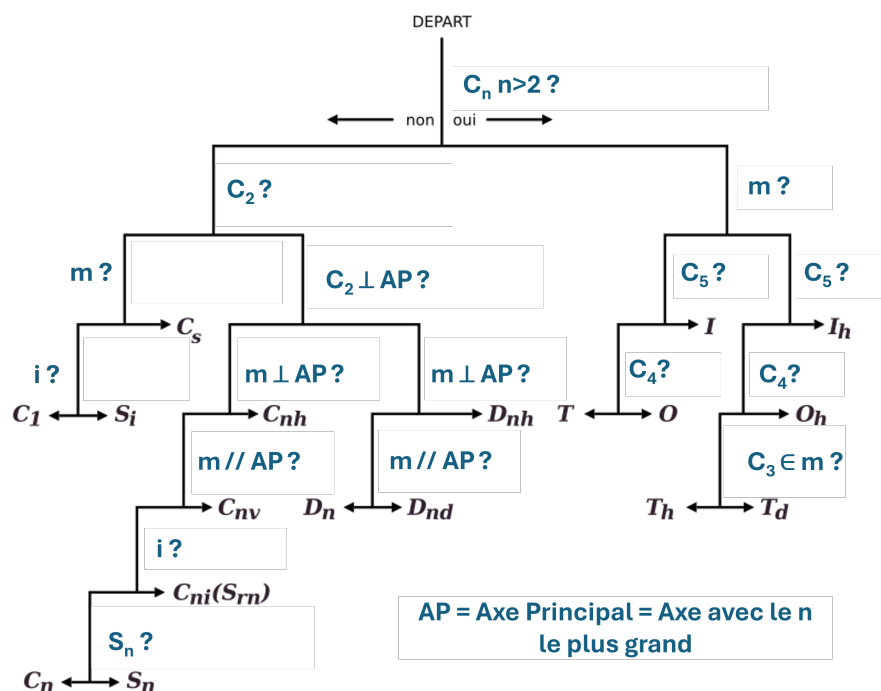


FIGURE 5.2 – Notation de Schoenflies d'un groupe ponctuel de symétrie

- Notation : $S_n = C_n \cdot i$, où n est l'ordre de la rotation.
- 6. **Réflexion glissée** : combinaison d'une réflexion et d'une translation parallèle au plan de réflexion.
 - Notation : $g = \sigma \cdot T(\frac{1}{2}\vec{v})$, où $\vec{v}$ est un vecteur de translation.
- 7. **Rotation hélicoïdale** : combinaison d'une rotation et d'une translation le long de l'axe de rotation.
 - Notation : $S_{n,p} = C_n \cdot T(\frac{p}{n}\vec{v})$, où n est l'ordre de rotation, p un entier ($0 < p < n$), et $\vec{v}$ un vecteur de translation le long de l'axe de rotation.

Ces opérations de symétrie peuvent se combiner pour former les 230 groupes d'espace cristallographiques, qui décrivent toutes les symétries possibles dans les cristaux tridimensionnels.

Groupes ponctuels

Les notations Schoenflies (Fig. 5.2) et internationale (Hermann-Mauguin) sont deux systèmes utilisés pour décrire les symétries en cristallographie et chimie. La notation Schoenflies est principalement utilisée en spectroscopie couplée aux tables de caractère, elle décrit les symétries des molécules individuelles avec des symboles spécifiques aux axes de rotation et aux plans de symétrie. En revanche, la notation internationale (Hermann-Mauguin), non orientée et couramment utilisée en cristallographie, décrit les symétries des réseaux cristallins en utilisant des combinaisons de lettres et de chiffres représentant les axes de rotation, plans de symétrie et types de réseaux. Tous les symboles de Hermann-Mauguin

TABLE 5.3 – Tableau de correspondance entre les notations de Schoenflies et de Hermann-Mauguin (H-M) pour les groupes ponctuels cristallographiques. Les colonnes 3, 4 et 6 montrent les symboles spécifiques pour les axes de rotation principaux correspondants.

Schoenflies	symboles H-M	3	4	6
C_n	n	3	4	6
C_{nv}	nm nmm	$3m$	$4mm$	$6mm$
S_{2n}		$\bar{3}$		
S_n	$\bar{n}$		$\bar{4}$	
C_{2h}				$\bar{6}$
C_{nh}	$\frac{n}{m}$		$\frac{4}{m}$	$\frac{6}{m}$
D_n	$n2$ $n22$	32	422	622
D_{nd}	$\frac{\bar{n}^2}{m}$	$\frac{\bar{3}^2}{m}$		
D_{2d}			$\bar{4}2m$	
D_{2h}	$\bar{n}2m = \frac{\bar{n}m}{2}$			$\bar{6}m2$
D_{nh}	$\frac{n \ 2 \ 2}{m \ m \ m}$		$\frac{4 \ 2 \ 2}{m \ m \ m}$	$\frac{6 \ 2 \ 2}{m \ m \ m}$

présentés dans le tableau (Tab. 5.3) sont appelés des symboles complets. Pour de nombreux groupes, ils peuvent être simplifiés en omettant les axes de rotation d'ordre n dans les positions n/m . Cela peut être fait si l'axe de rotation peut être obtenu sans ambiguïté à partir de la combinaison des éléments de symétrie présentés dans le symbole.

Par exemple :

- $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} \rightarrow mmm$
- $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} \rightarrow 4/mmm$
- $\frac{4}{m} 3 \frac{2}{m} \rightarrow m3m$

Dans les groupes contenant un axe d'ordre supérieur, cet axe d'ordre supérieur ne peut pas être omis.

Par exemple :

- $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} \rightarrow 4/mmm$
- $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} \rightarrow 6/mmm$

La classe de Laue ou groupe de Laue d'un cristal désigne le groupe ponctuel de symétrie de sa figure de diffraction, elle regroupe plusieurs groupes ponctuels de symétrie indiscernable par le pattern de diffraction.

TABLE 5.4 – Ordre des indices des directions de symétrie des différents systèmes réticulaires

Système réticulaire	x	y	z
Triclinique	—	—	—
Monoclinique	[0 1 0]	—	—
Orthorhombique	[1 0 0]	[0 1 0]	[0 0 1]
Tétragonal	[0 0 1]	[1 0 0], [0 1 0]	[1 1 0], [1 $\bar{1}$ 0]
Rhomboédrique	[1 1 1]	[1 1 0], [0 1 $\bar{1}$], [1 0 $\bar{1}$]	—
Rhombo (Axe Hexa)	[0 0 1]	[1 0 0], [0 1 0], [1 1 0]	—
Hexagonal	[0 0 1]	[1 0 0], [0 1 0], [1 1 0]	[2 1 0], [1 2 0], [1 $\bar{1}$ 0]
Cubique	[0 0 1], [1 0 0], [0 1 0]	[1 1 1], [1 $\bar{1}$ 1], [1 1 $\bar{1}$], [$\bar{1}$ 1 1]	[1 0 1], [1 $\bar{1}$ 0], [1 0 $\bar{1}$], [0 1 1], [0 1 $\bar{1}$]

[h,k,l] est une direction réticulaire dont h,k,l sont les indices de Miller

TABLE 5.5 – Classes de Laue (notation Hermann-Mauguin)

Système cristallin	Classes de Laue	Groupes ponctuels du cristal
Triclinique	$\bar{1}$	1, $\bar{1}$
Monoclinique	$2/m$	2, m , $2/m$
Orthorhombique	mmm	222, $2mm$, mmm
Tétragonal	$4/m$	4, $\bar{4}$, $4/m$
Tétragonal	$4/mmm$	$4/m$, 422, $\bar{4}2m(\bar{4}m2)$, $4/mmm$
Trigonale	$\bar{3}$	3, $\bar{3}$
Trigonale	$\bar{3}m$	32, $3m$, $\bar{3}m$
Hexagonal	$6/m$	6, $\bar{6}$, $6/m$
Hexagonal	$6/mmm$	$6mm$, 622, $\bar{6}2m(\bar{6}m2)$, $6/mmm$
Cubique	$\bar{3}$	23, $\bar{3}$
Cubique	$\bar{3}m$	432, $\bar{4}3m$, $\bar{3}m$

Groupes d'espace

Le symbole d'un groupe d'espace est défini en combinant le mode de réseau (Fig 5.1) avec les symboles de Hermann-Mauguin spécifiant les éléments de symétrie en présence. Ces éléments de symétrie sont ordonnés comme dans le symbole du groupe ponctuel correspondant (Tab. 5.4). Toutefois, les symboles des éléments de symétrie se diversifient, car en plus des axes de rotation et des plans de miroir, le groupe d'espace peut contenir des éléments de symétrie plus complexes :

- **Axes hélicoïdaux** (roto-translation) : cet axe est noté comme un axe de rotation mais le degré de translation est ensuite ajouté en indice pour indiquer à quelle fraction de l'axe la rotation complète se produit.

- **Plans de glissement** (réflexion-translation) : l'orientation d'un plan de glissement est déterminée par la position du symbole, de la même manière que pour les plans de miroir.

Ils sont notés par :

- **a, b, c** : le long de la moitié du vecteur de réseau de cette face.
- **n** : le long de la moitié d'une diagonale de la face.
- **d** : le long d'un quart de diagonale de la face ou de la diagonale de l'espace. (d pour diamant car présent dans sa structure)
- **e** : deux glissements avec le même plan de glissement et translation le long de deux (différents) demi-vecteurs de réseau (i.e il remplace a ou b ...)

Position de Wyckoff

Les positions de Wyckoff sont des positions dans la maille cristalline où les atomes peuvent se trouver. Elles sont classifiées par les groupes de symétrie du site associés. Si deux points ont le même groupe de symétrie du site, ils appartiennent à la même position de Wyckoff.

Dans la théorie des groupes d'espace, les positions de Wyckoff se classifient en deux catégories distinctes :

- **Positions générales** : Ces positions généralement notée par les coordonnées (x, y, z) ne sont invariantes que sous l'action de l'opération identité (E).
- **Positions spéciales** : Ces positions demeurent invariantes sous l'action de l'opération identité ainsi que d'au moins une autre opération de symétrie du groupe d'espace. Autrement dit, elles correspondent aux points fixes des éléments de symétrie additionnels présents dans le groupe d'espace.

La multiplicité d'une position de Wyckoff correspond au nombre de reproductions générées par l'application des éléments de symétrie du groupe.

La notation d'une position de Wyckoff se compose de deux éléments principaux :

1. **Une lettre minuscule** : Cette lettre est assignée de manière alphabétique et indique le type de position. Les lettres sont ordonnées par ordre décroissant de symétrie, c'est-à-dire que les positions avec la symétrie la plus élevée (générant par conséquent le moins de position équivalente reçoivent les premières lettres de l'alphabet (a, b, c, etc.).
2. **Un chiffre** : Ce chiffre représente la multiplicité du site, c'est-à-dire le nombre de positions équivalentes par symétrie dans la cellule unitaire.

Ainsi, chaque position de Wyckoff est identifiée par une lettre qui reflète son niveau de symétrie ponctuel et un chiffre indiquant le nombre de fois que cette position est répétée dans la maille. Les Tables Internationales de Cristallographie permettent de faire le lien direct entre les positions de Wyckoff et les groupes ponctuels associés à ces positions.

5.2 Opérations de symétrie

Une fois les structures cristallines classifiées selon leurs symétries, l'étape suivante consiste à comprendre comment ces symétries contraignent les propriétés physiques du matériau. Cette section explore les principes fondamentaux qui régissent cette relation et introduit une distinction cruciale entre différents types de vecteurs, dont le comportement sous les opérations de symétrie est à la base de la description des phénomènes magnétiques.

5.2.1 Propriétés physiques

Le principe de symétrie en cristallographie est abordé à travers les contributions de Pierre Curie et John von Neumann, chacun ayant établi des concepts fondamentaux concernant la symétrie et les propriétés physiques des cristaux.

Principe de Curie

Le **principe de Curie**, formulé par Pierre Curie, stipule que « lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits ». Ce principe est essentiel pour établir des invariances dans les phénomènes physiques et a été particulièrement influent dans l'étude des champs électromagnétiques et des propriétés des matériaux.

Principe de Neumann

Le **principe de Neumann** complète cette approche en affirmant que les éléments de symétrie d'une propriété physique d'un cristal doivent inclure tous les éléments de symétrie du groupe ponctuel associé à ce cristal. Cela signifie que pour déterminer les propriétés physiques représentées par des tenseurs, il est crucial de connaître les opérations de symétrie du groupe du cristal donné.

Vecteurs Polaires et Axiaux

Comportement sous réflexion Pour démontrer la différence de comportement entre un vecteur polaire et un vecteur axial sous une réflexion, utilisons un produit vectoriel pour construire un vecteur axial à partir de deux vecteurs polaires. Considérons deux vecteurs polaires $\vec{u}$ et $\vec{v}$, et calculons leur produit vectoriel pour obtenir un vecteur axial $\vec{A} = \vec{u} \times \vec{v}$.

La matrice de réflexion par rapport au plan xz , notée R_{xz} , s'écrit sous la forme :

$$R_{xz} = I - 2nn^T = I - 2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} (0 \ 1 \ 0) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

où I est l'identité et n le vecteur normal au plan de réflexion.

Valeurs propres et vecteurs propres

La réflexion par rapport au plan xz possède les valeurs propres suivantes :

- $\lambda_1 = 1$ (multiplicité 2)
- $\lambda_2 = -1$ (multiplicité 1)

Le déterminant est égal au produit des valeurs propres :

$$\det(R_{xz}) = \lambda_1 \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2 = 1 \cdot 1 \cdot (-1) = -1$$

Les vecteurs propres associés sont :

1. Pour $\lambda_1 = 1$: tout vecteur de la forme $\vec{v}_1 = (x, 0, z)$ appartenant au plan xz .
2. Pour $\lambda_2 = -1$: tout vecteur de la forme $\vec{v}_2 = (0, y, 0)$ perpendiculaire au plan xz .

Transformation sous réflexion Sous la réflexion par rapport au plan xz , un vecteur $\vec{w} = (w_x, w_y, w_z)$ devient :

$$\vec{w}' = R_{xz}\vec{w} = (w_x, -w_y, w_z)$$

Pour nos vecteurs $\vec{u} = (u_x, u_y, u_z)$ et $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$, ils deviennent :

$$\vec{u}' = (u_x, -u_y, u_z)$$

$$\vec{v}' = (v_x, -v_y, v_z)$$

Le produit vectoriel avant réflexion donne :

$$\vec{A} = \vec{u} \times \vec{v} = (u_y v_z - u_z v_y, u_z v_x - u_x v_z, u_x v_y - u_y v_x)$$

Après réflexion, le produit vectoriel devient :

$$\vec{A}' = \vec{u}' \times \vec{v}' = (-A_x, A_y, -A_z)$$

Comportement sous rotation Considérons une rotation d'angle θ autour de l'axe z . La matrice de rotation $R_z(\theta)$ est :

$$R_z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Les valeurs propres de cette rotation sont :

- $\lambda_1 = 1$ (multiplicité 1)
- $\lambda_2 = e^{i\theta}$ (multiplicité 1)
- $\lambda_3 = e^{-i\theta}$ (multiplicité 1)

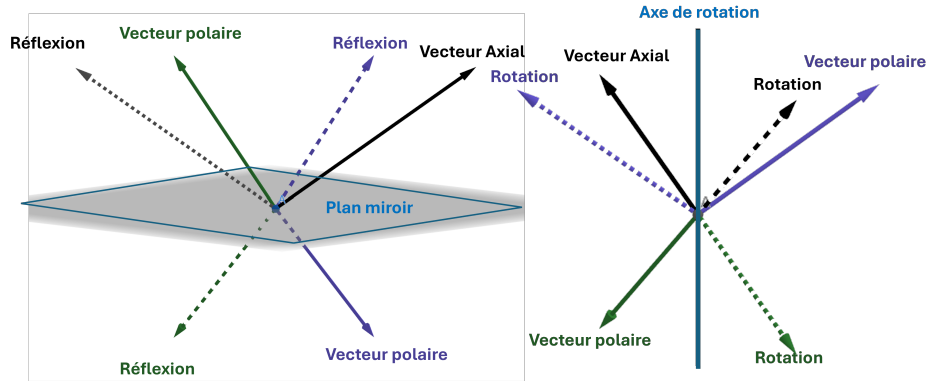


FIGURE 5.3 – Illustration des propriétés de transformation des vecteurs polaires et des vecteurs axiaux (pseudovecteurs) sous des opérations de symétrie.

Le déterminant est :

$$\det(R_z(\theta)) = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1 \cdot e^{i\theta} \cdot e^{-i\theta} = 1$$

Sous cette rotation, un vecteur $\vec{w} = (w_x, w_y, w_z)$ se transforme en :

$$\vec{w}' = \begin{pmatrix} w_x \cos \theta - w_y \sin \theta \\ w_x \sin \theta + w_y \cos \theta \\ w_z \end{pmatrix}$$

Pour nos vecteurs $\vec{u}$ et $\vec{v}$, leur produit vectoriel après rotation devient :

$$\vec{A}' = \begin{pmatrix} A_x \cos \theta - A_y \sin \theta \\ A_x \sin \theta + A_y \cos \theta \\ A_z \end{pmatrix}$$

Généralisation sur les vecteurs axiaux Pour une opération de symétrie donnée, représentée par une matrice M , on peut exprimer la transformation d'un vecteur axial $\vec{A}$ de la manière suivante :

$$\vec{A}' = \det(M) \cdot M \cdot \vec{A}$$

où $\vec{A}'$ est le vecteur axial transformé, et $\det(M)$ est le déterminant de la matrice d'opération de symétrie M .

Si l'orientation de l'espace change (changement de chiralité) caractérisé par un déterminant négatif de l'opération de symétrie, alors les composantes du vecteur axial changent de signe ce comportement est illustré sur (Fig. 5.3).

5.2.2 Opérateur de renversement du temps

L'opérateur de renversement du temps, généralement noté T , possède des propriétés uniques [1] :

1. **Antiunitarité** : Contrairement aux autres opérateurs de symétrie, T est antiunitaire. Cela signifie qu'il effectue une conjugaison complexe en plus d'une transformation unitaire [2].
2. **Action sur les états** : Pour un état quantique $|\psi(t)\rangle$, l'état renversé dans le temps s'écrit :

$$|\psi_r(t)\rangle = T |\psi(-t)\rangle$$

5.3 Symétrie magnétique

En octobre 1949, Clifford Shull et Samuel Smart ont publié le premier motif de diffraction magnétique des neutrons [ShullSmart1949]. Cette publication marquait un tournant décisif dans la physique du magnétisme. Leur observation expérimentale que la structure magnétique du MnO avait une maille élémentaire deux fois plus grande que celle nucléaire le long de chacun des axes cristallographiques constituait une preuve concluante que les prédictions théoriques de l'antiferromagnétisme formulées par Louis Néel en 1936 étaient correctes [3]. La diffraction des neutrons s'est révélée être un outil particulièrement puissant pour cette découverte, car contrairement aux rayons X qui interagissent principalement avec les électrons, les neutrons interagissent directement avec les moments magnétiques des atomes [4], permettant ainsi d'observer l'arrangement spatial des spins magnétiques dans les matériaux antiferromagnétiques.

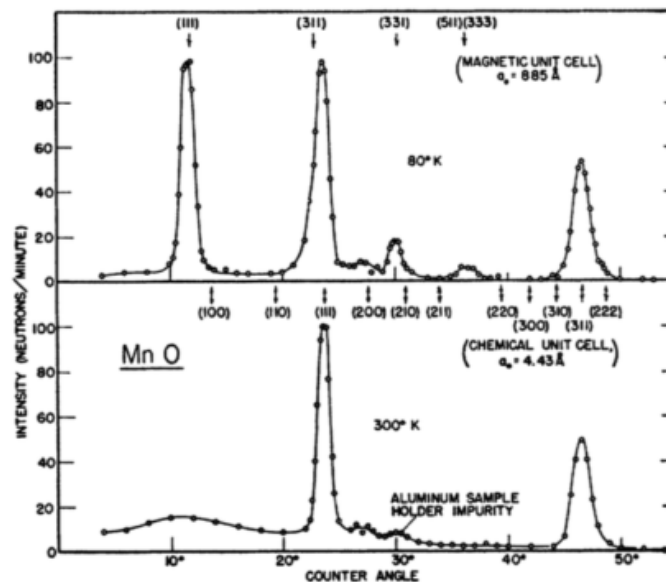


FIGURE 5.4 – Premier motif de diffraction magnétique des neutrons obtenu par Shull et Smart (1949) montrant la structure antiferromagnétique du MnO.

5.3.1 Cristallographie Magnétique : Extension des Concepts de Symétrie

L'étude des structures magnétiques cristallines a posé un défi majeur à la cristallographie conventionnelle. Les 230 groupes d'espace de Fedorov et Schoenflies [5], qui décrivent parfaitement les arrangements atomiques dans les cristaux, se sont révélés insuffisants pour caractériser l'alternance de direction des moments magnétiques voisins [6]. Cette limitation a nécessité une extension fondamentale des concepts de symétrie, aboutissant au développement des groupes de Shubnikov [7] et des groupes magnétiques de couleur [8].

Vecteurs Polaires et Axiaux : Une Distinction Fondamentale

Contribution de Pierre Curie Pierre Curie a établi l'une des bases les plus importantes pour comprendre la symétrie magnétique en 1894 [9], lorsqu'il démontra qu'un champ magnétique généré par une boucle de courant possède le groupe de symétrie d'un cylindre en rotation. Cette observation cruciale a révélé que les champs magnétiques présentent des propriétés de symétrie fondamentalement différentes de celles des vecteurs polaires :

- Un champ magnétique possède un plan de symétrie transversal à l'axe du courant et contient un centre de symétrie
- En revanche, les vecteurs polaires (comme les champs électriques) possèdent un nombre infini de plans miroirs longitudinaux à leur axe mais pas de plan miroir transversal

Formalisation Mathématique

Cette distinction fondamentale a été formalisée par le concept de *vecteurs axiaux*, terme introduit par Woldemar Voigt en 1910 [10]. Un vecteur axial $\vec{A}$ peut être construit comme le produit vectoriel de deux vecteurs polaires $\vec{u}$ et $\vec{v}$:

$$\vec{A} = \vec{u} \times \vec{v} \quad (5.1)$$

Le comportement sous transformation de symétrie constitue la différence essentielle entre vecteurs axiaux et polaires :

1. **Pour un vecteur polaire** $\vec{P}$, la transformation sous une opération de symétrie représentée par une matrice $\mathbf{R}$ est :

$$\vec{P}' = \mathbf{R} \cdot \vec{P} \quad (5.2)$$

2. **Pour un vecteur axial** $\vec{A}$, la transformation inclut le déterminant de l'opération :

$$\vec{A}' = \det(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{R} \cdot \vec{A} \quad (5.3)$$

Cette distinction a des conséquences profondes : sous une réflexion ou inversion ($\det(\mathbf{R}) = -1$), les vecteurs axiaux se comportent différemment des vecteurs polaires, tandis que sous une rotation propre ($\det(\mathbf{R}) = +1$), ils se transforment de manière identique.

Implications Physiques

Le moment magnétique, étant un vecteur axial, hérite de ces propriétés de transformation particulières. Pour un système quantique, ces propriétés axiales dérivent des propriétés de transformation du système de coordonnées lui-même, comme l'a établi Wigner en 1931 [11]. Le théorème de Wigner-Eckart fournit un cadre général pour comprendre comment les moments magnétiques se transforment sous les opérations de symétrie dans les systèmes quantiques [12].

5.3.2 Développement des Groupes d'Espace Magnétiques

L'Introduction de l'Antisymétrie par Heesch

En 1930, Heinrich Heesch réalisa une avancée théorique majeure en introduisant le concept d'antisymétrie [13]. Il a défini une nouvelle qualité à deux valeurs et une opération de symétrie capable de la modifier. Cette innovation a permis d'étendre les 32 groupes ponctuels classiques de l'espace tridimensionnel à 122 groupes ponctuels d'un nouvel hyperespace quadridimensionnel.

La Contribution Décisive de Shubnikov

Travaillant indépendamment de Heesch, Aleksei Shubnikov a redécouvert et développé l'antisymétrie comme outil pour comprendre l'anisotropie spatiale des propriétés physiques d'un cristal [14]. Sa contribution majeure fut de :

- Redériver systématiquement les 122 groupes ponctuels généralisés
- Les classer en trois catégories :
 - 32 groupes incolores (normaux)
 - 32 groupes gris (neutres) - où chaque opération de symétrie se produit avec et sans antisymétrie
 - 58 groupes noir et blanc - où l'antisymétrie est combinée avec certaines opérations de symétrie
- Fournir des représentations géométriques claires qui ont rendu ces concepts abstraits accessibles aux physiciens et cristallographes

Extension aux Groupes d'Espace par Zamorzaev

Alexandr Zamorzaev a étendu ces concepts aux groupes d'espace dans sa thèse de 1953 [15], sous la direction d'Aleksandr Alexandrov. Il a dérivé quatre types de groupes d'espace colorés :

1. Monochromatiques

2. Gris
3. Réseaux de Bravais monochromatiques avec groupe ponctuel dichromatique
4. Réseaux de Bravais dichromatiques

Ce travail fondamental a étendu l'ensemble des groupes d'espace des 230 groupes conventionnels à 1651 possibilités différentes, créant ainsi le cadre mathématique nécessaire pour décrire les structures magnétiques ordonnées.

5.4 Classification et Formalisme des Groupes d'Espace Magnétiques

Avec l'établissement des 1651 groupes magnétiques, une classification systématique et une notation rigoureuse sont devenues nécessaires. Cette section détaille le formalisme moderne utilisé pour décrire ces groupes. Nous y introduirons la notation primée qui distingue les opérations de symétrie classiques de celles combinées au renversement du temps, et nous présenterons les quatre grandes catégories de groupes d'espace magnétiques, qui fournissent un cadre pour classer toute structure paramagnétique, ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Notation et Terminologie

Pour décrire les groupes d'espace magnétiques, on utilise une notation où :

- Les opérateurs d'espace-groupe sont notés $(p|t)$, avec p représentant une opération ponctuelle et t une translation
- L'opérateur de renversement du temps est exprimé par $(1|0, 0, 0)'$ ou simplement $1'$
- Une opération est dite "primée" ou "noire" lorsqu'elle inclut le renversement du temps, et "non-primée" ou "blanche" dans le cas contraire

Les Quatre Catégories de Groupes d'Espace Magnétiques

Les 1651 groupes d'espace magnétiques se répartissent en quatre catégories, selon leur construction à partir d'un groupe cristallographique F :

1. $G = F$ (**groupes de Federov**) : Aucun opérateur n'inclut le renversement du temps. Le symbole du groupe magnétique est identique à celui du groupe cristallographique correspondant.
2. $G = F + F1'$: Ces groupes incluent l'opération pure de renversement du temps $(1|000)'$. Chaque opérateur spatial apparaît avec et sans renversement du temps, formant un *groupe gris* adapté à la description des matériaux paramagnétiques.
3. $G = D + (F - D)1'$ avec D un sous-groupe avec les mêmes translations (**translationgleiche**) : Chaque opérateur ponctuel est soit noir, soit blanc. Le groupe ponctuel associé est dit *coloré*.

4. $G = D + (F - D)1'$ avec D un sous-groupe de même classe (*klassengleiche*) : Chaque translation de la maille magnétique est soit noire, soit blanche. Le groupe ponctuel résultant est en fait un groupe gris.

Renversement du Temps et Interprétation Physique

Le concept d'antisymétrie, initialement une propriété générale, a reçu une interprétation physique spécifique lorsque Landau et Lifschitz l'ont identifié à l'opération de renversement du temps en 1951 [16]. Cette interprétation :

- S'inspire de la physique classique, où un moment magnétique atomique résulte d'un courant électrique circulant
- Établit que l'inversion du temps correspond à l'inversion de la direction du courant électrique et donc du moment atomique
- Permet d'établir une connexion avec la théorie des transitions de phase avec brisure de symétrie, l'ordre magnétique brisant la symétrie de renversement du temps

Il convient toutefois de noter que cette interprétation classique ne se généralise pas parfaitement à tous les contextes, notamment en mécanique quantique où le renversement du temps correspond à la conjugaison complexe plutôt qu'à la simple inversion des moments magnétiques.

5.4.1 Extensions du Formalisme

Les dernières décennies ont vu d'importantes extensions du formalisme des groupes d'espace magnétiques, notamment :

- L'introduction des groupes de superspace magnétiques pour décrire des structures magnétiques modulées et incommensurables [17]. Cette approche révolutionnaire signifie que le vecteur de propagation Q devient un paramètre libre continu plutôt qu'un vecteur discret contraint par la périodicité du réseau cristallin.
- Le développement de groupes polychromatiques permettant de traiter des structures magnétiques non-colinéaires complexes [8]. Dans ce contexte, chaque couleur représente une orientation distincte des moments magnétiques.

5.4.2 Applications en Physique de la Matière Condensée

Les applications modernes de la théorie des groupes magnétiques s'étendent bien au-delà de la simple classification des structures magnétiques et jouent un rôle crucial dans :

- La compréhension des excitations magnétiques comme les magnons et leurs relations de dispersion
- L'analyse des propriétés de symétrie des matériaux multiferroïques

- L'étude des textures magnétiques topologiques comme les skyrmions
- La prédiction et classification des structures magnétiques non-colinéaires complexes
- La conception de nouveaux matériaux magnétiques aux propriétés spécifiques [18]

L'émergence de la spintronique et des technologies basées sur le magnétisme a considérablement ravivé l'intérêt pour ces formalismes théoriques, qui fournissent un cadre robuste pour comprendre et prédire les propriétés des matériaux magnétiques fonctionnels avancés.

5.4.3 Effet de l'inversion temporelle et des symétries spatiales sur les tenseurs

Les tenseurs décrivant des propriétés physiques statiques obéissent à des lois de transformation spécifiques sous l'action des opérations d'un groupe ponctuel magnétique. La nature de ces transformations dépend directement du nombre de vecteurs axiaux (pseudo-vecteurs) et/ou vecteurs magnétiques impliqués dans l'expression tensorielle. Un principe fondamental est que si le nombre total de ces vecteurs est pair, le tenseur conserve son caractère sous l'inversion temporelle ; s'il est impair, le tenseur change de signe. Cette propriété de parité est essentielle pour déterminer quelles propriétés physiques peuvent exister dans un matériau possédant certaines symétries.

5.5 Algorithme pour la Détermination Automatisée des Tenseurs de Site

Après avoir présenté les principes généraux de la symétrie cristalline et magnétique, nous nous concentrons maintenant sur leur application pratique à la détermination de la forme des tenseurs de propriété. L'analyse manuelle des contraintes de symétrie sur un tenseur pour chaque site atomique d'une structure complexe est non seulement laborieuse, mais aussi une source potentielle d'erreurs. Pour surmonter cet obstacle, nous avons développé un algorithme, implémenté en Python, qui automatise entièrement ce processus. Cette section détaille sa justification méthodologique, son architecture et son fonctionnement.

5.5.1 Principe et Justification Méthodologique

L'objectif principal de l'algorithme est de déduire la forme du tenseur de charge magnétique dynamique, noté D , pour chaque site atomique magnétique d'un cristal. Ce tenseur, axial et de rang 2, est un ingrédient clé dans la modélisation de la charge dynamique magnétique.

TABLE 5.6 – Comportement des grandeurs physiques sous l'opération d'inversion du temps. Les grandeurs paires restent invariantes, tandis que les grandeurs impaires changent de signe.

Quantités invariantes (paires)	Quantités changeant de signe (impaires)
$\vec{x}$, position $\vec{a}$, accélération $\vec{F}$, force sur la particule E , énergie V , potentiel électrique (voltage) $\vec{E}$, champ électrique ρ , densité de charge électrique $\vec{P}$, polarisation électrique T_{ij} , tenseur de contrainte de Maxwell $\vec{D}$, déplacement électrique ϵ , permittivité diélectrique μ , perméabilité magnétique M , masses Q , charges J , constantes de couplage ρ_m , densité de masse T , température	t , temps d'un événement $\vec{v}$, vitesse $\vec{p}$, moment linéaire $\vec{l}$, moment angulaire $\vec{A}$, potentiel vectoriel électromagnétique $\vec{B}$, champ magnétique $\vec{j}$, densité de courant électrique $\vec{M}$, magnétisation $\mathcal{P}$, puissance ω , fréquence angulaire $\vec{k}$, vecteur d'onde I , courant électrique (scalaire) μ_{mag} , moment magnétique $\vec{S}$, vecteur de Poynting

Nécessité du calcul direct. Une difficulté fondamentale motive ce travail : les formes des tenseurs de propriété spécifiques à un site de Wyckoff ne sont tabulées dans aucune base de données publique. Bien que des ressources comme le Bilbao Crystallographic Server (BCS) fournissent les opérateurs de symétrie, elles ne proposent pas les formes tensorielles qui en découlent pour une orientation et une position données dans une structure cristalline. Le calcul direct de la forme de ces tenseurs est donc une nécessité pour toute analyse physique rigoureuse, et non une simple commodité.

Importance cruciale de la symétrie de site orientée. Le tenseur D partage les mêmes propriétés de transformation sous symétrie que le tenseur magnétoélectrique linéaire. Cependant, une subtilité critique doit être prise en compte : la forme du tenseur ne dépend pas seulement du groupe ponctuel de site abstrait (par exemple, $2'/m$), mais de manière essentielle de **l'orientation** de ses éléments de symétrie (axes, plans) par rapport au système de coordonnées du cristal. Il est donc impératif d'utiliser les opérateurs du **groupe de site orienté**.

Cette exigence méthodologique est née d'une expérience concrète. Une version antérieure de notre outil tentait de générer les opérateurs de symétrie "à la volée" à partir du symbole du groupe de site. Cette approche a mené à des formes tensorielles qui se sont

révélées en contradiction avec des calculs *ab initio* (DFT) pour certains composés. L'erreur provenait d'une mauvaise prise en compte de l'orientation des opérateurs. Pour garantir la robustesse et la validité physique des résultats, l'algorithme actuel adopte une approche plus rigoureuse : il collecte les générateurs de symétrie directement depuis le BCS, qui les fournit dans le réglage standard (standard setting) du groupe d'espace, assurant ainsi que leur orientation est correcte.

5.5.2 Flux de Travail de l'Algorithme

L'algorithme suit un flux de travail en plusieurs étapes, de l'acquisition des données à la résolution symbolique des contraintes de symétrie.

Acquisition des données initiales

La seule entrée requise est un fichier au format CIF (Crystallographic Information File) décrivant la structure magnétique. L'algorithme en extrait :

- Les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$).
- Le numéro BNS (Belov-Neronova-Shubnikov) du groupe d'espace magnétique.
- Les positions de Wyckoff et les coordonnées fractionnaires de chaque atome.

Une base de données locale (MagSpaceGrp.dat) est ensuite utilisée pour associer le numéro BNS aux symboles des groupes ponctuels de site orientés correspondants à chaque position de Wyckoff, ce fichier provient de l'installation du logiciel VESTA.

Collecte des opérateurs de symétrie orientée

Cette étape cruciale est entièrement automatisée. Le script interroge le BCS avec le numéro de groupe BNS pour trouver les hyperliens menant aux listes des opérateurs de symétrie pour chaque site de Wyckoff pertinent. Pour optimiser le temps d'exécution, la collecte de ces données est effectuée de manière asynchrone (via `aiohttp` et `asyncio`). Chaque page web est analysée pour extraire :

- La matrice de rotation/inversion g (3x3).
- Le vecteur de translation fractionnaire $\vec{t}$ (3x1).
- L'opérateur d'inversion du temps θ , identifié par un code couleur sur le site (typiquement rouge pour $\theta = -1$).

Cette approche garantit l'obtention des opérateurs corrects et orientés pour chaque site.

Transformation vers la base cartésienne

Les opérateurs g sont définis dans la base fractionnaire du cristal. Pour les appliquer à un tenseur physique, ils doivent être exprimés dans une base cartésienne. L'opérateur de

symétrie cartésien, O , est obtenu via une transformation de base :

$$O = B \cdot g \cdot B^{-1} \quad (5.4)$$

où B est la matrice de passage de la base fractionnaire à la base cartésienne, construite à partir des paramètres de maille.

Application du principe de Neumann

Le cœur théorique de l'algorithme est l'application du principe de Neumann. La loi de transformation pour un tenseur axial de rang 2 comme D sous une opération de symétrie magnétique (O, θ) est :

$$D' = \theta \cdot \det(O) \cdot O \cdot D \cdot O^T \quad (5.5)$$

Le principe de Neumann stipule que le tenseur doit être invariant, soit $D = D'$, pour toutes les opérations du groupe de site.

Résolution symbolique et obtention du tenseur

Pour résoudre ce système de contraintes, l'algorithme s'appuie sur la bibliothèque de calcul formel SymPy. Un tenseur D générique avec des composantes symboliques (Q_{ij}) est défini. L'équation d'invariance (5.5) est appliquée pour chaque opérateur de symétrie du groupe de site, générant un système d'équations linéaires liant les composantes Q_{ij} . SymPy résout ce système, fournissant les relations entre les composantes (par exemple, $Z_{xy}^{*m} = -Z_{yx}^{*m}$) et identifiant celles qui sont nulles. La substitution de cette solution dans le tenseur générique donne la forme finale de D autorisée par la symétrie.

5.5.3 Tenseur magnétoélectrique linéaire α

Définition et signification

Le tenseur magnétoélectrique linéaire α caractérise la relation linéaire entre les propriétés électriques et magnétiques d'un matériau. Mathématiquement, cette relation s'exprime par les équations couplées :

$$P_i = \alpha_{ij} H_j \quad (5.6)$$

$$M_i = \alpha_{ji} E_j \quad (5.7)$$

où P_i représente les composantes de la polarisation électrique, M_i celles de l'aimantation, H_j le champ magnétique appliqué, et E_j le champ électrique. Les indices i et j correspondent aux directions cristallographiques.

Ce couplage magnétoélectrique ne peut exister que dans les matériaux dont la symétrie permet simultanément la brisure de la symétrie d'inversion spatiale et de la symétrie par

renversement du temps. En effet, comme le montre le tableau précédent, $\vec{P}$ est invariant par renversement du temps tandis que $\vec{H}$ change de signe, ce qui implique que le tenseur α_{ij} doit lui-même changer de signe sous l'inversion temporelle.

Représentation mathématique

Le tenseur α est généralement représenté sous forme d'une matrice 3x3. La relation magnétoélectrique linéaire peut être exprimée mathématiquement comme suit :

$$P_i = \alpha_{ij} H_j \quad (5.8)$$

ou

$$M_i = \alpha_{ji} E_j \quad (5.9)$$

où P_i est la polarisation électrique, H_j est le champ magnétique, M_i est l'aimantation, et E_j est le champ électrique. Les indices i et j représentent les directions spatiales et par convention le premier indice (i) se réfère généralement à la composante de la réponse, tandis que le second indice (j) se réfère à la composante du champ appliqué.

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$$

En l'absence de champ magnétique externe et à l'équilibre thermodynamique, les relations d'Onsager s'appliquent.

Dans ce cas particulier, on a :

$$\alpha_{ij}|_{(H=0)} = \alpha_{ji}|_{(H=0)}$$

Application du principe de Neumann

En utilisant la notation de Jahn [19] pour désigner le type de tenseur selon ses propriétés de transformation, le tenseur magnétoélectrique est de rang 2 (V2), et il est axial (e) et magnétique (a), donc il est étiqueté aeV2. α transforme par application de l'opération de symétrie R de la façon suivante :

$$\alpha' = \begin{cases} -\det(R) R \alpha R^T, & \text{si inversion temporelle} \\ +\det(R) R \alpha R^T, & \text{sinon} \end{cases}$$

Exemple du groupe ponctuel magnétique -1'

Il est le groupe centrosymétrique antiferromagnétique présentant le moins de symétrie possible.

Les matrices génératrices pour le groupe ponctuel $-1'$ sont :

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad -1' \rightarrow \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}'$$

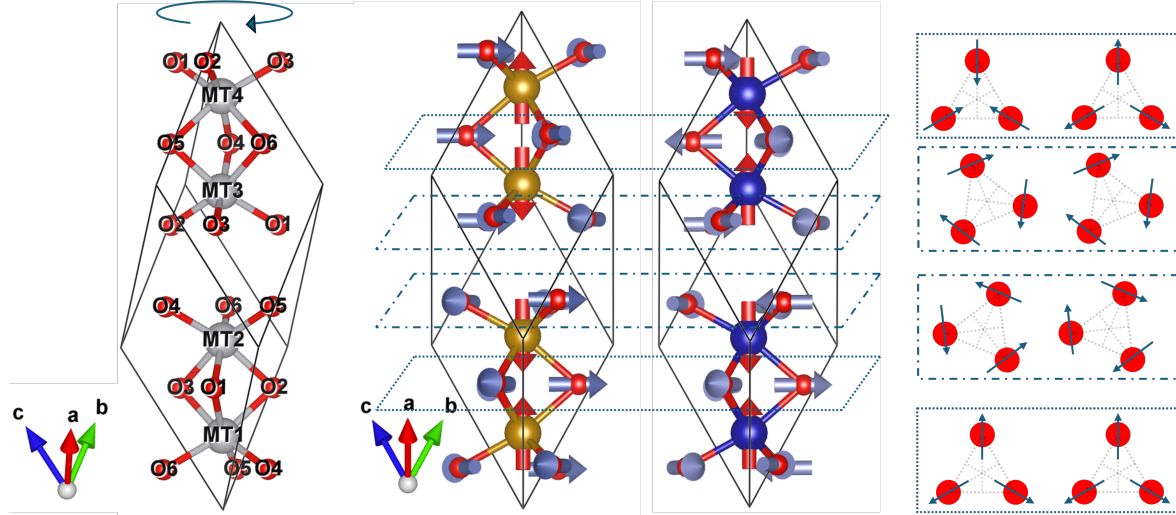


FIGURE 5.5 – Représentation structurale et numérotation des positions de Fe_2O_3 avec le fer en marron et Cr_2O_3 avec le chrome en bleu, et tous deux les atomes d'oxygènes en rouge. La direction du moment magnétique permise par la symétrie sur chacun des sites est illustrée par un vecteur, rouge si l'atome est porteur d'un dipole, gris sinon.

L'application de l'identité I est triviale et ne modifiera pas la forme du tenseur. De manière plus surprenante, l'inversion $-1'$ ne la modifie pas non plus.

$$\alpha' = -(-1) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$$

Il est donc possible d'être magnétoélectrique sans nécessairement être ferroélectrique ou ferromagnétique.

Le premier magnétoélectrique

Le sesquioxyde de chrome (Cr_2O_3) est considéré comme le premier matériau magnétoélectrique découvert [20]. Son comportement magnétoélectrique avait été prédit théoriquement par Dzyaloshinskii avant sa confirmation expérimentale [21]. En 1960, Astrov a observé pour la première fois l'effet magnétoélectrique dans ce composé, démontrant l'existence d'une polarisation électrique induite par un champ magnétique [22], validant ainsi les prédictions théoriques. Cr_2O_3 présente une structure corundum antiferromagnétique en dessous de sa température de Néel de 307 K [23], avec un groupe d'espace magnétique $R\bar{3}'C'$ [24]. Ce groupe d'espace magnétique du groupe ponctuel $-3'm'$ permet l'existence de l'effet magnétoélectrique linéaire observé dans Cr_2O_3 [25]. Son comportement magnétoélectrique a été largement étudié, tant sur le plan théorique qu'expérimental. Plus récemment, Cr_2O_3 a suscité un regain d'intérêt pour ses applications potentielles en spintronique et en électronique basée sur les multiferroïques [26].

Les matrices génératrices pour le groupe ponctuel $-3'm'$ sont reportées dans la deuxième colonne du tableau (Tab. 5.7).

TABLE 5.7 – Application du principe de Neumann à Cr_2O_3

Sym.Op.	Matrice	Tenseur post-application	Résolution système
1	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & Z_{xy}^{*m} & Z_{xz}^{*m} \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ Z_{zx}^{*m} & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & Z_{xy}^{*m} & Z_{xz}^{*m} \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ Z_{zx}^{*m} & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$
3_z	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & -Z_{yx}^{*m} & 0 \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & -Z_{yx}^{*m} & 0 \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$
3_z^{-1}	$\begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & -Z_{yx}^{*m} & 0 \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & -Z_{yx}^{*m} & 0 \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$
2_x	$\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ 0 & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$
2_{xy}	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{2\sqrt{3}}{3}Z_{yx}^{*m} + Z_{yy}^{*m} & Z_{yx}^{*m} & -\sqrt{3}Z_{yz}^{*m} \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ -\sqrt{3}Z_{zy}^{*m} & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$
2_y	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{2\sqrt{3}}{3}Z_{yx}^{*m} + Z_{yy}^{*m} & Z_{yx}^{*m} & \sqrt{3}Z_{yz}^{*m} \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ \sqrt{3}Z_{zy}^{*m} & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$
$-1'$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}'$	$\begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & Z_{xy}^{*m} & Z_{xz}^{*m} \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ Z_{zx}^{*m} & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$
$-3'_z$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}'$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & -Z_{yx}^{*m} & 0 \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$
$-3_z'^{-1}$	$\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}'$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & -Z_{yx}^{*m} & 0 \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$
m'_x	$\begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}'$	$\begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ 0 & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$
m'_{xy}	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}'$	$\begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & Z_{xy}^{*m} & Z_{xz}^{*m} \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ Z_{zx}^{*m} & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$
m'_y	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}'$	$\begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ 0 & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$

TABLE 5.8 – Application du principe de Neumann à Fe_2O_3

Sym.Op.	Matrice	Tenseur post-application	Résolution système
1	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & Z_{xy}^{*m} & Z_{xz}^{*m} \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ Z_{zx}^{*m} & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & Z_{xy}^{*m} & Z_{xz}^{*m} \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ Z_{zx}^{*m} & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$
3_z	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & -Z_{yx}^{*m} & 0 \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & -Z_{yx}^{*m} & 0 \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$
3_z^{-1}	$\begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & -Z_{yx}^{*m} & 0 \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & -Z_{yx}^{*m} & 0 \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$
2_x	$\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ 0 & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$
2_{xy}	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{2\sqrt{3}}{3}Z_{yx}^{*m} + Z_{yy}^{*m} & Z_{yx}^{*m} & -\sqrt{3}Z_{yz}^{*m} \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ -\sqrt{3}Z_{zy}^{*m} & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$
2_y	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{2\sqrt{3}}{3}Z_{yx}^{*m} + Z_{yy}^{*m} & Z_{yx}^{*m} & \sqrt{3}Z_{yz}^{*m} \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ \sqrt{3}Z_{zy}^{*m} & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$
-1	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
-3_z	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
-3_z^{-1}	$\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
m_x	$\begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & Z_{xy}^{*m} & Z_{xz}^{*m} \\ Z_{yx}^{*m} & 0 & 0 \\ Z_{zx}^{*m} & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
m_{xy}	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -Z_{yy}^{*m} & -Z_{yx}^{*m} - \frac{2\sqrt{3}}{3}Z_{yy}^{*m} & \frac{\sqrt{3}}{3}Z_{yz}^{*m} \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ \frac{\sqrt{3}}{3}Z_{zy}^{*m} & Z_{zy}^{*m} & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
m_y	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -Z_{yy}^{*m} & -Z_{yx}^{*m} + \frac{2\sqrt{3}}{3}Z_{yy}^{*m} & -\frac{\sqrt{3}}{3}Z_{yz}^{*m} \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ -\frac{\sqrt{3}}{3}Z_{zy}^{*m} & Z_{zy}^{*m} & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

La question se pose souvent de savoir comment les axes des propriétés physiques (a' , b' , c') sont liés aux axes cristallographiques (a , b , c). Il est évident que les deux systèmes de coordonnées ne coïncident pas toujours, car les axes des propriétés sont toujours orthogonaux, tandis que les axes cristallographiques ne le sont pas.

Les propriétés intrinsèques de symétrie des tenseurs ne sont donc valides que lorsqu'ils sont exprimés dans une base orthogonale. Pour cette raison, les tenseurs sont toujours exprimés dans une telle base [27, 28]. Pour les groupes triclinique, monoclinique, trigonal ou hexagonal, une base orthogonale spécifique est choisie selon des conventions établies.

Lorsqu'un groupe est exprimé dans une base non orthogonale (a , b , c), la base orthogonale (a' , b' , c') nécessaire pour exprimer les tenseurs est obtenue selon la règle suivante :

$$a' \parallel a, \quad c' \parallel a \times b, \quad b' \parallel c' \times a$$

Cette convention s'applique aux groupes ponctuels et spatiaux hexagonaux, monocliniques et tricliniques.

Pour les autres groupes, aucun changement de base n'est nécessaire.

