

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT DE 3^{ème} CYCLE

Présentée par

AMERI Ibrahim

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Intitulé de la formation : Physique de la Matière Condensée

Intitulée

Les calculs DFT+U: Une voie flexible pour comprendre la structure électronique et le couplage magnétique des pérovskites orthoferrites de type $RFeO_3$.

Soutenue le ../.../2022

Devant le jury composé de :

Président :

M. RACHED Djamel

Professeur

Univ. de Sidi Bel-Abbès

Examineurs :

M. ABBAR Boucif

Professeur

Univ. de Sidi Bel-Abbès

M. BENKHATOU Noureddine

Professeur

Univ. de Sidi Bel-Abbès

M. BOUKORTT Abdelkader

Professeur

Univ. de Mostaganem

M. BAGHDAD Rachid

Professeur

Univ. de Tiaret

Directeur de thèse :

M. ZAOUI Ali

Professeur

Univ. de Sidi Bel-Abbès

Année universitaire 2021-2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes très chers parents

A mes frères et mes sœurs

A mon épouse

A tous qui m'ont aidé de près ou de loin

Remerciements

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (LPCM) à l'Université de Sidi Bel-Abbès, sous la direction du Professeur **A. Zaoui**, mon encadrant également, à qui je tiens à rendre un respectueux hommage pour la chance qu'il m'a offert, sa confiance, ses conseils et l'aide qu'il m'a apporté tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je remercie sincèrement **Mr RACHED Djamel**, Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès, qui me fait l'honneur de présider le jury de cette soutenance.*

*Mes ardents remerciements s'adressent aussi à **ABBAR Boucif** et **BENKHATTOU Noureddine** Professeurs à l'Université de Sidi Bel-Abbès, **BOUKORTT Abdelkader** Professeur à l'université de Mostaganem et **BAGHDAD Rachid** Professeur à l'université de Tiaret de m'avoir fait l'honneur d'être les examinateurs de cette thèse.*

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents, à mon épouse et à toute ma famille de m'avoir certainement donné le goût de la connaissance, de m'avoir approuvé dans mes choix, pour leur écoute et pour le soutien qu'ils m'ont apporté au quotidien.

Table Des Matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Généralités sur les Pérovskites	6
1.1. Introduction	6
1.2. Description de la structure pérovskite ABO_3	6
1.3. Type des pérovskites.....	8
1.3.A. Pérovskite Tétraгонаle	8
1.3.B. Pérovskite Rhomboédrique	9
1.3.C. Pérovskite Orthorombique	9
1.3.D Pérovskite monoclinique et triclinique	10
1.4. Distortion de la structure idéale	11
1.4.1. Facteur de tolérance t	11
1.4.2. Classification de Glazer	12
1.4.3 L'électro-neutralité	13
1.5. Distorsions d'origines électronique	13
1.5.1. Champ cristallin.....	14
1.5.2. Effet Jahn-Teller	14
1.6. Magnétisme des solides	15
1.6.1. La température de Néel T_N	16
1.6.2. La variation de la susceptibilité magnétique	17
1.6.3. La Température de Curie T_c	17
1.6.4. Les interactions magnétiques	17
1.6.4.A. Ordre magnétique	18
1.6.4.B. Interaction de super-échange	18
1.6.4.C. Interaction de double échange	20
1.7. Les matériaux ferroélectriques	22

1.7.1. Définition	22
1.7.2. Historique	22
1.7.3. Classes cristallines	23
1.7.4. La piézoélectricité	23
1.7.5. La pyroélectricité	24
1.7.6. La ferroélectricité	24
1.7.7. Le cycle d'hystérésis ferroélectrique	26
1.7.8. La polarisation spontanée et le mécanisme de polarisation	27
1.8. Le Multiferroïsme dans les structures pérovskites	28
1.8.1 Historique	28
1.8.2. Etat de l'art sur les multiferroïques.....	29
1.8.3.Types de multiferroïques et natures de couplages	29
1.9. Application des matériaux multiferroïques	32
Références	33
Chapitre 2 : Approches numériques	37
2.1. Introduction	37
2.2. Problème à plusieurs corps	38
2.3. Approximation de Born-oppenheimer	39
2.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité	41
2.4.1. Théoremes de Hohenberg et Kohn.....	42
2.4.1.1. Premmier théoreme de Hohenberg et Kohn	43
2.4.1.2 Deuxieme théorème de Hohenberg et kohn.....	45
2.4.2. Equation de Kohn et Sham	47
2.4.2.1. Première approximation : transformation du système réel interactif en un système fictif non interactif	48
2.4.2.2. Deuxième approximation : formulation de l'énergie cinétique en utilisant une approche orbitalaire	50