Afin d'obtenir le tenseur dans sa forme où chacune des lignes correspondent aux directions de l'espace, les vecteurs de la base hexagonale doivent être :

$$a = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad b = b \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad c = c \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Pour preuve :

$$a \times b = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2}ab \end{pmatrix}, \quad c' \parallel \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

$$c' \times a = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad b' \parallel \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Base orthogonale finale :

$$B' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

La matrice représentant la base conventionnelle du système hexagonal est donc donnée par :

$$B = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

On transforme ensuite les opérations de symétrie de la façon suivante :

$$OP_{ortho} = B * OP_{hexa} * B^{-1}$$

Le tenseur magnétoélectrique de Cr_2O_3 , en raison de la symétrie cristalline du matériau, prend donc une forme diagonale.

Il prend la forme :

$$\alpha_{ij} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix},$$

où les coefficients α_{11} et α_{33} représentent les termes indépendants non nuls. Cette forme résulte directement de la symétrie hexagonale du cristal, qui impose l'égalité entre les composantes associées aux directions x et y (correspondant respectivement aux indices 1 et 2), tout en annulant les termes hors diagonale.

Analyse Comparative des Propriétés Magnétiques de Cr_2O_3 et Fe_2O_3

Les oxydes de chrome (Cr_2O_3) et de fer (Fe_2O_3) présentent des caractéristiques magnétiques proches et une structure commune, celle du corindon, partageant ainsi un groupe ponctuel centrosymétrique $\bar{3}m$ et un groupe d'espace $R\bar{3}c$. De plus, ils manifestent, tous deux, un comportement antiferromagnétique dont l'axe de facile aimantation est orienté suivant z de la base hexagonale (xyz de la base rhomboédrique) à relativement haute température [29, 30].

Différences Fondamentales des Ordres Magnétiques

Transitions de Phase

- **Cr_2O_3** : Transition antiferromagnétique à 307 K
- **Fe_2O_3** : Transition à 263 K, avec un changement vers une phase faiblement ferromagnétique [31]

Leur distinction réside principalement dans leur ordre magnétique :

1. **Cr_2O_3 : Premier magnétoélectrique [22, 32]**

- Son ordre magnétique brise simultanément les symétries d'inversion et de renversement du temps manifesté par la présence de $-1'$
- Groupe d'espace magnétique : $R\bar{3}'c'$

2. **Fe_2O_3 : Un Système Altermagnétique**

- Son ordre magnétique ne brise que le renversement de temps et est découplé de l'inversion symbolisée par la présence de -1 .
- Groupe d'espace magnétique : $R\bar{3}c$
- Présente une séparation de spin altermagnétique non relativiste [33]

Malgré la différence de symétrie globale, les symétries locales des sites sont similaires dans Cr_2O_3 et Fe_2O_3 . En effet les deux métaux de transition ont une symétrie de site correspondant au groupe ponctuel orienté $3..$ alors que l'oxygène est sur un site de symétrie $.2.$

Symétrie de site orientée

Les symboles de symétrie de site sont utilisés pour illustrer la relation entre les éléments de symétrie d'un site spécifique et ceux du réseau cristallin dans son ensemble. Ces symboles présentent les caractéristiques suivantes :

1. Ils suivent la même séquence de directions de symétrie que le symbole du groupe d'espace.
2. Lorsqu'un ensemble de directions de symétrie équivalentes ne contribue pas à la symétrie du site, il est représenté par un point.
3. Cette notation met en évidence l'orientation des éléments de symétrie au niveau du site.

Cette approche permet de visualiser clairement comment la symétrie locale d'un site particulier s'inscrit dans la symétrie globale du cristal. Par exemple le site du métal de transition dans Cr_2O_3 et Fe_2O_3 se trouve sur une position de Wyckoff de symétrie 3.. dans un système hexagonal où le premier symbole correspond à la direction $[0\ 0\ 1]$, le second aux directions équivalentes $[1\ 0\ 0]$, $[0\ 1\ 0]$, $[1\ 1\ 0]$ et le troisième à $[2\ 1\ 0]$, $[1\ 2\ 0]$, $[1\ -1\ 0]$, l'axe C_3 est donc suivant z sur ce site.

5.6 Tenseurs de charges effectives

Charges effectives de Born

Les charges effectives de Born (BEC) (Z^*) jouent un rôle crucial dans la compréhension des propriétés électroniques et diélectriques des matériaux cristallins. Ces quantités tensorielles, définies comme la variation de la polarisation induite par les déplacements atomiques, s'expriment mathématiquement par :

$$Z_{\kappa,\alpha\beta}^* = \frac{\Omega}{e} \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_{\kappa,\beta}} \quad (5.10)$$

où Ω est le volume de la maille élémentaire, e est la charge élémentaire, P_α est la composante α de la polarisation, et $u_{\kappa,\beta}$ est le déplacement de l'ion κ dans la direction β .

La symétrie de la structure cristalline, détermine fondamentalement la forme du tenseur des charges effectives de Born.

Par exemple :

- Une symétrie de site cubique donne un tenseur isotrope avec une seule composante indépendante sur chaque élément de la diagonale.
- Une symétrie de site tétragonale produit un tenseur avec deux composantes indépendantes.
- Une symétrie de site orthorhombique génère un tenseur avec trois composantes indépendantes.

Il est important de noter que les charges effectives de Born sont souvent dites "anormales". Cela signifie qu'elles peuvent être significativement plus grandes que les charges ioniques

formelles attendues. Cette anomalie résulte principalement des contributions électroniques dynamiques qui se manifestent lorsque les ions se déplacent dans le réseau cristallin, entraînant une redistribution électronique importante. Plusieurs pérovskites ferroélectriques présentent des charges effectives de Born particulièrement anormales.

Par exemple :

- Dans le titanate de baryum (BaTiO_3), les charges effectives de Born du titane peuvent atteindre des valeurs aussi élevées que $+7,2e$, bien supérieures à la valeur nominale de $+4e$ [34].
- Pour le titanate de plomb (PbTiO_3), des calculs *ab initio* ont révélé des charges effectives de Born encore plus élevées pour le titane, atteignant jusqu'à $+7,6e$ [35].
- Dans le niobate de potassium (KNbO_3), les charges effectives de Born du niobium peuvent dépasser $+9e$, alors que sa charge formelle est de $+5e$ [36].

Ces valeurs anormalement élevées sont attribuées à l'hybridation forte entre les orbitales d du métal de transition (Ti, Nb) et les orbitales p de l'oxygène, ainsi qu'aux déplacements collectifs des ions dans ces structures fortement polarisables [34]. Ces tenseurs peuvent présenter des composants hors diagonaux lorsque la symétrie du site le permet, ils représentent le couplage, souvent bien plus faible en comparaison avec la réponse le long d'un même axe, entre les déplacements dans une direction et la polarisation dans une autre.

Charges magnétiques dynamiques

Les charges magnétiques dynamiques (DMC) sont des grandeurs décrivant le couplage entre le mouvement des noyaux atomiques et les champs magnétiques dans un matériau. Analogues aux charges effectives de Born, qui traduisent le couplage entre les déplacements atomiques et les champs électriques, les charges magnétiques dynamiques apparaissent dans des systèmes où les degrés de liberté de spin, orbitaux ou magnétiques sont dynamiquement couplés aux phonons.

Les charges magnétiques dynamiques apparaissent dans les systèmes possédant :

- un fort **couplage spin-orbite (SOC)** ;
- des **ordres magnétiques non colinéaires** ;
- des effets magnétoélectriques ou magnétostrictifs, où les déplacements atomiques influencent les propriétés magnétiques.

Le tenseur de charge magnétique $\mathbf{Z}_m^*$ est symétriquement contraint, en effet il a les mêmes caractéristiques que le tenseur magnétoélectrique associé au groupe ponctuel du site, toutefois la compréhension des mécanismes physiques qui sous-tendent l'amplitude de cette charge magnétique n'est pas encore entièrement clarifiée.

Afin de déterminer la forme du tenseur, il suffit de coupler la position au moment magnétique, puisqu'il n'est rien d'autre que la réponse magnétique à un déplacement atomique.

Exemple de l'atome Cr_1 Parmi les opérations de symétrie du groupe ponctuel du système, trois d'entre elles laissent l'atome Cr_1 invariant, par conséquent son moment magnétique doit l'être également :

$$\begin{bmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{bmatrix}_{Cr_1} = \begin{bmatrix} -\frac{m_x}{2} - \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2} \\ m_z \end{bmatrix}_{Cr_1} = \begin{bmatrix} -\frac{m_x}{2} + \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2} \\ m_z \end{bmatrix}_{Cr_1} \rightarrow m_x = m_y = 0$$

L'atome Cr_4 lui est relié par une inversion de temps et d'espace (-1') retournant le moment magnétique, le Cr_2 est obtenu après une rotation de 180° autour de l'axe x (2_x) retournant la composante suivant z.

Le Cr_3 , lui, est obtenu après application d'un miroir normal à x et une inversion du temps (m_x), gardant invariant le moment magnétique suivant z. Afin de déterminer la forme de son tenseur de charge dynamique magnétique, on prend le produit de sa position et de son moment magnétique :

$$\begin{aligned}
 \text{DMC}_{(\text{Cr}_1)} &= \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_x & m_y & m_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} xm_x & xm_y & xm_z \\ ym_x & ym_y & ym_z \\ zm_x & zm_y & zm_z \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} -\frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2} \\ z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{m_x}{2} - \frac{\sqrt{3}m_y}{2} & \frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2} & m_z \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} \left(-\frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2}\right) \left(-\frac{m_x}{2} - \frac{\sqrt{3}m_y}{2}\right) & \left(-\frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2}\right) \left(\frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2}\right) & \left(-\frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2}\right) m_z \\ \left(\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2}\right) \left(-\frac{m_x}{2} - \frac{\sqrt{3}m_y}{2}\right) & \left(\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2}\right) \left(\frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2}\right) & \left(\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2}\right) m_z \\ z \left(-\frac{m_x}{2} - \frac{\sqrt{3}m_y}{2}\right) & z \left(\frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2}\right) & zm_z \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} -\frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2} \\ z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{m_x}{2} + \frac{\sqrt{3}m_y}{2} & -\frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2} & m_z \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} \left(-\frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2}\right) \left(-\frac{m_x}{2} + \frac{\sqrt{3}m_y}{2}\right) & \left(-\frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2}\right) \left(-\frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2}\right) & \left(-\frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2}\right) m_z \\ \left(-\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2}\right) \left(-\frac{m_x}{2} + \frac{\sqrt{3}m_y}{2}\right) & \left(-\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2}\right) \left(-\frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2}\right) & \left(-\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2}\right) m_z \\ z \left(-\frac{m_x}{2} + \frac{\sqrt{3}m_y}{2}\right) & z \left(-\frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2}\right) & zm_z \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

On égalise ensuite terme à terme :

$$\begin{aligned}
 xm_x &= \left(-\frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2}\right) \left(-\frac{m_x}{2} - \frac{\sqrt{3}m_y}{2}\right) = \left(-\frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2}\right) \left(-\frac{m_x}{2} + \frac{\sqrt{3}m_y}{2}\right) \\
 &= \frac{1}{4} (xm_x + 3ym_y + \sqrt{3}(xm_y + ym_x)) = \frac{1}{4} (xm_x + 3ym_y - \sqrt{3}(xm_y + ym_x)) \\
 &\rightarrow -(xm_y + ym_x) = xm_y + ym_x \rightarrow xm_y = -ym_x \\
 &= \frac{1}{4} (xm_x + 3ym_y) \\
 &\rightarrow xm_x = ym_y
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 ym_x &= \left(\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2}\right) \left(-\frac{m_x}{2} - \frac{\sqrt{3}m_y}{2}\right) = \left(-\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2}\right) \left(-\frac{m_x}{2} + \frac{\sqrt{3}m_y}{2}\right) \\
 &= \frac{1}{4} (\sqrt{3}(-xm_x - ym_y) - 3xm_y + ym_x) = \frac{1}{4} (\sqrt{3}(xm_x - ym_y) - 3xm_y + ym_x)
 \end{aligned}$$

$$\text{Sachant que } xm_x = ym_y \rightarrow = \frac{1}{4} (-3xm_y + ym_x)$$

$$\rightarrow xm_y = -ym_x$$

$$\begin{aligned}
zm_y &= z \left(\frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2} \right) = z \left(-\frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2} \right) \\
&= \frac{1}{2} \left(\sqrt{3}zm_x - zm_y \right) = \frac{1}{2} \left(-\sqrt{3}zm_x - zm_y \right) \\
&\rightarrow zm_x = -zm_x = 0 \\
&= -\frac{1}{2}zm_y \rightarrow zm_y = 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
xm_z &= \left(-\frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2} \right) m_z = \left(-\frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2} \right) m_z \\
&= -\frac{1}{2} \left(xm_z + \sqrt{3}ym_z \right) = -\frac{1}{2} \left(xm_z - \sqrt{3}ym_z \right) \\
&\rightarrow ym_z = -ym_z = 0 \\
&= -\frac{1}{2}xm_z \rightarrow xm_z = 0
\end{aligned}$$

Et on obtient enfin :

$$\text{DMC}_{(\text{Cr}_1)} = \begin{bmatrix} xm_x & xm_y & 0 \\ -xm_y & xm_x & 0 \\ 0 & 0 & zm_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & Z_{xy}^{*m} & 0 \\ -Z_{xy}^{*m} & Z_{xx}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$$

Pour les autres atomes de chrome :

On peut ensuite obtenir les tenseurs des autres Chromes en rapport à celui-ci :

$$\text{DMC}_{(\text{Cr}_2)} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_x & -m_y & -m_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} xm_x & -xm_y & -xm_z \\ -ym_x & ym_y & ym_z \\ -zm_x & zm_y & zm_z \end{bmatrix}$$

En identifiant, on obtient :

$$\text{DMC}_{(\text{Cr}_2)} = \begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & -Z_{xy}^{*m} & 0 \\ Z_{xy}^{*m} & Z_{xx}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$$

$$\text{DMC}_{(\text{Cr}_3)} = \begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -m_x & m_y & m_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} xm_x & -xm_y & -xm_z \\ -ym_x & ym_y & ym_z \\ -zm_x & zm_y & zm_z \end{bmatrix}$$

En identifiant, on obtient :

$$\text{DMC}_{(\text{Cr}_3)} = \begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & -Z_{xy}^{*m} & 0 \\ Z_{xy}^{*m} & Z_{xx}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix} = \text{DMC}_{(\text{Cr}_2)}$$

$$\text{DMC}_{(\text{Cr}_4)} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -m_x & -m_y & -m_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} xm_x & xm_y & xm_z \\ ym_x & ym_y & ym_z \\ zm_x & zm_y & zm_z \end{bmatrix}$$

En identifiant, on obtient :

$$\text{DMC}_{(\text{Cr}_4)} = \begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & Z_{xy}^{*m} & 0 \\ -Z_{xy}^{*m} & Z_{xx}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix} = \text{DMC}_{(\text{Cr}_1)}$$

La forme des charges magnétiques dynamiques (DMCs) peut varier pour un atome occupant un même site de Wyckoff. Cela s'explique par l'influence de la matrice de permutation des positions atomiques associée à chaque opération de symétrie.

En effet, la forme du DMC dépend non seulement du groupe ponctuel magnétique du site de Wyckoff, mais surtout des opérations de symétrie sous lesquelles l'atome reste invariant.

Les atomes invariants sous une même opération de symétrie présentent des DMCs de même forme, car leur environnement local est orienté de manière identique. Ces opérations imposent des contraintes communes, définissant ainsi une forme unique pour les DMCs des atomes partageant ces invariances.

Dans le cas étudié, les DMCs des atomes de chrome possèdent tous la même forme, à l'exception d'un changement de signe. Ce comportement s'explique par le fait que les chromes sont invariants sous les mêmes opérations de symétrie (Tab. 5.10), tandis que d'autres opérations déterminent les relations de signe.

Les atomes d'oxygène, en revanche, sont invariants sous des opérations de symétrie différentes (Tab. 5.9). Certaines de ces opérations ont un axe principal non aligné avec le repère orthonormé utilisé pour exprimer le tenseur, ce qui conduit à des projections sur les axes modifiant la forme du tenseur.

Dans ce cas précis :

- Les atomes O₁ et O₄ sont invariants selon l'opération 2_y.
- Les atomes O₂ et O₅ sont invariants selon l'opération 2_{xy}.
- Les atomes O₃ et O₆ sont invariants selon l'opération 2_x.

Toutes ces relations sont résumées dans les tableaux (Tab. 5.9), 5.10 et (Tab. 5.12). Dans un système hexagonal, seuls les axes *z* et *x* (ou *y*) peuvent être alignés avec le repère choisi pour exprimer le tenseur. Par conséquent, deux des atomes présenteront un DMC correspondant à la forme du tenseur de couplage magnétoélectrique du premier ordre, tandis que les quatre autres auront des composantes projetées, modifiant ainsi la forme du tenseur.

Pour les atomes d'oxygène :

$$\begin{aligned}
 \text{DMC}_{(\text{O}_1)} &= \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_x & m_y & m_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} xm_x & xm_y & xm_z \\ ym_x & ym_y & ym_z \\ zm_x & zm_y & zm_z \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_x & -m_y & -m_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} xm_x & -xm_y & -xm_z \\ -ym_x & ym_y & ym_z \\ -zm_x & zm_y & zm_z \end{bmatrix} \\
 &\rightarrow xm_y = xm_z = ym_x = zm_x = 0
 \end{aligned}$$

Le DMC de O_1 est par conséquent :

$$\text{DMC}_{(\text{O}_1)} = \begin{bmatrix} xm_x & 0 & 0 \\ 0 & ym_y & ym_z \\ 0 & zm_y & zm_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ 0 & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$$

L'application d'un miroir normal à x couplé à une inversion de temps permet l'obtention de O_4

$$\text{DMC}_{(\text{O}_4)} = \begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -m_x & m_y & m_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} xm_x & -xm_y & -xm_z \\ -ym_x & ym_y & ym_z \\ -zm_x & zm_y & zm_z \end{bmatrix}$$

On obtient la même chose que pour $\text{DMC}_{(\text{O}_1)}$ soit :

$$\text{DMC}_{(\text{O}_4)} = \begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ 0 & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix} = \text{DMC}_{(\text{O}_1)}$$

O_2 quant à lui est obtenu après rotation de 120° autour de z , il suffit alors de transformer le tenseur de O_1 de la façon suivante :

$$\text{DMC}_{(\text{O}_2)} = C_3^1 \cdot \text{DMC}_{(\text{O}_1)} \cdot (C_3^1)^T = C_3^1 \cdot \text{DMC}_{(\text{O}_1)} \cdot C_3^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 \text{DMC}_{(\text{O}_2)} &= \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ 0 & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} \frac{1}{4}Z_{xx}^{*m} + \frac{3}{4}Z_{yy}^{*m} & -\frac{\sqrt{3}}{4}Z_{xx}^{*m} + \frac{\sqrt{3}}{4}Z_{yy}^{*m} & -\frac{\sqrt{3}}{2}Z_{yz}^{*m} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}Z_{xx}^{*m} + \frac{\sqrt{3}}{4}Z_{yy}^{*m} & \frac{3}{4}Z_{xx}^{*m} + \frac{1}{4}Z_{yy}^{*m} & -\frac{1}{2}Z_{yz}^{*m} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}Z_{zy}^{*m} & -\frac{1}{2}Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

O_3 quant à lui est obtenu après rotation dans le sens opposé :

$$\begin{aligned}
 \text{DMC}_{(\text{O}_3)} &= C_3^{-1} \cdot \text{DMC}_{(\text{O}_1)} \cdot (C_3^{-1})^T = C_3^{-1} \cdot \text{DMC}_{(\text{O}_1)} \cdot C_3^1 \\
 &= \begin{bmatrix} \frac{1}{4}Z_{xx}^{*m} + \frac{3}{4}Z_{yy}^{*m} & \frac{\sqrt{3}}{4}Z_{xx}^{*m} - \frac{\sqrt{3}}{4}Z_{yy}^{*m} & \frac{\sqrt{3}}{2}Z_{yz}^{*m} \\ \frac{\sqrt{3}}{4}Z_{xx}^{*m} - \frac{\sqrt{3}}{4}Z_{yy}^{*m} & \frac{3}{4}Z_{xx}^{*m} + \frac{1}{4}Z_{yy}^{*m} & -\frac{1}{2}Z_{yz}^{*m} \\ \frac{\sqrt{3}}{2}Z_{zy}^{*m} & -\frac{1}{2}Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

O_6 est obtenu après inversion de la position de O_3 et renversement du temps ($-3_z'^1 = 3_z^{-1} \cdot -1'$) donc :

$$DMC_{(O_6)} = -1 \cdot -1 \cdot DMC_{(O_3)} = DMC_{(O_3)}$$

O_5 est relié à O_2 de la même manière ($-3_z'^{-1} = 3_z^{-1} \cdot -1'$) donc :

$$DMC_{(O_5)} = DMC_{(O_2)}$$

Les DMCs dans Fe_2O_3

En comparant les opérations de symétrie (Tab. 5.7), (Tab. 5.8), permettant d'obtenir les différentes positions et l'orientation du moment magnétique de chaque atome [(Tab. 5.12) 5.13] de Fe_2O_3 et Cr_2O_3 , on voit qu'un retournement de temps supplémentaire a lieu dans certains cas, il est donc aisé de fixer une relation entre les DMCs des deux systèmes :

TABLE 5.14 – Comparaison des DMCs dans Fe_2O_3 et Cr_2O_3 et leur lien via l'opération de symétrie Sym. Op.

DMC dans Fe_2O_3	DMC dans Cr_2O_3	Sym. Op.
$DMC_{(Fe_{1,2})}$	$DMC_{(Cr_{1,2})}$	1
$DMC_{(Fe_{3,4})}$	$-DMC_{(Cr_{3,4})}$	$1'$
$DMC_{(O_{1,2,3})}$	$DMC_{(O_{1,2,3})}$	1
$DMC_{(O_{4,5,6})}$	$-DMC_{(O_{4,5,6})}$	$1'$

En examinant les champs de vecteur sur la partie gauche de (Fig. 5.6), représentant Cr_2O_3 , on observe que dans le cas d'un déplacement polaire pour les atomes d'un même élément, les contributions à l'aimantation se renforceront.

En revanche, sur la partie droite, représentant Fe_2O_3 , les contributions tendront à s'annuler mais renforceront l'aimantation par channel de spin induisant de l'antiferromagnétisme.

5.7 Conclusion

Ce chapitre a parcouru un cheminement progressif, partant des principes fondamentaux de la symétrie cristallographique pour aboutir aux formalismes plus sophistiqués de la symétrie magnétique. Nous avons débuté par établir le vocabulaire essentiel de la cristallographie, (réseaux, mailles, et groupes d'espace) qui constitue le socle de la description de l'ordre atomique.

La transition vers le magnétisme a nécessité une extension conceptuelle majeure, articulée autour de deux idées centrales : la distinction fondamentale entre vecteurs polaires et axiaux, et l'introduction de l'opérateur de renversement du temps. Nous avons montré

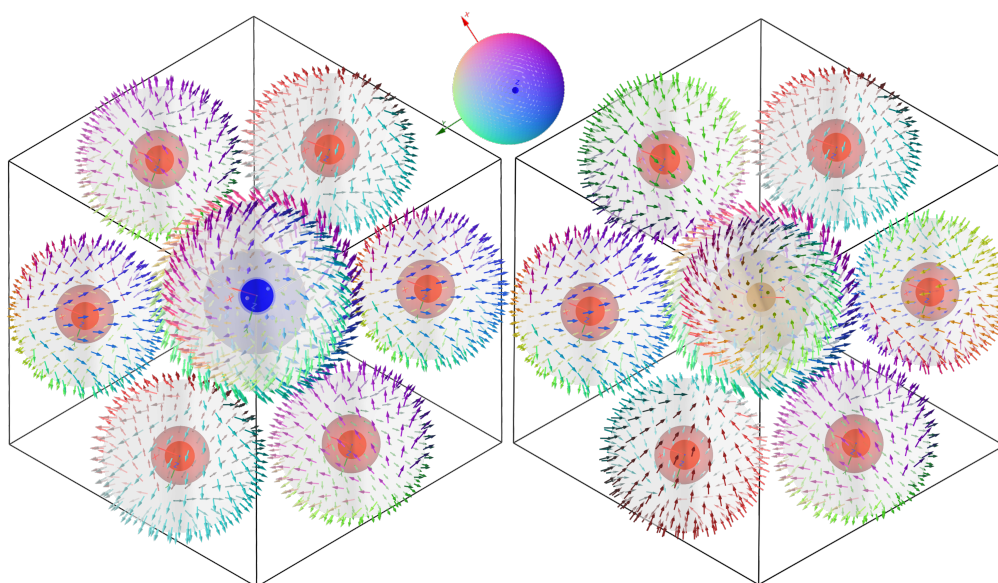


FIGURE 5.6 – Représentation schématique des DMCs des atomes vue depuis la directions $[111]$ de la maille rhombohédrique pour le système Cr_2O_3 (panneau de gauche) et Fe_2O_3 (panneau de droite). La couleur des vecteurs entourant les atomes aide à la visibilité de la direction du vecteur de l'aimantation induite lorsque l'atome est déplacé dans une direction donnée traversant une sphère de rayon arbitraire. Cela aboutit à un champ vectoriel 3D pour chaque direction possible de déplacement autour de chaque atome.

comment cette nouvelle opération, l'antisymétrie, combinée aux opérations spatiales classiques, a donné naissance aux 1651 groupes d'espace magnétiques de Shubnikov, offrant un cadre complet pour décrire la richesse des structures magnétiques ordonnées, du ferromagnétisme à l'antiferromagnétisme et au-delà.

Au-delà de la théorie, ce chapitre a présenté une contribution pratique significative avec le développement d'un algorithme automatisé pour déterminer la forme des tenseurs de propriété. En s'appuyant sur les principes de Neumann et en exploitant les bases de données cristallographiques, cet outil lève une barrière technique majeure, permettant une analyse rigoureuse et sans erreur de la symétrie de site orientée. L'application de ce formalisme aux cas concrets de Cr_2O_3 et Fe_2O_3 a permis d'illustrer de manière saisissante comment des symétries magnétiques subtilement différentes peuvent conduire à des propriétés physiques radicalement distinctes, comme l'effet magnétoélectrique linéaire ou l'altermagnétisme. L'analyse détaillée des tenseurs de charge magnétique dynamique (DMC) a démontré la puissance de cette approche pour prédire des observables physiques complexes.

Ainsi, ce chapitre a non seulement construit une base théorique solide sur la symétrie, mais il a également fourni les outils méthodologiques indispensables pour les analyses qui suivront.

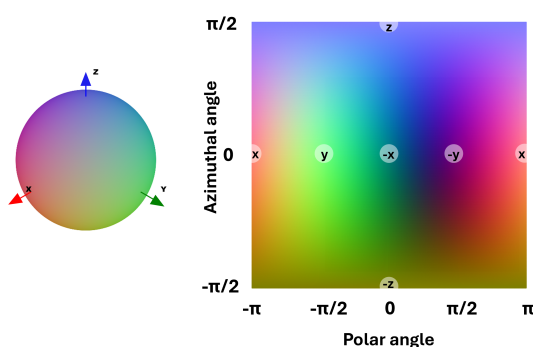


FIGURE 5.7 – Carte de coloration des vecteurs utilisée pour représenter les DMCs

5.8 Bibliographie du Chapitre 5

- [1] Jun John SAKURAI et Jim NAPOLITANO. *Modern quantum mechanics*. Addison-Wesley, 1994.
- [2] Eugene WIGNER. « Über die Operation der Zeitumkehr in der Quantenmechanik ». In : *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 1932 (1932), p. 546-559.
- [3] L. NÉEL. « Propriétés magnétiques de l'état métallique et énergie d'interaction entre atomes magnétiques ». In : *Annales de Physique* 11.5 (1936), p. 232-279.
- [4] G. E. BACON. *Neutron Diffraction*. 3rd. Oxford : Clarendon Press, 1975.
- [5] Theo HAHN, éd. *International Tables for Crystallography, Volume A: Space-Group Symmetry*. 5th revised edition. Dordrecht; London : Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [6] C. J. BRADLEY et A. P. CRACKNELL. *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids: Representation Theory for Point Groups and Space Groups*. Oxford : Clarendon Press, 1972.
- [7] A.V. SHUBNIKOV et N.V. BELOV. *Colored Symmetry*. Oxford : Pergamon Press, 1964.
- [8] E.F. BERTAUT. « Representation analysis of magnetic structures ». In : *Acta Crystallographica Section A* 24.1 (1968), p. 217-231.
- [9] Pierre CURIE. « Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique ». In : *Journal de Physique Théorique et Appliquée* 3.1 (1894), p. 393-415.
- [10] W. VOIGT. *Lehrbuch der Kristallphysik*. Leipzig : Teubner, 1910.
- [11] E. WIGNER. *Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atom-spektren*. Brunswick : Vieweg, 1931.
- [12] E. WIGNER. « Über die Operation der Zeitumkehr in der Quantenmechanik ». In : *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* (1931), p. 546-559.

- [13] H. HEESCH. « Über die vierdimensionalen Gruppen des dreidimensionalen Raumes ». In : *Zeitschrift für Kristallographie* 73 (1930), p. 325-345.
- [14] A.V. SHUBNIKOV. *Symétrie et antisymétrie des figures finies*. Moscou : Éditions de l'Académie des Sciences de l'URSS, 1951.
- [15] A.M. ZAMORZAEV. « Généralisation des groupes de Fedorov ». Thèse de doct. Université de Leningrad, 1953.
- [16] LANDAU, L.D. AND LIFSHITZ, E.M. « On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies ». In : *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* 8 (1951), 153-169.
- [17] PEREZ-MATO, J.M. AND RIBEIRO, J.L. AND PETŘÍČEK, V. AND AROYO, M.I. « Magnetic superspace groups and symmetry constraints in incommensurate magnetic phases ». In : *Journal of Physics: Condensed Matter* 24.16 (2012), p. 163-201.
- [18] N. A. SPALDIN et R. RAMESH. « Advances in magnetoelectric multiferroics ». In : *Nature Materials* 18 (2019), p. 203-212.
- [19] J. M. PEREZ-MATO et al. « Symmetry building blocks of materials: analysis of the tensor properties of a crystal ». In : *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* 67 (5 2011), p. 474-486.
- [20] D. N. ASTROV. « The magnetoelectric effect in antiferromagnetics ». In : *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 11 (3 1960), p. 984-985.
- [21] I. E. DZYALOSHINSKII. « On the magneto-electrical effect in antiferromagnets ». In : *Soviet Physics JETP* 10 (1960), p. 628-629.
- [22] D. N. ASTROV. « Magnetoelectric effect in Chromium Oxide ». In : *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 13 (4 1960), p. 1035-141.
- [23] Manfred FIEBIG. « Revival of the magnetoelectric effect ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 38.8 (avr. 2005), R123.
- [24] L. M. CORLISS et al. « Magnetic Structure of Cr₂O₃ ». In : *Journal of Applied Physics* 36.3 (mars 1965), p. 1099-1100. eprint : https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/36/3/1099/18334315/1099_1_online.pdf.
- [25] G. T. RADO et V. J. FOLEN. « Observation of the Magnetically Induced Magnetoelectric Effect and Evidence for Antiferromagnetic Domains ». In : *Physical Review Letters* 7 (1961), p. 310.
- [26] Pavel BORISOV et al. « Magnetoelectric Switching of Exchange Bias ». In : *Physical Review Letters* 94 (2005), p. 117203.
- [27] J.F. NYE. *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, 1957.
- [28] IRE STANDARDS COMMITTEE. « Standards on Piezoelectric Crystals ». In : *Proceedings of the IRE* 37.12 (1949), p. 1378-1395.
- [29] F. J. MORIN. « Electrical properties of α -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ containing titanium ». In : *Phys. Rev.* 83 (1951), p. 1005.

- [30] Igor DZIALOSHINSKY. « A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of anti-ferromagnetics ». In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 4.4 (1958), p. 241-255.
- [31] F. J. MORIN. « At 263 K Fe_2O_3 undergoes the Morin transition to the weakly ferromagnetic phase (until the Néel temperature of 960 K), with the moments lying in the plane perpendicular to the easy axis of the low temperature phase ». In : *Phys. Rev.* (1951).
- [32] R. HORNREICH et S. SHTRIKMAN. « Statistical mechanics and origin of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 ». In : *Phys. Rev.* 161 (1967), p. 506.
- [33] and T.Jungwirth L.ŠMEJKAL J.Sinova. « Emerging research landscape of altermagnetism ». In : *Phys.Rev.X* 12 (2022), p. 040501.
- [34] P. GHOSEZ, J. P. MICHENAUD et X. GONZE. « Dynamical atomic charges: The case of ABO_3 compounds ». In : *Physical Review B* 58.10 (1998), p. 6224.
- [35] W. ZHONG, R. D. KING-SMITH et D. VANDERBILT. « Giant LO-TO splittings in perovskite ferroelectrics ». In : *Physical Review Letters* 72.22 (1994), p. 3618.
- [36] R. KHENATA et al. « First-principle calculations of structural, electronic and optical properties of BaTiO_3 and BaZrO_3 under hydrostatic pressure ». In : *Solid State Communications* 136.2 (2005), p. 120-125.

TABLE 5.9 – Tableau des permutations des oxygènes dans Cr_2O_3

1	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	1	0	0	0	0	0
O ₂	0	1	0	0	0	0
O ₃	0	0	1	0	0	0
O ₄	0	0	0	1	0	0
O ₅	0	0	0	0	1	0
O ₆	0	0	0	0	0	1
3 _z	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	0	0	1	0	0	0
O ₂	1	0	0	0	0	0
O ₃	0	1	0	0	0	0
O ₄	0	0	0	0	0	1
O ₅	0	0	0	1	0	0
O ₆	0	0	0	0	1	0
3 _z ⁻¹	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	0	1	0	0	0	0
O ₂	0	0	1	0	0	0
O ₃	1	0	0	0	0	0
O ₄	0	0	0	0	1	0
O ₅	0	0	0	0	0	1
O ₆	0	0	0	1	0	0
2 _x	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	0	1	0	0	0	0
O ₂	1	0	0	0	0	0
O ₃	0	0	1	0	0	0
O ₄	0	0	0	0	1	0
O ₅	0	0	0	1	0	0
O ₆	0	0	0	0	0	1
2 _{xy}	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	0	0	1	0	0	0
O ₂	0	1	0	0	0	0
O ₃	1	0	0	0	0	0
O ₄	0	0	0	0	0	1
O ₅	0	0	0	0	1	0
O ₆	0	0	0	1	0	0
-1'	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	0	0	0	1	0	0
O ₂	0	0	0	0	1	0
O ₃	0	0	0	0	0	1
O ₄	1	0	0	0	0	0
O ₅	0	1	0	0	0	0
O ₆	0	0	1	0	0	0

-3' _z ⁻¹	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	0	0	0	0	1	0
O ₂	0	0	0	0	0	1
O ₃	0	0	0	1	0	0
O ₄	0	1	0	0	0	0
O ₅	0	0	1	0	0	0
O ₆	1	0	0	0	0	0
m' _x	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	0	0	0	0	1	0
O ₂	0	0	0	1	0	0
O ₃	0	0	0	0	0	1
O ₄	0	1	0	0	0	0
O ₅	1	0	0	0	0	0
O ₆	0	0	1	0	0	0
m' _{xy}	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	0	0	0	0	0	1
O ₂	0	0	0	0	1	0
O ₃	0	0	0	1	0	0
O ₄	0	0	1	0	0	0
O ₅	0	1	0	0	0	0
O ₆	1	0	0	0	0	0
m' _y	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	0	0	0	1	0	0
O ₂	0	0	0	0	0	1
O ₃	0	0	0	0	1	0
O ₄	1	0	0	0	0	0
O ₅	0	0	1	0	0	0
O ₆	0	1	0	0	0	0
2 _y	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	1	0	0	0	0	0
O ₂	0	0	1	0	0	0
O ₃	0	1	0	0	0	0
O ₄	0	0	0	1	0	0
O ₅	0	0	0	0	0	1
O ₆	0	0	0	0	1	0
-3' _z	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	0	0	0	0	0	1
O ₂	0	0	0	1	0	0
O ₃	0	0	0	0	1	0
O ₄	0	0	1	0	0	0
O ₅	1	0	0	0	0	0
O ₆	0	1	0	0	0	0

TABLE 5.10 – Tableau des permutations des chromes dans Cr_2O_3

1	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄
Cr ₁	1	0	0	0
Cr ₂	0	1	0	0
Cr ₃	0	0	1	0
Cr ₄	0	0	0	1
3_z	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄
Cr ₁	1	0	0	0
Cr ₂	0	1	0	0
Cr ₃	0	0	1	0
Cr ₄	0	0	0	1
$3z^{-1}$	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄
Cr ₁	1	0	0	0
Cr ₂	0	1	0	0
Cr ₃	0	0	1	0
Cr ₄	0	0	0	1
2_x	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄
Cr ₁	0	1	0	0
Cr ₂	1	0	0	0
Cr ₃	0	0	0	1
Cr ₄	0	0	1	0
2_{xy}	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄
Cr ₁	0	1	0	0
Cr ₂	1	0	0	0
Cr ₃	0	0	0	1
Cr ₄	0	0	1	0
$-1'$	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄
Cr ₁	0	0	0	1
Cr ₂	0	0	1	0
Cr ₃	0	1	0	0
Cr ₄	1	0	0	0

$-3z'^{-1}$	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄
Cr ₁	0	0	0	1
Cr ₂	0	0	1	0
Cr ₃	0	1	0	0
Cr ₄	1	0	0	0
m'_x	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄
Cr ₁	0	0	1	0
Cr ₂	0	0	0	1
Cr ₃	1	0	0	0
Cr ₄	0	1	0	0
m'_{xy}	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄
Cr ₁	0	0	1	0
Cr ₂	0	0	0	1
Cr ₃	1	0	0	0
Cr ₄	0	1	0	0
m'_y	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄
Cr ₁	0	0	1	0
Cr ₂	0	0	0	1
Cr ₃	1	0	0	0
Cr ₄	0	1	0	0
2_y	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄
Cr ₁	0	1	0	0
Cr ₂	1	0	0	0
Cr ₃	0	0	0	1
Cr ₄	0	0	1	0
$-3'_z$	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄
Cr ₁	0	0	0	1
Cr ₂	0	0	1	0
Cr ₃	0	1	0	0
Cr ₄	1	0	0	0

TABLE 5.11 – Tableau de vérification des permutations obtenu en sommant les tableaux (Tab. 5.9) et (Tab. 5.10)

TOTAL	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄
Cr ₁	3	3	3	3
Cr ₂	3	3	3	3
Cr ₃	3	3	3	3
Cr ₄	3	3	3	3

TOTAL	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	2	2	2	2	2	2
O ₂	2	2	2	2	2	2
O ₃	2	2	2	2	2	2
O ₄	2	2	2	2	2	2
O ₅	2	2	2	2	2	2
O ₆	2	2	2	2	2	2

TABLE 5.12 – Modification du moment magnétique et de la position par application des opérations de symétrie dans Cr_2O_3 , la seconde matrice dans la colonne position correspond à une translation.

Sym.Op.	Matrice	Moment Magnétique	Position
1	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
3_z	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{m_x}{2} - \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2} \\ m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2} \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
3_z^{-1}	$\begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{m_x}{2} + \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2} \\ m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2} \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
2_x	$\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} m_x \\ -m_y \\ -m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix}$
2_{xy}	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{m_x}{2} + \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}m_x}{2} + \frac{m_y}{2} \\ -m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}x}{2} + \frac{y}{2} \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix}$
2_y	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{m_x}{2} - \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}m_x}{2} + \frac{m_y}{2} \\ -m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}x}{2} + \frac{y}{2} \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix}$
$-1'$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}'$	$\begin{bmatrix} -m_x \\ -m_y \\ -m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
$-3'_z$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}'$	$\begin{bmatrix} \frac{m_x}{2} + \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}m_x}{2} + \frac{m_y}{2} \\ -m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}x}{2} + \frac{y}{2} \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
$-3_z'^{-1}$	$\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}'$	$\begin{bmatrix} \frac{m_x}{2} - \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}m_x}{2} + \frac{m_y}{2} \\ -m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}x}{2} + \frac{y}{2} \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
m'_x	$\begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}'$	$\begin{bmatrix} -m_x \\ m_y \\ m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix}$
m'_{xy}	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}'$	$\begin{bmatrix} \frac{m_x}{2} - \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2} \\ m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2} \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix}$
m'_y	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}'$	$\begin{bmatrix} \frac{m_x}{2} + \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2} \\ m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2} \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix}$

TABLE 5.13 – Modification du moment magnétique et de la position par application des opérations de symétrie dans Fe_2O_3 . La seconde matrice dans la colonne position correspond à une translation.

Sym.Op.	Matrice	Moment Magnétique	Position
1	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
3_z	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{m_x}{2} - \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2} \\ m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2} \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
3_z^{-1}	$\begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{m_x}{2} + \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2} \\ m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2} \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
2_x	$\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} m_x \\ -m_y \\ -m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix}$
2_{xy}	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{m_x}{2} + \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}m_x}{2} + \frac{m_y}{2} \\ -m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}x}{2} + \frac{y}{2} \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix}$
2_y	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{m_x}{2} - \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}m_x}{2} + \frac{m_y}{2} \\ -m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}x}{2} + \frac{y}{2} \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix}$
-1	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
-3_z	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{m_x}{2} - \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2} \\ m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}x}{2} + \frac{y}{2} \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
-3_z^{-1}	$\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{m_x}{2} + \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}m_x}{2} - \frac{m_y}{2} \\ m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}x}{2} + \frac{y}{2} \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
m_x	$\begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} m_x \\ -m_y \\ -m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix}$
m_{xy}	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{m_x}{2} + \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}m_x}{2} + \frac{m_y}{2} \\ -m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2} \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix}$
m_y	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{m_x}{2} - \frac{\sqrt{3}m_y}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}m_x}{2} + \frac{m_y}{2} \\ -m_z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2} \\ \frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2} \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix}$

Chapitre 6

Étude des Propriétés Fondamentales et Magnétoélectriques de BiCoO_3

Introduction

Les matériaux multiferroïques, au sein desquels coexistent plusieurs ordres ferroïques, suscitent un intérêt considérable en physique de la matière condensée. La perspective de contrôler les propriétés magnétiques par un champ électrique, ou inversement, ouvre la voie à des applications technologiques révolutionnaires, notamment pour des mémoires à faible consommation d'énergie.[1, 2] Cependant, la rareté des matériaux présentant un fort couplage magnétoélectrique (ME) à température ambiante demeure un défi majeur.

Au cœur de cette quête se trouve la pérovskite BiCoO_3 . À première vue, ce composé apparaît comme un candidat idéal : il possède une structure polaire $P4mm$ [3] qui lui confère une polarisation ferroélectrique théorique colossale, estimée à près de $179\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [4, 5, 6], et un ordre antiferromagnétique robuste bien au-dessus de la température ambiante ($T_N \approx 470\text{ K}$).[3, 4] La présence simultanée de ces deux ordres est une condition nécessaire à l'effet ME.

Pourtant, BiCoO_3 présente un paradoxe fondamental. Bien qu'il possède tous les ingrédients requis pour un fort couplage, sa symétrie magnétique à l'état fondamental conduit à une annulation parfaite des réponses magnétoélectriques locales. Cette annulation, dictée par la théorie des groupes, donne naissance à un état dit "anti-magnétoélectrique" (AME).[4, 7] Le potentiel ME exceptionnel de ce matériau est donc présent, mais "verrouillé" par la symétrie.

Ce chapitre est consacré à l'étude détaillée de ce paradoxe. Nous allons :

1. Analyser en profondeur la structure cristalline et électronique de BiCoO_3 pour identifier les moteurs de ses propriétés fondamentales.
2. Détailler la méthodologie computationnelle utilisée, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
3. Démontrer, par l'analyse des symétries et le calcul des charges dynamiques, l'origine

microscopique de l'état anti-magnétoélectrique.

4. Quantifier le potentiel ME "caché" en simulant une phase ferromagnétique hypothétique, révélant une réponse ME linéaire colossale.

Cette enquête sur l'état fondamental de BiCoO_3 pose les bases nécessaires pour explorer, dans les chapitres suivants, les stratégies de levée de ce verrou de symétrie.

6.1 Structure et Propriétés Fondamentales de BiCoO_3

6.1.1 La Structure Cristalline $P4mm$: un Modèle de Super-Tétragonalité

Le composé BiCoO_3 cristallise dans une structure pérovskite tétragonale polaire, appartenant au groupe d'espace $P4mm$ (No. 99).[4] Les études expérimentales de diffraction neutronique rapportent des paramètres de maille $a = b = 3.7288(1)$ Å et $c = 4.7235(1)$ Å.[3] La cellule unitaire, représentée schématiquement dans la Figure 6.1 (panneau $P4mm$), contient les atomes de bismuth en position 1a (0, 0, 0), le cobalt en 1b ($1/2$, $1/2$, 0.5539(7)), un oxygène apical O_{api} en 1b ($1/2$, $1/2$, 0.1130(2)) et deux oxygènes basaux O_{bas} en 2c ($1/2$, 0, 0.6303(1)).[4]

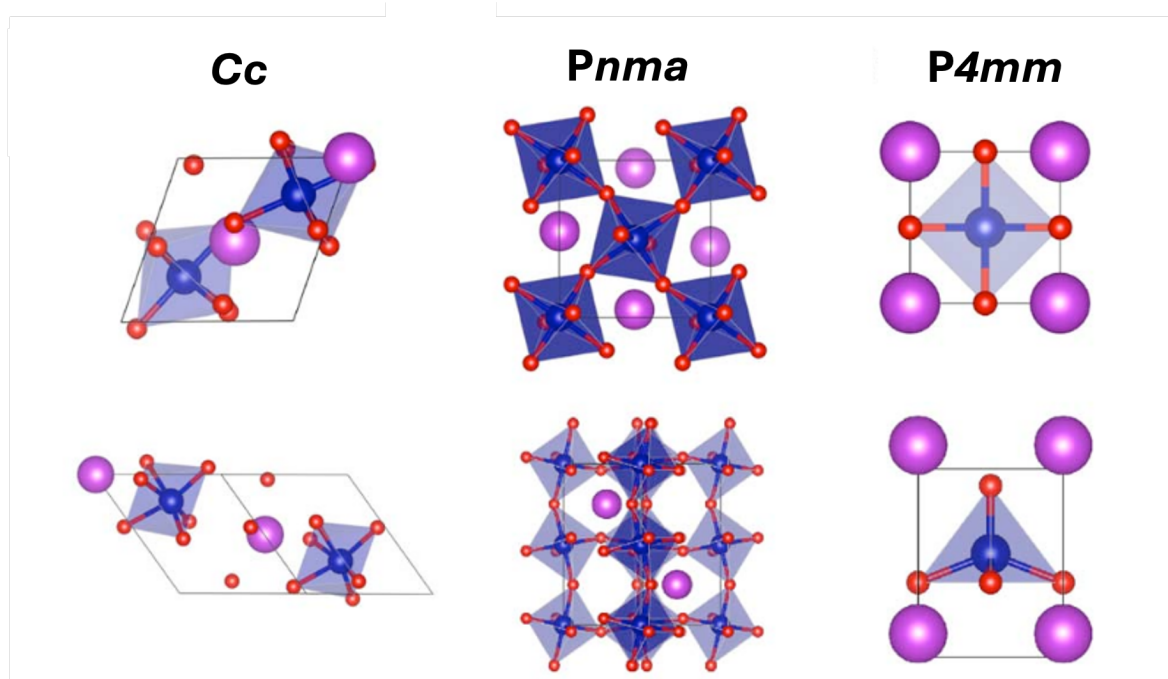


FIGURE 6.1 – Représentation des structures monoclinique Cc , orthorhombique $Pnma$ et tétragonale $P4mm$, envisagées pour BiCoO_3 . Les sphères violettes, bleues et rouges représentent respectivement le bismuth, le cobalt et les oxygènes.

Une caractéristique remarquable de BiCoO_3 est sa "super-tétragonalité". Le rapport $c/a \approx 1.267$ [3, 4] est exceptionnellement élevé, surpassant largement celui de ferroélectriques tétragonaux classiques comme PbTiO_3 (où $c/a \sim 1.06$). Cette distorsion extrême est un indice

clair que les simples considérations stériques (rayons ioniques) ne suffisent pas à décrire le système.