2.4.2.3. Equation de kohn-sham.....	50
2.4.3. Fonctionnelles d'échange-corrélation	53
2.5. Les fonctionnelles de la DFT	54
2.5.1. L'approche locale de la densité	54
2.5.2. L'introduction du spin dans l'approche locale de la densité	55
2.6. Limitations de la théorie de la fonctionnelle de la densité	56
2.7. Les approximations au-delà de la DFT standard	56
2.8. Méthodes de calculs	59
2.8.1. Théorème de Bloch	60
2.8.2. Onde Plane Augmenté	61
2.8.3. LAPW	62
2.8.4. LAPW+Lo	63
2.8.5. APW+Lo	63
2.7.6. La méthode de potentiel total (L) APW+lo	64
Références	65
Chapitre 3 : Résultats & Discussions.....	67
3.1. Introduction	56
3.2. Détail de calcul	68
3.3 Analyse Structurale	69
3.4 Propriétés magnetiques	73
3.5 Propriétés électroniques	79
Conclusion et Prespectives	90

Liste des figures

FIGURE.1.1 : STRUCTURE CRISTALLINE DE LA PEROVSKITE CUBIQUE IDEALE ABO_3	7
FIGURE.1.2 : DEUX FAÇONS DE REPRESENTER LA STRUCTURE PEROVSKITE IDEALE..	8
FIGURE.1.3 : LA STRUCTURE PEROVSKITE TETRAGONALE.....	8
FIGURE.1.4 : LA STRUCTURE PEROVSKITE RHOMBOEDRIQUE.	9
FIGURE.1.5 : LA STRUCTURE PEROVSKITE ORTHORHOMBIQUE	10
FIGURE.1.5 : LA STRUCTURE PEROVSKITE MONOCLINIQUE ET TRICLINIQUE.	10
FIGURE.1.6 : DIRECTIONS DE DEFORMATION DUES AU DEPLACEMENT DE L'ION B DANS L'OCTAEDRE	12
FIGURE.1.7 : ROTATION DES OCTAEDRES DANS UNE PEROVSKITE.....	13
FIGURE.1.8 : REPRESENTATION DES TROIS ORBITALES DE LA COUCHE <i>P</i> DE L'OXYGENE ET DES CINQ ORBITALES DE LA COUCHE <i>D</i> DE L'ELEMENT DE TRANSITION.	14
FIGURE.1.9 : LEVEE DE DEGENERESCENCE DANS UN CHAMP CRISTALLIN ET PAR EFFET JAHN- TELLER.....	15
FIGURE.1.10 : DIFFERENTS ETATS MAGNETIQUES DE LA MATIERE, A) FERROMAGNETISME, B) ANTIFERROMAGNETISME, C) FERRIMAGNETISME	16
FIGURE.1.11 : AIMANTATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	17
FIGURE.1.12 : LES DIFFERENTS MODES MAGNETIQUES POUR LES SITES MANGANESE MN DANS LES MANGANITES, CERCLE BLANC: SPIN BAS, CERCLE NOIR: SPIN HAUT.....	18
FIGURE.1.13 : LES REGLES SEMI-EMPIRIQUES DE GOODENOUGH-KANAMORI-ANDERSON DE SUPER- ECHANGE.....	19
FIGURE.1.14 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU MECANISME DE DOUBLE ECHANGE. LA FLECHE ROUGE REPRESENT LE SPIN ECHANGE ENTRE Mn^{3+} ET Mn^{4+} VIA L'ANION O^{2-}	21
FIGURE.1.15 : ANGLE ENTRE SPINS LOCALISES D'IONS MANGANESE VOISINS.	21
FIGURE.1.16 : ORGANIGRAMME DES CLASSES CRISTALLINES	23