En effet, le calcul du facteur de tolérance de Goldschmidt, $t = (r_A + r_O)/(\sqrt{2}(r_B + r_O))$, donne $t \approx 0.884$. [4] Cette valeur prédit typiquement une structure orthorhombique (comme $Pnma$, voir Fig. 6.1), en contradiction manifeste avec l'état fondamental $P4mm$ observé. L'échec de ce modèle classique démontre que la structure de BiCoO₃ est gouvernée par des effets électroniques dominants. Deux moteurs principaux sont identifiés :

- **La paire libre $6s^2$ du Bi³⁺** : L'ion Bi³⁺ est stéréoactivement engagé, conduisant à une forte hybridation entre ses orbitales $6s$ (et $6p$) et les orbitales $2p$ de l'oxygène. Cela induit un déplacement polaire massif du Bi³⁺ hors de sa position centrosymétrique, estimé à environ 1.1 Å le long de l'axe c . [4]
- **L'effet Jahn-Teller du Co³⁺** : L'ion Co³⁺ (d^6) adopte un état haut-spin (HS, $S = 2$). La structure $P4mm$ impose une coordination pyramidale à base carrée (C_{4v}) CoO₅. [4] L'ion cobalt est lui-même déplacé d'environ 0.26 Å vers l'oxygène apical, s'éloignant du plan formé par les quatre oxygènes basaux. [4] Cette coordination, combinée à l'état d^6 HS, est fortement sujette à un ordre orbital et à une distorsion Jahn-Teller, contribuant à la stabilisation de la phase tétragonale.

6.1.2 Propriétés Électroniques et Ordre Ferroélectrique

La distorsion polaire $P4mm$ est l'état fondamental thermodynamiquement stable. Les calculs de premiers principes (voir Fig. 6.2) confirment une structure d'énergie en double puits, caractéristique d'un état ferroélectrique. La barrière d'activation pour le renversement de la polarisation est calculée à environ 40 meV/atome, une valeur élevée suggérant un état polaire robuste. [4]

Cette distorsion conduit à une polarisation spontanée P_s colossale. Les calculs théoriques utilisant la phase de Berry prédisent une valeur de $P_s \approx 179 \mu C/cm^2$. [4, 5, 6] Cette valeur est parmi les plus élevées jamais prédites pour une pérovskite. La température de Curie ferroélectrique (T_C) n'a pas été mesurée directement en raison de la décomposition thermique du matériau, mais elle est estimée par extrapolation expérimentale (sous pression) être entre 800 et 900 K [8, 9] et par calculs théoriques à plus de 850 K. [4]

Du point de vue électronique, BiCoO₃ est un isolant. Les mesures expérimentales rapportent un gap d'environ 2.2 eV. [4] Comme mentionné, l'ion Co³⁺ est dans un état haut-spin d^6 ($S = 2$). La densité d'états projetée (PDOS), visible en Figure 6.3, le confirme : les cinq orbitales d du canal spin-up sont occupées, ainsi qu'une orbitale (d_{xy}) du canal spin-down. [4]

L'analyse de la structure de bande (Fig. 6.3, gauche) montre une forte hybridation $Bi-O$ et $Co-O$ près du niveau de Fermi. [4] Le traitement des fortes corrélations électroniques sur le site Co (via le paramètre U de Hubbard) est crucial. Une étude de la dépendance en U [10] montre que si U est faible (< 2 eV), le minimum de la bande de conduction (CBM) est dominé par les états $Co-d$. Cependant, pour une plage de U plus réaliste ($3 \leq U \leq 7$ eV), le CBM est dominé par les états $Bi-p$. [10] Nos calculs (détaillés section 6.2) utilisent $U = 6$ eV, plaçant ainsi les états $Bi-p$ à la frontière électronique, ce qui renforce le rôle

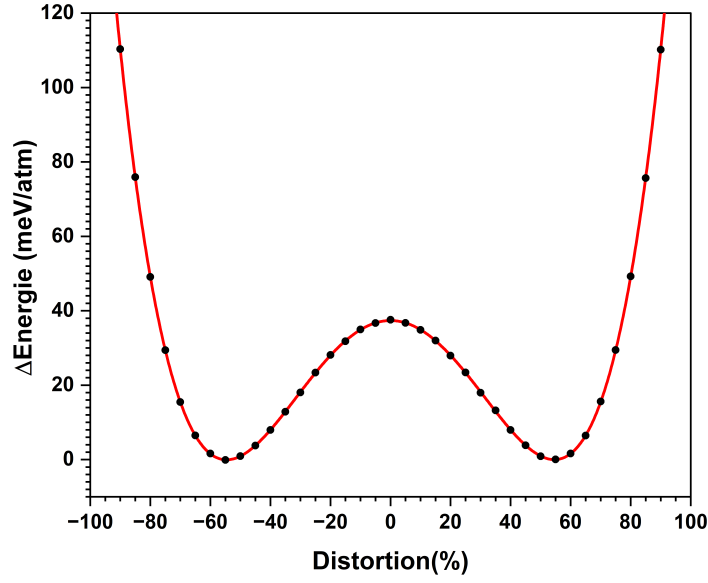


FIGURE 6.2 – Variation de l'énergie totale (en meV/atome) de BiCoO_3 en fonction de l'amplitude de distorsion polaire, obtenue en condensant le mode polaire et le mode de contrainte (dilatation isotrope). La forme en double puits confirme la stabilité de l'état ferroélectrique.

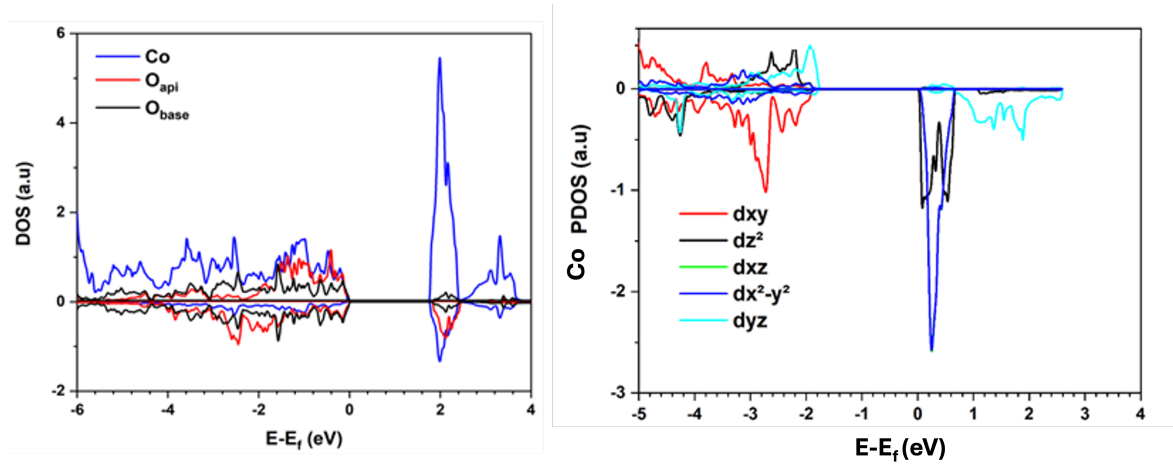


FIGURE 6.3 – Densité d'état projetée (PDOS) pour BiCoO_3 . À gauche, la PDOS sur les atomes de la pyramide CoO_5 . À droite, la PDOS décomposée sur les orbitales d du cobalt, confirmant l'état haut-spin d^6 (une orbitale spin-down, d_{xy} , est occupée).

de l'hybridation $\text{Bi} - \text{O}$ comme moteur non seulement de la ferroélectricité, mais aussi des propriétés de transport électronique.

6.1.3 L'État Fondamental Magnétique : Ordre C-AFM et Symétrie de Type IV

Expérimentalement, BiCoO₃ présente un ordre antiferromagnétique de type C (C-AFM) à longue portée, avec une température de Néel $T_N \approx 470$ K.[3, 4] L'ordre C-AFM consiste en des plans (001) anti-ferromagnétiques, empilés de manière ferromagnétique le long de l'axe c (voir Fig. 6.4).

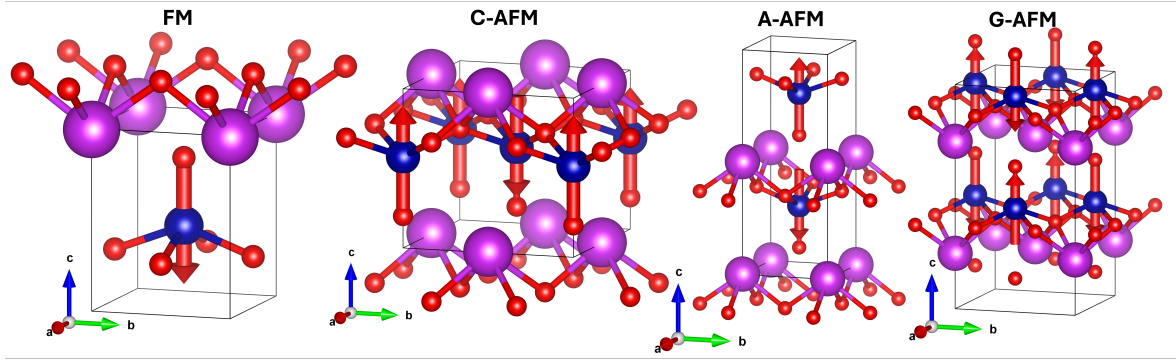


FIGURE 6.4 – Représentation des mailles magnétiques minimales pour les configurations FM, C-AFM, A-AFM et G-AFM. L'état fondamental C-AFM (deuxième depuis la gauche) double la maille dans le plan ab .

Le moment magnétique mesuré à 5 K est de $3.24\mu_B$ par atome de cobalt.[4, 11] Formellement, un ion $\text{Co}^{3+} d^6$ HS possède 4 électrons non appariés, impliquant un moment de spin pur de $4\mu_B$. La valeur réduite observée est due à la forte hybridation $\text{Co} - d/O - p$, qui délocalise une partie de la densité de spin sur les ligands oxygène.[4] Nos calculs DFT+U incluant le couplage spin-orbite (SOC) reproduisent fidèlement cette valeur, donnant un moment local de $3.16\mu_B$ (composé de $3.0\mu_B$ de spin et d'une contribution orbitale non négligeable de $0.16\mu_B$).[4]

La combinaison de l'ordre cristallin $P4mm$ et de l'ordre magnétique C-AFM (avec un vecteur de propagation $q = (1/2, 1/2, 0)$) abaisse la symétrie globale. Le groupe d'espace magnétique (MSG) résultant est $P_p4'mm'$ (No. 100.177, notation BNS).[4] Ce groupe est un MSG de Type IV (ou "gris avec translation").[4]

Cette classification est la clé du paradoxe magnétoélectrique. Dans un MSG de Type IV, l'opération d'inversion du temps θ n'est *pas* une opération de symétrie en soi. La symétrie est une "anti-translation" $\theta' = \theta \cdot T_{frac}$, où T_{frac} est une translation non-primitive du réseau cristallin qui relie les deux sous-réseaux magnétiques.[4, 12] Pour BiCoO₃, cette translation est $t = (1/2, 1/2, 0)$. [4]

L'existence de cette opération de symétrie $\theta \cdot T_{frac}$ impose des contraintes strictes sur les tenseurs de réponse macroscopiques. Comme nous le démontrerons dans la section 6.3, le tenseur de couplage ME linéaire α (défini par $P_i \propto \alpha_{ij}H_j$ ou $M_j \propto \alpha_{ij}E_i$) est impair sous θ et pair sous T_{frac} . Il est donc globalement impair sous l'opération de symétrie θ' . Un tenseur qui doit être invariant sous une opération de symétrie mais qui est impair sous cette même opération doit être identiquement nul. Par conséquent, la symétrie magnétique

de Type IV de BiCoO_3 interdit *strictement* tout couplage magnétoélectrique linéaire.[4, 12]

6.2 Méthodologie Computationnelle : des Premiers Principes aux Modèles de Spins

6.2.1 Approche *Ab Initio* (DFT/DFPT)

Les calculs de structure électronique ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [4], principalement à l'aide du code VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package).[4] Pour décrire les interactions d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans sa version révisée pour les solides, PBEsol, reconnue pour sa précision dans la prédiction des paramètres de réseau et des propriétés élastiques.[4]

Les électrons de cœur ont été traités à l'aide de pseudopotentiels PAW (Projector Augmented Waves), avec les configurations de valence suivantes : $Bi : 6s^2 6p^3$, $Co : 4s^1 3d^8$ (incluant les états semi-cœur), et $O : 2s^2 2p^4$. [4] Une énergie de coupure (cutoff) élevée de 650 eV pour la base d'ondes planes a été employée pour garantir la convergence.[4] Les relaxations structurales ont été menées jusqu'à ce que les forces résiduelles sur les ions soient inférieures à 10^{-8} eV/Å, assurant une détermination très précise des positions d'équilibre.[4]

Pour modéliser l'ordre C-AFM, une supercellule $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ (contenant 10 atomes) a été utilisée. La zone de Brillouin (BZ) de cette supercellule a été échantillonnée par une grille $12 \times 12 \times 12$ k -points selon le schéma de Monkhorst-Pack.[4]

Un aspect crucial pour décrire BiCoO_3 est le traitement des fortes corrélations électroniques (électrons d localisés) sur l'ion Co^{3+} . Celles-ci ont été prises en compte via l'approche DFT+U (Hubbard). Un paramètre $U_{eff} = U = 6$ eV a été appliqué aux orbitales d du cobalt.[4] Ce choix est justifié car il permet d'ouvrir un gap de bande de 1.42 eV [4], ce qui est en accord raisonnable avec les valeurs expérimentales (1.7 eV à 2.2 eV) [4] et stabilise l'état fondamental haut-spin C-AFM isolant. Les propriétés vibrationnelles et les charges effectives de Born (BECs) ont été obtenues par la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT).[4]

6.2.2 Détermination des Interactions d'Échange Magnétique

Pour comprendre la stabilité de l'ordre magnétique C-AFM et sa dynamique (magnons), les interactions d'échange J_{ij} ont été extraites. Celles-ci sont calculées à l'aide d'une approche en deux étapes impliquant les codes Wannier90 et TB2J.[4, 13]

Le processus (workflow) est le suivant [14, 15] :

1. Un calcul DFT auto-cohérent (SCF) est réalisé avec VASP sur l'état magnétique ordonné.
2. Les fonctions de Bloch résultantes sont transformées en un ensemble de fonctions de Wannier (WF) maximale-ment localisées à l'aide de Wannier90. Ces WF forment une base orbitale locale optimale.
3. La qualité de cette base est vérifiée en s'assurant que la structure de bande reconstruite à partir du Hamiltonien de Wannier coïncide parfaitement avec la structure de bande DFT originale (voir Fig. 6.5).[4]
4. Le package TB2J utilise cet Hamiltonien de Wannier pour calculer les paramètres d'échange J_{ij} entre paires d'atomes magnétiques, en utilisant une méthode de perturbation basée sur les fonctions de Green.[13, 16]

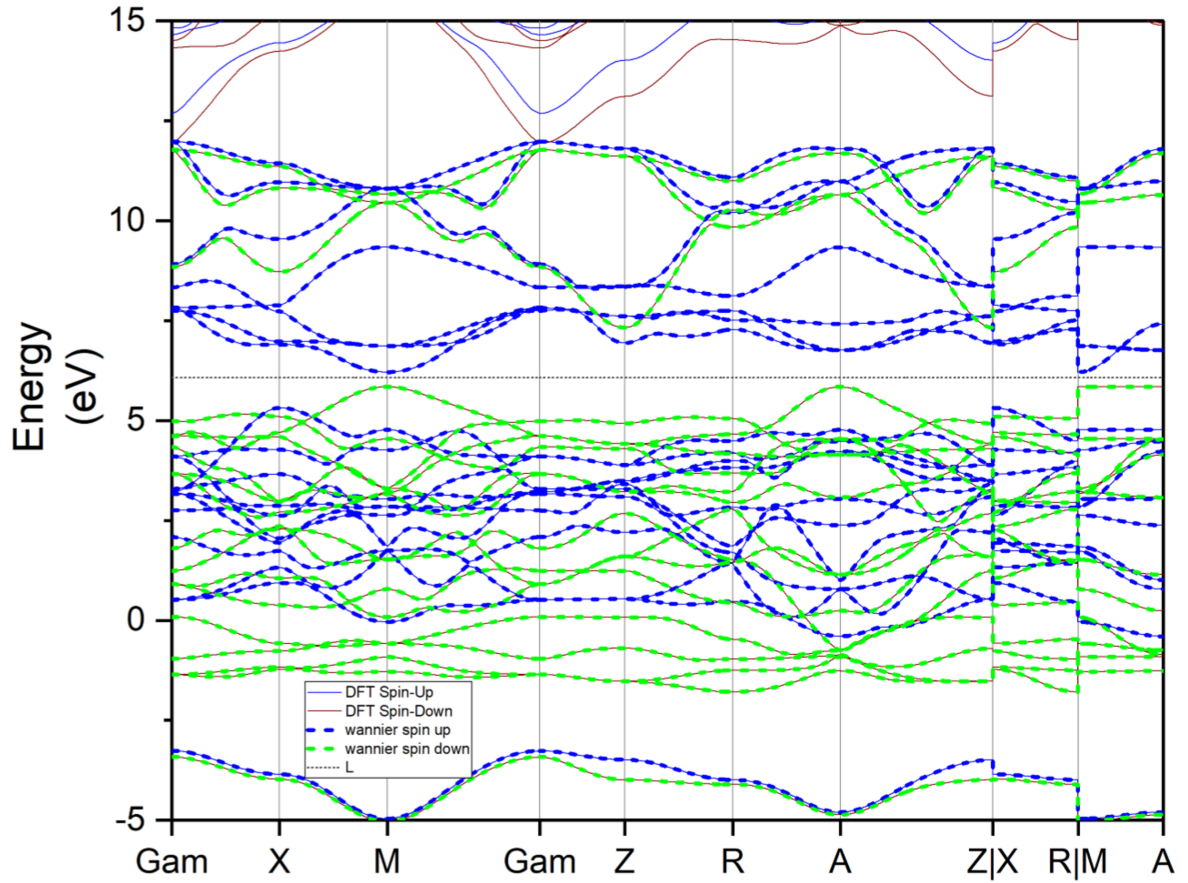


FIGURE 6.5 – Structure de bande de BiCoO_3 (calcul DFT en traits pleins, reconstruction Wannier en pointillés). La superposition parfaite valide la précision du modèle de Wannier utilisé pour TB2J.

Les interactions d'échange isotropiques J^{iso} calculées sont résumées dans le Tableau 6.1.

Ces résultats sont cruciaux : l'interaction dominante est, de loin, J_1 , un couplage anti-ferromagnétique très fort (-31.02 meV) entre les plus proches voisins Co dans le plan ab . Toutes les autres interactions, y compris le couplage inter-plan J_2 , sont au moins 30 fois plus faibles ($|J_1| \gg |J_\perp|$).

TABLE 6.1 – Couplages d'échanges magnétiques isotropiques J^{iso} (en meV), calculés à l'aide du package TB2J, dans l'état fondamental de BiCoO_3 . D_{Co-Co} est la distance entre les ions Co.

Interaction	D_{Co-Co} (Å)	E (meV)	E (K)
J_1 (dans le plan)	3.735	-31.02	-360.00
J_2 (inter-plan)	4.729	0.97	11.27
J_3	5.283	-0.70	-8.18
J_4	6.026	-1.52	-17.67

Cela implique que le magnétisme de BiCoO_3 est de nature quasi-bidimensionnelle (2D). Ceci soulève une question physique importante : selon le théorème de Mermin-Wagner, un système 2D purement isotrope (Heisenberg) ne peut pas soutenir d'ordre magnétique à longue portée à une température finie ($T > 0$ K).[17, 18] Or, BiCoO_3 possède un T_N très élevé de 470 K.[3]

Le paradoxe est résolu en notant que le théorème de Mermin-Wagner ne s'applique qu'aux systèmes à symétrie de spin continue. Dans BiCoO_3 , le couplage spin-orbite (SOC) sur l'ion Co^{3+} , combiné au champ cristallin C_{4v} , crée une forte anisotropie magnétique mono-ionique (MAE) qui brise cette symétrie continue et fixe les spins le long d'un axe préférentiel (l'axe c).[19, 20] Nos calculs estiment cette barrière d'anisotropie à environ 3 meV.[4] C'est cette anisotropie, bien que faible par rapport à J_1 , qui ouvre un gap dans le spectre des magnons (ondes de spin) à basse énergie (voir Fig. 6.6) et stabilise l'ordre 3D à une T_N élevée.[4]

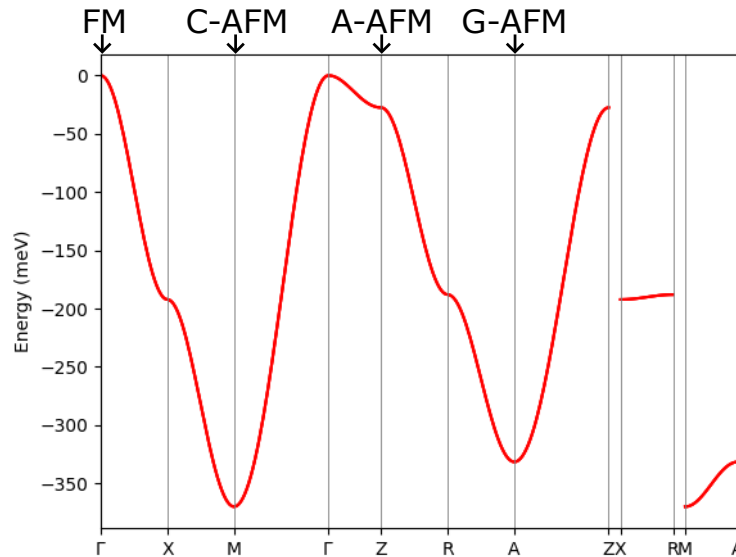


FIGURE 6.6 – Dispersion des magnons de BiCoO_3 calculée à l'aide de TB2J. Les points de haute symétrie confirment que l'état C-AFM (associé au point M) est l'état d'énergie le plus bas (le plus stable).

6.3 Le Paradoxe Magnétoélectrique : l'État Anti-Magnétoélectrique (AME)

6.3.1 Charges Dynamiques Magnétiques (DMC) : la Sonde Microscopique

Pour analyser quantitativement l'effet ME, nous devons décomposer sa réponse en contributions électroniques et de réseau (phonons). Le couplage ME α est la somme de la réponse purement électronique (ions fixes), α_{el} , et d'une contribution médiée par le réseau, α_{latt} . Cette dernière est souvent dominante et peut être exprimée en fonction des propriétés vibrationnelles du matériau :

$$\alpha_{ij}^{latt} \propto \sum_{\nu} \frac{Z_{\nu,i}^{*e} Z_{\nu,j}^{*m}}{\omega_{\nu}^2}$$

Cette équation relie l'effet ME à deux grandeurs microscopiques fondamentales pour chaque mode de phonon ν à la fréquence ω_{ν} :

- **La Charge Effective de Born (BEC) de mode, Z_{ν}^{*e}** : Elle quantifie la polarisation P induite par le déplacement atomique du mode ν ($Z_{\kappa,ij}^{*e} = \Omega \frac{\partial P_i}{\partial u_{\kappa,j}}$). Un mode avec $Z_{\nu}^{*e} \neq 0$ est dit "polaire" et est actif en infrarouge.
- **La Charge Dynamique Magnétique (DMC) de mode, Z_{ν}^{*m}** : Elle quantifie l'aimantation M induite par le même déplacement ($Z_{\kappa,ij}^{*m} = \Omega \frac{\partial M_i}{\partial u_{\kappa,j}}$). [7] Un mode avec $Z_{\nu}^{*m} \neq 0$ est dit "magnétiquement actif".

Pour qu'un couplage ME de réseau α^{latt} soit non nul, il est impératif qu'au moins un mode de phonon ν soit à la fois polaire ($Z_{\nu}^{*e} \neq 0$) et magnétiquement actif ($Z_{\nu}^{*m} \neq 0$).

Les BECs ont été calculés par DFPT, tandis que les DMCs ont été déterminées par une approche robuste de différences finies (FD). [4] Cette dernière méthode est computationnellement très exigeante. Comme l'illustre la Figure 6.7, la relaxation de l'état de spin (moment magnétique) est beaucoup plus lente que la convergence de l'énergie totale ou des forces. Une perturbation structurale minime (déplacement de 0.01 Å) peut nécessiter des centaines, voire des milliers d'itérations SCF supplémentaires (200 à 2000 dans ce travail) avec un seuil de convergence énergétique très strict (10^{-12} eV) pour garantir que le système atteigne le véritable état fondamental magnétique et non un minimum local. [4]

Les DMCs atomiques qui en résultent sont très importantes, à la fois d'origine spin (Fig. 6.8) et d'origine orbitale (Fig. 6.9). Notamment, la contribution orbitale, souvent négligée, s'avère être du même ordre de grandeur, voire supérieure à la contribution de spin pour l'état fondamental de BiCoO₃ [4], soulignant l'importance critique du SOC.

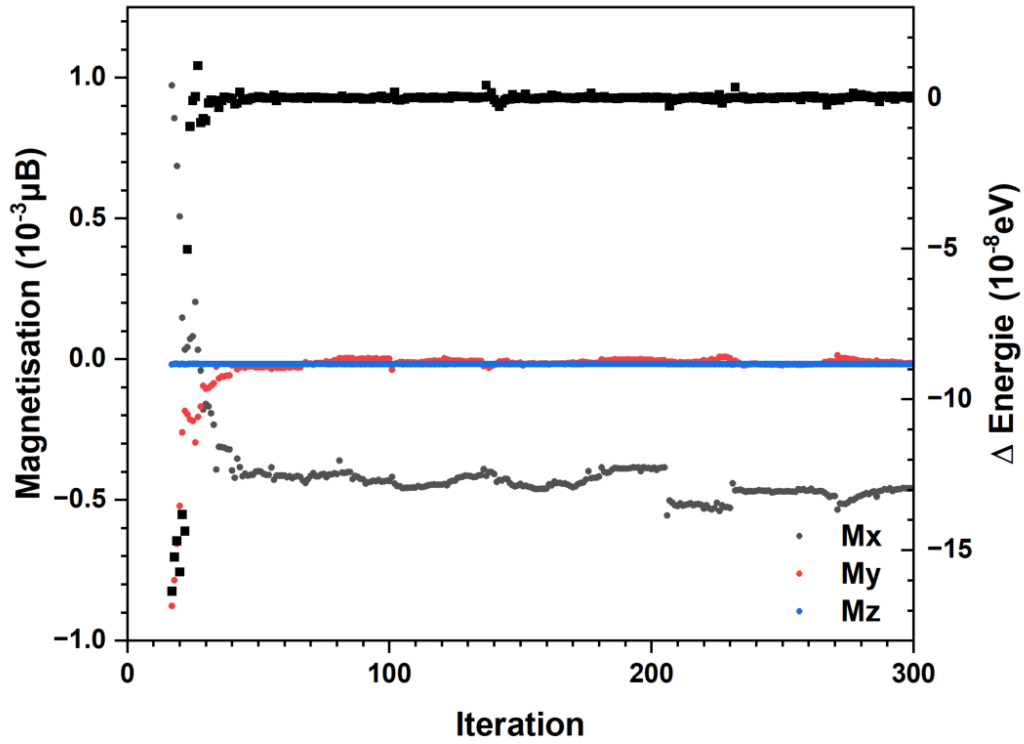


FIGURE 6.7 – Dynamique de la convergence de l'état de spin en réponse à une perturbation structurale. L'énergie (ΔE) converge rapidement (dès la $\sim 25^e$ itération), tandis que le moment magnétique (M_x) subit une transition abrupte vers la 200^e itération, soulignant la complexité du paysage énergétique magnétique.

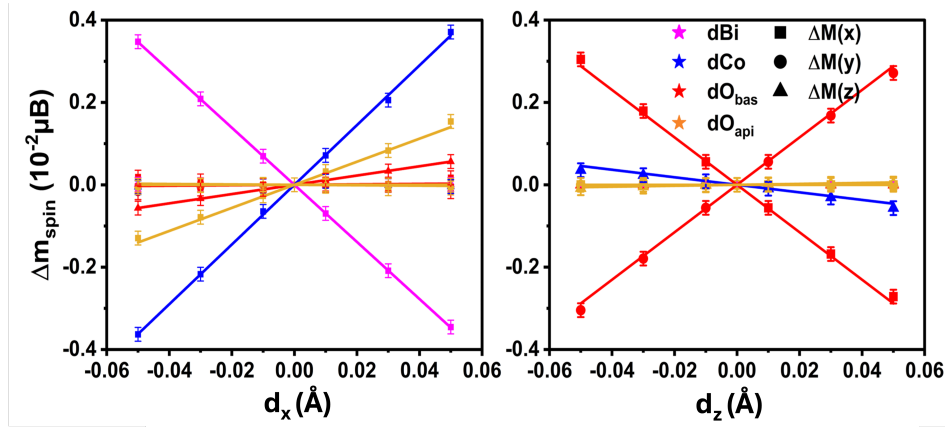


FIGURE 6.8 – Aimantation attribuée aux spins induite par le déplacement des atomes. La réponse est linéaire (DMC de premier ordre).

6.3.2 Analyse de Symétrie des DMCs Atomiques

Avant de calculer les DMCs de mode, il est essentiel de comprendre la forme des tenseurs DMC atomiques, imposée par la symétrie du site (Wyckoff) de chaque atome dans le groupe d'espace magnétique $P_4'1mm'$. Les opérations de symétrie pertinentes (incluant les

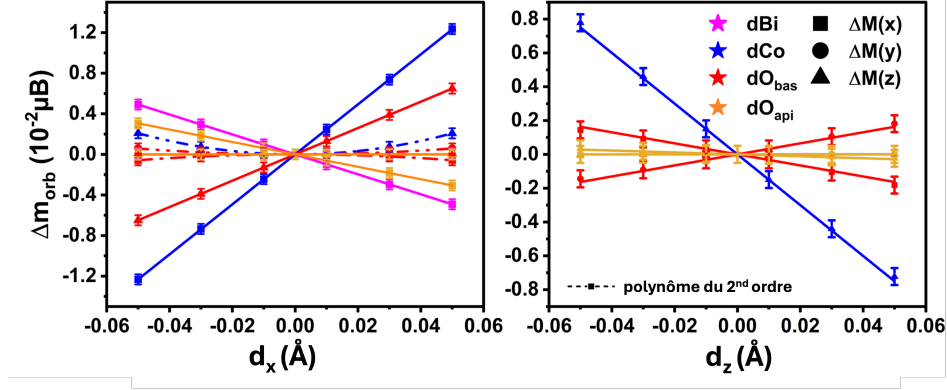


FIGURE 6.9 – Aimantation attribuée aux orbitales induite par le déplacement des atomes. Notez les ajustements non linéaires (polynôme du 2nd ordre) requis pour certaines réponses.

opérations unitaires et les anti-opérations avec translation $t = (1/2, 1/2, 0)$ sont listées dans le Tableau 6.2. Les Tables 6.3 et 6.4 montrent comment ces opérations permutent les atomes équivalents dans la supermaille C-AFM.

TABLE 6.2 – Opérations de symétrie (matrice, effet sur le moment μ_B et la position) pour le MSG $P_64'mm'$. Les opérations avec ' et/ou $+t$ sont des anti-opérations impliquant l'inversion du temps et la translation fractionnaire $t = (1/2, 1/2, 0)$.

Op.	Matrice	μ_B	Position	Op.	Matrice	μ_B	Position
1	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$1' + t$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}'$	$\begin{pmatrix} -m_x \\ -m_y \\ -m_z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + t$
2_z	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -m_x \\ -m_y \\ m_z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$2'_z + t$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}'$	$\begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ -m_z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} + t$
4_z^+	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -m_y \\ m_x \\ m_z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -y \\ x \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$4_z^{'+} + t$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}'$	$\begin{pmatrix} m_y \\ -m_x \\ -m_z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -y \\ x \\ z \end{pmatrix} + t$
4_z^-	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} m_y \\ -m_x \\ m_z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} y \\ -x \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$4_z^{-'} + t$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}'$	$\begin{pmatrix} -m_y \\ m_x \\ -m_z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} y \\ -x \\ z \end{pmatrix} + t$
$m_x + t$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} m_x \\ -m_y \\ -m_z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix} + t$	m'_x	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}'$	$\begin{pmatrix} -m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$
$m_y + t$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -m_x \\ m_y \\ -m_z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix} + t$	m'_y	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}'$	$\begin{pmatrix} m_x \\ -m_y \\ m_z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$
$m_{x-y} + t$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -m_y \\ -m_x \\ -m_z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} y \\ x \\ z \end{pmatrix} + t$	m'_{x-y}	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}'$	$\begin{pmatrix} m_y \\ m_x \\ m_z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} y \\ x \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$
$m_{xy} + t$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} m_y \\ m_x \\ -m_z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -y \\ -x \\ z \end{pmatrix} + t$	m'_{xy}	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}'$	$\begin{pmatrix} -m_y \\ -m_x \\ m_z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -y \\ -x \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$

Le tenseur DMC Z^{*m} doit être invariant sous les opérations de symétrie du groupe ponctuel magnétique du site. Le Tableau 6.5 résume les contraintes imposées par chaque opération.

En appliquant ces contraintes au site Bi₁ (position 2a, symétrie $4'm'm$), on trouve que

TABLE 6.3 – Permutation des atomes de Bismuth et Cobalt dans la supermaille C-AFM.

Opération	Atome	Bi ₁	Bi ₂
1	Bi ₁	1	0
	Bi ₂	0	1
4 _z ⁺	Bi ₁	0	1
	Bi ₂	1	0
4 _z ⁻	Bi ₁	0	1
	Bi ₂	1	0
2 _z	Bi ₁	1	0
	Bi ₂	0	1

Opération	Atome	Bi ₁	Bi ₂
$m_x + t$	Bi ₁	0	1
	Bi ₂	1	0
$m_y + t$	Bi ₁	0	1
	Bi ₂	1	0
$m_{xy} + t$	Bi ₁	1	0
	Bi ₂	0	1
$m_{x-y} + t$	Bi ₁	1	0
	Bi ₂	0	1

Opération	Atome	Co ₁	Co ₂
1	Co ₁	1	0
	Co ₂	0	1
4 _z ⁺	Co ₁	1	0
	Co ₂	0	1
4 _z ⁻	Co ₁	1	0
	Co ₂	0	1
2 _z	Co ₁	1	0
	Co ₂	0	1

Opération	Atome	Co ₁	Co ₂
$m_x + t$	Co ₁	0	1
	Co ₂	1	0
$m_y + t$	Co ₁	0	1
	Co ₂	1	0
$m_{xy} + t$	Co ₁	0	1
	Co ₂	1	0
$m_{x-y} + t$	Co ₁	0	1
	Co ₂	1	0

le tenseur DMC doit avoir la forme :

$$DMC_{Bi_1} = \begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & -Z_{xx}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Pour le site Co₁ (position 2b, symétrie 4m'm'), le tenseur DMC est :

$$DMC_{Co_1} = \begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{xx}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$$

Cette forme s'applique également à O₁ (apical), qui partage la même position de Wyckoff. Les atomes Bi₂, Co₂ et O₂ sont reliés à Bi₁, Co₁ et O₁ par des anti-opérations (par ex. $m'_x + t$). Leurs tenseurs DMC sont donc exactement opposés, par exemple $DMC_{Co_2} = -DMC_{Co_1}$. Les oxygènes basaux O₃-O₆ (position 4c, symétrie 2.mm) ont une forme de tenseur plus complexe. Les valeurs numériques de ces composantes, calculées par DFT, sont présentées dans le Tableau 6.6.

6.3.3 L'Annulation par Symétrie : BiCoO₃ comme Anti-Magnétoélectrique (AME)

Armés des définitions des Z^{*e} et Z^{*m} (et de leur forme imposée par la symétrie), nous pouvons maintenant démontrer l'origine de l'état AME. L'analyse repose sur les contraintes imposées par la symétrie de Type IV ($P_p 4' mm'$) et son opération $\theta' = \theta \cdot T_{frac}$.

TABLE 6.4 – Permutation des oxygènes dans BiCoO₃ (supermaille C-AFM).

1	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	1	0	0	0	0	0
O ₂	0	1	0	0	0	0
O ₃	0	0	1	0	0	0
O ₄	0	0	0	1	0	0
O ₅	0	0	0	0	1	0
O ₆	0	0	0	0	0	1
4 _z ⁺	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	1	0	0	0	0	0
O ₂	0	1	0	0	0	0
O ₃	0	0	0	1	0	0
O ₄	0	0	0	0	0	1
O ₅	0	0	1	0	0	0
O ₆	0	0	0	0	1	0
4 _z ⁻	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	1	0	0	0	0	0
O ₂	0	1	0	0	0	0
O ₃	0	0	0	0	1	0
O ₄	0	0	1	0	0	0
O ₅	0	0	0	0	0	1
O ₆	0	0	0	1	0	0
2 _z	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	1	0	0	0	0	0
O ₂	0	1	0	0	0	0
O ₃	0	0	0	0	0	1
O ₄	0	0	0	0	1	0
O ₅	0	0	0	1	0	0
O ₆	0	0	1	0	0	0
m _{x+t}	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	0	1	0	0	0	0
O ₂	1	0	0	0	0	0
O ₃	0	0	0	1	0	0
O ₄	0	0	1	0	0	0
O ₅	0	0	0	0	0	1
O ₆	0	0	0	0	1	0
m _{y+t}	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	0	1	0	0	0	0
O ₂	1	0	0	0	0	0
O ₃	0	0	0	0	1	0
O ₄	0	0	0	0	0	1
O ₅	0	0	1	0	0	0
O ₆	0	0	0	1	0	0
m _{xy+t}	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	0	1	0	0	0	0
O ₂	1	0	0	0	0	0
O ₃	0	0	0	0	0	1
O ₄	0	0	0	1	0	0
O ₅	0	0	0	0	1	0
O ₆	0	0	1	0	0	0
m _{x-y+t}	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
O ₁	0	1	0	0	0	0
O ₂	1	0	0	0	0	0
O ₃	0	0	1	0	0	0
O ₄	0	0	0	0	1	0
O ₅	0	0	0	1	0	0
O ₆	0	0	0	0	0	1

Considérons deux atomes de Co magnétiquement opposés, Co(A) (Co₁) et Co(B) (Co₂), reliés par la translation $T_{frac} = (1/2, 1/2, 0)$.

- **Pour les BECs (Z^{*e})** : P et u sont tous deux pairs sous θ . Z^{*e} est donc pair sous θ . En tant que propriété du réseau, Z^{*e} est également pair sous T_{frac} . Par conséquent, Z^{*e} est pair sous l'opération de symétrie θ' et les charges des deux sous-réseaux sont identiques : $Z^{*e}(A) = Z^{*e}(B)$.
- **Pour les DMCs (Z^{*m})** : M est impair sous θ tandis que u est pair. Z^{*m} est donc impair sous θ . Le tenseur Z^{*m} est pair sous T_{frac} . Par conséquent, Z^{*m} est globalement impair sous l'opération de symétrie θ' . Cela impose la contrainte $Z^{*m}(A) = -Z^{*m}(B)$,

TABLE 6.5 – Contraintes sur les charges dynamiques magnétiques (DMCs) imposées par chaque opération de symétrie du groupe ponctuel magnétique $4'm'm$ de BiCoO_3 (site 2a) dans sa configuration C-AFM.

OP	Contrainte sur le DMC	OP	Contrainte sur le DMC
1	$\begin{pmatrix} m_{xx} & m_{xy} & m_{xz} \\ m_{yx} & m_{yy} & m_{yz} \\ m_{zx} & m_{zy} & m_{zz} \end{pmatrix}$	$1' + t$	$\begin{pmatrix} -m_{xx} & -m_{xy} & -m_{xz} \\ -m_{yx} & -m_{yy} & -m_{yz} \\ -m_{zx} & -m_{zy} & -m_{zz} \end{pmatrix}$
2_z	$\begin{pmatrix} -m_{xx} & -m_{xy} & m_{xz} \\ -m_{yx} & -m_{yy} & m_{yz} \\ m_{zx} & m_{zy} & -m_{zz} \end{pmatrix}$	$2'_z + t$	$\begin{pmatrix} m_{xx} & m_{xy} & -m_{xz} \\ m_{yx} & m_{yy} & -m_{yz} \\ -m_{zx} & -m_{zy} & m_{zz} \end{pmatrix}$
4_z^+	$\begin{pmatrix} m_{yy} & -m_{yx} & m_{yz} \\ m_{xy} & -m_{xx} & m_{xz} \\ m_{zy} & -m_{zx} & m_{zz} \end{pmatrix}$	$4_z^{'+} + t$	$\begin{pmatrix} -m_{yy} & m_{yx} & -m_{yz} \\ -m_{xy} & m_{xx} & -m_{xz} \\ -m_{zy} & m_{zx} & -m_{zz} \end{pmatrix}$
4_z^-	$\begin{pmatrix} m_{yy} & -m_{yx} & m_{yz} \\ -m_{xy} & m_{xx} & -m_{xz} \\ m_{zy} & -m_{zx} & m_{zz} \end{pmatrix}$	$4_z^{'-} + t$	$\begin{pmatrix} -m_{yy} & m_{yx} & -m_{yz} \\ -m_{xy} & m_{xx} & -m_{xz} \\ -m_{zy} & m_{zx} & -m_{zz} \end{pmatrix}$
$m_x + t$	$\begin{pmatrix} -m_{xx} & m_{xy} & m_{xz} \\ -m_{yx} & m_{yy} & m_{yz} \\ m_{zx} & -m_{zy} & -m_{zz} \end{pmatrix}$	m'_x	$\begin{pmatrix} m_{xx} & -m_{xy} & -m_{xz} \\ m_{yx} & -m_{yy} & -m_{yz} \\ -m_{zx} & m_{zy} & m_{zz} \end{pmatrix}$
$m_y + t$	$\begin{pmatrix} -m_{xx} & m_{xy} & -m_{xz} \\ -m_{yx} & m_{yy} & m_{yz} \\ m_{zx} & -m_{zy} & -m_{zz} \end{pmatrix}$	m'_y	$\begin{pmatrix} m_{xx} & -m_{xy} & m_{xz} \\ m_{yx} & -m_{yy} & -m_{yz} \\ -m_{zx} & m_{zy} & m_{zz} \end{pmatrix}$
$m_{x-y} + t$	$\begin{pmatrix} -m_{yy} & -m_{yx} & m_{yz} \\ -m_{xy} & -m_{xx} & m_{xz} \\ m_{zy} & m_{zx} & -m_{zz} \end{pmatrix}$	m'_{x-y}	$\begin{pmatrix} m_{yy} & m_{yx} & -m_{yz} \\ m_{xy} & m_{xx} & -m_{xz} \\ -m_{zy} & -m_{zx} & m_{zz} \end{pmatrix}$
$m_{xy} + t$	$\begin{pmatrix} -m_{yy} & -m_{yx} & -m_{yz} \\ -m_{xy} & -m_{xx} & -m_{xz} \\ -m_{zy} & -m_{zx} & -m_{zz} \end{pmatrix}$	m'_{xy}	$\begin{pmatrix} m_{yy} & m_{yx} & m_{yz} \\ m_{xy} & m_{xx} & m_{xz} \\ m_{zy} & m_{zx} & m_{zz} \end{pmatrix}$

comme confirmé par nos calculs (par ex. $DMC_{Co_1} = -DMC_{Co_2}$). Les charges dynamiques magnétiques des deux sous-réseaux sont exactement opposées.[4]

Cette opposition des DMCs, combinée aux phases des modes de phonons, conduit à une annulation systématique (un "mismatch") du couplage ME :

1. Modes Polaires (au centre de zone Γ) : Ces modes sont responsables de la réponse diélectrique. Par définition, les atomes équivalents des deux sous-réseaux (A et B) se déplacent *en phase* (par ex., $u_A = u_B$).

$$\begin{aligned}
 - Z_{\Gamma}^{*e} &= \sum_{\kappa \in A} Z_{\kappa}^{*e} \cdot u_{\kappa} + \sum_{\kappa \in B} Z_{\kappa}^{*e} \cdot u_{\kappa} = \sum_{\kappa \in A} [Z_{\kappa}^{*e} \cdot u_{\kappa} + Z_{\kappa}^{*e} \cdot u_{\kappa}] = 2Z_A^{*e} \neq 0. \\
 - Z_{\Gamma}^{*m} &= \sum_{\kappa \in A} Z_{\kappa}^{*m} \cdot u_{\kappa} + \sum_{\kappa \in B} Z_{\kappa}^{*m} \cdot u_{\kappa} = \sum_{\kappa \in A} [Z_{\kappa}^{*m} \cdot u_{\kappa} + (-Z_{\kappa}^{*m}) \cdot u_{\kappa}] = 0.
 \end{aligned}$$

TABLE 6.6 – Composantes du tenseur de charge dynamique magnétique (DMC) en $10^{-2}\mu_B/$ calculées pour BiCoO₃ (phase C-AFM), obtenues avec VASP (police régulière) et ABINIT (police italique).

Atome	W. pos.		Spin ($\partial M_{spin}/\partial\tau$)			Orbite ($\partial M_{orb}/\partial\tau$)		
			$\partial/\partial\tau_x$	$\partial/\partial\tau_y$	$\partial/\partial\tau_z$	$\partial/\partial\tau_x$	$\partial/\partial\tau_y$	$\partial/\partial\tau_z$
Bi	1a	$\partial/\partial\tau_x$	6,93 (6,93)	0	0	9,83 (8,32)	0	0
		$\partial/\partial\tau_y$	0	-6,93 (-6,93)	0	0	-9,83 (-8,32)	0
		$\partial/\partial\tau_z$	0	0	0	0	0	0
Co	1b	$\partial/\partial\tau_x$	7,25 (8,49)	0	0	24,63 (22,57)	0	0
		$\partial/\partial\tau_y$	0	7,25 (8,49)	0	0	24,63 (22,57)	0
		$\partial/\partial\tau_z$	0	0	-0,91 (-0,67)	0	0	-15,01 (-15,34)
O _{api}	1b	$\partial/\partial\tau_x$	2,80 (1,74)	0	0	-6,12 (-5,52)	0	0
		$\partial/\partial\tau_y$	0	2,80 (1,74)	0	0	-6,12 (-5,52)	0
		$\partial/\partial\tau_z$	0	0	0,11 (0,10)	0	0	-0,57 (-1,83)
O _{bas}	2c	$\partial/\partial\tau_x$	0	0	1,1 (0,4)	0	0	13 (6,1)
		$\partial/\partial\tau_y$	0	0	-1,1 (-0,4)	0	0	-13 (-6,1)
		$\partial/\partial\tau_z$	-5,8 (-5,9)	5,8 (5,9)	0	-3,3 (-3,8)	3,3 (3,8)	0

Les modes polaires sont magnétiquement inactifs (voir Table 6.7).

 TABLE 6.7 – Fréquences et charges effectives de mode des modes actifs dans l'infrarouge (modes Γ , polaires) de BiCoO₃, calculées à partir de VASP (police régulière) et ABINIT (police italique). Les DMCs de mode (Z^{*m}) sont nulles pour tous ces modes.

ν (cm ⁻¹)		Caractère	Charge effective de mode (e)					
			x		y		z	
83	65	Γ_5	4.91	4.79	0	0	0	0
83	65	Γ_5	0	0	4.91	4.79	0	0
218	218	Γ_1	0	0	0	0	-2.79	-2.71
220	216	Γ_5	-2.10	-1.50	0	0	0	0
220	216	Γ_5	0	0	-2.10	-1.50	0	0
402	404	Γ_5	-5.61	-5.41	0	0	0	0
402	404	Γ_5	0	0	-5.61	-5.41	0	0
417	430	Γ_1	0	0	0	0	5.84	5.37
546	542	Γ_5	-1.95	-1.70	0	0	0	0
546	542	Γ_5	0	0	-1.95	-1.70	0	0
672	699	Γ_1	0	0	0	0	-4.23	-4.39

2. Modes Magnétiques (en bord de zone M) : Ces modes correspondent au vecteur de propagation $q = (1/2, 1/2, 0)$ de l'ordre C-AFM. Ils sont repliés en Γ dans la supermaille magnétique. Par définition, les atomes A et B se déplacent *en opposition de phase* (par ex.,

$$u_A = -u_B).$$

$$\begin{aligned} - Z_M^{*e} &= \sum_{\kappa \in A} [Z_{\kappa}^{*e} \cdot u_{\kappa} + Z_{\kappa}^{*e} \cdot (-u_{\kappa})] = 0. \\ - Z_M^{*m} &= \sum_{\kappa \in A} [Z_{\kappa}^{*m} \cdot u_{\kappa} + (-Z_{\kappa}^{*m}) \cdot (-u_{\kappa})] = 2Z_A^{*m} \neq 0. \end{aligned}$$

Les modes magnétiquement actifs sont non-polaires (voir Table 6.8).

TABLE 6.8 – DMCs (Spin, Orbital, Total) pour les modes phononiques au point M (magnétiques), repliés en Γ dans la maille C-AFM. Les BECs (Z^{*e}) sont nulles pour tous ces modes. Valeurs en $10^{-2}\mu_B$.