FIGURE.1.17 : REPRESENTATION DE L'EFFET DIRECT (A) ET L'EFFET INVERSE (B) DE LA PIEZOELECTRICITE..	24
FIGURE.1.18-A : DOMAINES FERROELECTRIQUES DANS UN MATERIAU CERAMIQUE	25
FIGURE.1.18-B : EVOLUTION DE L'ORIENTATION DES DOMAINES FERROELECTRIQUES SOUS L'EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE DANS UNE CERAMIQUE POLY CRISTALLINE	26
FIGURE.1.19-A : CYCLE D'HYSTERESIS FERROELECTRIQUE	26
FIGURE.1.19-B : EVOLUTION DU CYCLE D'HYSTERESIS ELECTRIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE..	27
FIGURE.1.20 : EXEMPLES D'INCLUSIONS D'UNE PHASE FERROMAGNETIQUE AU SEIN D'UNE MATRICE FERROELECTRIQUE..	31
FIGURE.2.1 : SYSTEME REEL CONSTITUE DE PLUSIEURS ELECTRONS EN INTERACTION MUTUELLE ; (B) : SYSTEME FICTIF DE FERMIONS INDEPENDANTS DE MEME ENERGIE ET DE MEME DENSITE ELECTRONIQUE QUE LE SYSTEME REEL.	48
FIGURE.2.2 : RESOLUTION AUTO-COHERENTE DU SYSTEME D'EQUATIONS DE SCHRÖDINGER A UN CORPS	52
FIGURE.3.1 : STRUCTURES CRISTALLINES DES PEROVSKITES ORTHORHOMBIQUES $RFeO_3$ (EXEMPLE DE $DyFeO_3$) (A) VUE DE COTE (B) VUE DE DESSUS.....	68
FIGURE.3.2 : DEPENDANCE DE DIVERS PARAMETRES STRUCTURAUX SUR LE RAYON DU CATION R , R_R EN UTILISANT A LA FOIS LES CONSTANTES DE RESEAU EXPERIMENTALES ET THEORIQUES.	72
FIGURE.3.3 : LA STRUCTURE MAGNETIQUE COLINEAIRE DE LA CONFIGURATION FERROMAGNETIQUE (FM) ET DES TROIS CONFIGURATIONS ANTIFERROMAGNETIQUES.....	73
FIGURE.3.4 : LA STABILITE DE LA PHASE MAGNETIQUE DES COMPOSES PEROVSKITES $RFeO_3$ ($R = Dy, Er$ ET Tm) OBTENUE (A) PAR LES CONSTANTES DE RESEAU EXPERIMENTALES ET (B) EN UTILISANT LES CONSTANTES DE	

RESEAU OPTIMISEES. LA CONFIGURATION STABLE DU G-AFM EST PRISE COMME REFERENCE.....	75
FIGURE. 3.5 : (A) LA STRUCTURE DE BANDE DES COMPOSES ANTIFERROMAGNETIQUES $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Dy}, \text{Er}$ ET Tm).....	80
FIGURE.3.5 : (B) LES VALEURS DE L'ECART D'ENERGIE EN UTILISANT A LA FOIS LES CONSTANTES DE RESEAU EXPERIMENTALES ET OPTIMISEES CALCULE PAR LA METHODE FP-LAPW EN UTILISANT L'APPROXIMATION GGA+U . LE NIVEAU DE FERMİ EST A L'ENERGIE NULLE.....	81
FIGURE.3.6 : : (A) LA DENSİTE D'ETATS TOTATE TDOS CALCULEE DES TROIS MATERIAUX SELECTIONNES ET LA DENSİTE D'ETATS PARTIELLE PDOS EN UTILISANT DES CONSTANTES DE RESEAU EXPERIMENTALES ET OPTIMISEES . LA LİNE VERT POINTİLLEE FAİT REFERENCE AU NIVEAU DE FERMİ QUI EST DECALE VERS ZERO	83
FIGURE.3.6 : LA DENSİTE D'ETATS TOTATE TDOS CALCULEE DE (B) DyFeO_3, (C) ErFeO_3 ET (D) TmFeO_3 EN UTILISANT DES CONSTANTES DE RESEAU EXPERIMENTALES ET OPTIMISEES. LA LİNE ROUGE POINTİLLEE FAİT REFERENCE AU NIVEAU DE FERMİ QUI EST DECALE VERS ZERO.....	87
FIGURE.3.7 : COURBES DE CONTOUR DE LA DİSTRİBUTION DE CHARGE DE VALENCE DES COMPOSES ANTİFERROMAGNETIQUES $R\text{FeO}_3$ ($R=\text{Dy}, \text{Er}$ ET Tm), DENSİTE DE SPİN DANS LE PLAN (1, 1/2, 1) EN UTILISANT L'APPROCHE GGA+U.	86

Liste Des Tableaux

TABLEAU 2.1: HIERARCHIE DES PRINCIPALES CATEGORIES DE FONCTIONNELLES D'ECHANGE-CORRELATION: $ \nabla n(\vec{r}) $, GRADIENT DE LA DENSITE ELECTRONIQUE ; $\Delta n_{i\sigma}(\vec{r})$, LAPLACIEN DE LA DENSITE DE SPIN ORBITALAIRE ; $\tau(\vec{r})$, DENSITE D'ENERGIE CINETIQUE ORBITALAIRE DES ORBITALES DE KOHN-SHAM OCCUPEES($\sigma = \uparrow, \downarrow$; $n_{i\sigma} = \psi_{i\sigma}(\vec{r}) ^2$)..	54
TABLEAU 3.1: DETAIL DES CALCULS DFT.....	69
TABLEAU 3.2 : LES PARAMETRES DE MAILLE CALCULES A, B, C (EN Å) ET LES VOLUMES V (EN Å ³) EN CARACTERE GRAS POUR LES PEROVSKITES ETUDIES $RFeO_3$ ($R = Dy, Er, Tm$) DANS LA STRUCTURE ORTHORHOMBIQUE (GROUPE D'ESPACE $PBNM$), SONT COMPARES AUX DONNEES THEORIQUES ET EXPERIMENTALES DISPONIBLES.....	70
TABLEAU 3.3: POSITIONS WYCKOFF EXPERIMENTALES ET CALCULEES DES ATOMES DANS LES SYSTEMES ORTHORHOMBIQUE $RFeO_3$ ($R = Dy, Er, Tm$)..	70
TABLEAU 3.4 : LES PARAMETRES D'INTERACTION DE SUPER-ECHANGE J_{Fe-Fe} , J_{R-R} ET J_{Fe-R} OBTENUS A PARTIR DE NOTRE CALCUL DFT SONT DONNES EN MEV. LES MOMENTS MAGNETIQUES DE SPIN M (M_B) ET LES TEMPERATURES NEEL (T_N) AFM (K) SONT EGALEMENT CALCULES. TOUS CES RESULTATS SONT OBTENUS EN UTILISANT LES CONSTANTES DE RESEAU EXPERIMENTALES ET OPTIMISEES.	77

Introduction générale

Introduction Générale

Actuellement, de nombreuses recherches se concentrent sur l'étude des matériaux multiferroïques, où le magnétisme et la ferroélectricité coexistent.¹⁻⁵ Un tel couplage (ordres magnétique et électrique) est certainement très exploitable dans diverses applications fascinantes.⁶⁻⁸ Parmi les matériaux multiferroïques, les orthoferrites de terres rares $R\text{FeO}_3$ (où R est un élément des terres rares) avec une structure pérovskite $Pbnm$ déformée de type GdFeO_3 ,⁹⁻¹³ qui ont attiré une grande attention en raison de leur physique intéressante conduisant sans aucun doute à de nouvelles applications de dispositifs. Cette classe importante d'antiferromagnétiques possède des propriétés intéressantes, telles que des lasers ultrarapides dans des dispositifs magnétiques basés sur les pérovskites de type $R\text{FeO}_3$ (Dy, Er, Tm),¹⁴⁻¹⁶ des propriétés magnétiques,¹⁷⁻²² des réorientations de spin à haute température, et une ferroélectricité induite par la manipulation de spin à température ambiante.^{23, 24}

Depuis les analyses scientifiques attentives de Spaldin et Fiebig²⁵ sur les multiferroïques magnétoélectriques et les multiples intérêts offerts par ces matrices, les orthoferrites pérovskites à base de terres rares sont devenues une substance fertile pour de nouvelles propriétés multiferroïques. Plusieurs travaux expérimentaux ont confirmé cette dualité entre ferroélectricité et antiferromagnétisme dans certains composés, comme pour $R\text{FeO}_3$ ($R=\text{Sm}^{26}$, Gd^{27} , Dy^{28-30} , Ho^{31} et Er^{17}).