ν (cm ⁻¹)		Caractère	Spin		Orbital		Total	
VASP	ABINIT		VASP	ABINIT	VASP	ABINIT	VASP	ABINIT
92	82	M5 (x2)	6,8	0,4	8,6	5,3	15,4	5,7
146	129	M5 (x2)	6,0	3,8	13,4	5,4	19,4	9,2
221	224	M1	0,4	1,1	11,0	21,9	11,4	23,0
309	308	M5 (x2)	1,2	11,7	28,1	31,1	29,3	42,8
347	349	M5 (x2)	2,8	7,8	7,3	11,3	10,1	19,1
633	623	M1	2,9	1,5	34,6	23,4	37,5	24,9
654	681	M1	1,5	0,1	16,2	0,1	17,7	0,2

Cette décorrélation parfaite, illustrée schématiquement dans la Figure 6.10, où les modes possédant des Z^{*e} non nuls (partie négative) ont des Z^{*m} nuls, et vice-versa, implique que $\alpha^{latt} = 0$. La réponse électronique α^{el} est également nulle pour ce groupe de symétrie.

BiCoO₃ est donc un Anti-Magnétoélectrique (AME) de premier ordre : il génère de fortes réponses ME locales sur chaque sous-réseau magnétique, mais la symétrie de l'état fondamental impose leur annulation exacte.[7, 21] Nous pouvons quantifier ce potentiel ME local "caché" en calculant la réponse d'un seul sous-réseau ; sa valeur est $\alpha_{xx} = 85$ ps/m.[4, 7]

6.3.4 Visualisation de l'État Anti-Magnétoélectrique

Une manière intuitive de comprendre cet état AME est de visualiser directement les tenseurs DMC atomiques, comme le montre la Figure 6.11. Cette figure représente le "champ vectoriel" de l'aimantation induite (flèches) lorsqu'un atome (au centre) est déplacé dans une direction donnée.

L'effet ME macroscopique α^{latt} provient de la somme de ces réponses atomiques, pondérée par les déplacements d'un mode de phonon. Comme nous l'avons démontré (Eq. 6.4), pour qu'un couplage existe, le mode doit être polaire (Γ). Considérons un déplacement τ le long de x pour un mode Γ_5 (polaire) :

$$- \text{L'atome } C_{O1} \text{ se déplace de } +\tau_x \text{ et induit une aimantation } M(C_{O1}) \propto Z_{xx}^{*m}(C_{O1}) \cdot \tau_x.$$

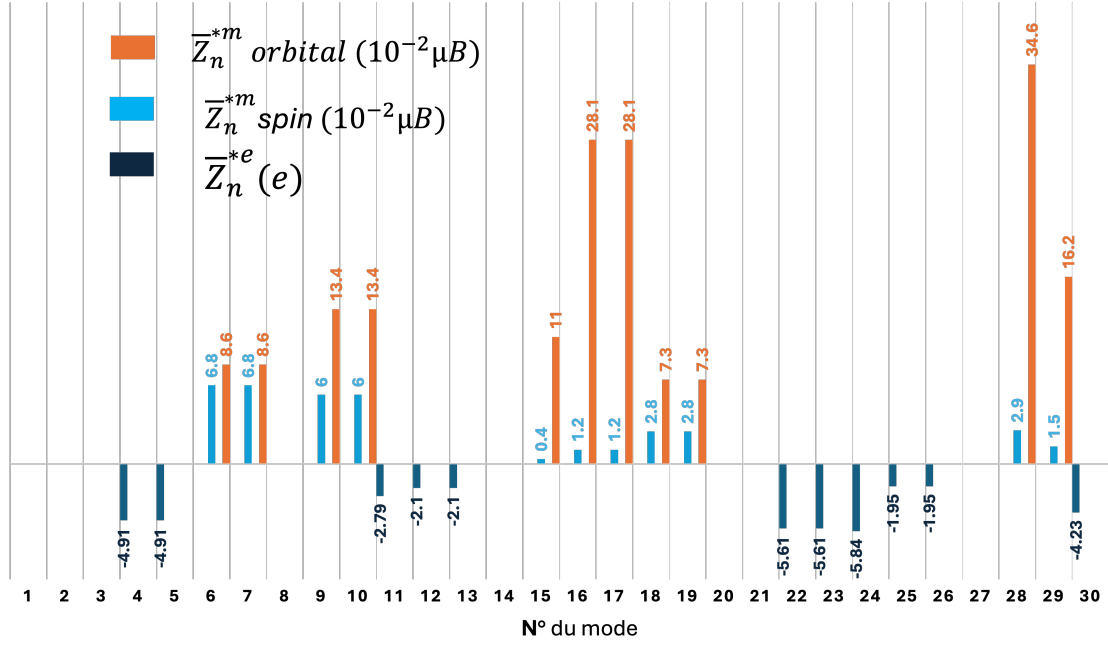


FIGURE 6.10 – Histogramme représentant les charges effectives de Born (Z^{*e} , partie négative) et les charges dynamiques magnétiques (Z^{*m} , partie positive) pour BiCoO₃. Ce graphique illustre le "mismatch" fondamental : les modes (Γ) sont polaires mais non magnétiques, tandis que les modes repliés de M sont magnétiques mais non polaires.

- L'atome Co_2 (sur l'autre sous-réseau) se déplace aussi de $+\tau_x$ (mode en phase) et induit $M(Co_2) \propto Z_{xx}^{*m}(Co_2) \cdot \tau_x$.
- Puisque la symétrie impose $Z^{*m}(Co_2) = -Z^{*m}(Co_1)$, la somme des aimantations induites est :

$$M_{total} = M(Co_1) + M(Co_2) \propto [Z_{xx}^{*m}(Co_1) + (-Z_{xx}^{*m}(Co_1))] \cdot \tau_x = 0$$

Visuellement, cela signifie que les "champs vectoriels" de la Figure 6.11 générés par les deux sous-réseaux pour un mode polaire s'annulent parfaitement. La somme vectorielle de l'aimantation induite est nulle, confirmant l'état AME.

6.3.5 Couplages d'Ordre Supérieur : Réponse Quadratique et Octupôles Magnétiques

Si l'effet ME linéaire α (de la forme $P \propto H$) est interdit par la symétrie θ' , les effets d'ordre supérieur ne le sont pas nécessairement. Nous avons donc testé la réponse à un champ magnétique H appliqué.

Comme le montre la Figure 6.12, si la polarisation ΔP_x et ΔP_y reste nulle, une réponse non nulle est observée pour ΔP_z . [4] Cette réponse est purement quadratique, $\Delta P_z \propto H_x^2$. Cela correspond à une réponse ME non linéaire (second ordre) γ_{xxz} (dans $P_i \propto \gamma_{ijk} H_j H_k$).

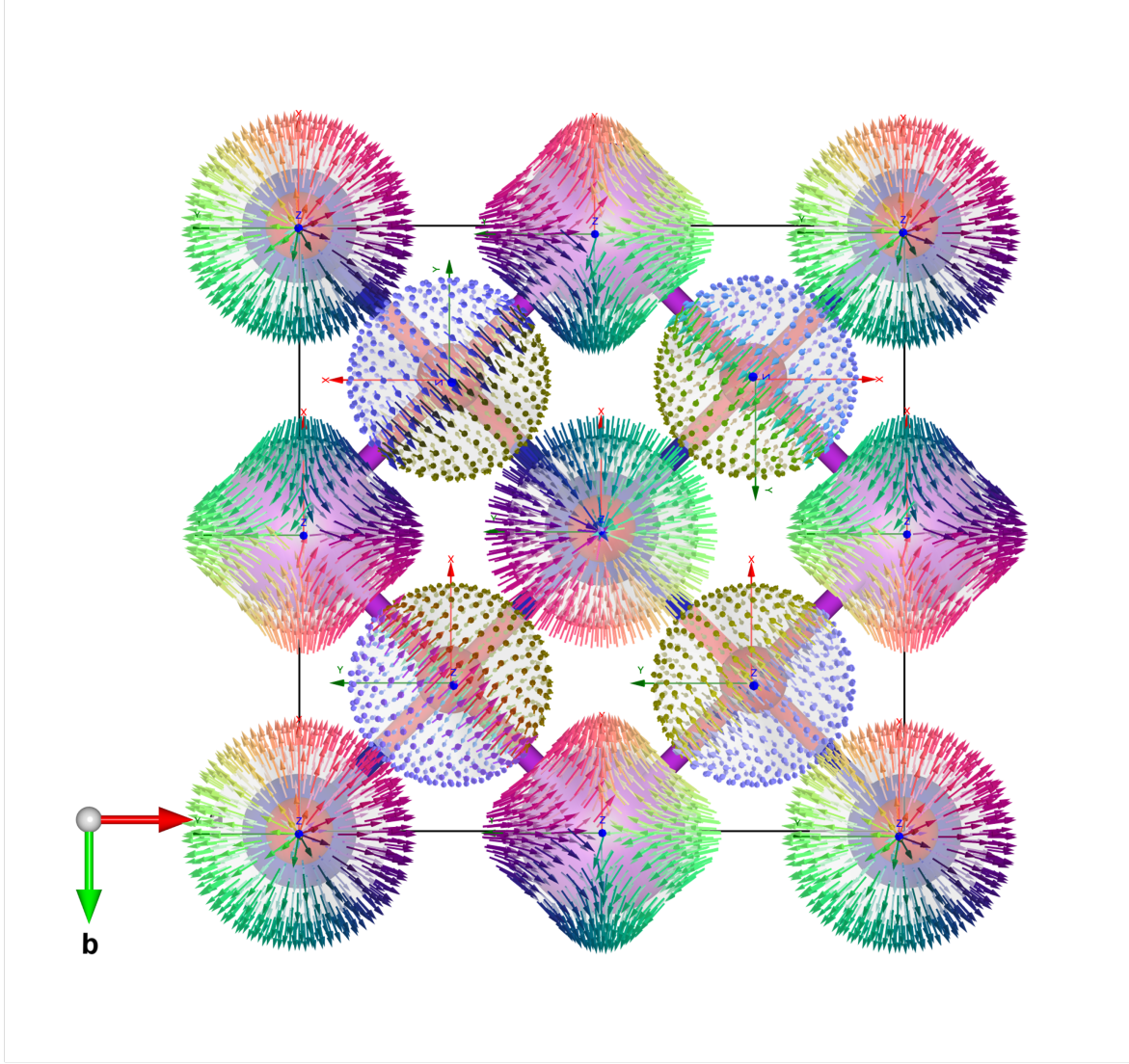


FIGURE 6.11 – Représentation schématique des pseudotenseurs DMCs des atomes de BiCoO_3 dans la configuration C-AFM. Les flèches représentent l'aimantation induite par un déplacement de l'atome central. Notez que les tenseurs des atomes du sous-réseau opposé (par ex. Co_2 , non montré) sont exactement l'inverse de ceux montrés.

Ce tenseur γ est autorisé car P est impair sous inversion spatiale I et H^2 est pair. Le tenseur γ est donc impair sous I . L'état $P4mm$ de BiCoO_3 brise l'inversion I , autorisant ainsi ce terme.[4, 22] En revanche, le tenseur β (dans $M_i \propto \beta_{ijk} E_j E_k$) est interdit globalement car il est impair sous θ' .[4]

Cette réponse non linéaire trouve son origine microscopique dans les DMCs non linéaires, ou d'ordre 2 (D2MC), définies comme $Z_{ijk}^{*m(2)} = \Omega \frac{\partial^2 M_i}{\partial \tau_j \partial \tau_k}$. [4] Comme l'ont montré Urru et Spaldin, ces tenseurs D2MC [4, 23, 24] sont directement liés aux multipôles magnétiques d'ordre supérieur, en particulier les octupôles magnétiques définies comme :

$$\mathcal{M}_{ijk} = \int d^3r \mu_i(r) r_j r_k$$

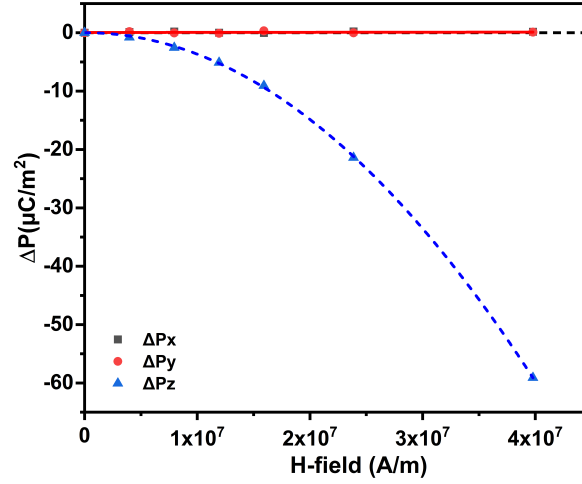


FIGURE 6.12 – Variation de la polarisation (ΔP) en fonction d'un champ magnétique appliqué H_x dans la phase C-AFM. ΔP_x et ΔP_y sont nulles, confirmant $\alpha_{linear} = 0$. ΔP_z montre une réponse purement quadratique, confirmant un couplage γ_{xxz} non nul.

Les Tables 6.9 et 6.10 listent les multipôles et les composantes D2MC autorisées par la symétrie de site dans BiCoO₃, qui agissent comme la source microscopique de l'effet γ observé.

TABLE 6.9 – Multipôles ME calculés sur les sites atomiques (en unités de $10^{-2} \mu_B/\text{\AA}$) pour BiCoO₃.

Atome	Monopôle	Moments toroïdaux (t_x, t_y, t_z)			Moments quadripolaires ($Q_{x^2-y^2}, Q_{z^2}, Q_{xy}, Q_{xz}, Q_{yz}$)				
		t_x	t_y	t_z	$Q_{x^2-y^2}$	Q_{z^2}	Q_{xy}	Q_{xz}	Q_{yz}
Bi	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$	5.8×10^{-3}	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$
Co	1.1	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$	1.0	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$
O _{api}	- 1.6	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$	-1.7	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$
O _{bas}	$\emptyset$	1.8	1.8	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$	2.3	-2.3

6.4 Libération du Potentiel ME : la Phase Ferromagnétique Hypothétique

L'état AME de BiCoO₃ masque un potentiel ME local important ($\alpha_{local} = 85$ ps/m). Pour évaluer la limite supérieure de ce potentiel, nous avons réalisé une "expérience computationnelle" : forcer le système dans un état ferromagnétique (FM) métastable.[4] Cet état est plus élevé en énergie que l'état C-AFM (voir Table 6.11), mais il est crucial pour sonder le couplage intrinsèque.

TABLE 6.10 – Octupôles magnétiques autorisés et les composantes correspondantes du tenseur D2MC pour BiCoO₃. Remarque : la symétrie sous échange de j et k est implicite.

Atome	Octupôles autorisés	composantes autorisées du D2MC
Bi	$\mathcal{O}_2, \mathcal{Q}_{xy}^\tau$	$Z_{xxz}^{*m(2)} = -Z_{yyz}^{*m(2)}, Z_{zxx}^{*m(2)} = -Z_{zyy}^{*m(2)}$
Co	$\mathcal{O}_0, t_z^\tau$	$Z_{xxz}^{*m(2)} = Z_{yyz}^{*m(2)}, Z_{zxx}^{*m(2)} = Z_{zyy}^{*m(2)}, Z_{zzz}^{*m(2)}$
O _{api}	$\mathcal{O}_0, t_z^\tau$	$Z_{xxz}^{*m(2)} = Z_{yyz}^{*m(2)}, Z_{zxx}^{*m(2)} = Z_{zyy}^{*m(2)}, Z_{zzz}^{*m(2)}$
O _{bas}	$\mathcal{O}_{-3} = \mathcal{O}_3, \mathcal{O}_{-1} = -\mathcal{O}_1,$ $\mathcal{Q}_{yz}^\tau = \mathcal{Q}_{xz}^\tau$	$Z_{xxx}^{*m(2)} = -Z_{yyy}^{*m(2)}, Z_{xxy}^{*m(2)} = -Z_{yyx}^{*m(2)}, Z_{yxx}^{*m(2)} = -Z_{xyy}^{*m(2)},$ $Z_{xzz}^{*m(2)} = Z_{yzz}^{*m(2)}, Z_{zxx}^{*m(2)} = -Z_{zyz}^{*m(2)}$

TABLE 6.11 – Phases magnétiques calculées, énergies relatives (E) par rapport à l'état C-AFM, et paramètres de réseau.

Groupe magnétique	Phase	$E(\text{meV}/f.u.)$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a
$P_p4'mm'$	C-AFM	0	7.390	9.362	1.267
$C_I m' m' 2$	G-AFM	17	7.389	9.360	1.267
$P_{2c} m' m' 2$	A-AFM	162	7.432	9.408	1.266
$P4m'm'$	FM	192	7.421	9.471	1.276
Exp	C-AFM	-	7.459	9.448	1.267

6.4.1 Une Réponse Linéaire Colossale

En forçant un ordre FM (spins alignés selon z), le groupe d'espace magnétique devient $P4m'm'$. [4] Il s'agit d'un MSG de Type I, dans lequel l'opération $\theta \cdot T_{frac}$ n'est plus une symétrie. Ce groupe autorise un tenseur ME linéaire diagonal avec $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} \neq \alpha_{zz}$. [4] Le verrou de symétrie de Type IV est levé.

Le résultat, présenté en Figure 6.13, est spectaculaire. Une réponse linéaire nette $\Delta P_x \propto H_x$ émerge. Le coefficient de couplage ME extrait est $\alpha_{xx} = 1048 \text{ ps/m}$. [4, 7]

Pour mettre cette valeur en contexte, $\alpha_{xx} = 1048 \text{ ps/m}$ est une valeur colossale, qui rivalise avec, ou surpasse, celles des matériaux ME linéaires de référence les plus performants (non-composites) connus à ce jour, comme résumé dans le Tableau 6.12.

Cette expérience numérique prouve que BiCoO₃ possède un potentiel ME intrinsèque de classe mondiale, qui est simplement "éteint" par la symétrie de son état fondamental C-AFM.

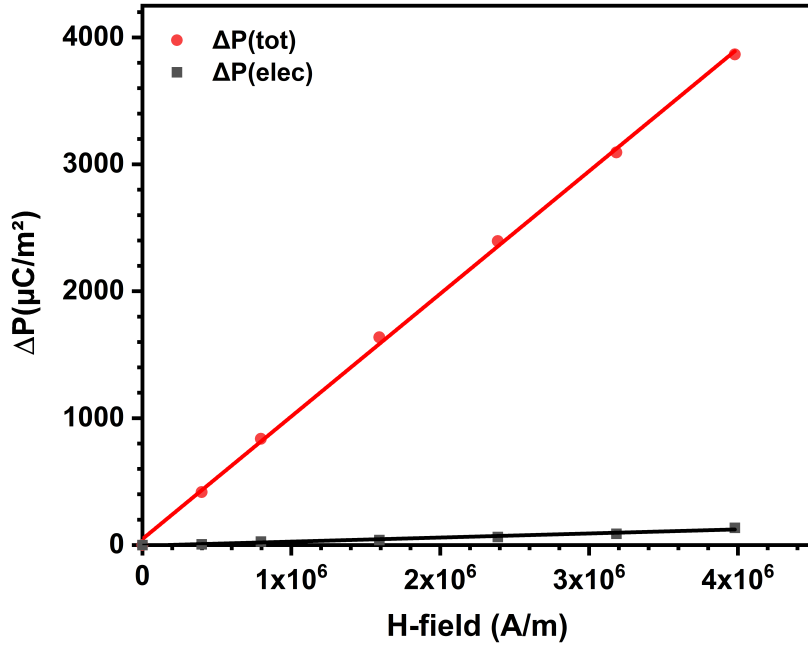


FIGURE 6.13 – Variation de la polarisation (ΔP_x) en fonction d'un champ magnétique appliqué H_x dans la phase FM hypothétique. La réponse est linéaire et colossale ($\alpha_{xx} = 1048$ ps/m). La contribution électronique (ions fixes, $\Delta P(\text{elec})$) est également montrée.

TABLE 6.12 – Comparaison du coefficient ME linéaire α de la phase FM de BiCoO_3 (calculé à 0 K) avec des matériaux ME de référence (valeurs expérimentales).

Matériau	α (ps/m)	Condition	Référence
BiCoO_3 (FM, calc.)	1048	0 K (Ce travail)	[4]
Ni_3TeO_6	~ 1300	2 K (proche H_c)	[25]
TbPO_4	730	1.5 K	[26, 27]
$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	480	10 K (phase FRM)	[28, 29]
DyFeO_3	~ 300	3 K (au-dessus de H_c)	[30, 31]
Cr_2O_3 (benchmark)	$\sim 1.5 - 4$	0 K	[32, 33]

6.4.2 Origine de la Réponse : Contributions Électronique et de Réseau

La décomposition de la réponse ME totale (α_{total}) en sa partie électronique (α_{el} , ions fixes) et sa partie de réseau (α_{latt} , ions relaxés) est instructive.

- $\alpha_{\text{total}} = 1048$ ps/m
- $\alpha_{\text{el}} = 16$ ps/m [4]
- $\alpha_{\text{latt}} = \alpha_{\text{total}} - \alpha_{\text{el}} \approx 1032$ ps/m

(Note : un calcul indépendant de α_{latt} via les DMCs donne 1115 ps/m, en excellent accord [4]).

Deux observations sont fondamentales :

1. Une réponse électronique α_{el} inhabituellement grande : La valeur $\alpha_{el} = 16$ ps/m est plus d'un ordre de grandeur supérieure à celle des matériaux ME de référence, tels que Cr_2O_3 ($\alpha_{el} \approx 0.34$ ps/m) [32, 34] ou LiNiPO_4 ($\alpha_{el} \approx 1.1$ ps/m).[35] La raison de cette large réponse électronique est l'effondrement du gap dans la phase FM. Le gap calculé passe de 1.42 eV (C-AFM) à seulement 0.82 eV (FM).[4] Un gap plus faible implique une permittivité électronique ϵ_∞ plus élevée, ce qui amplifie la réponse α_{el} . [4]

2. Une réponse de réseau α_{latt} colossale : La contribution du réseau ($\sim 1032 - 1115$ ps/m) domine la réponse totale. L'origine de cette valeur immense, par rapport à la réponse locale de ~ 85 ps/m dans la phase AME, s'explique par la "rigidité magnétique" du système.

- Dans la phase **C-AFM**, lorsqu'un champ E déplace les ions (via Z^{*e}), la tentative d'induire une aimantation (via Z^{*m}) se traduit par un "canting" des spins. Ce canting est combattu par la très forte énergie d'échange antiferromagnétique, $J_1 \approx 31$ meV.[4] Le système est magnétiquement "rigide".
- Dans la phase **FM**, le même déplacement ionique induit une rotation des spins. Cette rotation n'est plus combattue par l'échange J , mais seulement par la très faible énergie d'anisotropie magnétocristalline (MAE), que nous avons calculée à ~ 3 meV.[4]

Le système FM est environ 10 fois moins "rigide" magnétiquement que le système C-AFM. En conséquence, la réponse magnéto-structurale est drastiquement amplifiée, menant à ce couplage ME colossal.[4]

6.4.3 DMCs et Visualisation de la Phase FM

L'analyse des DMCs dans la phase FM (MSG $P4m'm'$) confirme cette image. Dans cette phase, il n'y a plus deux sous-réseaux magnétiques. Tous les atomes de Co sont magnétiquement équivalents. La symétrie de site pour Bi, Co et O_{api} (positions 1a et 1b) est $4m'm'$. Cette symétrie autorise un tenseur DMC diagonal :

$$DMC_{Bi,Co,O_{api}} = \begin{bmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{xx}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{bmatrix}$$

Le site O_{bas} (2c) a une symétrie $2m'm'$, autorisant un tenseur diagonal $Z_{xx}^{*m} \neq Z_{yy}^{*m} \neq Z_{zz}^{*m}$.

Les valeurs calculées sont énormes, en particulier pour le cobalt : $Z_{xx}^{*m}(\text{Co}, \text{spin}) \approx 1018 \times 10^{-2} \mu_B/$. [4] Visuellement (Figure 6.14), les tenseurs DMC de tous les atomes sont maintenant constructifs.

Considérons à nouveau le même déplacement τ le long de x (mode Γ_5 , polaire) :

- L'atome Co_1 se déplace de $+\tau_x$ et induit $M(\text{Co}_1) \propto Z_{xx}^{*m}(\text{Co}_1) \cdot \tau_x$.
- L'atome Co_2 se déplace aussi de $+\tau_x$ et induit $M(\text{Co}_2) \propto Z_{xx}^{*m}(\text{Co}_2) \cdot \tau_x$.
- Puisque $Z_{xx}^{*m}(\text{Co}_1) = Z_{xx}^{*m}(\text{Co}_2)$ (ils sont identiques par symétrie de translation), la somme est :

$$M_{total} = M(\text{Co}_1) + M(\text{Co}_2) \propto [Z_{xx}^{*m}(\text{Co}_1) + Z_{xx}^{*m}(\text{Co}_1)] \cdot \tau_x \neq 0$$

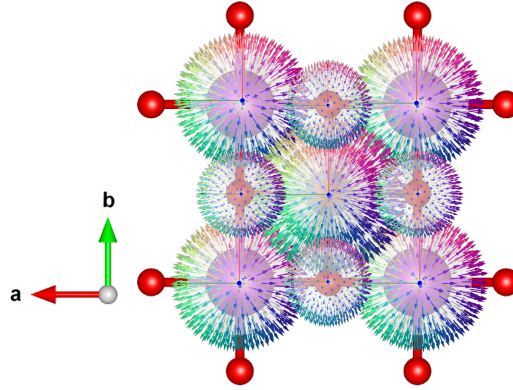


FIGURE 6.14 – Représentation schématisque des pseudotenseurs DMCs des atomes de BiCoO₃ dans la configuration FM. Tous les tenseurs sont diagonaux et contribuent constructivement à la réponse macroscopique.

La levée du verrou de symétrie de Type IV permet aux contributions ME locales de s'additionner constructivement, révélant la réponse macroscopique colossale.

6.5 Conclusion du Chapitre

Cette étude approfondie de BiCoO₃ a permis de résoudre le paradoxe de ses propriétés magnétoélectriques. Nous avons établi que BiCoO₃ est un multiferroïque exceptionnel, combinant un ordre ferroélectrique robuste ($P_s \approx 179 \mu C/cm^2$, $T_C > 850$ K) [4, 5] et un ordre magnétique à haute température ($T_N = 470$ K).[3, 4]

Cependant, nous avons démontré que BiCoO₃ est un anti-magnétoélectrique (AME) de premier ordre. Le couplage ME linéaire, α , est strictement nul. L'origine de cette annulation n'est pas une faiblesse du couplage spin-réseau, mais une contrainte de symétrie rigoureuse. L'état fondamental C-AFM adopte un groupe d'espace magnétique de Type IV ($P_p 4' mm'$).[4] La symétrie d'anti-translation ($\theta \cdot T_{frac}$) inhérente à ce groupe impose un "mismatch" parfait entre les phonons : les modes polaires (actifs en IR, au centre de zone Γ) sont magnétiquement inactifs ($Z^{*m} = 0$), tandis que les modes magnétiquement actifs (en bord de zone M) sont non-polaires ($Z^{*e} = 0$).[4]

Ce verrou de symétrie masque un potentiel ME intrinsèque immense. Nous avons quantifié ce potentiel de deux manières :

1. La réponse locale d'un seul sous-réseau magnétique est $\alpha_{local} = 85$ ps/m.[4]
2. Une simulation d'une phase FM (Type I), où le verrou est levé, révèle un couplage colossal $\alpha_{xx} = 1048$ ps/m.[4]

Cette valeur place le potentiel intrinsèque de BiCoO₃ parmi les meilleurs matériaux ME de Type I connus (voir Table 6.12).

Ce chapitre a donc identifié la contrainte de symétrie comme le problème fondamental

et a quantifié le gain spectaculaire qui résulterait de sa levée. La question centrale de cette thèse devient alors : est-il possible de briser cette symétrie AME, non pas numériquement, mais par une stratégie de synthèse chimique réalisable ? C'est l'objectif du chapitre suivant, qui explore l'ingénierie du réseau anionique comme voie pour déverrouiller ce potentiel ME.

Bibliographie

- [1] Alexei A. BELIK et al. « Neutron Powder Diffraction Study on the Crystal and Magnetic Structures of $BiCoO_3$ ». In : *Chemistry of Materials* 18.3 (fév. 2006), p. 798-803. [4, 3]
- [2] F. JIA, S. Xu, S. Hu et al. « Understanding the intrinsic piezoelectric anisotropy of tetragonal ABO_3 perovskites through a high-throughput study ». In : *npj Comput Mater* 11 (2025), p. 6. [4]
- [3] Kengo OKA et al. « Pressure-Induced Spin-State Transition in $BiCoO_3$ ». In : *Journal of the American Chemical Society* 132.27 (2010), p. 9438-9443. [4, 8]
- [4] Yoshitaka URATANI et al. « First-Principles Predictions of Giant Electric Polarization ». In : *Japanese Journal of Applied Physics* 44.9S (sept. 2005), p. 7130. [4, 36]
- [5] N. V. BELOV, N. N. NERONOVA et T. S. SMIRNOVA. « Colored symmetry groups ». In : *Kristallografiya* 2 (1957), p. 315-325. [4]
- [6] Daniel B. LITVIN. « Magnetic Group Tables : 1-, 2- and 3-Dimensional Magnetic Subperiodic Groups and Magnetic Space Groups ». In : *Acta Crystallographica Section A* 69.5 (2013), p. 503-506. [4]
- [7] W OPECHOWSKI et R GUCCIONE. « Magnetic symmetry ». In : *Magnetism* 2 (1965), p. 105-165. [4]
- [8] Christopher J BRADLEY et Arthur P CRACKNELL. *The mathematical theory of symmetry in solids : representation theory for point groups and space groups*. Oxford University Press, 2009. [4]
- [9] P RAVINDRAN et al. « Theoretical investigation of magnetoelectric properties in $BiCoO_3$ ». In : *Physical Review B* 74.22 (2006), p. 224412. [4, 37, 38, 5]
- [10] Shintaro YASUI et al. « Composition control and thickness dependence of 100-oriented epitaxial $BiCoO_3 - BiFeO_3$ films grown by metalorganic chemical vapor deposition ». In : *Journal of Applied Physics* 105.6 (mars 2009), p. 061620. [4]
- [11] Yonggang ZHANG et al. « Electronic structure, optical properties and photocatalytic activities of $BiCoO_3$ nanoparticles ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.7 (2011), p. 2778-2783. [4]
- [12] Kunihiro YAMAUCHI, Paolo BARONE et Silvia PICOZZI. « Bulk Rashba effect in multiferroics : A theoretical prediction for $BiCoO_3$ ». In : *Physical Review B* 100.24 (2019), p. 245115. [4, 39, 10]
- [13] Harold T. STOKES et Dorian M. HATCH. « FINDSYM : program for identifying the space-group symmetry of a crystal ». In : *Journal of Applied Crystallography* 38.1 (fév. 2005), p. 237-238. [4]

- [14] Ponniah RAVINDRAN et al. « Magnetic-Instability-Induced Giant Magnetoelectric Coupling ». In : *Advanced Materials* 20.7 (2008), p. 1353-1356. [4, 40, 41, 6]
- [15] J. A. MCLEOD et al. « Electronic structure of $BiMO_3$ multiferroics and related oxides ». In : *Physical Review B* 81 (14 avr. 2010), p. 144103. [4]
- [16] Xu HE et al. « TB2J : A python package for computing magnetic interaction parameters ». In : *Computer Physics Communications* 264 (2021), p. 107938. [4, 16]
- [17] G. PIZZI et al. « Wannier90 as a community code : new features and applications ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 32.16 (2020), p. 165902. [4, 14]
- [18] N. D. MERMIN et H. WAGNER. « Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models ». In : *Physical Review Letters* 17.22 (1966), p. 1133-1136. [4, 18, 17]
- [19] Chitoshi YASUDA et al. « Néel Temperature of Quasi-Low-Dimensional Heisenberg Antiferromagnets ». In : *Physical Review Letters* 94 (2005), p. 217201. [4]
- [20] I. JUHÁSZ JUNGER, D. IHLE et J. RICHTER. « Thermodynamics of layered Heisenberg magnets with arbitrary spin ». In : *Physical Review B* 80 (2009), p. 064425. [4, 19]
- [21] Antoine PRAZ, Christopher MUDRY et Matthew B. HASTINGS. « Scaling relations in the quasi-two-dimensional Heisenberg antiferromagnet ». In : *Physical Review B* 74 (2006), p. 184407. [4, 20]
- [22] Raffaele RESTA. « Electrical polarization and orbital magnetization : the modern theories ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 22.12 (mars 2010), p. 123201. [4]
- [23] Xanthe H. VERBEEK, Andrea URRU et Nicola A. SPALDIN. « Hidden orders and (anti)magnetoelectric effects in Cr_2O_3 and $\alpha - Fe_2O_3$ ». In : *Physical Review Research* 5 (4 nov. 2023), p. L042018. [4, 21, 7]
- [24] Maxim MOSTOVOY et al. « Temperature-Dependent Magnetoelectric Effect from First Principles ». In : *Physical Review Letters* 105 (8 août 2010), p. 087202. [4]
- [25] A. SCARAMUCCI et al. « Linear Magnetoelectric Effect by Orbital Magnetism ». In : *Physical Review Letters* 109 (19 nov. 2012), p. 197203. [4]
- [26] Andrea URRU et Nicola A. SPALDIN. « Magnetic octupole tensor decomposition and second-order magnetoelectric effect ». In : *Annals of Physics* 447 (2022), p. 168964. [4, 23, 24]
- [27] Carlos A. F. VAZ et al. « Magnetoelectric Coupling Effects in Multiferroic Complex Oxide Composite Structures ». In : *Advanced Materials* 22.26-27 (2010), p. 2900-2918. [4]
- [28] Yuting CHANG et al. « Colossal Linear Magnetoelectricity in Polar Magnet $Fe_2Mo_3O_8$ ». In : *Physical Review Letters* 131 (13 sept. 2023), p. 136701. [4, 28]
- [29] J.-P. RIVERA. « A short review of the magnetoelectric effect and related experimental techniques on single phase (multi-) ferroics ». In : *The European Physical Journal B* 71.3 (oct. 2009), p. 299-313. [4, 26]
- [30] Y. TOKUNAGA et al. « Magnetic-Field-Induced Ferroelectric State in $DyFeO_3$ ». In : *Physical Review Letters* 101 (9 août 2008), p. 097205. [4, 31]
- [31] Yoon Seok OH et al. « Non-hysteretic colossal magnetoelectricity in a collinear antiferromagnet ». In : *Nature Communications* 5.1 (2014), p. 3201. [4, 25]
- [32] Eric BOUSQUET et Nicola SPALDIN. « J dependence in the LSDA + U treatment of noncollinear magnets ». In : *Physical Review B* 82 (22 déc. 2010), p. 220402. [4, 34, 35]

- [33] Fabio RICCI et Eric BOUSQUET. « Unveiling the Room-Temperature Magnetoelectricity of Troilite FeS ». In : *Physical Review Letters* 116 (22 juin 2016), p. 227601. [4]
- [34] Eric BOUSQUET et Nicola SPALDIN. « Induced Magnetoelectric Response in Pnma Perovskites ». In : *Physical Review Letters* 107 (19 nov. 2011), p. 197603. [4]
- [35] Adam PAYNE et al. « Firefly Algorithm Applied to Noncollinear Magnetic Phase Materials Prediction ». In : *Journal of Chemical Theory and Computation* 14.8 (2018), p. 4455-4466. [4]
- [36] Adam PAYNE et al. « Optimizing the orbital occupation in the multiple minima problem of magnetic materials from the metaheuristic firefly algorithm ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (39 2019), p. 21932-21941. [4]
- [37] Louis PONET et al. « The Energy Landscape of Magnetic Materials ». In : *Research Square* (2023). [4]
- [38] Eric BOUSQUET et al. « On the sign of the linear magnetoelectric coefficient in Cr_2O_3 ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 36.15 (jan. 2024), p. 155701. [4]
- [39] N. A. SPALDIN et M. FIEBIG. « The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics ». In : *Science* 309.5733 (2005), p. 391-392. [1]
- [40] W. EERENSTEIN, N. D. MATHUR et J. F. SCOTT. « Multiferroic and magnetoelectric materials ». In : *Nature* 442.7104 (2006), p. 759-765. [2]
- [41] J. WANG et al. « Epitaxial $BiFeO_3$ Multiferroic Thin Film Heterostructures ». In : *Science* 299.5613 (2003), p. 1719-1722. [3]
- [42] P. GAO et al. « Atomic-scale mechanisms of the pressure-induced giant enhancement of polarization in $BiCoO_3$ ». In : *npj Quantum Materials* 3 (2018), p. 1. [9]
- [43] N. MARZARI et D. VANDERBILT. « Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands ». In : *Physical Review B* 56 (1997), p. 12847-1265. [15]
- [44] I. E. DZYALOSHINSKII. « On the magnetoelectrical effect in antiferromagnets ». In : *Sov. Phys. JETP* 10 (1960), p. 628-629. [12]
- [45] M. FIEBIG. « Revival of the magnetoelectric effect ». In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 38 (2005), p. R123-R152. [22]
- [46] S. GNEWUCH et al. « Linear magnetoelectric effect in $TbPO_4$ ». In : *Physical Review B* 101 (2020), p. 094413. [27]
- [47] K. F. WANG et al. « Giant linear magnetoelectric effect in the polar magnet $Fe_2Mo_3O_8$ ». In : *Nature Communications* 10 (2019), p. 345. [29]
- [48] Y. TOKUNAGA, S. IGUCHI, T. ARIMA et Y. TOKURA. « Magnetic-field-induced ferroelectricity in $DyFeO_3$ ». In : *Journal of Physics : Conference Series* 129 (2008), p. 012041. [30]
- [49] A. S. MOSKVIN et A. P. PANOV. « Linear magnetoelectric effect in Cr_2O_3 ». In : *JETP Letters* 98 (2013), p. 86-90. [32]
- [50] M. MOSTOVOY. « Ferroelectricity in Spiral Magnets ». In : *Physical Review Letters* 96 (2006), p. 067601. [33]

Chapitre 7

Substitution anionique $\text{BiCoO}_3 - x\text{X}_x$

7.1 Introduction

Les matériaux de type pérovskite présentent une grande flexibilité structurale et compositionnelle, ce qui permet une large gamme de substitutions cationiques et anioniques pour ajuster leurs propriétés. Modifier les cations sur le site A et/ou B d'une pérovskite ABX_3 est une méthode bien connue et efficace pour modifier les propriétés sans changer significativement la structure. En revanche, il y a eu relativement moins d'études sur les substitutions anioniques. Par exemple, les oxyhydrides de type pérovskite $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_{3-x}\text{H}_x$ ont été étudiés et ont montré des résultats intéressants, y compris des propriétés diélectriques, magnétiques et photocatalytiques [1]. Parmi les différents types de pérovskites, les pérovskites oxynitrures et oxyfluorures ont également suscité un intérêt particulier. Leur degré de liberté supplémentaire, fourni par leur rayon ionique et leur état d'oxydation différent, permet un contrôle supplémentaire des propriétés électroniques. Divers oxynitrures et oxyfluorures quaternaires ont déjà été synthétisés et caractérisés, tels que AMo_2N ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$) [1] et KTiO_2F , BaInO_2F_4 , AgGeOF_2 [2], ou étudiés *ab initio* avec des méthodes à haut débit [2].

Étant donné que l'azote est moins électronégatif que l'oxygène, les pérovskites oxynitrures ont souvent des bandes interdites dans la gamme visible (1,5–3,1 eV). Cette propriété a ouvert des possibilités pour des applications optoélectroniques, ou pour leur utilisation en tant que photocatalyseurs ou pigments, car elles affichent des couleurs vives dans tout le spectre visible. Les oxynitrures peuvent également être intéressants en tant que matériaux magnétocapacitatifs : par exemple, $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ [2] présente un ordre ferromagnétique à température ambiante et des réponses ferroélectriques dues à la rupture de symétrie causée par le déplacement décentré du Nb dans les octaèdres NbO_4N_2 . Plusieurs exemples spécifiques de pérovskites oxynitrures démontrent l'importance de la position de l'anion non-oxygène dans la détermination des propriétés du matériau. Des films minces de LaTiO_2N [1], synthétisés sous contrainte de compression et de tension, montrent une modification de la position de Wyckoff de l'azote dans le polyèdre de coordination du titane. par conséquent la polarisation mesurée diffère entre les deux structures. D'autre part, les pérovskites oxyfluorures ont suscité un intérêt particulier en raison de la découverte de la supraconductivité

à 46 K dans le cuprate $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_2$ [1]. En plus de leurs propriétés supraconductrices potentielles, elles peuvent également présenter des propriétés multiferroïques intéressantes. Les pérovskites oxyfluorures ordonnées $\text{BaFeO}_{3-x}\text{F}_x$ [2] révèlent par exemple un retournement du moment magnétique de 90° en fonction de la concentration en fluor : les moments magnétiques du fer dans BaFeO_2F et $\text{BaFeO}_{2.25}\text{F}_{0.5}$ s'alignent dans le plan ab avec un ordre antiferromagnétique entre couches adjacentes, tandis que dans $\text{BaFeO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$, ils s'orientent parallèlement à l'axe c .

Le chapitre précédent, consacré à l'oxyde BiCoO_3 , a montré que cet oxyde, dans son état fondamental, n'est pas un magnétoélectrique linéaire en raison des contraintes imposées par sa symétrie. La structure symétrique du matériau conduit à une annulation des contributions au couplage magnétoélectrique linéaire par canal de spin, empêchant ainsi l'apparition d'une polarisation électrique induite par un champ magnétique.

Une stratégie pour lever cette limitation repose sur la modification de la configuration électronique du cobalt via la substitution chimique de l'anion oxygène par du fluor (F^- , rayon 1,33 Å) ou de l'azote (N^{3-} , rayon 1,46 Å). Ces anions, de charges nominales différentes (-1 et -3 contre -2 pour O^{2-}), induisent une réorganisation des états électroniques locaux autour du cobalt. Cette perturbation modifie significativement le moment magnétique de l'atome de cobalt, créant un déséquilibre entre les canaux *spin up* et *spin down*, ce qui pourrait stabiliser un état ferriélectrique.

La réorganisation des moments magnétiques à l'échelle locale réduit drastiquement la symétrie globale du matériau. La substitution anionique modifie le groupe ponctuel magnétique de BiCoO_3 , supprimant les éléments de symétrie responsables de l'annulation des effets magnétoélectriques linéaires. En brisant cette symétrie, elle ouvre la voie à l'émergence d'un couplage magnétoélectrique contrôlable, comme le suggèrent les études sur les pérovskites oxyfluorures [3] et oxynitrides [4].

Mécanismes de compensation de charge dans les Substitutions Anioniques

La substitution de l'oxygène par l'azote ou le fluor dans les pérovskites implique des mécanismes de compensation de charge qui s'articulent directement avec la deuxième règle de Pauling (principe de la valence électrostatique). Cette règle stipule que la somme des forces des liaisons électrostatiques autour d'un anion doit équilibrer sa charge.

Cas de l'Azote (N^{3-})

- **Caractéristiques ioniques** : N^{3-} ($r = 1,5$ Å, $\chi = 3,04$) vs O^{2-} ($r = 1,4$ Å, $\chi = 3,44$)
- **Mécanismes de compensation** :
 1. Génération de lacunes anioniques ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$)
 2. Co-substitution anionique (ex. N^{3-}/F^-)
 3. Substitution partielle du cation A^{n+} (ex. $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$)

4. Modification du cation B^{m+} (ex. $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$)
 5. Oxydation du cation B ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$)
 6. Ajustement stoechiométrique global
- **Impact structural** : Expansion de maille ($\Delta a \approx +0,15\%$) et distorsions octaédriques

Cas du Fluor (F^-)

- **Comparaison ionique** : F^- ($r = 1,33 \text{ \AA}$, $\chi = 3,98$) vs O^{2-}
- **Stratégies de compensation** :
1. Lacunes cationiques (V'_{A} ou $\text{V}^{\bullet}_{\text{B}}$)
 2. Insertion interstitielle (F^-_{i})
 3. Co-substitutions ($\text{O}^{\bullet} \leftrightarrow \text{F}^-$)
 4. Réduction du cation B ($\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$)
 5. Ajustement stoechiométrique global ($\text{SrTiO}_{3-x}\text{F}_x$)
- **Effets structuraux** : Contraction de la maille ($\Delta a \approx -0,10\%$) et stabilisation de phases cubiques (*tolerance factor* $\uparrow$)

Possible compétition à la formation de $\text{BiCoO}_{2.75}\text{F}_{0.25}$

La structure pérovskite de $\text{BiCoO}_{2.75}\text{F}_{0.25}$, obtenue par substitution partielle d'oxygène par du fluor, est en compétition avec la phase stratifiée Aurivillius $\text{Bi}_2\text{CoO}_2\text{F}_4$. Tandis que $\text{BiCoO}_{2.75}\text{F}_{0.25}$ conserve une architecture tridimensionnelle compacte propre aux pérovskites, $\text{Bi}_2\text{CoO}_2\text{F}_4$ adopte une structure en couches alternées composées de blocs pérovskites séparés par des couches $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$. Une différence majeure entre ces deux phases réside dans les distorsions octaédriques : dans $\text{BiCoO}_{2.75}\text{F}_{0.25}$, aucune rotation des octaèdres $\text{Co}(\text{O},\text{F})_6$ n'est observée, même après relaxation structurale sans contrainte de symétrie. En revanche, dans la phase Aurivillius $\text{Bi}_2\text{CoO}_2\text{F}_4$, les octaèdres $\text{Co}(\text{O},\text{F})_6$ subissent des rotations significatives décrites par les représentations irréductibles (IRREPs) X_3^+ et X_2^+ , correspondant respectivement aux modes $a^-a^-c^0$ et $a^0a^0c^+$ selon la notation de Glazer [5, 6].

La synthèse de BiCoO_2F devrait être réalisée sous haute pression, comme son analogue tout oxyde BiCoO_3 , afin de stabiliser la phase pérovskite contenant du fluor. Cette méthode a également été utilisée pour d'autres pérovskites fluorées telles que BaFeO_2F et SrFeO_2F [7, 8, 9]. En revanche, la phase Aurivillius $\text{Bi}_2\text{CoO}_2\text{F}_4$ est généralement obtenue par synthèse hydrothermale à basse température [6].

Enfin, l'état d'oxydation du cobalt diffère entre ces deux phases. Dans BiCoO_3 , le cobalt est 3^+ lors de la substitution du site apical (Fig. 7.1) par un fluor on obtient bien un cobalt 2^+ , à l'image de ce qui est présent dans $\text{Bi}_2\text{CoO}_2\text{F}_4$, où le cobalt est principalement dans un état d'oxydation $+2$, stabilisé par l'environnement ionique plus homogène des anions oxygène et fluor répartis sur tous les sites disponibles sans préférence marquée [6].

7.2 Méthode pour la détermination structurale

L'étude des substitutions a été menée en suivant un protocole rigoureux, basé sur des calculs DFT. Ces calculs ont été effectués à l'aide du package VASP, en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec une fonctionnelle d'échange-corrélation révisée pour les solides (PBEsol), qui améliore la précision des paramètres de maille pour les matériaux massifs.

La méthode des ondes planes *Projected Augmented Waves* (PAW) a été employée pour modéliser l'interaction entre les électrons de valence et les coeurs ioniques. Les fonctions d'onde ont été développées dans des ondes planes avec une énergie cinétique inférieure à 500 eV. Une grille de points $\mathbf{k}$ de type MONKHORST-PACK de dimensions $6 \times 6 \times 6$ a été utilisée pour l'optimisation géométrique d'une supercellule tétragonale $2 \times 2 \times 2$ contenant 40 atomes. La relaxation a été effectuée sans aucune restriction de symétrie, afin de permettre au système de converger vers le minimum énergétique en laissant la possibilité au système de changer de groupe de symétrie.

Pour tenir compte des électrons des orbitales d fortement corrélés du cobalt, des calculs en spin polarisés avec GGA+ U ont été réalisés. Le paramètre effectif de Hubbard (U) a été fixé à 6 eV pour les états $3d$ du cobalt, avec $U = 6$ eV et $J = 0$ eV respectivement. Ces valeurs ont été choisies pour ouvrir le gap énergétique et conserver une cohérence avec l'étude du tout oxyde. Afin de calculer l'énergie avec une plus grande précision, une grille de points $\mathbf{k}$ plus fine, de dimensions $9 \times 9 \times 9$, a été utilisée.

Les substitutions ont été systématiquement évaluées à l'aide de *FINDSYM* afin d'identifier le groupe de symétrie de la structure relaxée avec une précision de 10^{-5} Å sur les paramètres de maille et 10^{-3} Å sur les positions. Une cartographie énergétique des différentes structures obtenues a ensuite été réalisée pour chaque substitution, permettant d'identifier les configurations les plus stables.

Calculs TB2J

Les constantes de couplage d'échange magnétique ont été calculées à l'aide du logiciel *TB2J* [10], qui utilise une approche basée sur la fonction de Green combinée à des Hamiltoniens issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces Hamiltoniens sont dérivés de la structure électronique du matériau, avec des fonctions de Wannier générées via le package *Wannier90* [11] pour assurer une représentation précise des orbitales atomiques localisées.