Contrairement au grand nombre de travaux expérimentaux, très peu d'études théoriques ont examiné le magnétisme ou la ferroélectricité dans cette famille de composés.³²⁻³⁹ En 2017, X.-H. Zhu et al.³⁶ ont étudié le magnétisme et les propriétés optiques de la pérovskite orthorhombique GdFeO_3 en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total. La forte corrélation dans ce composé a été traitée uniquement par des approximations non locales (LDA, GGA) et semi-locales (mBJ). Très récemment, Z.-Q. Wang et al.³⁷ ont étudié les structures magnétiques, les propriétés électroniques et optiques des orthoferrites à base de terres rares $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ et Lu) en utilisant la méthode *ab-initio* des ondes augmentées projetées (PAW). Au cours de la même année, les propriétés mécaniques, diélectriques et vibrationnelles des orthoferrites $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ et Lu) ont été explorées par presque le même groupe.⁴⁰

Dans les travaux cités ci-dessus, les électrons $4f$ des ions de terres rares sont considérés comme des états de cœur. Alors, une question s'impose; *Est ce que le traitement des états f , partiellement remplis des ions de terres rares, comme des états de cœur prédit correctement les propriétés physiques et la structure électronique des orthoferrites de type $RFeO_3$?*

Plusieurs études ont prouvé que l'interaction d'échange entre les électrons $4f$ de l'élément de terre rare et les états $3d$ du Fer se présente comme un facteur déterminant pour comprendre les propriétés physiques des orthoferrites $RFeO_3$,^{29, 35, 41} telles que le magnétisme et la ferroélectricité.

Notre thèse de Doctorat se compose de trois chapitres. Nous avons consacré le premier chapitre à quelques généralités sur les matériaux pérovskites à base des éléments de terres rares. Le deuxième chapitre est réservé à la description de la méthode théorique utilisée dans ce travail. Nous présenterons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, les différentes fonctionnelles représentant le potentiel d'échange et de corrélation ainsi que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*FP-LAPW*) implémentée dans le code *Wien2k*. Le troisième chapitre de cette thèse est destiné aux détails de calcul et à la discussion des résultats que nous avons obtenus. Ce dernier chapitre montre clairement l'effet important des états de valence $4f$ sur les propriétés physiques des orthoferrites $RFeO_3$. Nous avons calculé la stabilité de phase magnétique, les propriétés électroniques et magnétiques de ces systèmes; et nous avons par la suite établi une comparaison détaillée entre nos résultats et ceux de la littérature.

Cette thèse de Doctorat est clôturée par une conclusion générale qui résumera les résultats obtenus et nous permettra de mettre les points sur la qualité, l'importance et l'intérêt de ces pérovskites.