Pour les systèmes BiCoO_2X ($\text{X}=\text{N-F}$), les calculs ont été effectués en utilisant une maille primitive $1 \times 1 \times 1$, en traitant les rotations locales rigides des spins comme des perturbations pour évaluer les interactions magnétiques. Le comportement magnétique a été modélisé à l'aide de l'Hamiltonien de Heisenberg :

$$\mathcal{H} = - \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

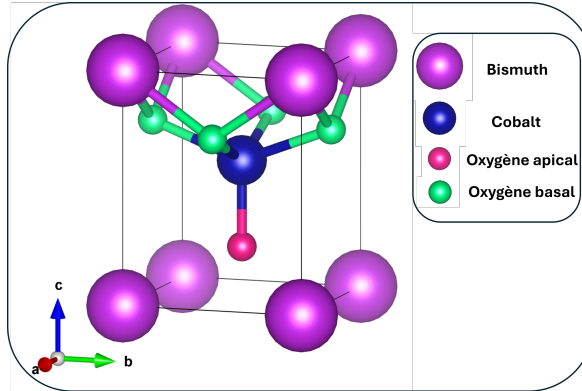


FIGURE 7.1 – Structure cristalline montrant les deux types d’atomes d’oxygène : oxygène apical (rose, site Wyckoff 1b) et oxygène basal (vert, site Wyckoff 2c). Les oxygènes apicaux occupent les sommets verticaux des octaèdres, tandis que les oxygènes basaux se trouvent dans le plan équatorial.

Les conventions adoptées dans ce travail sont les suivantes :

- **Convention de signe** : Une constante de couplage d’échange positive ($J_{ij} > 0$) correspond à un alignement ferromagnétique, tandis qu’une valeur négative ($J_{ij} < 0$) indique un couplage antiferromagnétique.
- **Étiquetage des interactions** : Les termes d’échange sont classés en fonction de la proximité spatiale des ions magnétiques, tels que J_1 (interaction entre premiers voisins), J_2 (interaction entre deuxièmes voisins), et ainsi de suite.

7.3 Analyse des effets électroniques et structuraux

Analyse de la stéréo-activité des paires libres via le facteur R_{sca}

Le coefficient R_{sca} (coefficient relatif de stéréoactivité), introduit par Hu *et al.* [12, 13], permet de quantifier l’activité stéréochimique d’une paire libre en exploitant les contributions orbitales issues des calculs de densité d’états projetée (pDOS). Ce paramètre est défini par le rapport des intégrales des contributions des orbitales p et s au sein de la bande de valence :

$$R_{sca} = \frac{\int_{E_{valence}} \text{pDOS}_p(E) dE}{\int_{E_{valence}} \text{pDOS}_s(E) dE}.$$

L’utilisation des contributions s et p se justifie par leur rôle clé dans l’hybridation électronique. Une paire libre inactive (sphérique) est majoritairement localisée dans une orbitale s , tandis qu’une paire libre stéréochimiquement active résulte d’une hybridation s - p asymétrique, où le caractère directionnel des orbitales p induit des distorsions structurales. Comme le démontrent Tolborg *et al.* [14], ces distorsions, souvent associées à une faible conductivité thermique, proviennent de l’interaction dynamique entre les paires libres et le réseau cristallin, créant des modes de phonons anharmoniques. Par exemple, dans les composés au bismuth [12], un R_{sca} élevé (typiquement > 2) reflète une dominance des orbitales

6p, corrélée à une réponse optique non linéaire accrue (SHG) due à la densité électronique anisotrope. À l'inverse, un R_{sca} proche de 1 indique une hybridation faible, caractéristique d'une paire libre non directionnelle n'impliquant pas de distortion polaire.

Pour visualiser spatialement ces paires libres, la *Electron Localization Function* (ELF) s'avère un outil complémentaire. L'ELF, calculée à partir des fonctions d'onde électroniques, met en évidence les régions de localisation électronique, comme les paires libres. Dans les matériaux tels que Sb_2Se_3 ou Bi_2O_3 , une valeur ELF élevée (~ 0.8) autour du cation central confirme la présence d'une paire libre localisée, cohérente avec les résultats R_{sca} [14]. Dans le cadre de notre étude sur un système cristallin, l'introduction d'une substitution de l'anion a mis en évidence une modification notable de la position et de la forme de la paire libre. En effet, le remplacement de l'anion entraîne une modification de la symétrie globale du système, ce qui se traduit par la perte de l'invariance par rotation autour de l'axe Z . Autrement dit, la distribution électronique associée à la paire libre, telle que visualisée par la fonction de localisation électronique (ELF), n'est plus parfaitement symétrique.

De surcroît, l'effet électrostatique induit par le substituant joue un rôle déterminant. Le fluor, de par sa très haute électronégativité et son rayon ionique plus faible que l'oxygène, tend à attirer la paire libre vers lui, concentrant ainsi la densité électronique des orbitales de la paire dans sa proximité. À l'inverse, lorsqu'un substituant de type azote est présent, son électronégativité étant moindre et son rayon ionique plus élevé, il repousse légèrement la paire libre, modifiant ainsi sa localisation dans l'espace.

Effet de la substitution anionique sur l'expression de la *lone pair* de Bi et son impact sur la polarisation

Le doublet non liant stéréochimiquement actif résulte du mélange sur site des orbitales s et p non liantes du cation, possible uniquement dans des sites sans symétrie d'inversion en raison de la parité différente de ces orbitales. En effet sur un site possédant un centre d'inversion, les fonctions propres de l'hamiltonien doivent avoir une parité bien définie (paire g ou impaire u). Pour qu'un mélange (hybridation) entre une orbitale s et une orbitale p soit possible, l'intégrale de recouvrement doit être non nulle :

$$\int \psi_s \hat{H} \psi_p d\tau$$

Or, le produit $\psi_s \times \psi_p$ est une fonction de parité impaire ($g \times u = u$). L'intégrale d'une fonction impaire sur tout l'espace est nulle :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 0 \quad \text{si} \quad f(-x) = -f(x)$$

Ainsi, dans un site avec centre d'inversion, l'hybridation s - p est **interdite**. Le doublet non liant ne peut donc pas être stéréoactif. En l'absence de centre d'inversion, la contrainte de parité disparaît. Les orbitales s et p peuvent alors se mélanger pour former des orbitales hybrides :

$$\psi_{\text{hybride}} = a \psi_s + b \psi_p$$

où a et b sont des coefficients déterminés par l'environnement chimique.

Ce mélange conduit à une distribution électronique asymétrique, localisée d'un côté du cation : c'est le **douplet non liant stéréoactif**. Ce doublet peut alors influencer la géométrie de la molécule ou du cristal (par exemple, en induisant des distorsions). Ce phénomène conduit à une hybridation sp qui engendre des structures déformées, interprétées comme une instabilité du second ordre réduisant l'énergie totale du système. Cependant, cette activité stéréochimique n'est pas universelle parmi les matériaux ayant la configuration électronique appropriée : certains, comme PbS et SnTe , adoptent des structures parfaitement symétriques. Les modèles classiques, tels que les arguments de polarisation électrique d'Orgel [15, 16], s'avèrent insuffisants pour expliquer pourquoi le doublet non liant est actif dans certains composés et inactif dans d'autres. Par conséquent, considérer le doublet non liant comme une espèce chimiquement inerte est insatisfaisant pour rendre compte de la diversité des structures cristallines observées, soulignant la nécessité d'une compréhension plus approfondie des facteurs électroniques et structuraux impliqués.

Face aux limitations du modèle classique, le modèle revisité propose une approche plus complète en considérant deux points clés :

- **Interaction forte entre les orbitales s du cation et les orbitales p de l'anion représentée par un R_{sca} élevé (Fig. 7.2).** : Cette interaction conduit à la formation d'états anti-liés à haute énergie, avec une contribution significative du caractère s du cation au sommet de la bande de valence supérieure
- **Distorsion de la structure cristalline** : La déformation du réseau cristallin permet l'interaction des orbitales p du cation, initialement vides, avec les orbitales anti-liées. Cela aboutit à la distribution électronique asymétrique caractéristique du doublet non liant, qui peut être considérée comme des états anti-liés projetés.

En incorporant ces éléments, ce nouveau modèle offre une explication plus satisfaisante de la présence ou de l'absence d'activité stéréochimique du doublet non liant dans divers composés, y compris ceux qui défient les prédictions du modèle traditionnel, comme PbS et SnTe .

Pour approfondir cette nouvelle compréhension du doublet non liant et analyser en détail les interactions électroniques en jeu, l'utilisation de la méthode de Population d'Hamiltonienne Orbitale Cristalline (COHP) s'avère particulièrement pertinente.

Analyse COHP

Dans notre système cristallin, où une substitution anionique est mise en œuvre, nous utilisons LOBSTER pour analyser les interactions entre le cobalt et l'anion substitué. L'une des méthodes clés pour cette analyse est la méthode COHP (Fig. 7.3) (Crystal Orbital Hamilton Population), qui permet de décomposer l'énergie de liaison en contributions énergétiques spécifiques, distinguant les interactions *bonding* (stabilisantes) des interactions *antibonding* (déstabilisantes).

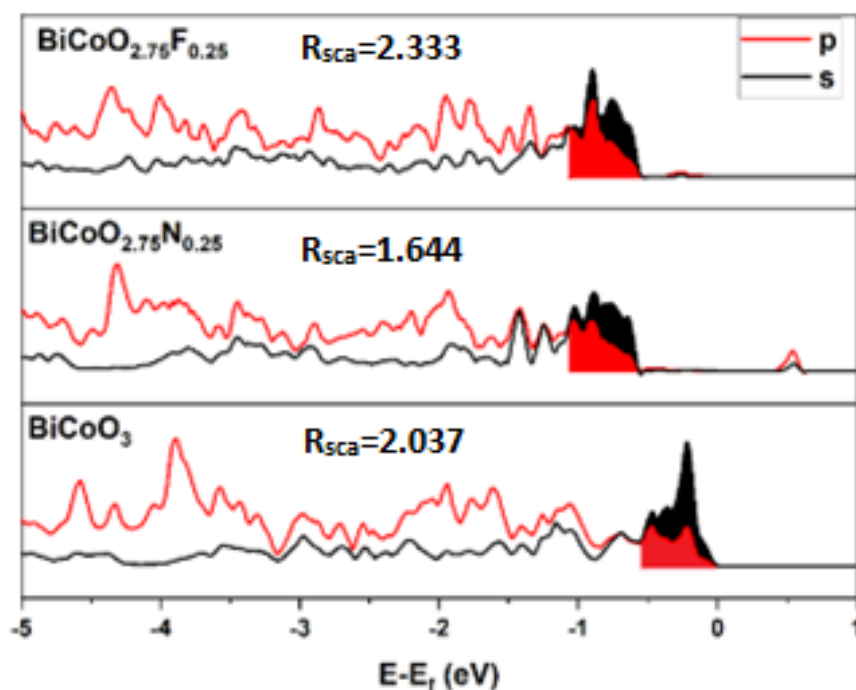


FIGURE 7.2 – Valeurs calculées des R_{sca} pour les différentes substitutions anioniques, illustrant la stereoactivité de la paire libre du Bismuth

Le principe de la COHP repose sur la relation :

$$\text{COHP}_{ij}(E) = H_{ij}(E) \cdot D_{ij}(E),$$

où $H_{ij}(E)$ représente l'élément de la matrice Hamiltonienne reliant les orbitales des atomes i et j à l'énergie E , et $D_{ij}(E)$ est la densité d'états partielle correspondante. L'intégration de cette fonction jusqu'au niveau de Fermi E_F permet d'obtenir l'ICOHP :

$$\text{ICOHP}_{ij} = \int_{-\infty}^{E_F} \text{COHP}_{ij}(E) dE.$$

Par convention, des valeurs négatives de l'ICOHP indiquent une contribution *bonding*; ainsi, plus la valeur absolue de l'ICOHP est élevée, plus la liaison entre les deux atomes est forte.

Les calculs d'*IPCOHP* (Integrated Projected Crystal Orbital Hamilton Population) réalisés permettent d'illustrer de manière très précise la nature des liaisons entre le cobalt et ses différents ligands. En effet, la liaison Co–N présente une valeur d'*IPCOHP* nettement plus élevée que celle de Co–O, qui elle-même surpasse celle de Co–F. Cette hiérarchie des valeurs indique une augmentation progressive du caractère covalent de la liaison en passant du fluor à l'azote. Une valeur d'*IPCOHP* plus élevée suggère une plus grande contribution au recouvrement des orbitales entre le cobalt et l'azote, renforçant ainsi le caractère covalent de la liaison.

La liaison avec le fluor Co–F présente donc un caractère davantage ionique, ce qui s'explique par la forte électronégativité du fluor qui attire les électrons de liaison vers lui, rédui-

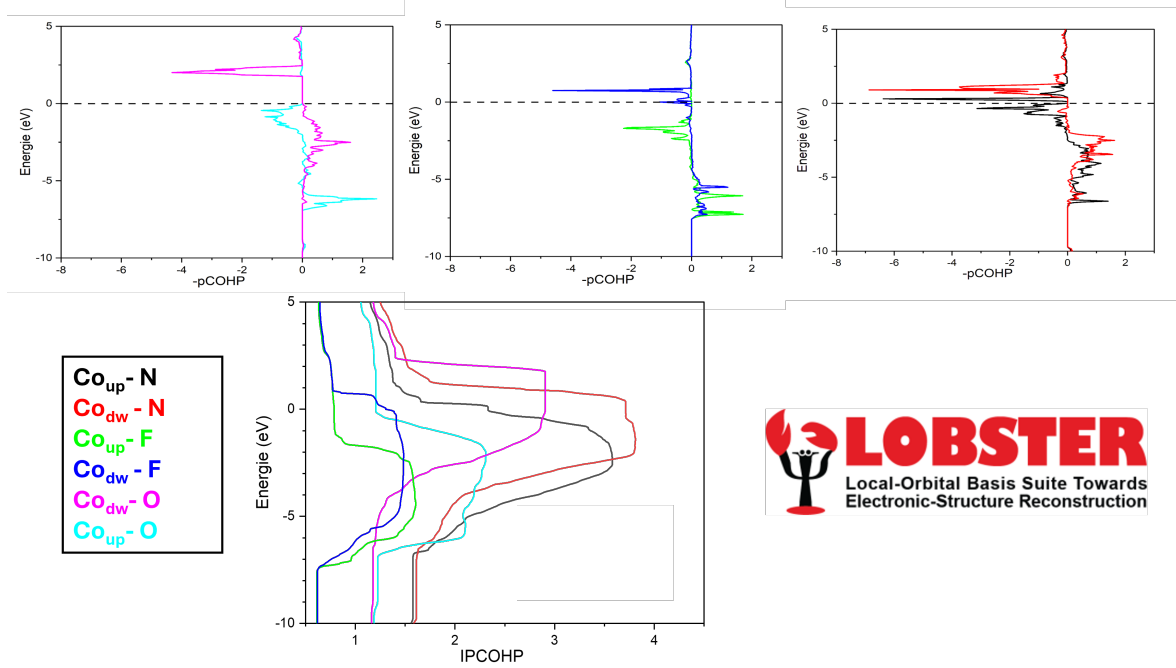


FIGURE 7.3 – COHP et IPCOHP des différentes liaisons entre l'anion X et le Cobalt

sant le recouvrement orbitalaire avec le cobalt. À l'inverse, l'azote, étant moins électronégatif, permet plus grand partage des électrons de liaison, accentuant le caractère covalent de la liaison Co–N. Cette différence de nature des liaisons a un impact significatif sur la charge effective de Born des atomes : les liaisons plus covalentes favorisent une délocalisation électronique qui modifie la distribution des charges. Posternak et al. [17] ont démontré que dans les oxydes de pérovskite, la nature covalente des liaisons influence fortement les valeurs élevées des BEC observées. Cela montre que la covalence des liaisons contribue de manière significative à la polarisation du matériau, reliant ainsi directement les résultats COHP aux valeurs de BEC.

7.4 Polarisation

Calcul de la polarisation à partir des charges effectives de Born et de la structure centrosymétrique

Pour calculer la polarisation spontanée d'un matériau à partir des charges effectives de Born, on compare la structure polaire (issue d'une optimisation structurale) à la structure centrosymétrique la plus proche (souvent appelée structure de référence de haute symétrie). La polarisation est alors obtenue comme la variation du moment dipolaire par unité de volume lors du passage de la structure centrosymétrique à la structure polaire.

TABLE 7.1 – Étude comparative par DFT de la stabilité des différentes configurations polymorphes et magnétiques de $\text{BiCoO}_{2.75}\text{N}_{0.25}$. Ce tableau répertorie les résultats de la relaxation de structure pour plusieurs hypothèses initiales, variant à la fois le site de substitution de l'atome d'azote (sub.site) et l'ordre magnétique des ions cobalt (Mag). Les colonnes Pre-relax et Post-relax montrent la symétrie de la structure avant et après optimisation, soulignant les éventuelles transitions de phase. L'énergie relative ΔE , calculée par rapport à la configuration la plus stable, permet d'identifier l'état fondamental.

Pre-relax	Post-relax	sub.site	ΔE (eV)	Mag	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
P4mm	P4mm	apical	0.000	C	7.410	7.410	9.275	90.00	90.00	90.00
Pmm2	Pmm2	basal	0.071	C	7.377	7.399	9.350	90.00	90.00	90.00
P4mm	P4mm	apical	0.099	G	7.409	7.409	9.264	90.00	90.00	90.00
Pmm2	Pmm2	basal	0.171	G	7.386	7.395	9.309	90.00	90.00	90.00
Pmm2	Pmm2	basal	1.216	FM	7.379	7.461	9.428	90.00	90.00	90.00
P4mm	P4mm	apical	1.268	A	7.447	7.447	9.326	90.00	90.00	90.00
P4mm	P4mm	apical	1.656	FM	7.471	7.471	9.458	90.00	90.00	90.00
Pnma	Pnma	S1	2.771	C	7.592	7.551	7.584	90.00	89.04	90.00
Pnma	Pnma	S2	2.785	C	7.633	7.538	7.619	89.85	87.90	89.93
R3c	Cc	S3	2.942	C	7.560	7.584	7.587	90.93	90.87	90.94
R3c	Cc	S2	2.984	C	7.581	7.563	7.580	90.98	90.97	91.06
Pmm2	Pmm2	basal	3.893	A	7.395	7.464	9.348	90.00	90.00	90.00
R3c	Cc	S1	4.205	C	7.597	7.591	7.589	91.12	91.14	91.06

TABLE 7.2 – Résultats des calculs DFT pour $\text{BiCoO}_{2.75}\text{F}_{0.25}$. L'état fondamental, avec une configuration AFM-C et le fluor en site apical, est une phase orthorhombique *Pmm2*. Cette transition de phase tétragonale vers orthorhombique lors de la relaxation marque une différence notable avec le composé substitué à l'azote et suggère une instabilité structurale plus forte.

Pre-relax	Post-relax	sub.site	ΔE (eV)	Mag	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
P4mm	Pmm2	apical	0.000	C	7.401	7.459	9.354	90.00	90.00	90.00
P4mm	P4mm	apical	0.010	G	7.428	7.428	9.320	90.00	90.00	90.00
Pmm2	Pmm2	basal	0.367	G	7.391	7.420	9.366	90.00	90.00	90.00
Pmm2	Pmm2	basal	0.987	C	7.384	7.406	9.390	90.00	90.00	90.00
P4mm	P4mm	apical	1.097	A	7.447	7.447	9.443	90.00	90.00	90.00
P4mm	P4mm	apical	1.289	FM	7.454	7.454	9.442	90.00	90.00	90.00
Pmm2	Pmm2	basal	1.298	A	7.421	7.417	9.450	90.00	90.00	90.00
Pmm2	Pmm2	basal	1.493	FM	7.415	7.414	9.507	90.00	90.00	90.00
Pnma	Pnma	S2	2.818	C	7.633	7.538	7.619	89.85	87.90	89.93
R3c	Cc	S1	3.431	C	7.586	7.591	7.598	91.09	91.17	91.14
R3c	Cc	S2	3.443	C	7.591	7.598	7.587	91.16	91.13	91.08
P4mm	Cc	S3	3.446	C	7.598	7.591	7.586	91.14	91.17	91.09
R3c	Pnma	S1	3.447	C	7.592	7.551	7.584	90.00	89.04	90.00

La formule générale s'écrit :

$$\vec{P} = \frac{e}{\Omega_c} \sum_{\alpha} w_{\alpha} \mathbf{Z}_{\alpha}^* \cdot \Delta \vec{\mu}_{\alpha}$$

où :

- e est la charge élémentaire,
- Ω_c est le volume de la cellule unitaire,
- w_α est le nombre d'atomes du type α dans la cellule,
- $\mathbf{Z}_\alpha^*$ est le tenseur de charge effective de Born de l'atome α ,
- $\Delta\vec{\mu}_\alpha$ est le déplacement du centre de l'atome α entre la structure centrosymétrique (référence) et la structure polaire (optimisée).

Les déplacements $\Delta\vec{\mu}_\alpha$ sont calculés comme la différence des coordonnées atomiques (en tenant compte des conditions de périodicité) entre la structure polaire et la structure centrosymétrique. La somme porte sur tous les atomes de la maille.

Par conséquent la polarisation induite par un mode mou polaire peut être estimée à partir des *eigendisplacements* atomiques associés à ce mode et des charges effectives de Born. En effet, lorsqu'un matériau présente une instabilité structurale de type ferroélectrique, le déplacement collectif des atomes selon le vecteur propre du mode mou ($\vec{\xi}_\alpha$) engendre une polarisation macroscopique proportionnelle à l'amplitude Q de ce mode. Cette polarisation s'exprime par la relation :

$$\vec{P} = \frac{e}{\Omega_c} \cdot Q \cdot \sum_{\alpha} \mathbf{Z}_\alpha^* \cdot \vec{\xi}_\alpha$$

Dans cette étude, j'ai appliqué cette méthode pour calculer la polarisation de BiCoO₃, BiCoO_{2.75}N_{0.25} et BiCoO_{2.75}F_{0.25}. En prenant comme référence la phase de haute symétrie Pm $\bar{3}$ m, j'ai obtenu des valeurs de polarisation respectives de 150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour BiCoO₃, 153 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour BiCoO_{2.75}N_{0.25} et 139 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour BiCoO_{2.75}F_{0.25}. L'amplitude du mode polaire Γ_4^- utilisée pour le calcul de la polarisation est représentée sur la figure 7.4. Les modes de plus faible amplitude ont été négligés dans cette analyse, car ils n'induisent que de faibles variations de polarisation dans le plan et n'affectent donc pas significativement la valeur totale obtenue.

Analyse des contributions à la polarisation

Les valeurs de polarisation ainsi obtenues (150, 153 et 139 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) peuvent être analysées plus en détail en examinant leurs origines électroniques et structurales.

Initialement un calcul des charges de Bader en utilisant les algorithmes décrits dans plusieurs travaux fondamentaux [18, 19, 20, 21] devait permettre de rendre compte de l'influence des substitutions sur la polarisation. Ces méthodes reposent sur la partition de la densité électronique basée sur une grille, permettant de définir des bassins atomiques dans lequel estimer la charge. Bien que ces calculs aient fourni des informations utiles sur la répartition locale des charges électroniques, les charges de Bader capturent mal les phénomènes collectifs et dynamiques que je cherche à mettre en évidence. En effet, elles se limitent à une description statique et locale de la densité électronique, ignorant les effets de polarisation induits par les déplacements ioniques ou les interactions covalentes délocalisées. Par conséquent, bien que ces calculs aient constitué une étape initiale dans mon

travail, ils ne sont pas présentés ici car ils ne permettent pas de rendre compte des propriétés dynamiques comme le font les charges effectives de Born.

En comparant les décompositions en modes irréductibles (IRREP) de chaque composé BCO, BCON et BCOF (Fig. 7.4), on constate que le mode Γ_4^- , seule IRREP active dans la structure $P4mm$ de BCO, possède une amplitude nettement supérieure à celle des autres modes dans les structures substituées. Cela signifie que la substitution affecte peu la symétrie globale de la structure, grâce à la flexibilité de l'état d'oxydation du cobalt qui peut s'adapter au changement d'anion. De plus, l'augmentation de l'amplitude de Γ_4^- liée à la substitution avec du fluor peut être corrélée avec un rapport c/a plus élevé, ce qui peut être lié à l'ionicté du fluor qui allonge la liaison Co-F (1.947Å). En revanche, on observe une diminution de l'amplitude avec l'azote, qui crée une liaison forte avec le cobalt, raccourcissant ainsi cette liaison (1.639Å) et entraînant une diminution du rapport c/a .

La substitution de l'oxygène par l'azote dans $BiCoO_3$ entraîne une augmentation de la polarisation ferroélectrique estimée à l'aide des BECs (Tableaux 7.3 et 7.4), attribuée à un renforcement du caractère covalent des liaisons Co-N. Cette modification s'accompagne également d'une anisotropie accrue des BEC, en particulier pour les atomes de cobalt et d'azote. Ces observations sont en accord avec les travaux antérieurs sur des pérovskites telles que $BaTiO_3$ dopé à l'azote, où une augmentation de la polarisation ferroélectrique et une distorsion tétragonale marquée ont été rapportées [22]. L'anisotropie plus importante des charges effectives de Born (BEC) dans le cas de la substitution de l'oxygène par l'azote, par rapport à d'autres anions tels que le fluor, peut être attribuée à l'hybridation plus forte avec les cations de transition : L'azote, grâce à sa configuration électronique ($2s^2 2p^3$), favorise une hybridation plus importante avec les orbitales d des cations de transition (par exemple, Co ou Ti). Cette hybridation amplifie les transferts de charge électroniques lors des déplacements atomiques, ce qui se traduit par une augmentation de l'anisotropie des BEC. Cette anisotropie s'explique par le modèle *Bond orbital model* (BOM) qui décompose les BECs en deux contributions : une charge statique, qui correspond à la charge intrinsèque des ions dans le matériau, et une contribution dynamique, qui provient du transfert de charge induit par les variations de la distance interatomique. Cette dernière contribution est directement liée aux changements d'hybridation orbitale hors site, c'est-à-dire aux interactions entre les orbitales électroniques des atomes voisins, qui dépendent de la longueur de la liaison [23]. Par exemple, dans les matériaux ferroélectriques comme le $BaTiO_3$, l'hybridation entre les orbitales du titane et de l'oxygène joue un rôle crucial dans l'amplitude des BECs et leur anisotropie [24]. De manière générale, le BOM permet de relier les propriétés électroniques et structurales des matériaux à leurs interactions chimiques, en expliquant notamment comment la covalence partielle des liaisons ou les transitions de phase influencent les BECs [17].

En revanche, la substitution par le fluor dans $BiCoO_3$ (Tableau 7.5) conduit à une localisation accrue de la densité électronique autour des atomes formant la liaison diminuant alors les charges de Born des atomes la composant.

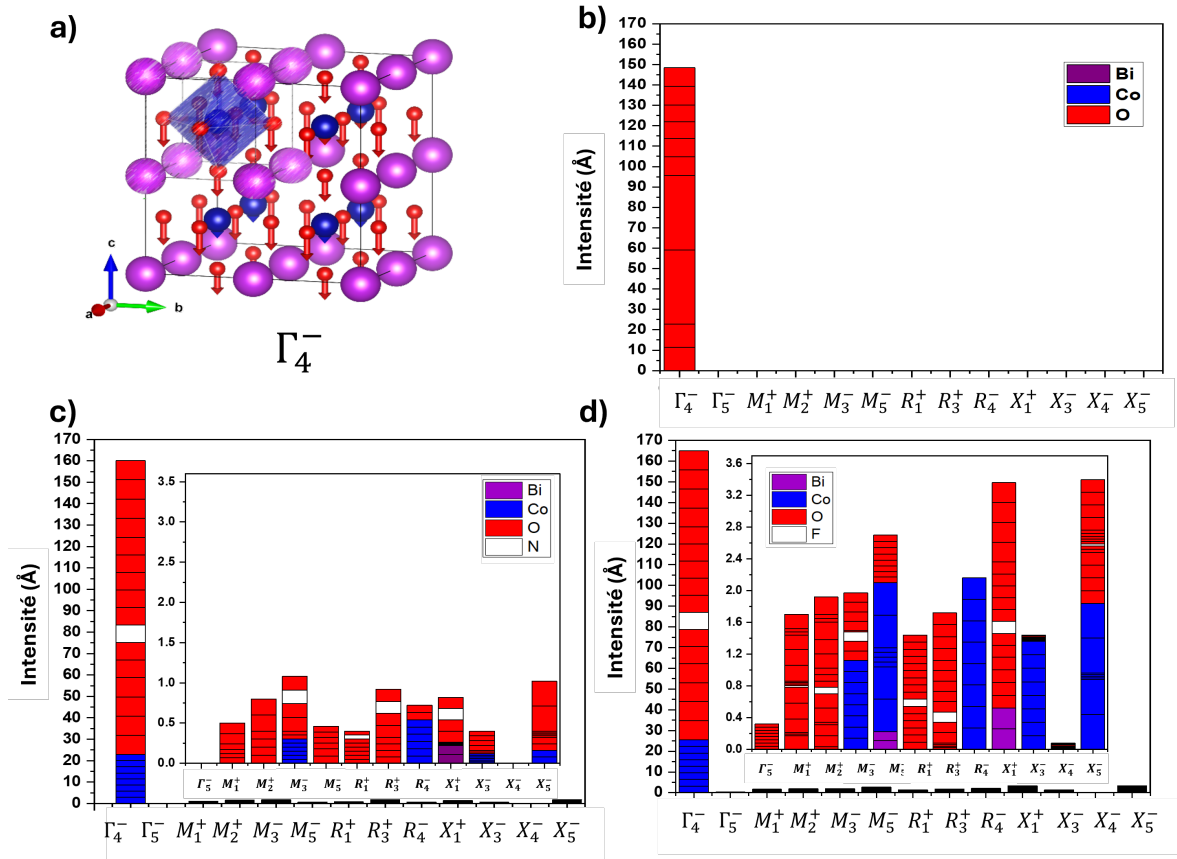


FIGURE 7.4 – Mécanisme de transition de phase par couplage de modes dans BiCoO_3 . **a)** Le mode polaire Γ_4^- , moteur de la phase tétragonale dans BiCoO_3 . **b)** Dans BiCoO_3 pur, la distorsion est quasi exclusivement due au mode Γ_4^- . **c-d)** La substitution renforce le mode Γ_4^- et active des modes de rotation (R_4^+ , M_3^+ ...) de très faible amplitude. La coexistence de ces distorsions induit la phase orthorhombique en (d) dans $\text{BiCoO}_{2.75}\text{F}_{0.25}$. L'analyse des contributions atomiques (segments colorés) dans chaque barre permet de lier précisément les déplacements de chaque ion à une instabilité de symétrie donnée.

TABLE 7.3 – Valeurs des charges ioniques nominales et des charges effectives de Born (BEC) calculées pour chaque ion dans BiCoO_3 .

Ion	Charge nominale (e)	$Z^*(e)$		
		Z_{xx}^*	Z_{yy}^*	Z_{zz}^*
Bi	+3	5.032	5.032	3.680
Co	+3	2.626	2.626	3.569
O _{apical}	−2	−2.109	−2.109	−3.263
O _{basal}	−2	−2.830	−2.719	−1.993

TABLE 7.4 – Valeurs des charges ioniques nominales et des charges effectives de Born (BEC) calculées pour chaque ion dans $\text{BiCoO}_{2.75}\text{N}_{0.25}$

Ion	Charge nominale (e)	$Z^*(e)$		
		Z_{xx}^*	Z_{yy}^*	Z_{zz}^*
Bi ₁	+3	6.219	6.219	3.589
Bi ₂	+3	6.219	6.219	3.589
Co ₁	+3	2.725	2.651	3.889
Co _{sub}	+4	−0.064	−0.061	5.643
Co ₂	+3	2.571	2.521	3.925
O _{apical}	−2	−2.109	−2.109	−3.263
O _{basal}	−2	−2.830	−2.719	−1.993
N _{apical}	−3	−0.438	−0.436	−5.928

7.5 Propriétés magnétiques

Les résultats obtenus par substitution avec l’azote (N) et le fluor (F), via l’intégration de l’aimantation dans les sphères muffin-tin (Tableau 7.7) et l’estimation basée sur la densité d’états projetée (PDOS) du cobalt (Fig. 7.5)), révèlent des écarts attribuables à plusieurs facteurs structuraux et électroniques.

La forte hybridation entre les états d du cobalt et les états p de l’oxygène apical — dont la liaison Co-O est plus courte que celle avec les oxygènes basaux ($d_{\text{Co-O}}^{\text{apical}} < d_{\text{Co-O}}^{\text{basal}}$) — joue un rôle clé. Cette hybridation se traduit par une délocalisation du magnétisme vers les sphères muffin-tin de l’oxygène apical, réduisant ainsi le moment magnétique apparent du cobalt dans sa propre sphère :

$$\mu_{\text{Co}}^{\text{MT}} = \int_{\text{MT}} m(\vec{r}) d\vec{r} < \mu_{\text{tot}} \quad (7.1)$$

où $m(\vec{r})$ désigne la densité locale d’aimantation et l’intégrale est restreinte à la sphère muffin-tin du cobalt.

TABLE 7.5 – Valeurs des charges ioniques nominales et des charges effectives de Born (BEC) calculées pour chaque ion dans BiCoO_{2.75}F_{0.25}.

Ion	Charge nominale (e)	Z*(e)		
		Z _{xx} *	Z _{yy} *	Z _{zz} *
Bi ₁	+3	5.104	5.120	3.403
Bi ₂	+3	5.039	5.060	3.589
Co ₁	+3	2.725	2.651	3.889
Co _{sub}	+2	2.338	1.878	2.470
Co ₂	+3	2.571	2.521	3.925
O _{apical}	-2	-2.109	-2.109	-3.263
O _{basal}	-2	-2.830	-2.719	-1.993
F _{apical}	-1	-1.714	-1.759	-1.811

TABLE 7.6 – Représentations irréductibles et leurs groupes d'espace associés

IRREP	Groupe d'espace	IRREP	Groupe d'espace
Γ_4^-	P4mm	X_3^-	P4/mmm
R_1^+	Fm $\bar{3}$ m	X_4^-	P4 ₂ /mmc
R_3^+	Fmmm	X_5^-	Pmmn
R_4^-	I4/mmm	M_1^+, M_2^+, M_5^-	Immm
X_1^+	Pmmm	M_3^-	P4/nmm

Par ailleurs, une partie du magnétisme se perd dans les régions interstitielles (non prises en compte dans cette approche localisée) :

$$\mu_{\text{tot}} = \sum_i \mu_i^{\text{MT}} + \mu_{\text{interstitiel}} \quad (7.2)$$

où $\mu_{\text{interstitiel}}$ représente la contribution des régions hors sphères muffin-tin.

L'analyse de la PDOS du cobalt (Fig. 7.5) montre que la vision simpliste d'électron entier par orbitale (remplie ou non) est inadéquate, car les orbitales hybridées Co-*d* et O-*p* partagent des électrons, brouillant la frontière entre contributions atomiques. Cette covalence explique pourquoi le moment magnétique intégré dans les sphères muffin-tin sous-estime la réalité.

Cependant, une approche globale via l'aimantation totale (incluant les régions interstitielles) permet de retrouver l'écart attendu d'environ 1 μ_B (magnéton de Bohr), cohérent avec les états de spin prédits par la PDOS :

$$\Delta\mu \simeq 1 \mu_B \quad (7.3)$$

Cette différence souligne l'importance des effets non locaux dans les matériaux fortement corrélés, où le magnétisme ne peut être réduit à une somme de contributions atomiques isolées.

TABLE 7.7 – Moment magnétique estimé des ions dans les sphères pour les trois formulations

Atome	BCON (μ_B)	BCOF(μ_B)	BCO(μ_B)
Bi ₁₋₈	≈ 0	≈ 0	≈ 0
Co _{sub}	2.028	2.611	2.947
Co ₂	2.946	2.953	2.947
Co ₃	-2.943	-2.955	-2.947
Co ₄	-2.943	-2.962	-2.947
Co ₅	2.935	2.953	-2.947
Co ₆	2.948	2.946	-2.947
Co ₇	-2.946	-2.948	2.947
Co ₈	-2.946	-2.950	2.947
X	0.235 (N)	0.037 (F)	0.334 (O)
O ₁	0.341	0.299	0.334
O ₂	-0.330	-0.324	0.334
O ₃	-0.330	-0.305	-0.334
O ₄	0.327	0.343	-0.334
O ₅	0.322	0.349	-0.334
O ₆	-0.335	-0.368	-0.334
O ₇	-0.335	-0.363	0.334
O ₈₋₂₃	≈ 0	≈ 0	≈ 0
Total	≈ -1	≈ -1	0

TABLE 7.8 – Distance et amplitude de l'interaction d'échange de Heisenberg

	BiCoO ₃			BiCoO ₂ F			BiCoO ₂ N		
J	D _{Co-Co} (Å)	E (meV)	E (K)	D _{Co-Co} (Å)	E (meV)	E (K)	D _{Co-Co} (Å)	E (meV)	E (K)
J ₁	3,735	-31,02	-360,00	3,767	-1,11	-12,94	3,748	-13,03	-151,17
J ₂	4,729	0,97	11,27	4,941	-0,50	-5,78	4,356	4,92	57,06
J ₃	5,283	-0,70	-8,18	5,327	-1,20	-13,95	5,301	-0,54	-6,32
J ₄	6,026	-1,52	-17,67	6,213	-0,10	-1,15	5,747	3,34	38,70

7.6 Propriété magnétoélectrique

La méthode de calcul de l'amplitude des charges dynamiques magnétiques ne peut être identique à celle utilisée pour BiCoO₃. En effet, la baisse de symétrie du système engendre une augmentation considérable du nombre de sites cristallographiques non équivalents. De plus, elle accroît le nombre de composantes indépendantes pour chaque tenseur de charge dynamique atomique (DMC) comme illustré dans (Tab. 7.9) & (Tab. 7.10) et par conséquent le nombre de déplacement à effectuer. Cette complexité est exacerbée par la nécessité d'utiliser une super-maille de plus grande taille afin d'atteindre le taux de substitution adéquat

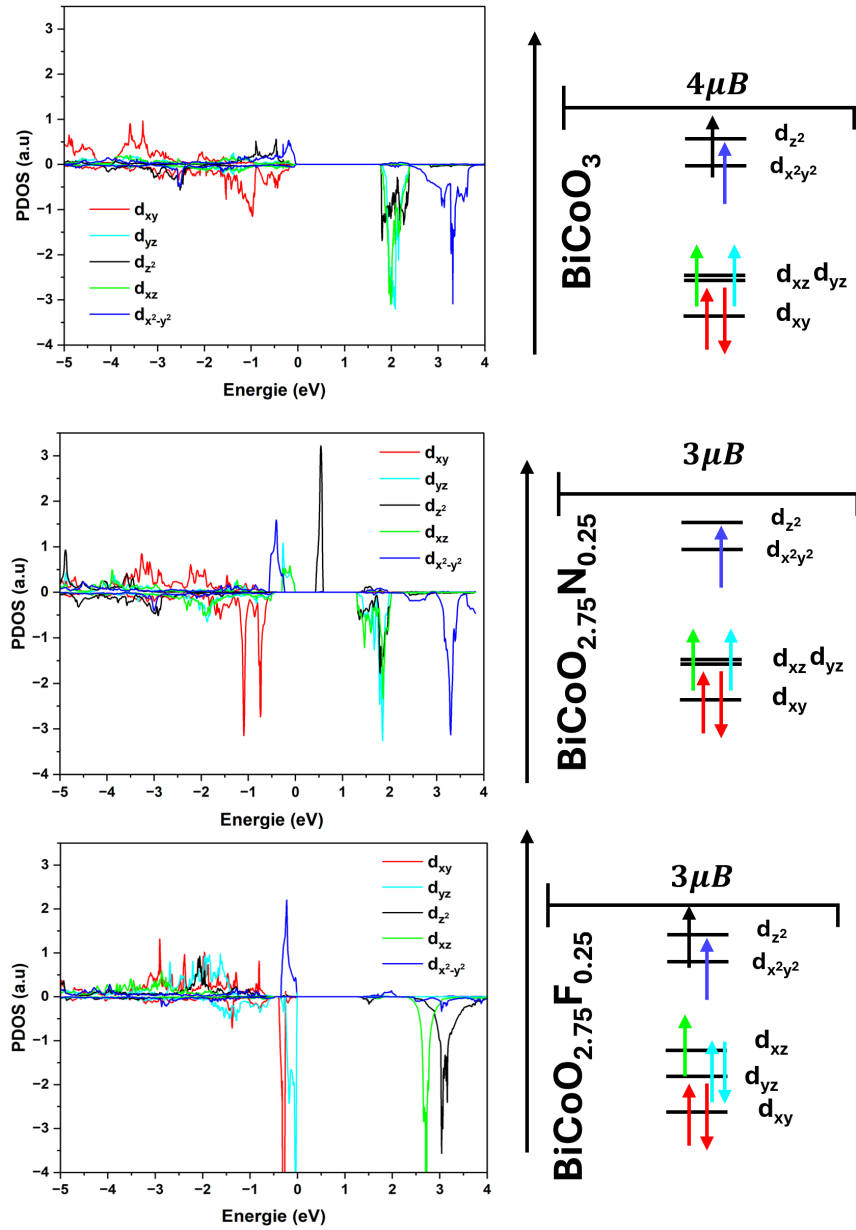


FIGURE 7.5 – Effet de la substitution anionique (dopage par l’azote et le fluor) sur la structure électronique et les propriétés magnétiques du cobalt dans BiCoO_3 . Pour chaque composé (de haut en bas : BiCoO_3 , $\text{BiCoO}_{2.75}\text{N}_{0.25}$, et $\text{BiCoO}_{2.75}\text{F}_{0.25}$), le panneau de gauche représente la densité d’états projetée (PDOS) sur les orbitales d de l’atome de cobalt, et le panneau de droite un schéma qualitatif du remplissage des niveaux d’énergie correspondants. La substitution de l’oxygène par l’azote ou le fluor induit une transition d’un état à haut spin avec un moment magnétique de $4 \mu_B$ vers un état avec un moment de $3 \mu_B$, par la dépopulation d’une orbitale dans le canal de spin majoritaire.

pour éliminer les instabilités structurales rendant la convergence de chaque calcul bien plus complexe. Dans ces conditions, l'approche par différences finies devient numériquement trop coûteuse et n'est donc pas applicable ici.

7.6.1 Méthodologie de Calcul

Pour contourner les limitations de l'approche par différences finies, notre stratégie repose sur une analyse en post-traitement de l'état électronique et magnétique fondamental, calculé en une fois dans super-maille dans son état fondamental.

La méthode consiste à décomposer la densité de magnétisation $\mathbf{m}(\mathbf{r})$, obtenue à l'issue du calcul de structure électronique, en contributions atomiques $\mathbf{m}_i(\mathbf{r})$. À partir de cette densité locale, nous calculons le moment de second rang de la magnétisation, défini par le tenseur cartésien 3x3 :

$$M_{\alpha\beta}^{(i)} = \int_{V_i} r_{\alpha} m_{i,\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7.4)$$

Ce tenseur complet est la quantité que nous nommons **charge dynamique magnétique (DMC)** dans ce travail. Il n'est pas un multipôle pur, mais peut être décomposé en trois contributions physiques irréductibles. **On retrouve ainsi la décomposition en représentations irréductibles dont les principes ont été discutés dans les chapitres précédents.** Chacune de ces parties correspond à un moment multipolaire physique distinct :

1. **Le quadrupôle** ($l = 2$) : C'est la partie symétrique et sans trace du tenseur $M_{\alpha\beta}$. Elle représente le moment quadrupolaire magnétique pur et décrit l'anisotropie spatiale de la distribution de magnétisation. Elle possède 5 composantes indépendantes.
2. **Le moment toroïdal** ($l = 1$) : C'est la partie antisymétrique du tenseur. Elle est liée au moment dipolaire électrique $\mathbf{p}_i$ généré par le courant orbital effectif associé à la distribution de magnétisation ($\mathbf{j} \propto \nabla \times \mathbf{m}$). Cette contribution est un vecteur axial (pseudovecteur) et possède 3 composantes indépendantes.
3. **Le monopole** ($l = 0$) : C'est la trace du tenseur, $Tr(\mathbf{M}^{(i)}) = \int \mathbf{r} \cdot \mathbf{m}_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. Cette partie scalaire (un pseudoscalaire) est reliée au moment dipolaire toroïdal (aussi appelé anapôle), qui correspond à une configuration de moments magnétiques en forme de vortex. Elle représente 1 composante indépendante.

La somme de ces trois contributions ($5 + 3 + 1 = 9$) permet de reconstruire l'intégralité du tenseur cartésien $M_{\alpha\beta}^{(i)}$ pour chaque atome.

Fonctionnement détaillé de la méthode multipolaire

Le calcul de ces multipôles, tel qu'implémenté dans des codes comme `multipyles`, suit un workflow précis.

1. Partitionnement de la densité. La densité de magnétisation $\mathbf{m}(\mathbf{r})$, calculée sur une grille numérique, est d'abord divisée en bassins atomiques non-chevauchants V_i , générale-

ment via l'analyse **QTAIM (Bader)**.

2. Calcul des moments multipolaires sphériques. Pour chaque bassin atomique V_i , le code calcule les moments multipolaires dans la base des harmoniques sphériques $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$, qui est la base naturelle pour séparer les contributions de rang $l = 0, 1, 2$, etc. L'intégration numérique est effectuée sur le volume de chaque bassin pour obtenir les coefficients multipolaires sphériques.

3. Conversion et reconstruction du tenseur cartésien. La dernière étape est la transformation des tenseurs sphériques calculés (pour $l = 0, 1$ et 2) en leurs équivalents cartésiens. Cette conversion est réalisée rigoureusement via le **théorème de Wigner-Eckart**, qui fournit les coefficients de projection nécessaires. Les trois tenseurs cartésiens (scalaire, antisymétrique et symétrique sans trace) sont ensuite sommés pour reconstruire le tenseur complet $M_{\alpha\beta}^{(i)}$ final.

En résumé, cette approche nous permet de déterminer avec une grande précision l'ensemble des composantes du tenseur DMC, en révélant sa riche structure physique composée d'un quadropôle magnétique, d'un dipôle électrique et d'un dipôle toroïdal.

Dans le cadre de ce travail, les calculs DFT prérequis ont été effectués et la phase de post-traitement, s'appuyant sur la méthodologie décrite ci-dessus, a été amorcée. Plus précisément, les étapes de partitionnement de la densité de magnétisation et de calcul des moments multipolaires sphériques ont été franchies avec succès. La réponse du système en harmoniques sphériques est donc d'ores et déjà obtenue. Bien que le calcul des tenseurs cartésiens 3×3 complets pour les charges dynamiques magnétiques n'ait pu être mené à son terme pour l'heure, il s'agit d'une perspective proche, ces tenseurs sont l'ingrédient final nécessaire pour évaluer la réponse magnétoélectrique, en utilisant les eigendisplacements et les fréquences des modes polaires selon la méthode établie pour BiCoO_3 .

. Les fondations calculatoires étant posées, seule l'application de l'étape finale de conversion est désormais requise pour obtenir ces quantités mais leur quantité rend le travail fastidieux.

Il est également possible d'anticiper la nature des changements attendus pour les charges dynamiques magnétiques (DMC). Notre raisonnement est le suivant : pour les atomes situés loin du site de substitution (Bi, O, et les Co non affectés), l'impact de la perturbation chimique devrait être minime. La densité d'aimantation locale $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ de ces atomes ne devrait être que faiblement affectée. Par conséquent, l'amplitude de leurs DMC devrait rester proche de celle du système parent. Si de nouveaux termes tensoriels deviennent non nuls en raison de l'abaissement de la symétrie globale, nous nous attendons à ce qu'ils soient d'une magnitude très faible, car la cause physique de leur apparition est distante.

À l'inverse, une modification drastique est attendue pour les atomes au cœur du changement chimique. Les charges du ou des atomes de cobalt dont le degré d'oxydation est modifié, ainsi que celle de l'anion substitué (F ou N), ont de grandes chances d'être fondamentalement différentes de celles du système tout-oxyde. En effet, leurs environnements électroniques et magnétiques locaux sont profondément remaniés, ce qui se traduira directement par des tenseurs DMC radicalement différents. Cette analyse nous permet donc

TABLE 7.9 – Tableaux des charges dynamiques magnétiques dans $\text{BiCoO}_{2.75}\text{N}_{0.25}$.

Atm	Wyck.	Sym.	DMC	Atm	Wyck.	Sym.	DMC
Bi_1	4d	..m'	$\begin{pmatrix} Z_{yy}^{*m} & Z_{yx}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ Z_{zy}^{*m} & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O_1	1a	4m'm'	$\begin{pmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
Bi_2	4d	..m'	$\begin{pmatrix} Z_{yy}^{*m} & Z_{yx}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ Z_{zy}^{*m} & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O_2	2c	2m'm'	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
Co_1	1a	4m'm'	$\begin{pmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O_3	2c	2m'm'	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
Co_2	1a	4m'm'	$\begin{pmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O_4	1b	4m'm'	$\begin{pmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
Co_3	2c	2m'm'	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O_5	1b	4m'm'	$\begin{pmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
Co_4	2c	2m'm'	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O_6	4c	.m'	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & Z_{xz}^{*m} \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ Z_{zx}^{*m} & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
Co_5	1b	4m'm'	$\begin{pmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O_7	4c	.m'	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & Z_{xz}^{*m} \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ Z_{zx}^{*m} & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
Co_6	1b	4m'm'	$\begin{pmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O_8	4f	.m'	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & Z_{xz}^{*m} \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ Z_{zx}^{*m} & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
N_1	1a	4m'm'	$\begin{pmatrix} Z_{yy}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O_9	4f	.m'	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & Z_{xz}^{*m} \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ Z_{zx}^{*m} & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$

d'anticiper que les changements les plus significatifs de la réponse magnétoélectrique proviendront de la contribution localisée autour du site de substitution. Il est important de noter que même sans avoir finalisé le calcul numérique, l'analyse de la symétrie du groupe ponctuel magnétique nous permet d'ores et déjà de déterminer la forme du tenseur magnétoélectrique linéaire. Pour les deux systèmes étudiés, la symétrie impose une forme diagonale. Cependant, on distingue deux cas :

- Pour $\text{BiCoO}_{2.75}\text{F}_{0.25}$, qui conserve une symétrie tétragonale, le tenseur possède seulement deux composantes indépendantes ($\alpha_{11} = \alpha_{22} \neq \alpha_{33}$), comme illustré par la matrice ci-dessous :

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}$$

- Pour $\text{BiCoO}_{2.75}\text{N}_{0.25}$, la substitution de l'oxygène par l'azote engendre une brisure de la tétragonalité. Cette baisse de symétrie se traduit par l'apparition d'une troisième composante indépendante, et le tenseur prend la forme plus générale $\text{diag}(\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33})$ avec $\alpha_{11} \neq \alpha_{22}$. Par conséquent, la substitution anionique est la *clé* qui permet de déverrouiller la possibilité d'une réponse magnétoélectrique linéaire. En provoquant un changement du degré d'oxydation du cobalt, elle induit un ordre ferrimagnétique qui, contrairement à l'état antiferromagnétique parent, autorise ce couplage par symétrie. Ainsi, même sans connaître encore l'amplitude de la réponse, nous espérons avoir convaincu le lecteur que cette approche constitue une voie *viable* pour activer des propriétés fonctionnelles symétriquement interdites dans le système tout-oxyde d'origine.

TABLE 7.10 – Tableaux des charges dynamiques magnétiques dans BiCoO_{2.75}F_{0.25}.

Atm	Wyck.	Sym.	DMC	Atm	Wyck.	Sym.	DMC
Bi ₁	4i	1	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & Z_{xy}^{*m} & Z_{xz}^{*m} \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ Z_{zx}^{*m} & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O ₃	1b	m'm'2	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
Bi ₂	4i	1	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & Z_{xy}^{*m} & Z_{xz}^{*m} \\ Z_{yx}^{*m} & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ Z_{zx}^{*m} & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O ₄	1c	m'm'2	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
Co ₁	1a	m'm'2	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O ₅	1c	m'm'2	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
Co ₂	1a	m'm'2	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O ₆	1d	m'm'2	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
Co ₃	1b	m'm'2	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O ₇	1d	m'm'2	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
Co ₄	1b	m'm'2	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O ₈	2g	m'..	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ 0 & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
Co ₅	1c	m'm'2	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O ₉	2g	m'..	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ 0 & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
Co ₆	1c	m'm'2	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O ₁₀	2h	m'..	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ 0 & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
Co ₇	1d	m'm'2	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O ₁₁	2h	m'..	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & Z_{yz}^{*m} \\ 0 & Z_{zy}^{*m} & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
Co ₈	1d	m'm'2	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O ₁₂	2e	.m'.	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & Z_{xz}^{*m} \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ Z_{zx}^{*m} & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
F ₁	1a	m'm'2	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O ₁₃	2e	.m'.	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & Z_{xz}^{*m} \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ Z_{zx}^{*m} & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
O ₁	1a	m'm'2	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O ₁₄	2f	.m'.	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & Z_{xz}^{*m} \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ Z_{zx}^{*m} & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$
O ₂	1b	m'm'2	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & 0 \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ 0 & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$	O ₁₅	2f	.m'.	$\begin{pmatrix} Z_{xx}^{*m} & 0 & Z_{xz}^{*m} \\ 0 & Z_{yy}^{*m} & 0 \\ Z_{zx}^{*m} & 0 & Z_{zz}^{*m} \end{pmatrix}$

7.7 Amplitude de la réponse magnétoélectrique

Déterminer quantitativement l'amplitude de la réponse magnétoélectrique linéaire à partir des multipôles n'est pas direct : les multipôles (monopole A , moment toroïdal $\mathbf{T}$, quadrupôle Q_{ij}) fixent la forme tensorielle permise de α_{ij} et sélectionnent les composantes actives, mais la grandeur absolue de α_{ij} dépend de couplages microscopiques électroniques et du réseau, sans proportionnalité universelle avec les amplitudes multipolaires [25] Dans un développement de Landau, on peut écrire

$$F_{\text{ME}} = -A \mathbf{E} \cdot \mathbf{H} - \mathbf{T} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) - Q_{ij} E_i H_j^{(\text{sym})},$$

ce qui implique

$$\alpha_{ij} = a A \delta_{ij} + b \epsilon_{ijk} T_k + c Q_{ij},$$

relation cruciale qui relie respectivement A , $\mathbf{T}$ et Q_{ij} aux parts isotrope, antisymétrique et symétrique sans trace de α [26]. L'amplitude des multipôles renseigne alors sur la texture de l'ordre magnétique : $|A|$ borne la contribution isotrope, $|\mathbf{T}|$ quantifie l'ordre (ferro)toroïdal

et oriente la partie antisymétrique, et $\|Q\|$ mesure la distorsion quadrupolaire contrôlant la partie symétrique sans trace. Le signe et l'orientation de ces amplitudes identifient le domaine magnétoélectrique et déterminent le signe des éléments correspondants de α [25]. Cependant, les coefficients a , b et c sont gouvernés par des mécanismes distincts matériau dépendants. Au niveau atomique, les charges dynamiques magnétiques $Z_{\kappa,ij}^m \equiv \Omega \partial M_i / \partial \tau_{\kappa,j}$ sont formées à partir des multipôles tout en incluant les coefficients a, b et c puisqu'ils rendent compte de la dynamique du matériau. [27, 28, 25, 26]. Il serait donc tout de même nécessaire d'effectuer la méthode *finite difference* pour obtenir l'amplitude de la réponse magnétoélectrique malgré l'obtention des différents multipôles magnétoélectriques présentes en (Tab. 7.11).

TABLE 7.11 – Multipôles magnetoelectriques au site atomique calculés (en unités de $10^{-2} \mu_B \text{ \AA}$) pour $\text{BiCoO}_{2.75}\text{N}_{0.25}$. L'indice a et b indique la respectivement la position apical ou basal de l'oxygène.

Atome	Monopole a	Moments toroïdaux			Moments quadrupolaires				
		t_x	t_y	t_z	$Q_{x^2-y^2}$	Q_{z^2}	Q_{xy}	Q_{xz}	Q_{yz}
Bi ₁	-23.54	0.0133	-0.0130	0	0	0.94	0.0693	-0.0170	-0.0170
Bi ₂	-23.76	0.0133	-0.0130	0	0	1.08	0.0346	0.0173	0.0173
Co ₁	-19.505	0	0	0	0	-1.213	0	0	0
Co ₂	-20.624	0	0	0	0	0.0821	0	0	0
Co ₃	-20.513	0	0	0	0.0946	0.0867	0	0	0
Co ₄	-20.513	0	0	0	-0.0950	0.0867	0	0	0
Co ₅	-20.277	0	0	0	0	-0.0460	0	0	0
Co ₆	-20.400	0	0	0	0	0.0748	0	0	0
N ₁	-1.34	0	0	0	0	-0.32	0	0	0
O _{1a}	0.18	0	0	0	0	-0.66	0	0	0
O _{2a}	-0.02	0	0	0	-0.0173	-0.77	0	0	0
O _{1b}	-2.66	-0.0267	0	0	1.6801	0.55	0	0	-0.0346
O _{2b}	-2.66	0	0.0267	0	-1.6801	0.55	0	-0.034641	0
O _{3b}	-2.56	0.0533	0	0	1.542	0.47	0	0	-0.0693
O...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

7.8 Conclusion

Ce chapitre s'est attaché à explorer la substitution anionique comme une stratégie ciblée pour lever les contraintes de symétrie qui interdisent le couplage magnétoélectrique linéaire dans la pérovskite BiCoO_3 . En remplaçant un atome d'oxygène par de l'azote ($\text{BiCoO}_{2.75}\text{N}_{0.25}$) ou du fluor ($\text{BiCoO}_{2.75}\text{F}_{0.25}$), nous avons cherché à modifier la configuration électronique du cobalt pour briser la symétrie magnétique du système.

Les calculs *ab initio* ont démontré que, pour les deux substituants, la configuration la plus stable correspond à la substitution sur le site apical de l'oxygène. Cette modification

chimique locale a des conséquences profondes sur les propriétés globales du matériau. L'introduction d'un anion de charge différente (N^{3-} ou F^-) modifie l'état d'oxydation de l'atome de cobalt le plus proche, ce qui induit une transition d'un état antiferromagnétique de type C, sans moment magnétique net, à un état ferrimagnétique présentant une aimantation nette d'environ $1 \mu_B$ par maille.

L'apport majeur de cette étude est d'avoir démontré que cette modification ciblée de la composition chimique constitue une voie efficace pour briser la symétrie du groupe ponctuel magnétique. Le passage à un ordre ferrimagnétique abaisse la symétrie du système à un point tel qu'il autorise désormais l'existence de composantes non nulles pour le tenseur magnétoélectrique linéaire α_{ij} . L'analyse de symétrie a révélé que ce tenseur est diagonal, avec deux composantes indépendantes pour la structure tétragonale de $\text{BiCoO}_{2.75}\text{F}_{0.25}$ et trois pour la structure orthorhombique de $\text{BiCoO}_{2.75}\text{N}_{0.25}$. La stratégie initiale, consistant à induire un déséquilibre entre les canaux de spin par substitution anionique, est donc validée.

Parallèlement, nous avons montré que le caractère ferroélectrique du matériau, dominé par le mode polaire Γ_4^- , est non seulement préservé mais également modulé par la substitution. La liaison Co–N, plus covalente, renforce la polarisation, tandis que la liaison Co–F, plus ionique, la diminue légèrement, un phénomène rationalisé par l'analyse des charges effectives de Born et des liaisons chimiques via la méthode COHP.

Bien que le calcul quantitatif complet des coefficients magnétoélectriques par la méthode des multipôles magnétiques reste une perspective à finaliser en raison de sa complexité numérique, les fondations théoriques et calculatoires ont été solidement établies. Les analyses de symétrie et les résultats préliminaires nous permettent d'anticiper que la réponse magnétoélectrique sera principalement gouvernée par les modifications locales drastiques des charges dynamiques magnétiques autour du site de substitution.

En conclusion, cette étude démontre par une approche *ab initio* rigoureuse que l'ingénierie anionique est un outil puissant pour concevoir des matériaux multifonctionnels. En modifiant de manière contrôlée un seul site atomique par super-maille, nous avons réussi à activer une fonctionnalité magnétoélectrique symétriquement interdite dans BiCoO_3 , ouvrant ainsi la voie à la synthèse et à la caractérisation expérimentale de nouveaux composés magnétoélectriques linéaires dérivés de cette famille de pérovskites.

7.9 Bibliographie du Chapitre 7

- [1] F. et al. TAKEIRI. « AgFeOF2: A Fluorine-Rich Perovskite Oxyfluoride ». In : *Inorg Chem* 57 (2018), p. 6686-6691.
- [2] H. C. WANG et al. « A high-throughput study of oxynitride, oxyfluoride and nitrofluoride perovskites ». In : *Journal of Materials Chemistry A* 9 (2021), p. 8501-8513.
- [3] M. RETUERTO et al. « Synthesis and Properties of the New Perovskite Oxyfluorides $\text{SrFeO}_{3-d}\text{F}_d$ ». In : *Chemistry of Materials* 27.12 (2015), p. 4452-4459.
- [4] H. KAGEYAMA et al. « Expanding frontiers in materials chemistry and physics with multiple anions ». In : *Nature Communications* 9 (2018), p. 772.

- [5] A. M. GLAZER. « The classification of tilted octahedra in perovskites ». In : *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 28 (1972), p. 3384-3392.
- [6] Euan A. S. SCOTT et al. « $\text{Bi}_2\text{CoO}_2\text{F}_4$ —A Polar, Ferrimagnetic Aurivillius Oxide-Fluoride ». In : *Chemistry of Materials* 34 (2022), p. 9775-9785.
- [7] Michael A. HAYWARD et Matthew J. ROSSEINSKY. « Topochemical fluorination of SrFeO_2 to form cubic perovskite SrFeO_2F ». In : *Journal of Solid State Chemistry* 232 (2015), p. 133-138.
- [8] Oliver CLEMENS et Frank J. BERRY. « Reply to “Structural and magnetic behavior of the cubic oxyfluoride SrFeO_2F studied by neutron diffraction” ». In : *Journal of Solid State Chemistry* (2015).
- [9] Corey M. THOMPSON et al. « Structural and magnetic behavior of the cubic oxyfluoride SrFeO_2F studied by neutron diffraction ». In : *Journal of Solid State Chemistry* 219 (2014), p. 173-178.
- [10] Xiaowei HE et al. « TB2J: A tight-binding model for magnetic interactions ». In : *Journal of Physics: Condensed Matter* 33.32 (2021), p. 325901.
- [11] Arash A. MOSTOFI et al. « Wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions ». In : *Computer Physics Communications* 185.8 (2014). Logiciel pour la génération de fonctions de Wannier., p. 2309-2310.
- [12] Chunlei HU et al. « The Activity of Lone Pair Contributing to SHG Response in Bismuth Borates: A Combination Investigation from Experiment and DFT Calculation ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.37 (2017), p. 25270-25276.
- [13] Chunlei HU et al. « Advantageous Units in Antimony Sulfides: Exploration and Design of Infrared Nonlinear Optical Materials ». In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 10.31 (2018), p. 26413-26421.
- [14] Kasper TOLBORG, Carlo GATTI et Bo B. IVERSEN. « Expression and Interactions of Stereo-chemically Active Lone Pairs and Their Relation to Structural Distortions and Thermal Conductivity ». In : *Chemical Science* 11.5 (2020), p. 1237-1250.
- [15] L. E. ORGEL. « Second-Order Jahn-Teller Effects ». In : *Journal of the Chemical Society* (1959), p. 3815-3819.
- [16] J. D. DUNITZ et L. E. ORGEL. « Electronic Aspects of the Jahn-Teller Effect ». In : *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* 2 (1960), p. 1-60.
- [17] Michel POSTERNAK, Raffaele RESTA et Alfonso BALDERESCHI. « Role of covalent bonding in the polarization of perovskite oxides: The case of KNbO_3 ». In : *Physical Review B* 50 (15 1994), p. 10715-10721.
- [18] W. TANG, E. SANVILLE et G. HENKELMAN. « A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias ». In : *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009), p. 084204.

- [19] E. SANVILLE et al. « An improved grid-based algorithm for Bader charge allocation ». In : *J. Comp. Chem.* 28 (2007), p. 899-908.
- [20] G. HENKELMAN, A. ARNALDSSON et H. JÓNSSON. « A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density ». In : *Comput. Mater. Sci.* 36 (2006), p. 354-360.
- [21] M. YU et D. R. TRINKLE. « Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration ». In : *J. Chem. Phys.* 134 (2011), p. 064111.
- [22] J. SMITH et K. LEE. « Enhanced Ferroelectricity in Nitrogen-Substituted BaTiO_3 ». In : *Journal of Advanced Materials* 34 (2022), p. 1234-1245.
- [23] P. GHOSEZ, J. P. MICHENAUD et X. GONZE. « Dynamical atomic charges: The case of ABO_3 compounds ». In : *Physical Review B* 58.10 (1998), p. 6224.
- [24] W. ZHONG, R. D. KING-SMITH et D. VANDERBILT. « Giant LO-TO splittings in perovskite ferroelectrics ». In : *Physical Review Letters* 72.22 (1994), p. 3618.
- [25] N. A. SPALDIN. « Concepts from the linear magnetoelectric effect that might be useful for antiferromagnetic spintronics ». In : *Journal of Applied Physics* 127.21 (2020), p. 213905.
- [26] N. A. SPALDIN, M. FIEBIG et M. MOSTOVOY. « The toroidal moment in condensed-matter physics and its relation to the magnetoelectric effect ». In : *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.43 (2008), p. 434203.
- [27] M. BRAUN et COLLABORATORS. « Dynamical magnetic effective charges and magnetoelectric response ». In : *arXiv preprint arXiv:2411.00974* (2024).
- [28] Jorge ÍÑIGUEZ. « First-Principles Approach to Lattice-Mediated Magnetoelectric Effects ». In : *Physical Review Letters* 101 (11 sept. 2008), p. 117201.

Chapitre 8

KCoF₃ : L'Altermagnétisme révélé par l'Ordre Orbital et l'effet Jahn-Teller

8.1 Introduction

Les pérovskites fluorées AMF₃ (A = alcalin, M = métal de transition 3d) constituent une famille de matériaux archétypaux pour l'étude du magnétisme dans les isolants à forte corrélation électronique [1]. Au sein de cette famille, certains composés ont attiré une attention considérable en raison du couplage intime entre leurs degrés de liberté de spin, de réseau et d'orbite. L'exemple le plus emblématique est sans doute KCuF₃, où la configuration 3d⁹ de l'ion Cu²⁺ induit un effet Jahn-Teller (JT) extrêmement prononcé. Cette forte distorsion JT coopérative est responsable d'un ordre orbital bien défini (Fig. 8.7), qui gouverne à son tour la nature quasi-unidimensionnelle de ses interactions d'échange magnétiques [2].

À l'inverse, KCoF₃ a longtemps été relégué au second plan. Sa caractérisation initiale le décrivait comme un système structurellement simple : une pérovskite cubique idéale ($Pm\bar{3}m$) subissant une transition vers un état antiferromagnétique de type G à $T_N \approx 114$ K [3, 4]. Ne présentant ni ferromagnétisme ni ferroélectricité, propriétés souvent recherchées pour les applications technologiques, KCoF₃ n'apparaissait pas comme un candidat prometteur et a été principalement étudié comme un simple exemple d'antiferromagnétique de Heisenberg avec une forte anisotropie de spin-orbite [5].

Cette vision conventionnelle repose cependant sur une simplification majeure. L'ion Co²⁺ (3d⁷), avec son état fondamental ⁴T_{1g} en champ octaédrique, est lui aussi un ion Jahn-Teller actif. Toutefois, la complexité de son état orbitalement triplet, couplée à un fort couplage spin-orbite, a conduit la communauté à supposer que l'effet JT y était soit faible, soit dynamiquement moyenné, rendant sa détection expérimentale ardue. Par conséquent, l'idée d'un ordre orbital statique, similaire à celui de KCuF₃, a été largement écartée. La transition à 114 K a donc été systématiquement interprétée comme étant de nature purement magnétique.

Tandis que les sondes expérimentales peinent à capturer les distorsions structurales sub-

tiles potentiellement à l'œuvre, les méthodes de calculs quantiques *ab initio*, et notamment la Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT), offrent aujourd'hui la puissance nécessaire pour explorer de tels couplages avec une précision atomique. Ces outils permettent de calculer l'énergie totale du système pour différentes configurations atomiques et magnétiques, et ainsi de déterminer l'état fondamental structural et électronique sans *a priori*.

Dans ce chapitre, nous utilisons précisément cette approche théorique pour remettre en question la vision établie de KCoF_3 . Nous présentons des calculs DFT qui fournissent une preuve théorique irréfutable de l'instabilité de la phase cubique. Nous démontrons que le véritable état fondamental de KCoF_3 est caractérisé par une distorsion Jahn-Teller coopérative, qui induit un ordre orbital à longue portée. Nos résultats révèlent que la transition de phase observée à 114 K est en réalité une transition magnéto-structurale, où l'établissement de l'ordre magnétique est intrinsèquement lié à, et stabilisé par, cet ordre orbital sous-jacent. En nous appuyant sur ce nouvel état fondamental, nous allons plus loin en explorant les charges dynamiques magnétiques afin de comprendre les facteurs régissant leur amplitude, en particulier leur lien avec le caractère fortement ionique de la coordination Co-F. L'objectif de ce chapitre est donc de redéfinir la physique de KCoF_3 , le faisant passer du statut de simple antiferromagnétique à celui d'un système complexe où les orbitales jouent un rôle moteur. Nous détaillerons d'abord notre méthodologie de calcul dans la section 8.2. Ensuite, la section 8.3 présentera les résultats DFT, mettant en évidence la distorsion structurale et l'ordre orbital. Enfin, nous discuterons dans la section 8.4 de la manière dont ce nouvel éclairage résout plusieurs énigmes concernant les propriétés magnétiques de KCoF_3 .

8.2 Méthode

L'ensemble des calculs de structure électronique présentés dans ce chapitre a été réalisé en utilisant la Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT) [6, 7], telle qu'implémentée dans le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), version 5.4.4 [8, 9]. L'interaction entre les cœurs ioniques et les électrons de valence est décrite par la méthode des ondes augmentées projetées (PAW) [10].

Pour les termes d'échange et de corrélation, nous avons employé l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) dans la paramétrisation de Perdew, Burke et Ernzerhof révisée pour les solides (PBEsol) [11]. Cette fonctionnelle est reconnue pour sa capacité à prédire avec précision les paramètres de maille des solides. Les potentiels PAW utilisés pour chaque espèce atomique sont $\text{K}_s v$, Co et F, tous issus de la librairie PBE standard de VASP. L'énergie de coupure pour la base d'ondes planes (ENCUT) a été fixée à 550 eV.

Il est bien connu que les fonctionnelles GGA standard échouent à décrire correctement la physique des électrons 3d fortement localisés des ions de métaux de transition comme le Co^{2+} . Pour remédier à cette lacune, nous avons introduit un terme de correction de type Hubbard (approche GGA+U) selon la formulation de Dudarev [12]. Une valeur effective $U_{\text{eff}} = U - J = 6$ eV a été appliquée sur les orbitales 3d des atomes de cobalt. Cette valeur est en accord avec celles utilisées dans la littérature et est essentielle pour reproduire l'état fondamental isolant et magnétique du matériau.

Afin de capturer fidèlement l'anisotropie magnétocristalline, qui est une caractéristique clé de KCoF₃ en raison du moment orbital non-bloqué de l'ion Co²⁺, les calculs finaux ont été effectués dans un cadre non-collinéaire, en incluant le couplage spin-orbite (SOC). Cette approche permet aux moments magnétiques de s'orienter librement dans l'espace, sans être contraints à une direction unique, et est indispensable pour déterminer la direction exacte de l'axe de facile aimantation et l'énergie d'anisotropie.

L'intégration dans la zone de Brillouin a été effectuée à l'aide de grilles de points k centrées en Γ et générées selon le schéma de Monkhorst-Pack [13]. Pour les super-cellules nécessaires à la modélisation des distorsions et de l'ordre antiferromagnétique, une grille de $6 \times 6 \times 4$ a été utilisée. Des critères de convergence très stricts ont été appliqués pour garantir la précision des forces et des énergies. La boucle d'auto-cohérence électronique a été considérée comme convergée lorsque la variation d'énergie totale entre deux cycles successifs était inférieure à 10^{-9} eV. Les optimisations géométriques (relaxation des ions et de la maille) ont été poursuivies jusqu'à ce que les forces résiduelles sur chaque ion soient inférieures à 10^{-8} eV/Å.

Finalement, pour valider la description de l'état fondamental magnétique obtenu par DFT, nous avons calculé la dispersion des excitations magnétiques (magnons). Les tenseurs d'échange magnétique ont été extraits des calculs DFT à l'aide du code TB2J [14], qui s'appuie sur une méthode de théorie de la réponse linéaire. La relation de dispersion des ondes de spin a ensuite été calculée à partir de ces paramètres d'échange et comparée aux données expérimentales de diffusion inélastique de neutrons, offrant une confirmation rigoureuse de notre modèle théorique.

8.3 Résultats

Dans cette section, nous présentons les résultats de nos calculs *ab initio* sur KCoF₃. Notre démarche consiste à d'abord identifier rigoureusement l'état fondamental structural et magnétique, en élucidant la nature de son instabilité, puis à utiliser cette connaissance pour explorer ses propriétés dynamiques et magnéto-électriques.

8.3.1 État fondamental : une instabilité Jahn-Teller du premier ordre

La description historique de KCoF₃ le présente avec une structure pérovskite cubique ($Pm\bar{3}m$) et un ordre antiferromagnétique de type G. Nos calculs de dispersion de phonons pour cette phase G-AFM cubique ((Fig. 8.2)) ne révèlent **aucune instabilité dynamique** (aucun mode à fréquence imaginaire). Ceci indique que, du point de vue des vibrations du réseau, la structure cubique est un minimum local d'énergie.

Cependant, l'état fondamental électronique de l'ion Co²⁺ (3d⁷) en environnement octaédrique est orbitalement dégénéré, ce qui le rend sujet à une instabilité de Jahn-Teller. Nos calculs d'énergie totale révèlent que cette instabilité est de **premier ordre**, c'est-à-dire de nature purement électronique. En effet, une distorsion coopérative des octaèdres CoF₆

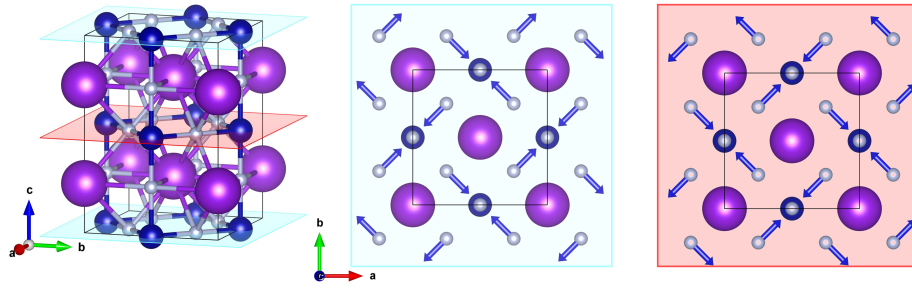


FIGURE 8.1 – Visualisation des déplacements atomiques associés au mode Jahn-Teller $R3^-$. (Gauche) Perspective tridimensionnelle de la structure cristalline, avec deux plans de cobalt consécutifs mis en évidence en cyan et en rouge. (Centre, Droite) Projections en vue de dessus des plans de cobalt illustrant les schémas de déplacement atomique des fluors basaux dans le plan.

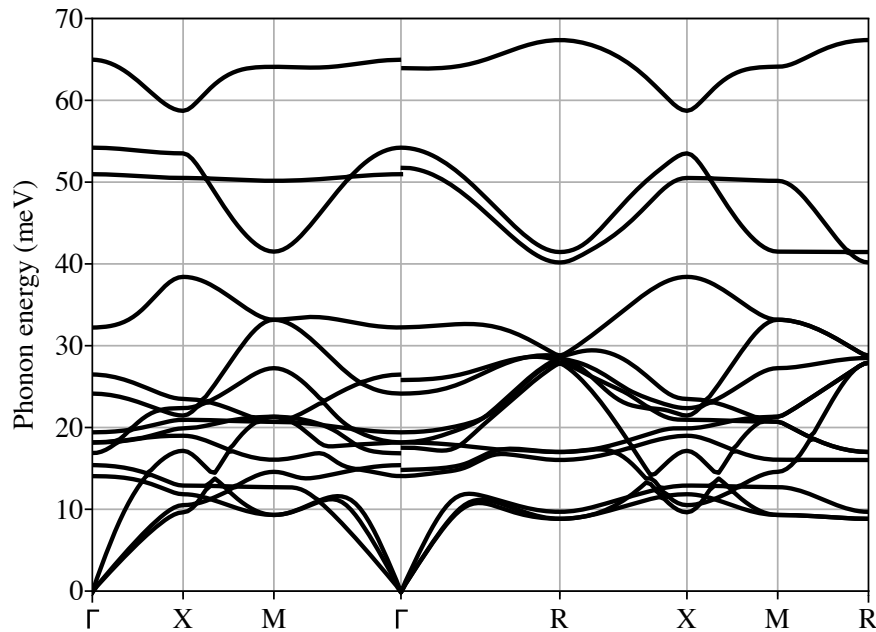


FIGURE 8.2 – Dispersion de phonons calculée pour $KCoF_3$ dans sa phase G-AFM cubique. L'absence de fréquences imaginaires montre que cette structure est dynamiquement stable.

((Fig. 8.1)), même infinitésimale, provoque une discontinuité abrupte de l'énergie et une réorganisation des orbitales électroniques, menant à une structure plus stable. La (Fig. 8.3) illustre cette barrière d'énergie qui doit être franchie pour passer de l'état cubique à l'état distordu, ce qui est caractéristique d'une transition du premier ordre.

La relaxation complète de la structure conduit à une phase tétragonale de symétrie $I4/mcm$. Cette phase est plus stable que la phase cubique de 19.5 meV/u.f. (pour $U=6.0$ eV). Comme le montre la (Fig. 8.4), la dispersion de phonons de cette phase tétragonale est également exempte de modes instables, confirmant qu'il s'agit bien d'un état fondamental

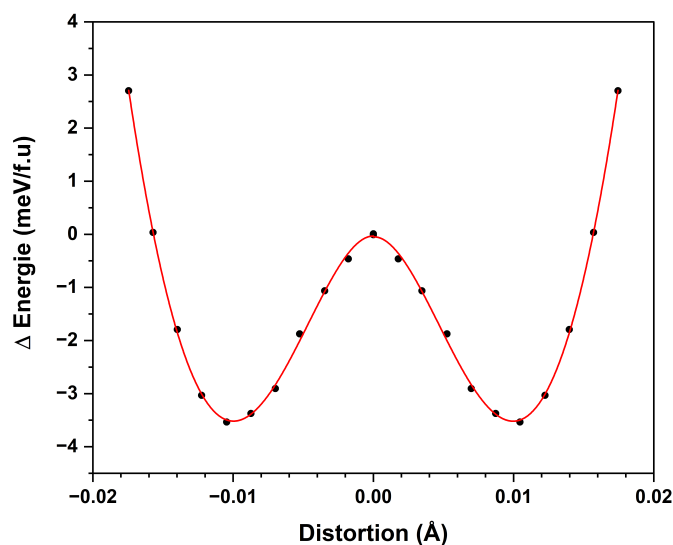


FIGURE 8.3 – Évolution de l'énergie en fonction de l'amplitude d'une distorsion de type Jahn-Teller. La discontinuité à zéro et la barrière d'énergie sont les empreintes d'une transition électronique du premier ordre.

dynamiquement stable. Ainsi, l'état fondamental de KCoF₃ est un antiferromagnétique de type G dans une structure tétragonale ($I4/mcm$), atteinte via une transition de phase du premier ordre pilotée par les électrons.

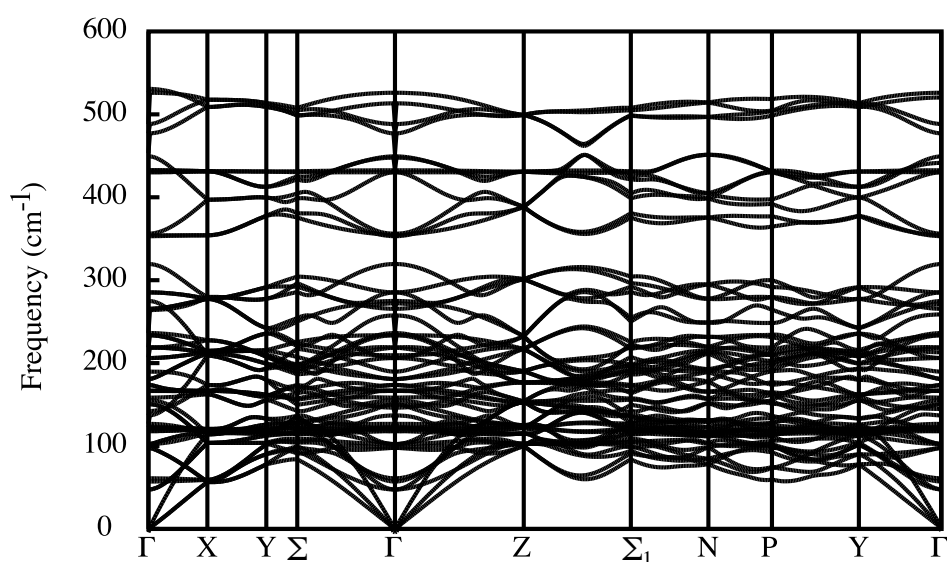


FIGURE 8.4 – Dispersion de phonons calculée pour KCoF₃ dans sa phase G-AFM tétragonale ($I4/mcm$). La structure est dynamiquement stable.

8.3.2 Configuration magnétique de l'état fondamental

Au-dessus de sa température de Néel ($T_N \approx 115$ K), KCoF_3 adopte une structure pérovskite cubique idéale, décrite par le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, et ne présente aucun ordre magnétique à longue portée. En dessous de cette température, le système subit une transition vers une phase ordonnée antiferromagnétiquement.

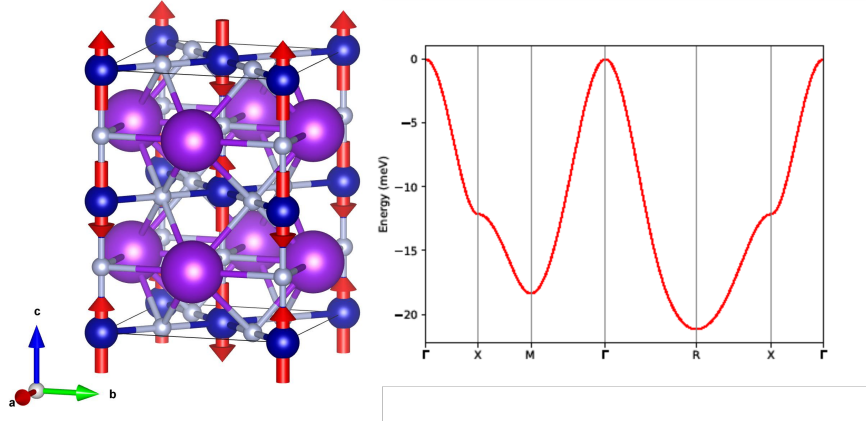


FIGURE 8.5 – (Gauche) Structure magnétique de KCoF_3 montrant l'ordre antiferromagnétique de type G de l'état fondamental. Les sphères violettes représentent les atomes de K, les sphères bleues les atomes de Co avec des directions de spin alternées (indiquées par les vecteurs rouges), et les sphères gris clair les atomes de F formant des octaèdres autour des sites de Co. Les axes cristallographiques sont indiqués dans le coin inférieur gauche. (Droite) Dispersion de magnons calculée le long des chemins de haute symétrie dans la zone de Brillouin cubique. La dispersion montre des minima d'énergie caractéristiques au point R, correspondant à la configuration illustrée dans le panneau de gauche. Les coordonnées des points de haute symétrie sont : $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (1/2, 0, 0)$, $M = (1/2, 1/2, 0)$ et $R = (1/2, 1/2, 1/2)$ en unités des vecteurs du réseau réciproque cubique.

Nos calculs d'énergie totale, effectués par la théorie de la densité fonctionnelle et résumés dans le (Tab. 8.1), identifient sans ambiguïté l'état fondamental magnétique comme étant un ordre antiferromagnétique de type G (G-AFM). Cet ordre est caractérisé par un vecteur de propagation $\mathbf{k} = (1/2, 1/2, 1/2)$, ce qui implique que chaque moment magnétique d'un ion Co^{2+} est orienté de manière antiparallèle à ceux de ses six plus proches voisins, comme illustré sur la (Fig. 8.5). Cet arrangement G-AFM est la configuration la plus stable énergétiquement parmi les ordres commensurables que nous avons testés.

Cette configuration est de plus confirmée de manière dynamique par nos calculs de dispersion de magnons, présentés sur la (Fig. 8.4). Le minimum d'énergie de la branche acoustique se situe précisément au point R de la zone de Brillouin, qui correspond au vecteur de propagation de l'ordre G-AFM. Cette instabilité dynamique au point R dans la phase paramagnétique est le moteur de la transition vers l'état G-AFM.

Une analyse quantitative des moments magnétiques locaux révèle une valeur totale de $3.43 \mu_B$ par ion Co^{2+} , en excellent accord avec la valeur expérimentale de $3.33 \mu_B$ [15]. Un des résultats notables de notre étude est la décomposition de ce moment : il est constitué

TABLE 8.1 – Énergie et paramètres de maille des phases magnétiques commensurables communes dans KCoF₃, ainsi que les groupes d'espace magnétiques associés. On observe que l'ordre magnétique brise la symétrie cubique lorsque l'orientation du moment magnétique est prise en compte avec le couplage spin-orbite.

Phase Magnétique	E (meV/u.f.)	a(Å)	c(Å)	Groupe d'Espace Mag.
G-AFM	0	4.0703	3.9978	$P_14/mm'm'$
C-AFM	28	4.0707	4.0074	$P_{2c}4/mm'm'$
A-AFM	47	4.0790	4.0008	P_P4'/mmm'
FM	84	4.0690	–	$P4/mm'm'$

d'une composante de spin de $2.50 \mu_B$ et, de manière plus surprenante, d'une très grande composante de moment magnétique orbital (OMM) de $0.93 \mu_B$. Ce moment orbital non-éteint est une conséquence directe de l'état fondamental orbitalement dégénéré $^4T_{1g}$ de l'ion Co^{2+} en environnement octaédrique et joue un rôle central dans les propriétés magnéto-structurales du matériau, comme nous le discuterons plus loin.

Enfin, l'établissement de cet ordre G-AFM brise la symétrie cubique. Nos calculs montrent que la phase magnétique stable adopte une symétrie tétragonale, décrite par le groupe d'espace magnétique $P4'/mm'm'$ (voir (Tab. 8.1)). Cette brisure de symétrie n'est pas une coïncidence mais, comme nous allons le montrer, elle est intimement liée à une instabilité électronique de type Jahn-Teller qui accompagne et stabilise l'ordre magnétique.

8.3.3 Interconnexion entre structure, magnétisme et ordre orbital

Cette transition structurale, pilotée par les orbitales, a un impact direct sur le moment cinétique orbital de l'ion Co^{2+} . La (Fig. 8.6) illustre l'évolution du moment magnétique orbital (OMM) du cobalt en fonction de l'amplitude de la distorsion JT.

Dans l'état cubique métastable, l'OMM est important, environ $0.9 \mu_B$. La transition vers la phase tétragonale distordue s'accompagne d'un réarrangement orbital qui réduit l'OMM. À la géométrie d'équilibre de la phase tétragonale, l'OMM se stabilise à une valeur d'environ $0.55 \mu_B$. Cette forte dépendance du moment orbital à la structure atomique est une preuve directe du couplage intime entre les degrés de liberté de réseau et d'orbite, et elle est la clé pour comprendre la réponse dynamique du système.

Toutefois, une analyse plus fine révèle une nouvelle subtilité. Lorsque nous effectuons une relaxation complète de la structure **sans aucune contrainte de symétrie**, le système ne se stabilise pas dans une géométrie parfaitement tétragonale, mais adopte une légère distorsion orthorhombique.

L'origine de cette brisure de symétrie supplémentaire est probablement l'ordre orbitalaire. Dans la configuration G-AFM, les ions $\text{Co}_\uparrow$ et $\text{Co}_\downarrow$ occupent des sites de wyckoff équivalents dans la structure $I4/mcm$. Cependant, le couplage spin-orbite permet à l'arran-

gement des orbitales occupées d'être différent pour les sous-réseaux magnétiques. Chaque ion Co tend alors à distordre localement son environnement pour accommoder au mieux la forme de ses propres orbitales. Lorsque ces distorsions locales s'ordonnent collectivement, elles brisent la symétrie tétragonale conduisant à une maille orthorhombique où $a \neq b$.

Cette configuration de basse symétrie est la véritable signature de l'intrication entre les ordres magnétique et orbital. Elle implique que les deux sous-réseaux magnétiques ne sont plus équivalents dans toutes les directions. Une telle non-équivalence entre des sous-réseaux magnétiques opposés est le principe fondamental de l'altérmagnétisme. Comme nous le démontrerons dans la sous-section 8.3.4, cette brisure de symétrie conduit à une levée de dégénérescence de spin dans la structure de bandes électroniques, avec un *splitting* des bandes dépendant de la direction de k , même en l'absence de moment magnétique net. L'état fondamental véritable de KCoF_3 est donc un altérmagnétique orthorhombique, en raison d'un ordre orbital induit par l'ordre magnétique.

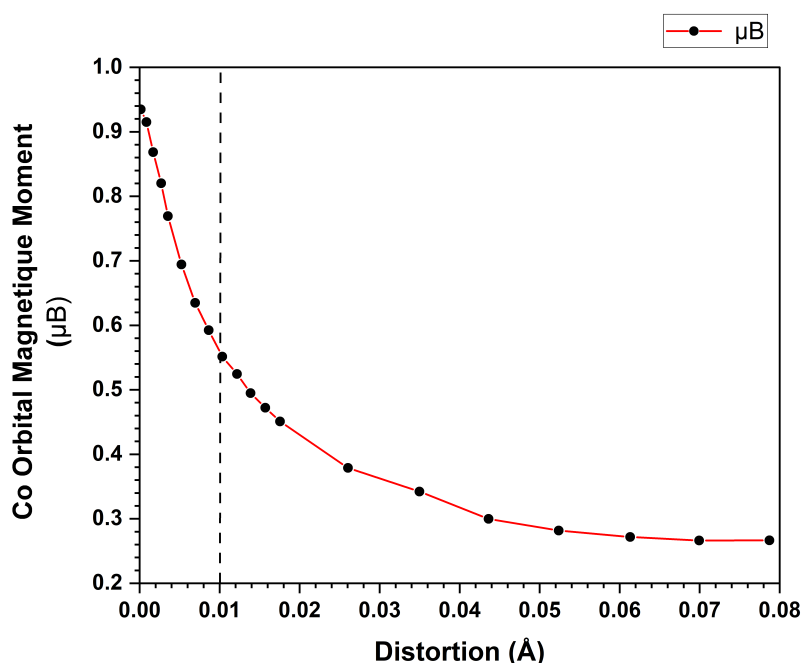


FIGURE 8.6 – Évolution du moment magnétique orbital (OMM) de l'ion Co^{2+} en fonction de l'amplitude de la distorsion Jahn-Teller. La ligne pointillée verticale indique la position d'équilibre structurale.

8.3.4 Réponse dynamique et charges effectives

Charges effectives de Born (réponse électrique)

Les charges effectives de Born (BEC), Z^* , qui quantifient la réponse polarisante à un déplacement ionique, sont présentées dans le (Tab. 8.2). Les valeurs obtenues sont proches des charges ioniques formelles (K^{+1} , Co^{+2} , F^{-1}), ce qui est attendu pour un composé fortement

ionique. La nature tensorielle et la présence de termes non-diagonaux sont une conséquence directe de la symétrie abaissée de la phase tétragonale. De plus, on observe que la distorsion Jahn-Teller ne modifie que très marginalement l'amplitude des charges effectives de Born, ce qui est cohérent avec le fait que les modifications de l'environnement chimique et des distances interatomiques restent subtiles. Bien que la distorsion lève la dégénérescence de certains termes du tenseur, la réponse électrique du système n'est pas fondamentalement altérée.

TABLE 8.2 – Tenseurs des charges effectives de Born (Z^* , en unités de e) pour la phase distordue et la phase cubique de KCoF₃.

(a) Phase G-AFM distordue ($I4/mcm$).					(b) Phase G-AFM cubique ($Pm\bar{3}m$).				
Atome		x	y	z	Atome		x	y	z
K	$\partial/\partial\varepsilon_x$	$\partial/\partial\varepsilon_x$	$\partial/\partial\varepsilon_y$	$\partial/\partial\varepsilon_z$	K	$\partial/\partial\varepsilon_x$	$\partial/\partial\varepsilon_x$	$\partial/\partial\varepsilon_y$	$\partial/\partial\varepsilon_z$
	$\partial/\partial\tau_x$	1.20	0	0		$\partial/\partial\tau_x$	1.19	0	0
	$\partial/\partial\tau_y$	0	1.20	0		$\partial/\partial\tau_y$	0	1.19	0
	$\partial/\partial\tau_z$	0	0	1.21		$\partial/\partial\tau_z$	0	0	1.21
Co	$\partial/\partial\tau_x$	2.13	-0.18	0	Co	$\partial/\partial\tau_x$	2.01	0	0
	$\partial/\partial\tau_y$	-0.18	2.13	0		$\partial/\partial\tau_y$	0	2.01	0
	$\partial/\partial\tau_z$	0	0	2.31		$\partial/\partial\tau_z$	0	0	2.39
F _{api}	$\partial/\partial\tau_x$	-0.78	0	0	F _{api}	$\partial/\partial\tau_x$	-0.82	0	0
	$\partial/\partial\tau_y$	0	-0.78	0		$\partial/\partial\tau_y$	0	-0.82	0
	$\partial/\partial\tau_z$	0	0	-1.84		$\partial/\partial\tau_z$	0	0	-1.64
F _{bas}	$\partial/\partial\tau_x$	-1.26	0.49	0	F _{bas}	$\partial/\partial\tau_x$	-0.63	0	0
	$\partial/\partial\tau_y$	0.49	-1.26	0		$\partial/\partial\tau_y$	0	-1.67	0
	$\partial/\partial\tau_z$	0	0	-0.83		$\partial/\partial\tau_z$	0	0	-0.82

Charges dynamiques magnétiques (réponse magnétique)

Le concept analogue pour le magnétisme est la charge dynamique magnétique (DMC), Z^m , qui mesure la variation de magnétisation induite par un déplacement ionique. Le calcul de ces quantités ((Tab. 8.3)) révèle une physique remarquable.

Le résultat le plus frappant est que **la DMC de l'ion magnétique Co est strictement nulle par symétrie** (site $m.m'm'$ dans le groupe $I4/mcm$). La réponse magnéto-mécanique ne provient donc pas du déplacement de l'ion magnétique lui-même.

En revanche, les ions non-magnétiques présentent des DMC exceptionnellement élevées. L'ion fluor apical (F_{api}) possède la plus grande réponse, avec une composante Z^m_{xx} dont la valeur totale (spin + orbite) atteint $186 \times 10^{-2} \mu_B/\text{\AA}$. De plus, les contributions de spin et d'orbite à cette DMC sont de magnitude comparable, ce qui souligne le rôle essentiel du couplage spin-orbite et de l'état orbital non-bloqué. Le déplacement des ions fluor, en

modulant la force et la géométrie des liaisons de super-échange Co-F-Co, affecte donc dynamiquement la magnétisation du cristal. Ce mécanisme, médié par les orbitales et activé par la distorsion JT, est à l'origine du couplage magnéto-électrique dynamique exceptionnel dans ce matériau.

TABLE 8.3 – Composantes principales du tenseur des charges dynamiques magnétiques (Z^m , en $10^{-2} \mu_B/\text{\AA}$), décomposées en contributions de spin (S) et d'orbite (L) pour les ions inéquivaleants dans la phase $I4/mcm$.

Atome	Wyc.	Symm.	composant non-nul	S	L
K	4a	4'22'	$Z_{xx}^{*m} = -Z_{yy}^{*m}$	-54	-62
Co	4d	m.m'm'	-	-	-
F _{api}	4b	-4'2m'	$Z_{xx}^{*m} = Z_{yy}^{*m}, Z_{zz}^{*m}$	90, < 3	96, -10
F _{bas}	8h	m.2'm'	Z_{yz}^{*m}, Z_{zy}^{*m}	42, < 3	34, < 3

Altermagnétisme

Analyse de symétrie, groupe d'espace de spin de KCoF₃

TABLE 8.4 – Résumé de l'analyse de symétrie pour la phase G-AFM orthorhombique/tétragonale de KCoF₃. La symétrie magnétique autorise une levée de dégénérescence de spin qui dépend du moment $\mathbf{k}$, même sans couplage spin-orbite.