Références

- ¹ K. Aizu, Phys. Rev. B **2**, 754 (1970).
- ² S.-W. Cheong and M. Mostovoy, Nat. Mater., **6** (2007) 13.
- ³ J. F. Scott, Science, **315**, 954 (2007).
- ⁴ R. Ramesh and N. A. Spaldin, Nat. Mater., **6**, 21 (2007).
- ⁵ X. He, Y. Wang, N. Wu, A. N. Caruso, E. Vescovo, K. D. Belashchenko, P. A. Dowben and C. Binek, Nat. Mater., **9**, 579 (2010).
- ⁶ C. W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland and G. Srinivasan, J. Appl. Phys., **103** 031101 (2008).
- ⁷ M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy and A. Fert, Nature Mater. **6**, 296 (2007).
- ⁸ C. Binek and B. Doudin, J. Phys. Condens. Matter **17**, L39 (2005).
- ⁹ M. Marezio, J. P. Remeika and P. D. Dernier, Acta Crystallogr. B **26**, 2008 (1970).
- ¹⁰ R. W. White, J. Appl. Phys. **40**, 1061 (1969).
- ¹¹ D. Treves, Phys. Rev. **125**, 1843 (1962).
- ¹² Y. Sundarayya, P. Mandal, A. Sundaresan and C. N. R. Rao, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 436001 (2011).
- ¹³ S. J. Yuan, W. Ren, F. Hong, Y. B. Wang, J. C. Zhang, L. Bellaiche, S. X. Cao and G. Cao, Phys. Rev. B **87**, 184405 (2013).
- ¹⁴ A. V. Kimel, A. Kirilyuk, P. A. Usachev, R. V. Pisarev, A. M. Balbashov and T. Rasing, Nature **435**, 655–657 (2005).
- ¹⁵ J. A. de Jong, A.V. Kimel, R.V. Pisarev, A. Kirilyuk and T. Rasing, Phys. Rev. B **84**, 104421 (2011).
- ¹⁶ A. V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsvetkov, R. V. Pisarev and T. Rasing, Nature **429**, 850–853 (2004).
- ¹⁷ G. C. Deng, P. Y. Guo, W. Ren, S. X. Cao, H.E. Maynard-Casely, M. Avdeev and G. J. McIntyre, J. Appl. Phys. **117**, 164105 (2015).
- ¹⁸ D. Treves, J. Appl. Phys. **36**, 1033–1039 (1965).
- ¹⁹ L. T. Tsymbal, V. I. Kamenev, Ya. B. Bazaliy, D. A. Khara, and P. E. Wigen, Phys. Rev. B **72**, 052413 (2005).
- ²⁰ Ya. B. Bazaliy, L. T. Tsymbal, G. N. Kakaze, A. I. Izotov, and P. E. Wigen, Phys. Rev. B **69**, 104429 (2004).

- ²¹ L. T. Tsymbal, Ya. B. Bazaliy, G. N. Kakaze, Yu. I. Nepochatykh, and P. E. Wigen, *Low Temp. Phys.* **31**, 277 (2005).
- ²² L. T. Tsymbal, Y. B. Bazaliy, V. N. Derkachenko, V. I. Kamenev, G. N. Kakaze, F. J. Palomares, and P. E. Wigen, *J. Appl. Phys.* **101**, 123919 (2007).
- ²³ J. H. Lee, Y. K. Jeong, J. H. Park, M. A. Oak, H. M. Jang, J. Y. Son and J. F. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 117201 (2011).
- ²⁴ R. D. Johnson, N. Terada and P. G. Radaelli, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 219701 (2012).
- ²⁵ N. A. Spaldin and M. Fiebig, *Science* **309**, 391 (2005)
- ²⁶ J. H. Lee, Y. K. Jeong, J. H. Park, M. A. Oak, H. M. Jang, J. Y. Son, and J. F. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 117201 (2011).
- ²⁷ Y. Tokunaga, N. Furukawa, H. Sakai, Y. Taguchi, T. Arima, and T. Yoshinori, *Nature Mater.* **8**, 558 (2009).
- ²⁸ Y. Tokunaga, S. Iguchi, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 097205 (2008).
- ²⁹ B. Rajeswaran, D. Sanyal, M. Chakrabarti, Y. Sundarayya, A. Sundaresan and C. N. R. Rao, *Europhysics Letters*, **101**, 1 (2013).
- ³⁰ J. Wang, J. Liu, J. Sheng, W. Luo, F. Ye, Z. Zhao, X. Sun, S. A. Danilkin, G. Deng, and W. Bao, *Phys. Rev. B* **93**, 140403(R) (2016).
- ³¹ K. Dey, A. Indra, S. Mukherjee, S. Majumdar, J. Stremper, O. Fabelo, E. Mossou, T. Chatterji, and S. Giri, *Phys. Rev. B* **100**, 214432 (2019).
- ³² M. Iglesias, A. Rodriguez, P. Blaha, V. Pardo, D. Baldomir, M. Pereiro, J. Botana, J. E. Arias and K. Schwarz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **290–291**, 396–399 (2005).
- ³³ D. J. Adams and B. Amadon, *Phys. Rev. B* **79**, 115114 (2009).
- ³⁴ A. Stroppa, M. Marsman, G. Kresse, and S. Picozzi, *New J. Phys.* **12**, 093026 (2010).
- ³⁵ L. Chen, T. Li, S. Cao, S. Yuan, F. Hong, and J. Zhang, *Journal Applied Physics* **111**, 103905 (2012).
- ³⁶ X.-H. Zhu, X.-B. Xiao, X.-R. Chen and B.-G. Liu, *RSC Adv.*, **7**, 4054 (2017).
- ³⁷ Z.-Q. Wang , Y.-S. Lan, Z.-Y. Zeng, X.-R. Chen and Q.-F. Chen, *Solid State Communications*, **288**, 10-17 (2019).
- ³⁸ V. M. Shved, V. M. Hreb and L. O. Vasylechko, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **11**, 05032 (2019).