Propriété	Description / Symbole
Groupe d'espace (non-magnétique)	$I4/mcm$ (No. 140)
Groupe d'espace magnétique	$I4'/mcm'$ (No. 140.545, Type III)
Groupe ponctuel de spin	$I^{-1}4/1m^{-1}c^1m^{\infty m}1$
Configuration des spins	Colinéaire $D_{\infty h}(\infty/\text{mm})$
Phase magnétique prédite	Antiferromagnétique (Altermagnétique)
<i>Prédiction du splitting de spin en position générale de $\mathbf{k}$</i>	
Sans Couplage Spin-Orbite (SOC)	$\mathbf{k}$-dépendant
Avec Couplage Spin-Orbite (SOC)	Oui

L'analyse révèle que l'ordre G-AFM dans la structure distordue conduit à un groupe d'espace magnétique $I4'/mcm'$. Une information clé supplémentaire est le groupe ponctuel de spin, qui décrit la symétrie de l'arrangement des moments magnétiques eux-mêmes en les décorrélatant de la symétrie structural. Pour KCoF₃, ce groupe est $I^{-1}4/1m^{-1}c^1m^{\infty m}1$. L'analyse de symétrie complète de la phase G-AFM de KCoF₃ conduit au groupe d'espace de spin (SSG) suivant : $I^{-1}4/1m^{-1}c^1m^{\infty m}1$ dont les opérations de symétrie sont résumés en annexe 9.1. . Cette notation, bien que dense, est extrêmement informative et mérite une décomposition terme par terme pour comprendre ce qu'elle révèle sur la physique de notre système.

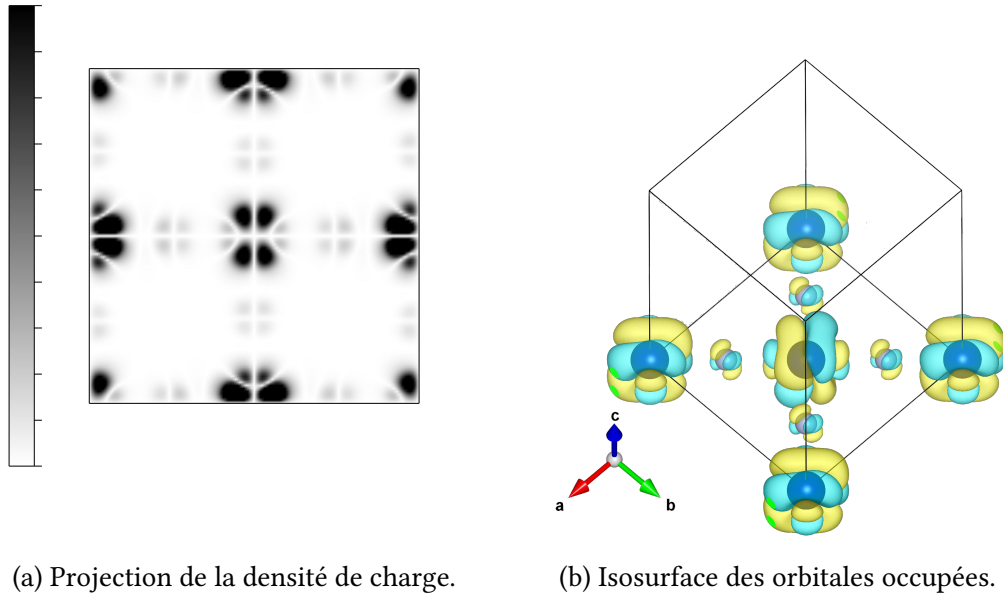


FIGURE 8.7 – **Visualisation de l'ordre orbital dans l'état fondamental de KCoF₃.** (a) Projection de la densité de charge électronique des orbitales t_{2g} dans un plan contenant les atomes de cobalt. Les régions sombres indiquent une plus forte densité. La structure en "trèfle à quatre feuilles" déformé, qui se répète périodiquement, est la signature macroscopique d'un ordre orbital à longue portée. (b) Isosurface tridimensionnelle montrant la forme des orbitales occupées sur les sites des ions Co^{2+} . Les lobes de couleurs différentes (jaune/cyan) représentent les signes opposés de la fonction d'onde. On observe que les orbitales ne sont pas les orbitales t_{2g} pures, mais une combinaison qui se propage de manière coopérative à travers le cristal. C'est cet ordre microscopique qui est à l'origine de la distribution de charge observée en (a).

Le premier terme du symbole, I^{-1} , concerne le réseau de Bravais. Le 'I' indique un centrage de maille, tandis que l'exposant '-1' révèle que l'opération de translation correspondante, $\mathbf{t} = (1/2, 1/2, 1/2)$, est anti-unitaire. C'est-à-dire qu'elle est systématiquement combinée à l'inversion du temps θ . Cette notation est la définition formelle de l'ordre G-AFM : un déplacement du coin au centre de la maille implique une inversion du spin, ce qui correspond exactement à ce que nos calculs révèlent.

Le segment suivant, $4/1\text{m}^{-1}$, décrit les symétries autour de l'axe principal, ici l'axe z . Il nous apprend que l'axe de rotation d'ordre 4 est une opération unitaire (exposant '1'), qui ne modifie pas l'état de spin, tandis que le plan miroir qui lui est perpendiculaire ('/m') est anti-unitaire (exposant '-1'). C'est précisément cette combinaison d'une symétrie purement spatiale et d'une symétrie magnéto-spatiale qui brise la symétrie et constitue une condition nécessaire à l'émergence du comportement altermagnétique.

Ensuite, le terme c^1 indique la présence d'un plan de glissement unitaire, une symétrie purement spatiale qui n'est pas couplée au magnétisme. Cette symétrie résiduelle contraint la forme des tenseurs de réponse du matériau, expliquant par exemple pourquoi certaines

composantes des charges dynamiques sont nulles.

Enfin, le suffixe $\mathbf{m}^\infty\mathbf{m}1$ décrit le groupe de spin-only G_{SO} . Il s'agit d'une notation pour le groupe ponctuel $D_{\infty h}$, qui est la confirmation formelle que l'ordre magnétique est parfaitement colinéaire. Cette propriété fondamentale justifie notre approche d'analyse de la structure de bandes, où la projection du spin sur le seul axe z est suffisante pour capturer toute l'information sur la polarisation.

Pour résumé, l'analyse détaillée de ce symbole est en adéquation avec les caractéristiques observées dans nos calculs, comme l'ordre G-AFM et la colinéarité, mais elle identifie aussi précisément la combinaison de symétries unitaires et anti-unitaires qui est à l'origine du *splitting* de spin dépendant de $\mathbf{k}$ même en l'absence de couplage spin-orbite.

TABLE 8.5 – Tableau des représentations irréductibles (irreps) co-induites pour le groupe d'espace magnétique de KCoF_3 sans couplage spin-orbite. La dernière colonne indique si la symétrie autorise une levée de dégénérescence de spin (*Spin Splitting*) pour les points/lignes ou plan de haute symétrie. La dimension de chaque irrep est indiquée entre parenthèses.

k-vector	k-vector-$G^\uparrow$	$\text{Ag}^\uparrow G(2)$	Spin <i>Splitting</i>
$\Gamma : (0,0,0)$	$\Gamma : (0,0,0)$	$I_1^{S,+}(2)$	
$M : (0,0,1)$	$Z : (0,0,1)$	$(M)Z_1^{S,+}(2)$	
$N : (1/2,0,1/2)$	$L : (1/2,1/2,1/2)$	$(N)L_1^{S,+}(2)$	
$P : (1/2,1/2,1/2)$	$H : (0,1,1/2)$	$(P)H_1^S(2)$	
$X : (1/2,1/2,0)$	$Y : (0,1,0)$	$2(X)Y_1^{S,+}(1)$	✓
$\Delta : (u,u,0)$	$\Delta : (0,2^*u,0)$	$2\Delta_1^S(1)$	✓
$\Lambda : (0,0,w)$	$\Lambda : (0,0,w)$	$\Lambda_1^S(2)$	
$Q : (1/2,v,1/2)$	$GP : (1/2-v,1/2+v,1/2)$	$(Q)GP_1^S(2)$	
$\Sigma : (u,0,0)$	$M : (u,u,0)$	$(\Sigma)M_1^S(2)$	
$W : (1/2,1/2,w)$	$H : (0,1,w)$	$2(W)H_1^S(1)$	✓
$Y : (u,-u,1)$	$A : (2^*u,0,1)$	$2(Y)A_1^S(1)$	✓
$A : (u,u,w)$	$E : (0,2^*u,w)$	$2(A)E_1^S(1)$	✓
$B : (u,0,w)$	$GP : (u,u,w)$	$(B)GP_1^S(2)$	
$C : (u,v,0)$	$M : (u-v,u+v,0)$	$2(C)M_1^S(1)$	✓
$GP : (u,v,w)$	$GP : (u-v,u+v,w)$	$2GP_1^S(1)$	✓

Pour interpréter rigoureusement le tableau des représentations (Tab. 8.5), il est essentiel de comprendre la distinction entre ses deux premières colonnes. La colonne '**k-vector**' décrit la géométrie de la Zone de Brillouin (BZ) de notre structure magnétique finale, celle que nous utilisons pour tracer les structures de bandes. Elle distingue entre les **points** de haute symétrie, qui possèdent des coordonnées fixes (comme Γ ou X), et les **lignes** ou **plans** de haute symétrie (comme Δ ou Σ), qui représentent des ensembles continus de vecteurs d'onde décrits par des coordonnées variables ' u ', ' v ' ou ' w '. La colonne '**k-vector- $G^\uparrow$** ' établit quant à elle une correspondance avec la Zone de Brillouin du groupe d'espace "parent" non-magnétique, G_0 . La différence entre ces deux systèmes de coordonnées est une conséquence directe du **repliement de la zone de Brillouin** (*Brillouin zone folding*) :

l'ordre magnétique crée une super-maille dans l'espace réel, ce qui réduit la taille de la BZ dans l'espace réciproque et "replie" des points de la BZ du parent sur de nouvelles positions dans la BZ magnétique. Pour confirmer formellement que la levée de dégénérescence de spin observée est une conséquence inhérente de la symétrie de KCoF₃ et non un artefact de calcul, nous avons effectué une analyse par la théorie des groupes magnétiques. Les résultats, résumés dans (Tab. 8.4) & (Tab. 8.5), corroborent parfaitement nos conclusions basées sur les calculs DFT.

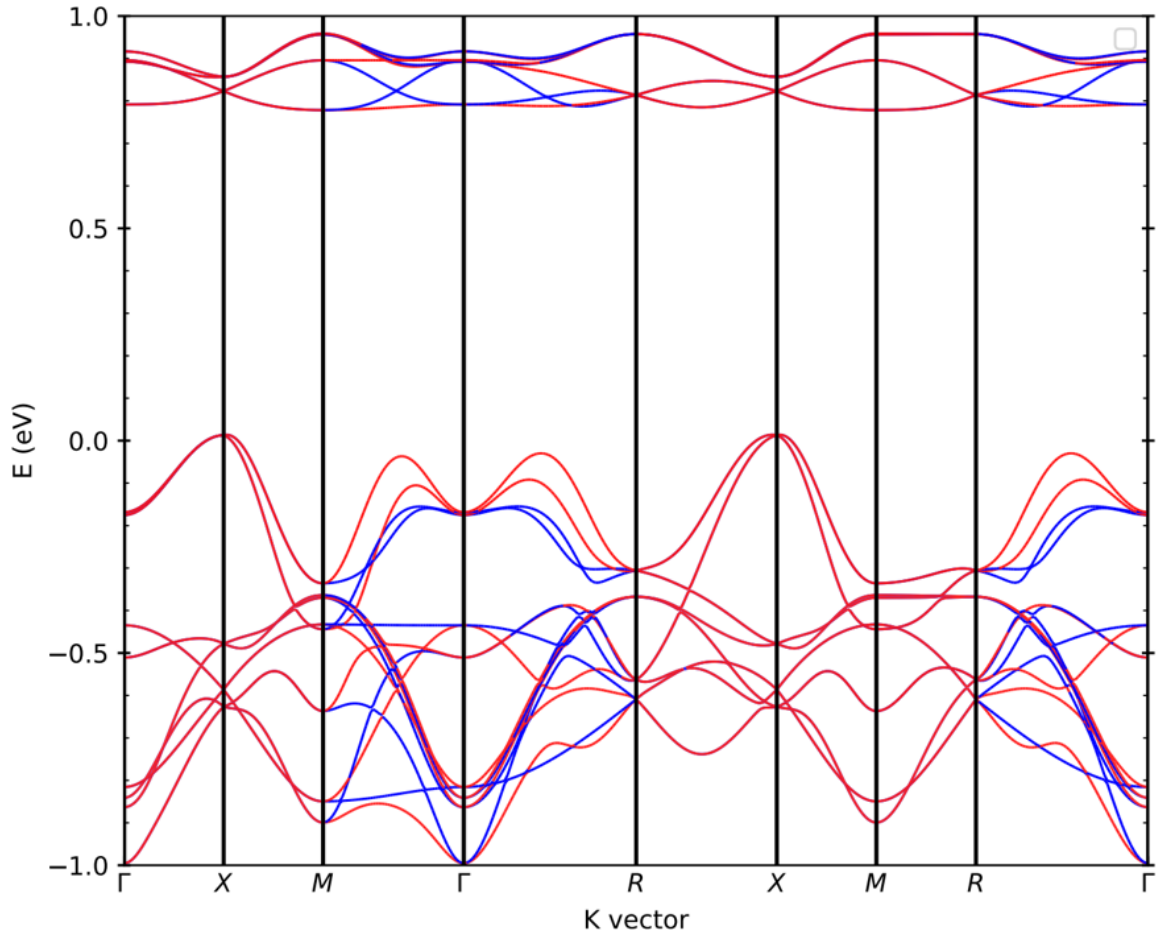


FIGURE 8.8 – Structure de bandes électroniques de KCoF₃ dans sa phase orthorhombique G-AFM, calculée en mode non-collinéaire sans SOC. Les couleurs rouge et bleue représentent la projection de spin le long de l'axe z (S_z). La levée de dégénérescence de spin, qui varie en fonction du vecteur d'onde k (par exemple le long des chemins $\Gamma - X$ et $\Gamma - M$) tout en étant nulle aux points de haute symétrie comme Γ , R , X est la signature caractéristique de l'altermagnétisme. Les coordonnées des points de haute symétrie sont : $\Gamma(0, 0, 0)$, $X(0.5, 0, 0)$, $M(0.5, 0.5, 0)$ et $R(0.5, 0.5, 0.5)$.

La conséquence la plus remarquable de l'ordre orbital dans la phase orthorhombique est l'émergence d'un comportement altermagnétique. Comme nous l'avons établi, l'ordre magnétique G-AFM, couplé à la distorsion structurale, rend les sous-réseaux de spin $\uparrow$ et $\downarrow$ non-équivalents illustré par la structure de bande en spin projecté (Fig. 8.8). Plus précisément, ils ne sont plus reliés par une simple symétrie d'inversion ou de translation, mais

par des opérations de rotation qui n'échangent pas leurs environnements orbitaux respectifs. Cette brisure de symétrie fondamentale doit se manifester dans la structure de bandes électroniques.

La preuve de ce phénomène est apportée par le calcul de la structure de bandes, présentée sur la (Fig. 8.8). Ce calcul a été mené dans un cadre non-colinéaire, ce qui permet aux spins de s'orienter librement dans l'espace. Les couleurs rouge et bleue représentent la projection de la composante de spin le long de l'axe z (S_z).

Afin de visualiser cette levée de dégénérescence de spin d'une manière complémentaire à la structure de bandes, la (Fig. 8.9) présente la texture de spin sur une surface d'énergie constante, à -0.1 eV sous le niveau de Fermi, dans le plan $k_z=0$. Alors qu'un antiferromagnétique conventionnel présenterait une superposition parfaite des états de spin opposés, nous observons ici une séparation claire des contours dans l'espace des moments : des "poches" distinctes sont peuplées par des électrons de spin majoritairement up (rouge) ou down (bleu). Cette topologie complexe dans l'espace réciproque est la signature visuelle directe de la nature altermagnétique de KCoF_3 , confirmant que la polarisation de spin est intrinsèquement liée au vecteur d'onde $\mathbf{k}$.

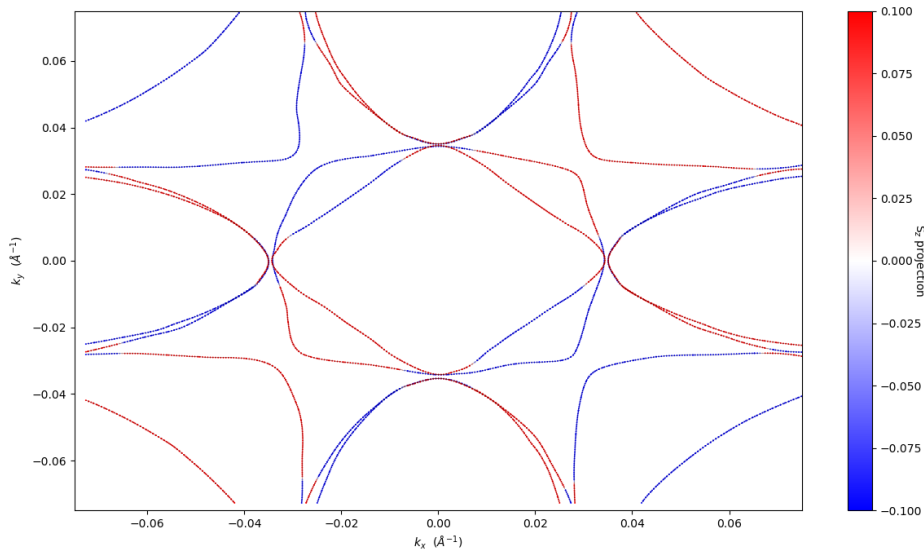


FIGURE 8.9 – **Texture de spin altermagnétique dans l'espace des moments.** La figure représente un contour d'énergie constante ($E - E_F = -0.1$ eV) dans le plan $k_z=0$ de la zone de Brillouin de KCoF_3 . Les couleurs rouge et bleue correspondent à la projection de spin S_z (up/down).

Il est essentiel de souligner qu'afin d'isoler sans ambiguïté la levée de dégénérescence d'origine purement altermagnétique, le couplage spin-orbite (SOC) a été volontairement désactivé pour ce calcul spécifique. En effet, le SOC peut lui-même induire un *splitting* de spin (de type Rashba ou Dresselhaus) dans les systèmes non-centrosymétriques. En le désactivant, nous nous assurons que la séparation des bandes observée est une conséquence directe de la symétrie magnétique du cristal, et non un effet combiné.

Les résultats sont en adéquation avec les prédictions de la théorie des groupes (Tab. 8.5), on observe précisément une levée de dégénérescence des bandes selon le canal de spin dans le plan de haute symétrie $\Delta : (u, u, 0)$ exploré par le chemin $M \rightarrow \Gamma$, il est intéressant de noter que malgré un *splitting* en M permis par symétrie celui-ci n'a pas lieu, ainsi les deux bandes qui se séparent en Γ dont l'irrep est de dimension (2) se recombinaient en M malgré son irrep de dimension (1).

Un autre *splitting* est attendu le long du chemin $\Gamma \rightarrow R$: ce chemin correspond à la diagonale principale de la zone de Brillouin, paramétrée par (u, u, u) . Dans le tableau (Tab. 8.5), il est un cas particulier de la ligne générale A : (u, u, w) . La représentation associée, $2(A)E_1^S$, est de dimension (1). Sur ce chemin, aux points de départ Γ et d'arrivée R (P dans (Tab. 8.5)), les représentations sont de dimension (2), imposant une dégénérescence parfaite. Cependant, le long du chemin lui-même, la symétrie est abaissée et la représentation de dimension (1) autorise la levée de dégénérescence. En résumé, le *splitting* de spin doit apparaître dès que l'on quitte Γ , évoluer le long du chemin, puis se refermer pour s'annuler précisément au point R.

Afin de mieux visualiser le *splitting* des bandes, une structure des bandes concentrée sur le chemin $M' \rightarrow \Gamma \rightarrow M$ est illustrée en (Fig. 8.10).

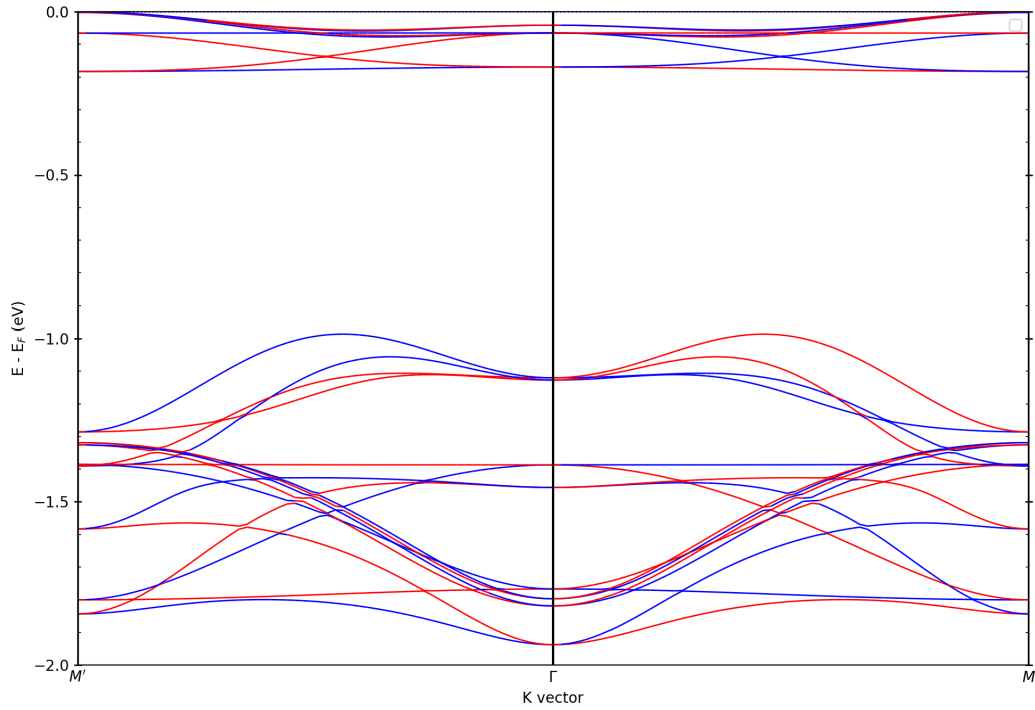


FIGURE 8.10 – Structure de bandes électroniques spin-polarisée de KCoF₃ dans sa phase orthorhombique G-AFM. Les couleurs rouge et bleue indiquent la projection de spin (up/down). Le chemin est tracé entre les points de haute symétrie M (0.5, 0.5, 0) et M' (0.5, -0.5, 0), en passant par le centre de la zone Γ . La levée de dégénérescence de spin, qui dépend de k et s'inverse entre M et M', est la signature irréfutable de l'altermagnétisme.

Son analyse révèle plusieurs *features* clés qui, ensemble, prouvent le caractère alterma-

gnétique de KCoF_3 : En premier lieu, l'**absence de *splitting* global** : au point Γ , centre de la zone de Brillouin, toutes les bandes sont parfaitement dégénérées en spin confirmant la présence d'un ordre antiferromagnétique. Enfin, l'**inversion du *splitting* entre des points k symétriques** : Le test ultime est la comparaison entre les points M et M' . Ces deux points, bien que distincts, sont reliés par une symétrie de rotation du cristal. On observe que le "*splitting*" de spin est opposé : une bande qui a une polarisation de spin $\uparrow$ majoritairement au voisinage de M aura une polarisation majoritairement $\downarrow$ au voisinage de M' .

Ces observations démontrent sans équivoque que KCoF_3 n'est ni un antiferromagnétique conventionnel (où les bandes resteraient dégénérées en spin partout), ni un ferromagnétique. Il appartient bien à la classe émergente des altermagnétiques. Son magnétisme, bien que nul à l'échelle macroscopique, se manifeste par une modification profonde de la cinétique des électrons. Cette propriété ouvre la voie à des phénomènes de transport de spin inhabituels, comme un effet Hall anormal, dans un matériau globalement non-magnétique.

8.4 Discussion : Nature et Classification de l'Ordre Altermagnétique

Les résultats présentés dans la section 8.3 ne se contentent pas de corriger la description structurale de KCoF_3 ; ils démontrent sans ambiguïté que ce matériau est un altermagnétique (AM). L'ordre magnétique de type G, couplé à la distorsion orbitale, induit un *splitting* de spin k -dépendant (Figs. 8.8 & 8.10) en l'absence de moment magnétique net.

Pour comprendre la nature fondamentale de cet état, nous devons le placer dans le cadre rigoureux de la théorie des groupes magnétiques, tel que formalisé récemment [16]. Ce cadre classe les altermagnétiques en fonction de la symétrie de leur "irrep altermagnétique" (Γ_{odd}), qui dicte simultanément la nature du paramètre d'ordre multipolaire et la forme du *splitting* de spin.

8.4.1 Cadre Théorique : Définition et Classification des Altermagnétiques

Pour comprendre la physique de KCoF_3 , il est essentiel d'établir un cadre théorique unifié. L'altermagnétisme (AM) a émergé comme une troisième classe fondamentale de magnétisme, se distinguant du ferromagnétisme (FM) et de l'antiferromagnétisme (AFM) conventionnel [17, 18].

Définition et Rupture de la Dégénérescence de Kramers. La physique des bandes électroniques est gouvernée par le **théorème de Kramers**, qui stipule que dans tout système respectant la symétrie d'inversion du temps ($\mathcal{T}$), chaque état électronique doit être au moins doublement dégénéré (c'est la dégénérescence de spin).

- Dans un **Ferromagnet (FM)**, la symétrie $\mathcal{T}$ est brisée par un moment net. Le théorème de Kramers ne s'applique plus, et les bandes se séparent (spin-splitting).
- Dans un **Antiferromagnet (AFM) simple**, bien que $\mathcal{T}$ soit localement brisée, il existe souvent une *nouvelle symétrie combinée* (ex : $\mathcal{T}$ suivie d'une translation de sous-réseau) qui agit comme une pseudo-inversion du temps. Cette symétrie protège la dégénérescence : les bandes restent collées, le théorème de Kramers est *de facto* préservé.
- Dans un **Altermagnet (AM)**, comme dans un AFM, le moment net est nul. Cependant, la symétrie qui relie les sous-réseaux (ex : une rotation) ne se combine pas avec $\mathcal{T}$ pour former une pseudo-inversion du temps. Par conséquent, la protection du théorème de Kramers est **fondamentalement levée**, tout comme dans un ferromagnet.

L'altermagnétisme est donc un état à moment net nul qui **lève la dégénérescence de Kramers**, permettant un *splitting* de spin $g(\mathbf{k})$ non-relativiste, ce qu'un AFM simple ne peut pas faire.

Paramètre d'Ordre et Classification. Cette non-équivalence des sous-réseaux est la manifestation d'un paramètre d'ordre $\mathcal{O}$ plus subtil qu'un simple moment dipolaire : un **multipôle magnétique** de rang $l \geq 2$ (quadrupôle, octupôle, etc.). Cet ordre multipolaire $\mathcal{O}$ est la *cause* physique de l'altermagnétisme.

Pour classer les altermagnétiques, nous utilisons les symétries fondamentales de ce paramètre d'ordre : l'inversion du temps ($\mathcal{T}$) et l'inversion spatiale ($\mathcal{P}$, ou Parité). Tous les ordres magnétiques sont, par définition, **impairs sous inversion du temps ($\mathcal{T}$ -impair)**. La distinction se fait donc sur leur comportement vis-à-vis de la **Parité ($\mathcal{P}$)**.

Cette symétrie est décrite par une représentation irréductible (irrep) que nous nommons Γ_{odd} (où *odd* signifie $\mathcal{T}$ -impair). La « Règle Fondamentale d'Appariement des Irreps » stipule que la cause physique, l'effet électronique et la sonde macroscopique doivent tous obéir à la même règle de symétrie et partager cette même carte d'identité :

$$\Gamma_{\mathcal{O}} = \Gamma_{\mathbf{g}} = \Gamma_{\text{probe}} = \Gamma_{\text{odd}}$$

Où $\mathcal{O}$ est le paramètre d'ordre multipolaire, $g(\mathbf{k})$ la fonction de *splitting* de bandes, et Γ_{probe} la symétrie du tenseur de réponse expérimental. Cette règle nous permet de classer les altermagnétiques en deux grands types :

Type I : Altermagnétiques Pairs en Parité ($\mathcal{P}$ -pair) C'est le cas où Γ_{odd} est **paire** sous inversion spatiale ($\mathcal{T}$ -impair, $\mathcal{P}$ -pair).

- **1. Paramètre d'Ordre ($\mathcal{O}$)** : Nous cherchons un multipôle magnétique ($\mathcal{T}$ -impair) qui soit $\mathcal{P}$ -pair. La parité d'un multipôle magnétique de rang l est $P = (-1)^{l+1}$ ((Tab. 8.7)). Pour que $P = +1$ (pair), $l + 1$ doit être pair, donc l doit être **impair**. Le candidat le plus simple (après le dipôle $l = 1$, qui est exclu car rend le matériau ferromagnétique) est l'**octupôle** ($l = 3$).
- **2. Splitting de Spin (g)** : La fonction $g(\mathbf{k})$ doit aussi être $\mathcal{P}$ -paire, ce qui signifie $g(\mathbf{k}) = g(-\mathbf{k})$. C'est la définition d'une fonction paire, dont les exemples les plus connus en physique des solides sont les symétries *d-wave* (ex : $k_x^2 - k_y^2$) ou *g-wave*.

- **3. Sonde Macroscopique (Γ_{probe})** : Le tenseur de réponse doit être $\mathcal{T}$ -impair et $\mathcal{P}$ -pair. C'est la symétrie exacte du tenseur **piézomagnétique** Λ_{ijk} . En effet, dans l'équation $M_i = \Lambda_{ijk}\sigma_{jk}$, l'aimantation M ($\mathcal{P}$ -pair) et la contrainte σ ($\mathcal{P}$ -pair) forcent Λ à être $\mathcal{P}$ -pair.

Synthèse (Type I) : Un ordre **octupolaire** ($\mathcal{P}$ -pair) crée un *splitting* de bandes en ***d-wave*** ($\mathcal{P}$ -pair) et se manifeste macroscopiquement par un effet **piézomagnétique** ($\mathcal{P}$ -pair).

Type II : Altermagnétiques Impairs en Parité ($\mathcal{P}$ -impair) C'est le cas où la carte d'identité Γ_{odd} est **impaire** sous inversion spatiale ($\mathcal{T}$ -impair, $\mathcal{P}$ -impair).

- **1. Paramètre d'Ordre ($\mathcal{O}$)** : Nous cherchons un multipôle magnétique ($\mathcal{T}$ -impair) qui soit $\mathcal{P}$ -impair. La règle $P = (-1)^{l+1}$ impose $P = -1$ (impair). Cela signifie que $l + 1$ doit être impair, donc l doit être **pair**. Le candidat le plus simple est le **quadrupôle** ($l = 2$).
- **2. Splitting de Spin (g)** : La fonction $g(\mathbf{k})$ doit aussi être $\mathcal{P}$ -impaire, ce qui signifie $g(\mathbf{k}) = -g(-\mathbf{k})$. C'est la définition d'une fonction impaire, comme les symétries *p-wave* (ex : k_x) ou *f-wave*.
- **3. Sonde Macroscopique (Γ_{probe})** : Le tenseur de réponse doit être $\mathcal{T}$ -impair et $\mathcal{P}$ -impair. C'est la symétrie exacte du tenseur **magnétoélectrique linéaire** α_{ij} . En effet, dans l'équation $M_i = \alpha_{ij}E_j$, l'aimantation M ($\mathcal{P}$ -pair) et le champ électrique E ($\mathcal{P}$ -impair) forcent α à être $\mathcal{P}$ -impair (car pair = impair $\times$ impair).

Synthèse (Type II) : Un ordre **quadrupolaire** ($\mathcal{P}$ -impair) crée un *splitting* de bandes $\mathcal{P}$ -impair (ex : *p/f-wave*) et se manifeste macroscopiquement par un effet **magnétoélectrique linéaire** ($\mathcal{P}$ -impair).

Cette classification est l'outil fondamental de ce chapitre. En observant une seule de ces trois propriétés, nous pouvons déduire les deux autres.

8.4.2 KCoF₃ : Un Altermagnétique de Type I

L'analyse de nos résultats de DFT (Section 8.3.4) à la lumière de ce cadre est sans équivoque :

- La structure de bandes (Figs. 8.8 et 8.10) montre une levée de dégénérescence de spin qui est clairement **paire en $\mathbf{k}$** . Le *splitting* s'annule au point Γ et s'inverse entre les points M et M' (symétriques par rotation). Sa symétrie de type *d-wave* est une fonction paire de $\mathbf{k}$.
- Selon la classification, un *splitting* pair en $\mathbf{k}$ implique que **KCoF₃ est un altermagnétique de Type I**.

Cette identification a des conséquences profondes et clarifie l'ensemble de la physique du système.

8.4.3 Effet Jahn-Teller et Charges Dynamiques (DMC) Géantes

La classification en Type I ne suffit pas à expliquer l'amplitude des DMC ((Tab. 8.3)). L'origine de cette réponse magnéto-mécanique exceptionnelle réside dans le lien direct entre l'effet Jahn-Teller et le moment orbital.

1. Origine (Jahn-Teller) : L'ion Co²⁺ possède un état fondamental $^4T_{1g}$, qui est orbitalement dégénéré. C'est la définition d'un ion JT-actif.
2. conséquence (OMM non-éteint) : Cet état $^4T_{1g}$ génère un Moment Magnétique Orbital (OMM, ou M_L) très important et non-éteint. Nos calculs le confirment, trouvant un OMM de $\approx 0.55 - 0.9 \mu_B$ (Section 8.3.2).
3. La cause : La Charge Dynamique Magnétique (DMC) est la dérivée de la magnétisation M par rapport à un déplacement atomique u :

$$Z^m = \frac{\partial M}{\partial u} = \frac{\partial M_S}{\partial u} + \frac{\partial M_L}{\partial u}$$

La (Fig. 8.6) montre précisément que l'OMM (M_L) est *extrêmement sensible* à la distorsion JT, c'est-à-dire aux déplacements des atomes F.

4. Conclusion : Les DMC exceptionnellement élevées proviennent du terme $\frac{\partial M_L}{\partial u}$. Elles sont la signature dynamique de l'effet Jahn-Teller. Ce n'est pas le spin qui est modulé, c'est l'orbite "malléable" (rendue telle par l'effet JT) qui répond violemment aux vibrations du réseau, générant une grande variation de magnétisation.

8.4.4 Preuve de Symétrie (Octupôle, Splitting et Piézomagnétisme)

La classification en Type I nous fournit une « preuve par symétrie » unificatrice, qui repose sur la « Règle Fondamentale d'Appariement des Irreps » stipulant que le *splitting*, le paramètre d'ordre et la sonde macroscopique doivent tous partager la même symétrie ($\Gamma_g = \Gamma_O = \Gamma_\Lambda$). Le point de départ est notre observation microscopique : les calculs DFT ((Fig. 8.8)) montrent un *splitting* de bande $g(\mathbf{k})$ qui est **Pair en Parité** ($\mathcal{P}$ -pair), avec une symétrie de type *d-wave* ($g(\mathbf{k}) \approx g(-\mathbf{k})$). En vertu du principe de Landau, cela impose que le paramètre d'ordre ferroïque O qui le cause doit également être $\mathcal{P}$ -pair. Puisque l'ordre est magnétique ($\mathcal{T}$ -impair), un rapide coup d'œil à la classification multipolaire ((Tab. 8.7)) écarte le quadrupôle ($l = 2$, $\mathcal{P}$ -impair) et désigne sans ambiguïté l'**octupôle** ($l = 3$, $\mathcal{P}$ -pair) comme étant le paramètre d'ordre de KCoF₃. La même logique s'applique à la sonde macroscopique : nous cherchons un tenseur de réponse qui partage cette symétrie $\mathcal{T}$ -impaire et $\mathcal{P}$ -paire. Le candidat parfait est le tenseur **piézomagnétique** Λ_{ijk} (défini par $M_i = \Lambda_{ijk}\sigma_{jk}$), qui doit être $\mathcal{T}$ -impair et $\mathcal{P}$ -pair pour équilibrer l'équation. La boucle est bouclée : le *splitting* de bande $\mathcal{P}$ -pair, l'ordre octupolaire et le tenseur piézomagnétique Λ_{ijk} sont simplement trois manifestations indissociables du même phénomène, l'altermagnétisme de Type I de KCoF₃. Le *splitting* en est la preuve microscopique, et le piézomagnétisme ((Tab. 8.6)) la sonde macroscopique.

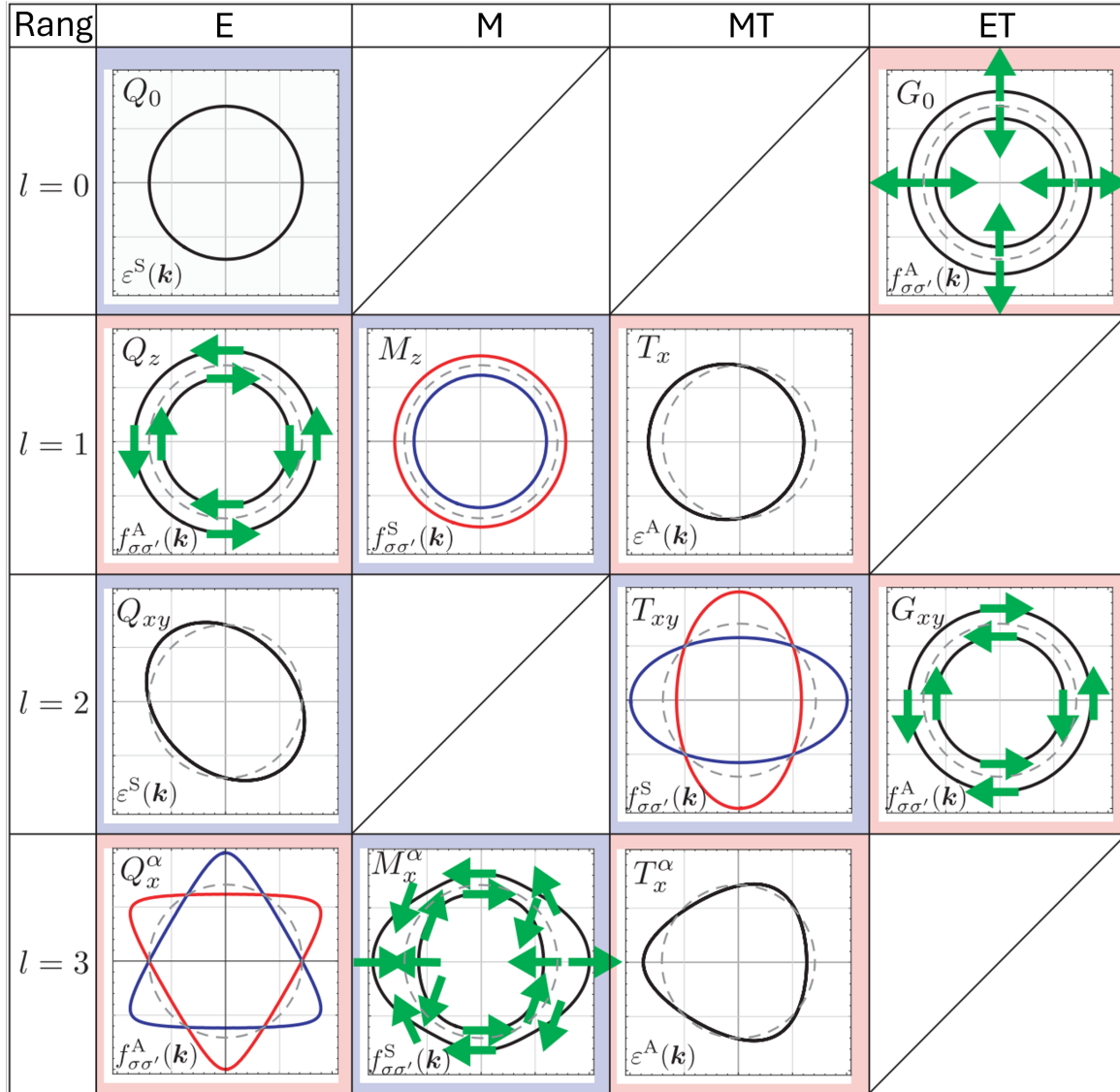


FIGURE 8.11 – Classification des modulations de la structure de bandes électronique, adaptée de Hayami et al. [19]. Le panneau d'un intérêt capital pour notre étude est celui du **quadrupôle toroïdal magnétique** (MT), qui est une composante interne de l'octupôle $\mathcal{P}$ -pair. Il démontre qu'un tel ordre génère une levée de dégénérescence de spin $\mathcal{P}$ -paire (de type d -wave), en parfait accord avec nos calculs pour KCoF_3 .

8.5 Conclusion

Ce chapitre a profondément redéfini la physique fondamentale de KCoF_3 . En partant de calculs *ab initio* qui ont révélé une transition de phase magnéto-structurale du premier ordre, nous avons démontré que l'état fondamental de KCoF_3 est un **altermagnétique de Type I**.

Cette phase est pilotée par l'intrication entre l'instabilité Jahn-Teller et l'ordre magnétique. L'effet Jahn-Teller, via l'état du Co^{2+} , est la source de deux phénomènes majeurs :

TABLE 8.6 – Tenseur piézomagnétique pour le groupe magnétique de KCoF₃ $I4'/mcm'$ (#140.545). La présence de composantes non nulles est la signature macroscopique de l'ordre altermagnétique de Type I.

a\b	1	2	3	4	5	6
1	0	0	0	Λ_{14}	0	0
2	0	0	0	0	Λ_{14}	0
3	0	0	0	0	0	Λ_{36}

TABLE 8.7 – Quatre multipôles fondamentaux dans le groupe d'inversion espace-temps. T et P désignent respectivement l'opération d'inversion temporelle (time-reversal) et l'inversion spatiale (parité).

Type	Notation	T	P	Source	Pol	Form.
E	Q_{lm}	+	$(-1)^l$	ρ_e, j_m	P	$\rho_e = -\nabla \cdot P$
M	M_{lm}	-	$(-1)^{l+1}$	j_e	M	$j_e = c(\nabla \times M)$
MT	T_{lm}	-	$(-1)^l$	j_e	T	$M = \nabla \times T$
ET	G_{lm}	+	$(-1)^{l+1}$	j_m	G	$P = \nabla \times G$

Il crée un moment orbital non-éteint (M_L) qui est extrêmement sensible à la géométrie, expliquant les charges dynamiques magnétiques (DMC) géantes observées sur les atomes de fluor et il stabilise une distorsion coopérative qui, couplée à l'ordre G-AFM, induit un paramètre d'ordre ferroïque.

En utilisant un cadre de classification par symétrie, nous avons formellement identifié ce paramètre d'ordre comme étant un octupôle magnétique ($\mathcal{P}$ -pair, $\mathcal{T}$ -impair). Conformément à la théorie, cet ordre altermagnétique de Type I se manifeste de deux façons, toutes deux vérifiées par l'analyse de symétrie :

- **Microscopiquement** : par une levée de dégénérescence de spin k -dépendante de symétrie **paire en k** (type *d-wave*) provenant de l'ordre ferroïque des octupoles magnétiques.
- **Macroscopiquement** : par l'autorisation d'un tenseur **piézomagnétique** (Λ_{ijk}) non nul.

Cette analyse résout la nature des "ordres cachés" dans KCoF₃. Le matériau est un altermagnétique piézomagnétique. Cette étude élève KCoF₃ au rang de matériau modèle pour l'étude des interactions multipolaires complexes et de la spintronique basée sur des ordres $\mathcal{P}$ -pairs.

8.6 Bibliographie du Chapitre 8

- [1] M. E. LINES. « Magnetism in Perovskite-Type Fluorides ». In : *Physical Review* 164.2 (1967), p. 736-748.

TABLE 8.8 – Forme du tenseur octupolaire magnétique $\mathcal{M}$ (symétrie $\mathcal{P}$ -pair, $\mathcal{T}$ -impair) pour chaque site dans $I4'/mcm'$.

Site	Position Wyckoff	Groupe Ponctuel
K	4a	4 ' 22 '
$\begin{array}{c} \mathcal{M}_{ijx} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & M_{zyx} \\ 0 & M_{zyx} & 0 \end{pmatrix} \end{array} \quad \begin{array}{c} \mathcal{M}_{ijy} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & M_{zyx} \\ 0 & 0 & 0 \\ M_{zyx} & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array} \quad \begin{array}{c} \mathcal{M}_{ijz} \\ \begin{pmatrix} 0 & M_{xyz} & 0 \\ M_{xyz} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array}$		
Co	4d	m . m ' m '
$\begin{array}{c} \mathcal{M}_{ijx} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & M_{zyy} \\ 0 & 0 & M_{zyx} \\ M_{zyy} & M_{zyx} & 0 \end{pmatrix} \end{array} \quad \begin{array}{c} \mathcal{M}_{ijy} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & M_{zyx} \\ 0 & 0 & M_{zyy} \\ M_{zyx} & M_{zyy} & 0 \end{pmatrix} \end{array} \quad \begin{array}{c} \mathcal{M}_{ijz} \\ \begin{pmatrix} M_{xxz} & M_{xyz} & 0 \\ M_{xyz} & M_{xxz} & 0 \\ 0 & 0 & M_{zzz} \end{pmatrix} \end{array}$		
F_{apical}	4b	-4 ' 2m '
$\begin{array}{c} \mathcal{M}_{ijx} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & M_{zyx} \\ 0 & M_{zyx} & 0 \end{pmatrix} \end{array} \quad \begin{array}{c} \mathcal{M}_{ijy} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & M_{zyx} \\ 0 & 0 & 0 \\ M_{zyx} & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array} \quad \begin{array}{c} \mathcal{M}_{ijz} \\ \begin{pmatrix} 0 & M_{xyz} & 0 \\ M_{xyz} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array}$		
F_{basal}	8h	m . 2 ' m '
$\begin{array}{c} \mathcal{M}_{ijx} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & M_{zyy} \\ 0 & 0 & M_{zyx} \\ M_{zyy} & M_{zyx} & 0 \end{pmatrix} \end{array} \quad \begin{array}{c} \mathcal{M}_{ijy} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & M_{zyx} \\ 0 & 0 & M_{zyy} \\ M_{zyx} & M_{zyy} & 0 \end{pmatrix} \end{array} \quad \begin{array}{c} \mathcal{M}_{ijz} \\ \begin{pmatrix} M_{xxz} & M_{xyz} & 0 \\ M_{xyz} & M_{xxz} & 0 \\ 0 & 0 & M_{zzz} \end{pmatrix} \end{array}$		

- [2] J. KANAMORI. « Crystal Distortion in Magnetic Compounds ». In : *Journal of Applied Physics* 31.5 (1960), S14-S23.
- [3] A. OKAZAKI et Y. SUEMUNE. « The crystal structure of KMnF₃, KFeF₃, KCoF₃, KNiF₃ and KCuF₃ above and below their Néel temperatures ». In : *Journal of the Physical Society of Japan* 16.4 (1961), p. 671-678.
- [4] G. SHIRANE, V. J. MINKIEWICZ et A. LINZ. « Neutron Scattering Study of the Magnetic Properties of KCoF₃ ». In : *Physical Review* 187.2 (1969), p. 747-753.

- [5] J. KANAMORI. « Anisotropy and Magnetostriction of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Materials ». In : *Magnetism, Vol. I*. Sous la dir. de G. T. RADO et H. SUHL. New York : Academic Press, 1963, p. 127-203.
- [6] P. HOHENBERG et W. KOHN. « Inhomogeneous Electron Gas ». In : *Physical Review* 136 (1964), B864-B871.
- [7] W. KOHN et L. J. SHAM. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». In : *Physical Review* 140 (1965), A1133-A1138.
- [8] G. KRESSE et J. HAFNER. « Ab initio molecular dynamics for liquid metals ». In : *Physical Review B* 47 (1993), p. 558-561.
- [9] G. KRESSE et J. FURTHMÜLLER. « Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set ». In : *Physical Review B* 54 (1996), p. 11169-11186.
- [10] P. E. BLÖCHL. « Projector augmented-wave method ». In : *Physical Review B* 50 (1994), p. 17953-17979.
- [11] John P. PERDEW et al. « Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces ». In : *Physical Review Letters* 100 (2008), p. 136406.
- [12] S. L. DUDAREV et al. « Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study ». In : *Physical Review B* 57 (1998), p. 1505-1509.
- [13] Hendrik J. MONKHORST et James D. PACK. « Special points for Brillouin-zone integrations ». In : *Physical Review B* 13 (1976), p. 5188-5192.
- [14] Xiaowei HE et al. « TB2J: A tight-binding model for magnetic interactions ». In : *Journal of Physics: Condensed Matter* 33.32 (2021), p. 325901.
- [15] V. SCATTURIN et al. « Magnetic structures of 3d transition metal double fluorides, KMeF₃ ». In : *Acta Crystallographica* 14.1 (jan. 1961), p. 19-26.
- [16] Libor ŠMEJKAL, Jairo SINOVA et Tomáš JUNGWIRTH. « Emerging Research Landscape of Altermagnetism ». In : *Physical Review X* 12 (4 2022), p. 040501.
- [17] and T.Jungwirth L.ŠMEJKAL J.Sinova. « Emerging research landscape of altermagnetism ». In : *Phys.Rev.X* 12 (2022), p. 040501.
- [18] Libor ŠMEJKAL, Jairo SINOVA et Tomáš JUNGWIRTH. « Beyond Ferromagnetism and Antiferromagnetism: Altermagnetism ». In : *Phys. Rev. X* 12 (4 2022), p. 040501.
- [19] Satoru HAYAMI et al. « Classification of atomic-scale multipoles under crystallographic point groups and application to linear response tensors ». In : *Phys. Rev. B* 98 (16 oct. 2018), p. 165110.

Chapitre 9

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est consacré à l'exploration théorique de stratégies visant à concevoir des pérovskites multifonctionnelles, en se focalisant sur le rôle fondamental du sous-réseau anionique comme levier pour contrôler leurs propriétés magnétoélectriques. Guidée par des calculs *ab initio* basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), notre démarche a suivi un parcours logique, allant de l'identification d'un verrou scientifique à la proposition d'une solution ciblée, tout en approfondissant les mécanismes physiques sous-jacents.

Le point de départ de notre investigation, détaillé au **chapitre 6**, fut l'étude de la pérovskite **BiCoO₃**. Ce composé, bien que doté d'ingrédients a priori favorables : un cation Co^{3+} Jahn-Teller et un cation Bi^{3+} avec un doublet non-liant stéréoactif – présente un paradoxe. Nos calculs ont confirmé que sa structure fondamentale, caractérisée par un ordre anti-ferromagnétique de type C (C-AFM), est un **anti-magnétoélectrique de premier ordre**. Autrement dit, bien que des réponses magnétoélectriques locales existent, la symétrie globale du système impose leur annulation stricte, interdisant l'émergence d'un couplage linéaire net. L'analyse des charges dynamiques magnétiques (DMC) a permis de quantifier cette annulation et de mettre en lumière l'existence d'une réponse magnétoélectrique de second ordre, plus faible et complexe. Ce diagnostic précis a établi la nécessité de briser les symétries fondamentales de ce matériau pour libérer son potentiel.

Le cœur de cette thèse, exposé au **chapitre 7**, a consisté à mettre en œuvre une stratégie pour lever ce verrou : **la substitution anionique**. En modélisant des composés de type **BiCoO_{3-x}X_x** où l'oxygène est partiellement substitué par de l'azote ($X=\text{N}$) ou du fluor ($X=\text{F}$), nous avons démontré la viabilité de cette approche. Cette perturbation chimique ciblée modifie l'environnement local des cations Co^{3+} et rompt la symétrie qui liait les sous-réseaux magnétiques. Par conséquent, la compensation des tenseurs magnétoélectriques locaux est levée, ce qui induit une polarisation électrique spontanée et, de manière cruciale, une **réponse magnétoélectrique linéaire nette**. Cette étude a ainsi validé que l'ingénierie du réseau anionique est un outil efficace pour transformer un état anti-magnétoélectrique latent en une fonctionnalité magnétoélectrique active.

Afin de mieux comprendre les interactions fondamentales à l'œuvre, le **chapitre 8** a élargi notre perspective à l'étude du système modèle **KCoF₃**. Cette analyse a permis de dé-

mêler l'interconnexion complexe entre la structure, le magnétisme et l'ordre orbital. Nous avons mis en évidence qu'une **instabilité Jahn-Teller de premier ordre** est à l'origine d'une distorsion structurale qui, à son tour, dicte un ordre orbital coopératif. Cet ordre orbital est intimement lié à l'établissement d'une configuration magnétique spécifique qui présente les signatures de l'**altermagnétisme**. Nous avons identifié une levée de dégénérescence des bandes électroniques dépendant du spin et du moment $\mathbf{k}$, dont l'origine a été tracée à une composante multipolaire de type octupolaire. Cette investigation a fourni un éclairage fondamental sur la manière dont des distorsions subtiles peuvent engendrer des états électroniques et magnétiques exotiques.

En synthèse, cette thèse a démontré de manière concluante que le sous-réseau anionique est un acteur central et un degré de liberté puissant dans la conception de matériaux multifonctionnels. En passant de la confirmation d'un état anti-magnétoélectrique dans BiCoO_3 à son activation par substitution anionique, et en élucidant les mécanismes fondamentaux de couplage dans KCoF_3 , nous avons établi un principe de conception robuste. L'ingénierie anionique se révèle être une voie prometteuse pour surmonter les contraintes de symétrie, souvent rédhibitoires, et pour concevoir rationnellement une nouvelle génération de pérovskites aux propriétés magnétoélectriques optimisées pour les applications futures.

Annexes

Détermination expérimentale du groupe d'espace

Loi de Bragg

La loi de Bragg découle de l'application des lois de Snell-Descartes sur la réflexion et des

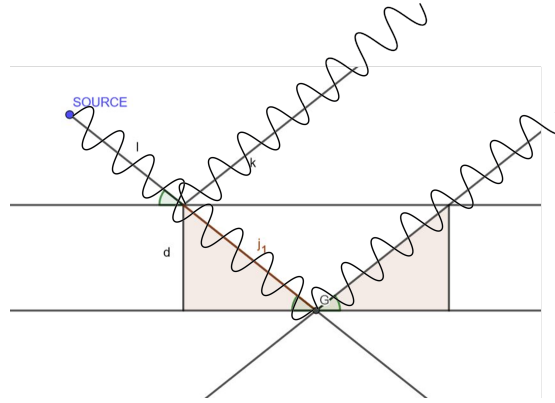


FIGURE 9.1 – Preuve géométrique de la loi de Bragg

conditions d'interférences constructives [1]. Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal, il est réfléchi par les différents plans atomiques. Selon Snell-Descartes, l'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence pour chaque plan [2]. Pour que les ondes réfléchies interfèrent constructivement, la différence de marche entre deux rayons réfléchis par des plans adjacents ($2 \times j_1$ sur la Fig.9.1) doit être un multiple entier de la longueur d'onde. De plus, en utilisant les relations trigonométriques dans un triangle rectangle, on montre que $j_1 = \sin \theta \times d_{hkl}$. Cette condition, combinée à la géométrie du cristal, aboutit à la formule de Bragg [3] :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (9.1)$$

Facteur de Structure F_{hkl}

Le facteur de structure F_{hkl} prend en compte la distribution des atomes dans la maille élémentaire et est donné par [4] :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (9.2)$$

où la somme est effectuée sur tous les atomes j de la maille élémentaire :

- f_j est le facteur de diffusion atomique de l'atome j , pour les rayons X il est la transformée de Fourier de sa densité électronique (généralement $Z \nearrow, f_j \nearrow$) [5],
- x_j, y_j, z_j sont les coordonnées fractionnaires de l'atome j .

Pour qu'une réflexion soit observée, F_{hkl} doit être non nul [6]. Chaque réseau et modes associés entraîne alors des conditions de réflexion [1] :

Réseau Cubique Simple (SC) :

Pour un réseau cubique simple, les réflexions sont permises pour tous les indices (h, k, l) .

Réseau Cubique Centré (BCC) :

Pour un réseau cubique centré, une réflexion est observée seulement si la somme $h + k + l$ est paire. Cela découle de l'ajout d'une position supplémentaire $(0.5, 0.5, 0.5)$ dans la maille élémentaire [2] :

$$F_{hkl}^{\text{bcc}} = f (1 + e^{\pi i(h+k+l)})$$

Pour que F_{hkl}^{bcc} soit non nul, il faut que $e^{\pi i(h+k+l)} = 1$, ce qui se produit si $h + k + l$ est pair.

Réseau Cubique à Faces Centrées (FCC) :

Pour un réseau cubique à faces centrées, une réflexion est observée seulement si h, k, l sont tous impairs ou tous pairs. Cela est dû aux positions supplémentaires $(0.5, 0.5, 0)$, $(0.5, 0, 0.5)$, $(0, 0.5, 0.5)$ dans la maille élémentaire [1] :

$$F_{hkl}^{\text{fcc}} = f (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(l+h)})$$

Pour que F_{hkl}^{fcc} soit non nul, les termes exponentiels doivent s'additionner de manière constructive, ce qui arrive quand h, k, l sont tous impairs ou tous pairs.

Les plans de glissement introduisent des conditions de réflexion spécifiques, nommées conditions de réflexion zonale n'incluant que deux indices de Miller.

Exemple du plan de glissement a :

Un plan de glissement a est perpendiculaire à l'axe a et implique une translation de $\frac{1}{2}$ le long des axes b ou c (ou une combinaison des deux). En considérant un atome à la position (x, y, z) dans la maille élémentaire. L'opération de symétrie du plan de glissement a translate la position de cet atome à :

$$(-x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2})$$

L'amplitude de diffusion pour une réflexion (h, k, l) est proportionnelle à :

$$f \left(e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{2\pi i(h(-x)+k(y+\frac{1}{2})+l(z+\frac{1}{2}))} \right)$$

En développant cette expression :

$$f \left(e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{-2\pi i h x} \cdot e^{2\pi i(ky+lz)} \cdot e^{\pi i(k+l)} \right)$$

Le terme $e^{\pi i(k+l)}$ est déterminant et peut prendre deux valeurs :

- Si $k + l$ est pair ($k + l = 2n$), alors $e^{\pi i(k+l)} = e^{2\pi i n} = 1$
- Si $k + l$ est impair, alors $e^{\pi i(k+l)} = -1$

Donc, l'amplitude de diffusion devient :

TABLE 9.1 – Conditions de réflexion

Condition de réflexion	Type de centrage de la cellule	Symbole de centrage
Aucune	Primitive	P R (axes rhomboédriques)
$h + k = 2n$	Centrée sur les faces C	C
$k + l = 2n$	Centrée sur les faces A	A
$l + h = 2n$	Centrée sur les faces B	B
$h + k + l = 2n$	Centrée sur le corps	I
$h + k, h + l$ et $k + l = 2n$ ou : h, k, l tous impairs ou tous pairs	Toutes faces centrées	F
$-h + k + l = 3n$ $h - k + l = 3n$	Centrage rhomboédrique Centrage rhomboédrique	R (axes hexagonaux)
$h - k = 3n$	Centrage hexagonal	H
$h + k + l = 3n$	Centrage D	D

– Pour $k + l$ pair :

$$f \left(e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{-2\pi i h x} \cdot e^{2\pi i(ky+lz)} \right)$$

– Pour $k + l$ impair :

$$f \left(e^{2\pi i(hx+ky+lz)} - e^{-2\pi i h x} \cdot e^{2\pi i(ky+lz)} \right) = 0$$

Dans le cas où $k + l$ est impair, les deux termes s'annulent, résultant en une amplitude de diffusion nulle. Seules les réflexions où $k + l$ est pair ($k + l = 2n$) auront une amplitude non nulle et seront observées.

Les axes hélicoïdaux introduisent des conditions de réflexion spécifiques, nommés conditions de réflexion sérielle n'incluant qu'un seul indice de Miller.

Exemple de l'axe hélicoïdal 2_1 :

Un axe hélicoïdal 2_1 parallèle à l'axe c duplique l'atome situé en position (x, y, z) , en atome équivalent en position $(-x, -y, z + \frac{1}{2})$.

Le facteur de structure pour une réflexion (h, k, l) sera alors :

$$\begin{aligned} F(hkl) &= f \cdot \left(e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{2\pi i(-hx-ky+l(z+\frac{1}{2}))} \right) \\ &= f \cdot \left(e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{(-2\pi i(hx+ky-lz))} \cdot e^{(\pi i l)} \right) \end{aligned}$$

On peut voir que pour l impair, le terme $e^{(\pi i l)}$ vaut -1 , ce qui conduit à des extinctions systématiques.

Toutes les conditions de réflexions sont reportées dans le volume A destables internationales de cristallographie [7, 8, 9] et un exemple est donné en (Tab. 9.1).

Réseau réciproque :

Le réseau réciproque est une construction mathématique qui représente la transformée de Fourier du réseau cristallin direct dans l'espace réel. Il est composé de points dont les coordonnées sont inversement proportionnelles aux distances interréticulaires du réseau direct. Les conditions de diffraction de Laue (équivalentes à la loi de Bragg), satisfaites lorsque le vecteur de diffusion coïncide avec un vecteur du réseau réciproque, fait que la DRX produit un motif de diffraction qui correspond directement au réseau réciproque du cristal. Dans l'étude des structures cristallines, nous distinguons les vecteurs du réseau direct ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$) et ceux du réseau réciproque ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$). Le vecteur de diffusion $\mathbf{Q}$ quant à lui se définit comme la différence entre le vecteur d'onde diffusé $\mathbf{k}'$ et le vecteur d'onde incident $\mathbf{k}$. Les vecteurs du réseau réciproque sont mathématiquement liés à ceux du réseau direct par les relations :

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{V}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}{V}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}{V}$$

où $V = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ représente le volume de la maille élémentaire du réseau direct.

9.1 Diffraction des rayons X et diffraction électronique

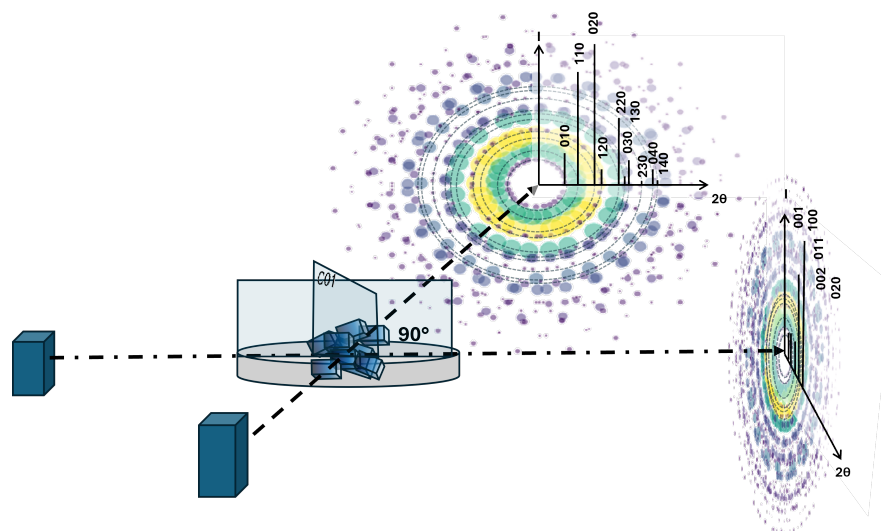
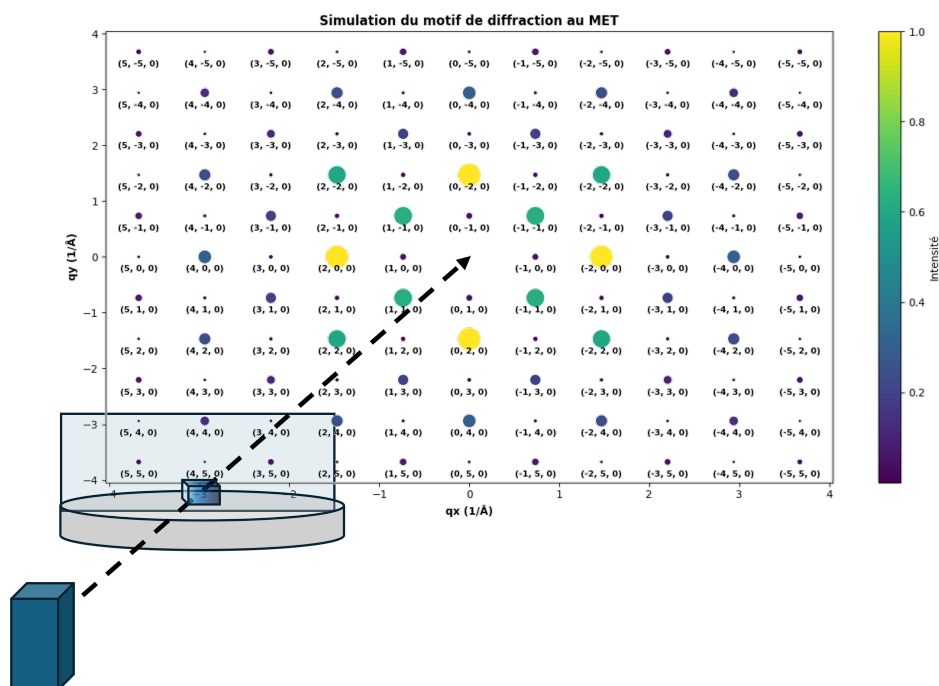
La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique non destructive essentielle en science des matériaux pour l'élucidation des structures cristallines. Les rayons X (0.1 Å–100 Å) possèdent une longueur d'onde correspondant aux distances interatomiques dans les cristaux, générant des phénomènes d'interférence qui révèlent paramètres de maille, positions atomiques et symétrie cristalline.

DRX sur poudre : Cette méthode utilise un échantillon polycristallin où des cristallites orientés aléatoirement génèrent des cônes de diffraction qui, interceptés par un détecteur, produisent des anneaux de Debye-Scherrer (Fig. 9.2). L'intensité intégrée de ces anneaux fournit un diffractogramme unidimensionnel représentant la superposition des réflexions de Bragg. Simple en préparation, cette technique est limitée par le chevauchement des pics pour les structures complexes.

DRX sur monocristal :

Cette approche emploie un cristal unique (10 µm–100 µm) orienté séquentiellement dans le faisceau pour explorer l'espace réciproque (Fig. 9.3). Le motif tridimensionnel résultant présente des taches discrètes correspondant aux réflexions de Bragg indexées par leurs indices de Miller (hkl). Cette méthode permet une détermination structurale plus précise avec résolution sub-angström, mais requiert des cristaux de haute qualité.

Diffraction électronique par TEM : Cette technique exploite la dualité onde-particule des électrons, dont la longueur d'onde (0.01 Å–0.001 Å) est nettement inférieure à celle des rayons X. Selon la construction d'Ewald, le rayon de la sphère ($r = 1/\lambda$) étant inversement proportionnel à λ , les électrons permettent l'observation simultanée de nombreuses

FIGURE 9.2 – Motif de diffraction simulé d'une poudre orientée de BiCoO_3 FIGURE 9.3 – Motif de diffraction simulé TEM d'un monocristal de BiCoO_3

réflexions de Bragg. Cette propriété facilite l'analyse d'échantillons nanométriques avec une sensibilité exceptionnelle aux variations du potentiel électrostatique. Malgré la nécessité d'échantillons ultrafins (< 100 nm) et les effets de diffusion multiple, cette méthode combine avantageusement imagerie haute résolution et diffraction locale, idéale pour caractériser interfaces et défauts cristallins.

Opérations de symétrie du groupe de spin de KCoF_3

TABLE 9.2 – Opérations de symétrie du groupe de spin de KCoF_3 . La notation de Seitz est de la forme $\{S \mid R \mid \tau\}$, où S est la rotation de spin, R la rotation spatiale et τ la translation.

[illegible]

Suite à la page suivante

Suite à la page suivante

Suite à la page suivante

[illegible]

Suite à la page suivante

Suite à la page suivante

Suite à la page suivante

[illegible]

Décomposition Multipolaire de la Matrice de Densité

Le point de départ est la matrice de densité locale d'un site atomique i , $\rho_{i,m,m',s,s'}$. Le package `multipyles`, suivant le formalisme de Bultmark et al., décompose cette matrice en une base de tenseurs irréductibles, les moments multipolaires $w_{i,k,p,r,t}^{(\nu)}$.

Chaque moment est caractérisé par :

- $\nu \in \{0, 1\}$: La **parité au renversement du temps**. $\nu = 1$ correspond aux moments magnétiques.
- k, p : Les **rangs des parties orbitale et de spin**.
- r : Le **rang du moment total**, résultant du couplage de k et p .
- $t \in \{-r, \dots, r\}$: La **projection** du moment total.

Notre objectif est de construire une représentation tensorielle 3x3, M , qui encapsule l'information magnétique des bas rangs ($r = 0, 1, 2$) pour un site atomique donné.

9.2 Agrégation des Moments Sphériques par Rang

Pour construire le tenseur, il est d'abord nécessaire d'agréger toutes les contributions magnétiques ($\nu = 1$) qui partagent le même rang total r . Pour un site atomique donné (indice i omis), on définit le moment magnétique sphérique agrégé W_{rt} :

$$W_{rt} = \sum_{k,p} w_{k,p,r,t}^{(\nu=1)} \quad (9.3)$$

Nous nous concentrons sur les rangs qui peuvent être représentés dans un tenseur 3x3 :

Moment Monopolaire Agrégé ($r = 0$). L'unique composante W_{00} (un scalaire) est liée à la trace du tenseur.

Moment Dipolaire Agrégé ($r = 1$). L'ensemble $\{W_{1t}\}$ pour $t \in \{-1, 0, 1\}$ décrit le moment dipolaire total.

Moment Quadrupolaire Agrégé ($r = 2$). L'ensemble $\{W_{2t}\}$ pour $t \in \{-2, \dots, 2\}$ décrit le moment quadrupolaire total.

9.3 Construction des Tenseurs Cartésiens par Rang

9.3.1 Contribution Monopolaire ($r = 0$) : La Trace

Le moment monopolaire magnétique W_{00} contribue de manière isotrope à la diagonale du tenseur, formant la partie de trace $M^{(r=0)}$:

$$M_{ij}^{(r=0)} = \frac{1}{\sqrt{3}} W_{00} \delta_{ij} \quad (9.4)$$

La trace du tenseur total est donc $\text{Tr}(M) = \sqrt{3} W_{00}$.

9.3.2 Contribution Dipolaire ($r = 1$) : Le Tenseur Antisymétrique

Le moment dipolaire, un vecteur m , génère la partie antisymétrique $A = M^{(r=1)}$. Le vecteur m est calculé comme suit :

$$m_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (W_{1,-1} - W_{1,1}) \quad (9.5)$$

$$m_y = \frac{i}{\sqrt{2}} (W_{1,-1} + W_{1,1}) \quad (9.6)$$

$$m_z = W_{1,0} \quad (9.7)$$

Puis le tenseur antisymétrique A est construit :

$$A = \begin{pmatrix} 0 & -m_z & m_y \\ m_z & 0 & -m_x \\ -m_y & m_x & 0 \end{pmatrix} \quad (9.8)$$

9.3.3 Contribution Quadrupolaire ($r = 2$) : Le Tenseur Symétrique sans Trace

Le moment quadrupolaire génère la partie symétrique et de trace nulle du tenseur, $Q = M^{(r=2)}$. Ses composantes sont :

$$Q_{zz} = W_{2,0} \quad (9.9)$$

$$Q_{xx} = -\frac{1}{2}W_{2,0} + \frac{\sqrt{6}}{4}(W_{2,2} + W_{2,-2}) \quad (9.10)$$

$$Q_{yy} = -\frac{1}{2}W_{2,0} - \frac{\sqrt{6}}{4}(W_{2,2} + W_{2,-2}) \quad (9.11)$$

$$Q_{xy} = \frac{-i\sqrt{6}}{4}(W_{2,2} - W_{2,-2}) \quad (9.12)$$

$$Q_{xz} = \frac{1}{2}(W_{2,-1} - W_{2,1}) \quad (9.13)$$

$$Q_{yz} = \frac{i}{2}(W_{2,-1} + W_{2,1}) \quad (9.14)$$

Par construction, ce tenseur est symétrique ($Q_{ji} = Q_{ij}$) et à trace nulle.

9.4 Tenseur Magnétique Total et sa Décomposition

Le tenseur magnétique final M est la somme des contributions de chaque rang :

$$M = M^{(r=0)} + M^{(r=1)} + M^{(r=2)} = \frac{\text{Tr}(M)}{3}I + A + Q \quad (9.15)$$

où I est la matrice identité. Ce tenseur peut être décomposé pour extraire chaque contribution physique.

1. Trace (Partie Monopolaire) La trace est la somme des éléments diagonaux. Elle représente la contribution scalaire isotrope.

$$\text{Tr}(M) = M_{xx} + M_{yy} + M_{zz} \quad (9.16)$$

2. Partie Antisymétrique (Partie Dipolaire) Cette partie est obtenue via l'opération d'antisymétrisation. Elle contient l'information du moment dipolaire vectoriel.

$$M_A = \frac{1}{2}(M - M^T) = A \quad (9.17)$$

Le vecteur dipolaire m peut être retrouvé à partir de M_A : $m_x = -M_{A,23}$, $m_y = M_{A,13}$, $m_z = -M_{A,12}$.

3. Partie Symétrique (Monopolaire + Quadrupolaire) Cette partie est obtenue via l'opération de symétrisation.

$$M_S = \frac{1}{2}(M + M^T) = \frac{\text{Tr}(M)}{3}I + Q \quad (9.18)$$

Elle contient à la fois la contribution scalaire (via sa trace) et la contribution quadrupolaire (via son anisotropie). Pour isoler le quadrupole pur, il faut la rendre sans trace.

4. Partie Symétrique sans Trace (Partie Quadrupolaire) C'est la partie de M qui décrit l'anisotropie purement quadrupolaire.

$$M_S^0 = M_S - \frac{\text{Tr}(M)}{3}I = \frac{1}{2}(M + M^T) - \frac{\text{Tr}(M)}{3}I = Q \quad (9.19)$$

Cette décomposition permet une analyse complète des différentes composantes du magnétisme.

Annexe : Fondements Théoriques de la Transformation Sphérique-Cartésienne

Les formules de conversion entre les moments sphériques W_{rt} et les tenseurs cartésiens découlent d'une relation mathématique fondamentale entre la base des harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \phi)$ et celle des tenseurs cartésiens irréductibles.

Origine des Coefficients

La conversion est obtenue en exprimant les tenseurs cartésiens sous une forme irréductible qui se transforme comme les harmoniques sphériques. Par exemple, le scalaire 1, le vecteur (x, y, z) , et le tenseur symétrique de trace nulle $(3z^2 - r^2, \dots)$ se transforment respectivement comme les harmoniques de rang $l = 0, 1, 2$. Cette correspondance fixe la forme des coefficients.

1. **Combinaisons Linéaires** ($W_{rt} \pm W_{r,-t}$) : Elles sont nécessaires pour construire des tenseurs cartésiens réels à partir des harmoniques sphériques, qui sont complexes pour $t \neq 0$ via la relation $e^{\pm it\phi}$.
2. **Facteurs Imaginaires** i : Ils proviennent de la décomposition de $e^{\pm it\phi}$ en sinus et cosinus, permettant de séparer les composantes (par exemple, x et y).
3. **Coefficients Numériques** ($\sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{6}/4, \dots$) : Ces facteurs sont les **coefficients de Clebsch-Gordan** (ou des termes proportionnels) qui assurent que la transformation entre les bases est unitaire (conserve la norme) et respecte les symétries de rotation. Ils sont fixes et universels pour un rang donné.

Dans le formalisme de `multiples`, le calcul de ces coefficients est réalisé par les fonctions de couplage. Les formules présentées dans ce document effectuent la dernière étape : la projection de ces moments sphériques sur la base des tenseurs cartésiens, plus intuitive pour l'analyse physique.

Permutation des atomes par les opérations de symétrie de KCoF_3

Opération 1 :		Opération 2 : $W =$		Opération 3 : $W =$		Opération 4 : $W =$	
$W = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	
$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$		$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$		$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$		$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	
Init	Proj	Init	Proj	Init	Proj	Init	Proj
K ₁	K ₁	K ₁	K ₁	K ₁	K ₁	K ₁	K ₁
K ₂	K ₂	K ₂	K ₂	K ₂	K ₂	K ₂	K ₂
K ₃	K ₃	K ₃	K ₃	K ₃	K ₃	K ₃	K ₃
K ₄	K ₄	K ₄	K ₄	K ₄	K ₄	K ₄	K ₄
Co ₁	Co ₁	Co ₁	Co ₃	Co ₁	Co ₃	Co ₁	Co ₁
Co ₂	Co ₂	Co ₂	Co ₄	Co ₂	Co ₄	Co ₂	Co ₂
Co ₃	Co ₃	Co ₃	Co ₁	Co ₃	Co ₁	Co ₃	Co ₃
Co ₄	Co ₄	Co ₄	Co ₂	Co ₄	Co ₂	Co ₄	Co ₄
Fa ₁	Fa ₁	Fa ₁	Fa ₁	Fa ₁	Fa ₁	Fa ₁	Fa ₁
Fa ₂	Fa ₂	Fa ₂	Fa ₂	Fa ₂	Fa ₂	Fa ₂	Fa ₂
Fa ₃	Fa ₃	Fa ₃	Fa ₃	Fa ₃	Fa ₃	Fa ₃	Fa ₃
Fa ₄	Fa ₄	Fa ₄	Fa ₄	Fa ₄	Fa ₄	Fa ₄	Fa ₄
Fb ₁	Fb ₁	Fb ₁	Fb ₄	Fb ₁	Fb ₅	Fb ₁	Fb ₆
Fb ₂	Fb ₂	Fb ₂	Fb ₈	Fb ₂	Fb ₇	Fb ₂	Fb ₃
Fb ₃	Fb ₃	Fb ₃	Fb ₇	Fb ₃	Fb ₈	Fb ₃	Fb ₂
Fb ₄	Fb ₄	Fb ₄	Fb ₁	Fb ₄	Fb ₆	Fb ₄	Fb ₅
Fb ₅	Fb ₅	Fb ₅	Fb ₆	Fb ₅	Fb ₁	Fb ₅	Fb ₄
Fb ₆	Fb ₆	Fb ₆	Fb ₅	Fb ₆	Fb ₄	Fb ₆	Fb ₁
Fb ₇	Fb ₇	Fb ₇	Fb ₃	Fb ₇	Fb ₂	Fb ₇	Fb ₈
Fb ₈	Fb ₈	Fb ₈	Fb ₂	Fb ₈	Fb ₃	Fb ₈	Fb ₇

Opération 5 : $W = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$		Opération 6 : $W = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$		Opération 7 : $W = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$		Opération 8 : $W = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	
Init	Proj	Init	Proj	Init	Proj	Init	Proj
K ₁	K ₂	K ₁	K ₂	K ₁	K ₂	K ₁	K ₂
K ₂	K ₁	K ₂	K ₁	K ₂	K ₁	K ₂	K ₁
K ₃	K ₄	K ₃	K ₄	K ₃	K ₄	K ₃	K ₄
K ₄	K ₃	K ₄	K ₃	K ₄	K ₃	K ₄	K ₃
Co ₁	Co ₁	Co ₁	Co ₃	Co ₁	Co ₃	Co ₁	Co ₁
Co ₂	Co ₂	Co ₂	Co ₄	Co ₂	Co ₄	Co ₂	Co ₂
Co ₃	Co ₃	Co ₃	Co ₁	Co ₃	Co ₁	Co ₃	Co ₃
Co ₄	Co ₄	Co ₄	Co ₂	Co ₄	Co ₂	Co ₄	Co ₄
Fa ₁	Fa ₃	Fa ₁	Fa ₃	Fa ₁	Fa ₃	Fa ₁	Fa ₃
Fa ₂	Fa ₄	Fa ₂	Fa ₄	Fa ₂	Fa ₄	Fa ₂	Fa ₄
Fa ₃	Fa ₁	Fa ₃	Fa ₁	Fa ₃	Fa ₁	Fa ₃	Fa ₁
Fa ₄	Fa ₂	Fa ₄	Fa ₂	Fa ₄	Fa ₂	Fa ₄	Fa ₂
Fb ₁	Fb ₆	Fb ₁	Fb ₅	Fb ₁	Fb ₄	Fb ₁	Fb ₁
Fb ₂	Fb ₃	Fb ₂	Fb ₇	Fb ₂	Fb ₈	Fb ₂	Fb ₂
Fb ₃	Fb ₂	Fb ₃	Fb ₈	Fb ₃	Fb ₇	Fb ₃	Fb ₃
Fb ₄	Fb ₅	Fb ₄	Fb ₆	Fb ₄	Fb ₁	Fb ₄	Fb ₄
Fb ₅	Fb ₄	Fb ₅	Fb ₁	Fb ₅	Fb ₆	Fb ₅	Fb ₅
Fb ₆	Fb ₁	Fb ₆	Fb ₄	Fb ₆	Fb ₅	Fb ₆	Fb ₆
Fb ₇	Fb ₈	Fb ₇	Fb ₂	Fb ₇	Fb ₃	Fb ₇	Fb ₇
Fb ₈	Fb ₇	Fb ₈	Fb ₃	Fb ₈	Fb ₂	Fb ₈	Fb ₈

Opération 9 :		Opération 10 : $W =$		Opération 11 : $W =$		Opération 12 : $W =$	
$W = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	
$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$		$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0 \end{pmatrix}$		$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0 \end{pmatrix}$		$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0 \end{pmatrix}$	
Init	Proj	Init	Proj	Init	Proj	Init	Proj
K ₁	K ₃	K ₁	K ₃	K ₁	K ₃	K ₁	K ₄
K ₂	K ₄	K ₂	K ₄	K ₂	K ₄	K ₂	K ₃
K ₃	K ₁	K ₃	K ₁	K ₃	K ₁	K ₃	K ₂
K ₄	K ₂	K ₄	K ₂	K ₄	K ₂	K ₄	K ₁
Co ₁	Co ₄	Co ₁	Co ₂	Co ₁	Co ₂	Co ₁	Co ₂
Co ₂	Co ₃	Co ₂	Co ₁	Co ₂	Co ₁	Co ₂	Co ₁
Co ₃	Co ₂	Co ₃	Co ₄	Co ₃	Co ₄	Co ₃	Co ₄
Co ₄	Co ₁	Co ₄	Co ₃	Co ₄	Co ₃	Co ₄	Co ₃
Fa ₁	Fa ₄	Fa ₁	Fa ₄	Fa ₁	Fa ₄	Fa ₁	Fa ₂
Fa ₂	Fa ₃	Fa ₂	Fa ₃	Fa ₂	Fa ₃	Fa ₂	Fa ₁
Fa ₃	Fa ₂	Fa ₃	Fa ₂	Fa ₃	Fa ₂	Fa ₃	Fa ₄
Fa ₄	Fa ₁	Fa ₄	Fa ₁	Fa ₄	Fa ₁	Fa ₄	Fa ₃
Fb ₁	Fb ₇	Fb ₁	Fb ₃	Fb ₁	Fb ₂	Fb ₁	N/A
Fb ₂	Fb ₅	Fb ₂	Fb ₆	Fb ₂	Fb ₁	Fb ₂	N/A
Fb ₃	Fb ₄	Fb ₃	Fb ₁	Fb ₃	Fb ₆	Fb ₃	N/A
Fb ₄	Fb ₃	Fb ₄	Fb ₇	Fb ₄	Fb ₈	Fb ₄	N/A
Fb ₅	Fb ₂	Fb ₅	Fb ₈	Fb ₅	Fb ₇	Fb ₅	N/A
Fb ₆	Fb ₈	Fb ₆	Fb ₂	Fb ₆	Fb ₃	Fb ₆	N/A
Fb ₇	Fb ₁	Fb ₇	Fb ₄	Fb ₇	Fb ₅	Fb ₇	N/A
Fb ₈	Fb ₆	Fb ₈	Fb ₅	Fb ₈	Fb ₄	Fb ₈	N/A

Opération 13 : $W =$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$$

Opération 14 :

$$W = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Opération 15 :

$$W = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Opération 16 :

$$W = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$$

Init	Proj	Init	Proj	Init	Proj	Init	Proj
K ₁	K ₄	K ₁	K ₄	K ₁	K ₄	K ₁	K ₄
K ₂	K ₃	K ₂	K ₃	K ₂	K ₃	K ₂	K ₃
K ₃	K ₂	K ₃	K ₂	K ₃	K ₂	K ₃	K ₂
K ₄	K ₁	K ₄	K ₁	K ₄	K ₁	K ₄	K ₁
Co ₁	Co ₄	Co ₁	Co ₂	Co ₁	Co ₂	Co ₁	Co ₄
Co ₂	Co ₃	Co ₂	Co ₁	Co ₂	Co ₁	Co ₂	Co ₃
Co ₃	Co ₂	Co ₃	Co ₄	Co ₃	Co ₄	Co ₃	Co ₂
Co ₄	Co ₁	Co ₄	Co ₃	Co ₄	Co ₃	Co ₄	Co ₁
Fa ₁	Fa ₂	Fa ₁	Fa ₂	Fa ₁	Fa ₂	Fa ₁	Fa ₂
Fa ₂	Fa ₁	Fa ₂	Fa ₁	Fa ₂	Fa ₁	Fa ₂	Fa ₁
Fa ₃	Fa ₄	Fa ₃	Fa ₄	Fa ₃	Fa ₄	Fa ₃	Fa ₄
Fa ₄	Fa ₃	Fa ₄	Fa ₃	Fa ₄	Fa ₃	Fa ₄	Fa ₃
Fb ₁	Fb ₈	Fb ₁	Fb ₂	Fb ₁	Fb ₃	Fb ₁	Fb ₇
Fb ₂	Fb ₄	Fb ₂	Fb ₁	Fb ₂	Fb ₆	Fb ₂	Fb ₅
Fb ₃	Fb ₅	Fb ₃	Fb ₆	Fb ₃	Fb ₁	Fb ₃	Fb ₄
Fb ₄	Fb ₂	Fb ₄	Fb ₈	Fb ₄	Fb ₇	Fb ₄	Fb ₃
Fb ₅	Fb ₃	Fb ₅	Fb ₇	Fb ₅	Fb ₈	Fb ₅	Fb ₂
Fb ₆	Fb ₇	Fb ₆	Fb ₃	Fb ₆	Fb ₂	Fb ₆	Fb ₈
Fb ₇	Fb ₆	Fb ₇	Fb ₅	Fb ₇	Fb ₄	Fb ₇	Fb ₁
Fb ₈	Fb ₁	Fb ₈	Fb ₄	Fb ₈	Fb ₅	Fb ₈	Fb ₆

Impliquant T-reversal (Opérations 17 à 32)

Opération 17 : $W =$

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$$

Opération 18 :

$$W = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Opération 19 :

$$W = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Opération 20 :

$$W = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$$

Init	Proj	Init	Proj	Init	Proj	Init	Proj
K ₁	K ₁	K ₁	K ₁	K ₁	K ₁	K ₁	K ₁
K ₂	K ₂	K ₂	K ₂	K ₂	K ₂	K ₂	K ₂
K ₃	K ₃	K ₃	K ₃	K ₃	K ₃	K ₃	K ₃
K ₄	K ₄	K ₄	K ₄	K ₄	K ₄	K ₄	K ₄
Co ₁	Co ₄	Co ₁	Co ₂	Co ₁	Co ₂	Co ₁	Co ₄
Co ₂	Co ₃	Co ₂	Co ₁	Co ₂	Co ₁	Co ₂	Co ₃
Co ₃	Co ₂	Co ₃	Co ₄	Co ₃	Co ₄	Co ₃	Co ₂
Co ₄	Co ₁	Co ₄	Co ₃	Co ₄	Co ₃	Co ₄	Co ₁
Fa ₁	Fa ₂	Fa ₁	Fa ₂	Fa ₁	Fa ₂	Fa ₁	Fa ₂
Fa ₂	Fa ₁	Fa ₂	Fa ₁	Fa ₂	Fa ₁	Fa ₂	Fa ₁
Fa ₃	Fa ₄	Fa ₃	Fa ₄	Fa ₃	Fa ₄	Fa ₃	Fa ₄
Fa ₄	Fa ₃	Fa ₄	Fa ₃	Fa ₄	Fa ₃	Fa ₄	Fa ₃
Fb ₁	Fb ₈	Fb ₁	Fb ₂	Fb ₁	Fb ₃	Fb ₁	Fb ₇
Fb ₂	Fb ₅	Fb ₂	Fb ₆	Fb ₂	Fb ₁	Fb ₂	Fb ₄
Fb ₃	Fb ₄	Fb ₃	Fb ₁	Fb ₃	Fb ₆	Fb ₃	Fb ₅
Fb ₄	Fb ₃	Fb ₄	Fb ₇	Fb ₄	Fb ₈	Fb ₄	Fb ₂
Fb ₅	Fb ₂	Fb ₅	Fb ₈	Fb ₅	Fb ₇	Fb ₅	Fb ₃
Fb ₆	Fb ₇	Fb ₆	Fb ₃	Fb ₆	Fb ₂	Fb ₆	Fb ₈
Fb ₇	Fb ₆	Fb ₇	Fb ₅	Fb ₇	Fb ₄	Fb ₇	Fb ₁
Fb ₈	Fb ₁	Fb ₈	Fb ₄	Fb ₈	Fb ₅	Fb ₈	Fb ₆

Opération 21 :		Opération 22 : $W =$		Opération 23 : $W =$		Opération 24 : $W =$	
$W = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	
$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$		$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$		$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$		$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	
Init	Proj	Init	Proj	Init	Proj	Init	Proj
K ₁	K ₂	K ₁	K ₂	K ₁	K ₂	K ₁	K ₂
K ₂	K ₁	K ₂	K ₁	K ₂	K ₁	K ₂	K ₁
K ₃	K ₄	K ₃	K ₄	K ₃	K ₄	K ₃	K ₄
K ₄	K ₃	K ₄	K ₃	K ₄	K ₃	K ₄	K ₃
Co ₁	Co ₄	Co ₁	Co ₂	Co ₁	Co ₂	Co ₁	Co ₄
Co ₂	Co ₃	Co ₂	Co ₁	Co ₂	Co ₁	Co ₂	Co ₃
Co ₃	Co ₂	Co ₃	Co ₄	Co ₃	Co ₄	Co ₃	Co ₂
Co ₄	Co ₁	Co ₄	Co ₃	Co ₄	Co ₃	Co ₄	Co ₁
Fa ₁	Fa ₄	Fa ₁	Fa ₄	Fa ₁	Fa ₄	Fa ₁	Fa ₄
Fa ₂	Fa ₃	Fa ₂	Fa ₃	Fa ₂	Fa ₃	Fa ₂	Fa ₃
Fa ₃	Fa ₂	Fa ₃	Fa ₂	Fa ₃	Fa ₂	Fa ₃	Fa ₂
Fa ₄	Fa ₁	Fa ₄	Fa ₁	Fa ₄	Fa ₁	Fa ₄	Fa ₁
Fb ₁	Fb ₇	Fb ₁	Fb ₃	Fb ₁	Fb ₂	Fb ₁	Fb ₈
Fb ₂	Fb ₄	Fb ₂	Fb ₁	Fb ₂	Fb ₆	Fb ₂	Fb ₅
Fb ₃	Fb ₅	Fb ₃	Fb ₆	Fb ₃	Fb ₁	Fb ₃	Fb ₄
Fb ₄	Fb ₂	Fb ₄	Fb ₈	Fb ₄	Fb ₇	Fb ₄	Fb ₃
Fb ₅	Fb ₃	Fb ₅	Fb ₇	Fb ₅	Fb ₈	Fb ₅	Fb ₂
Fb ₆	Fb ₈	Fb ₆	Fb ₂	Fb ₆	Fb ₃	Fb ₆	Fb ₇
Fb ₇	Fb ₁	Fb ₇	Fb ₄	Fb ₇	Fb ₅	Fb ₇	Fb ₆
Fb ₈	Fb ₆	Fb ₈	Fb ₅	Fb ₈	Fb ₄	Fb ₈	Fb ₁

Opération 25 : $W =$

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Opération 26 :

$$W = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$$

Opération 27 :

$$W = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$$

Opération 28 :

$$W = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Init	Proj	Init	Proj	Init	Proj	Init	Proj
K ₁	K ₃	K ₁	K ₃	K ₁	K ₃	K ₁	K ₃
K ₂	K ₄	K ₂	K ₄	K ₂	K ₄	K ₂	K ₄
K ₃	K ₁	K ₃	K ₁	K ₃	K ₁	K ₃	K ₁
K ₄	K ₂	K ₄	K ₂	K ₄	K ₂	K ₄	K ₂
Co ₁	Co ₁	Co ₁	Co ₃	Co ₁	Co ₃	Co ₁	Co ₁
Co ₂	Co ₂	Co ₂	Co ₄	Co ₂	Co ₄	Co ₂	Co ₂
Co ₃	Co ₃	Co ₃	Co ₁	Co ₃	Co ₁	Co ₃	Co ₃
Co ₄	Co ₄	Co ₄	Co ₂	Co ₄	Co ₂	Co ₄	Co ₄
Fa ₁	Fa ₃	Fa ₁	Fa ₃	Fa ₁	Fa ₃	Fa ₁	Fa ₃
Fa ₂	Fa ₄	Fa ₂	Fa ₄	Fa ₂	Fa ₄	Fa ₂	Fa ₄
Fa ₃	Fa ₁	Fa ₃	Fa ₁	Fa ₃	Fa ₁	Fa ₃	Fa ₁
Fa ₄	Fa ₂	Fa ₄	Fa ₂	Fa ₄	Fa ₂	Fa ₄	Fa ₂
Fb ₁	Fb ₆	Fb ₁	Fb ₅	Fb ₁	Fb ₄	Fb ₁	Fb ₁
Fb ₂	Fb ₂	Fb ₂	Fb ₈	Fb ₂	Fb ₇	Fb ₂	Fb ₃
Fb ₃	Fb ₃	Fb ₃	Fb ₇	Fb ₃	Fb ₈	Fb ₃	Fb ₂
Fb ₄	Fb ₄	Fb ₄	Fb ₁	Fb ₄	Fb ₆	Fb ₄	Fb ₅
Fb ₅	Fb ₅	Fb ₅	Fb ₆	Fb ₅	Fb ₁	Fb ₅	Fb ₄
Fb ₆	Fb ₁	Fb ₆	Fb ₄	Fb ₆	Fb ₅	Fb ₆	Fb ₆
Fb ₇	Fb ₈	Fb ₇	Fb ₂	Fb ₇	Fb ₃	Fb ₇	Fb ₇
Fb ₈	Fb ₇	Fb ₈	Fb ₃	Fb ₈	Fb ₂	Fb ₈	Fb ₈

Opération 29 :		Opération 30 : $W =$		Opération 31 : $W =$		Opération 32 : $W =$	
$W = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	
$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0 \end{pmatrix}$		$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$		$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$		$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0 \end{pmatrix}$	
Init	Proj	Init	Proj	Init	Proj	Init	Proj
K ₁	K ₄	K ₁	K ₄	K ₁	K ₄	K ₁	K ₄
K ₂	K ₃	K ₂	K ₃	K ₂	K ₃	K ₂	K ₃
K ₃	K ₂	K ₃	K ₂	K ₃	K ₂	K ₃	K ₂
K ₄	K ₁	K ₄	K ₁	K ₄	K ₁	K ₄	K ₁
Co ₁	Co ₁	Co ₁	Co ₃	Co ₁	Co ₃	Co ₁	Co ₁
Co ₂	Co ₂	Co ₂	Co ₄	Co ₂	Co ₄	Co ₂	Co ₂
Co ₃	Co ₃	Co ₃	Co ₁	Co ₃	Co ₁	Co ₃	Co ₃
Co ₄	Co ₄	Co ₄	Co ₂	Co ₄	Co ₂	Co ₄	Co ₄
Fa ₁	Fa ₁	Fa ₁	Fa ₁	Fa ₁	Fa ₁	Fa ₁	Fa ₁
Fa ₂	Fa ₂	Fa ₂	Fa ₂	Fa ₂	Fa ₂	Fa ₂	Fa ₂
Fa ₃	Fa ₃	Fa ₃	Fa ₃	Fa ₃	Fa ₃	Fa ₃	Fa ₃
Fa ₄	Fa ₄	Fa ₄	Fa ₄	Fa ₄	Fa ₄	Fa ₄	Fa ₄
Fb ₁	Fb ₁	Fb ₁	Fb ₄	Fb ₁	Fb ₅	Fb ₁	Fb ₆
Fb ₂	Fb ₃	Fb ₂	Fb ₇	Fb ₂	Fb ₈	Fb ₂	Fb ₂
Fb ₃	Fb ₂	Fb ₃	Fb ₈	Fb ₃	Fb ₇	Fb ₃	Fb ₃
Fb ₄	Fb ₅	Fb ₄	Fb ₆	Fb ₄	Fb ₁	Fb ₄	Fb ₄
Fb ₅	Fb ₄	Fb ₅	Fb ₁	Fb ₅	Fb ₆	Fb ₅	Fb ₅
Fb ₆	Fb ₆	Fb ₆	Fb ₅	Fb ₆	Fb ₄	Fb ₆	Fb ₁
Fb ₇	Fb ₇	Fb ₇	Fb ₃	Fb ₇	Fb ₂	Fb ₇	Fb ₈
Fb ₈	Fb ₈	Fb ₈	Fb ₂	Fb ₈	Fb ₃	Fb ₈	Fb ₇