- ³⁹ D. Stoeffler and Z. Chaker, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **442**, 255-264 (2017).
- ⁴⁰ Z.-Q. Wang, Y. Mu, Z.-Y. Zeng, X.-R. Chen and Q.-F. Chen, *Mater. Res. Express* **6**, 055605 (2019).
- ⁴¹ A. Singh, S. Rajput, P. Balasubramanian, M. Anas, F. Damay, C. M. N. Kumar, G. Eguchi, A. Jain, S. M. Yusuf, T. Maitra, and V. K. Malik, *Phys. Rev. B* **102**, 144432 (2020).

Chapitre 1 :

Généralités sur les Pérovskites

Généralités sur les Pérovskites

1.1. Introduction

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où **A** étant le cation le plus gros, **B** le plus petit et **X** l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural. Afin de présenter une introduction générale consacrée aux propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, une brève vue d'ensemble sur les aspects de base de cristallographie de ce type structural sera donnée. ¹

1.2. Description de la structure pérovskite ABO_3 :

Les oxydes de manganèse auxquels nous nous sommes intéressés cristallisent dans des structures distordues (généralement rhomboédrique ou orthorhombique (**Figures 1-3**) qui dérivent de la structure pérovskite cubique idéale (**Figure 1**).

A. Les pérovskites simples :

Ce sont les structures ABO_3 dont les sites **A** et **B** sont occupés respectivement par un seul type de cation (BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 , CaTiO_3 , ...)

B. Les structures pérovskites complexes :

Ce sont les structures dont l'un des sites **A** ou **B** est occupé par différents types de cations ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, $\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$, $\text{PbCo}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_3$...).

C. Structure cubique idéale :

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . Sa maille contient une seule molécule ABO_3 où **A** représente un cation de grand rayon

avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). O est l'ion oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm3m$ où les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes d'oxygène **O** les faces (**Figure 1**).

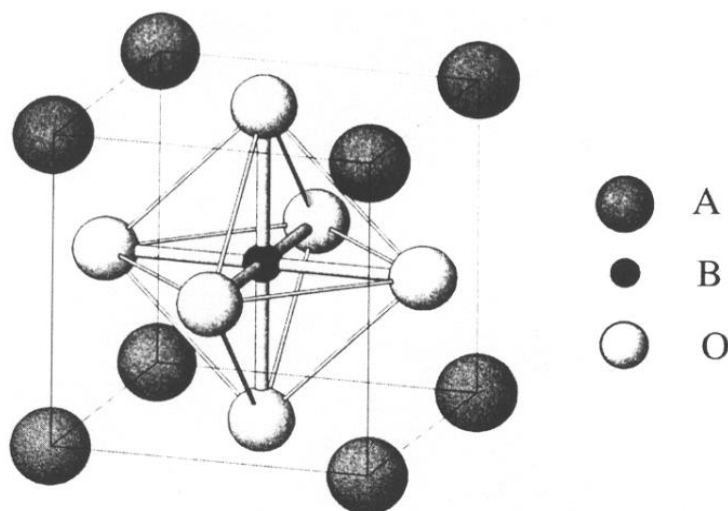


Figure 1 : - Structure cristalline de la pérovskite cubique idéale ABO_3 ²

La pérovskite idéale ABO_3 est décrite dans le groupe d'espace $Pm-3m$. C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation, **B**, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation **A**, se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées.

En fait, en fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la **Figure 2a**, **A** se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), **B** se trouve au centre du cube, dans la position 1b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position 3d (0, 0, $\frac{1}{2}$). Dans la deuxième façon (**Figure 2b**), l'origine est déplacée d'un vecteur ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), ce qui amène **A** à occuper la position 1b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), **B** la position 1a (0, 0, 0) les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face, dans la position 3c (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$).

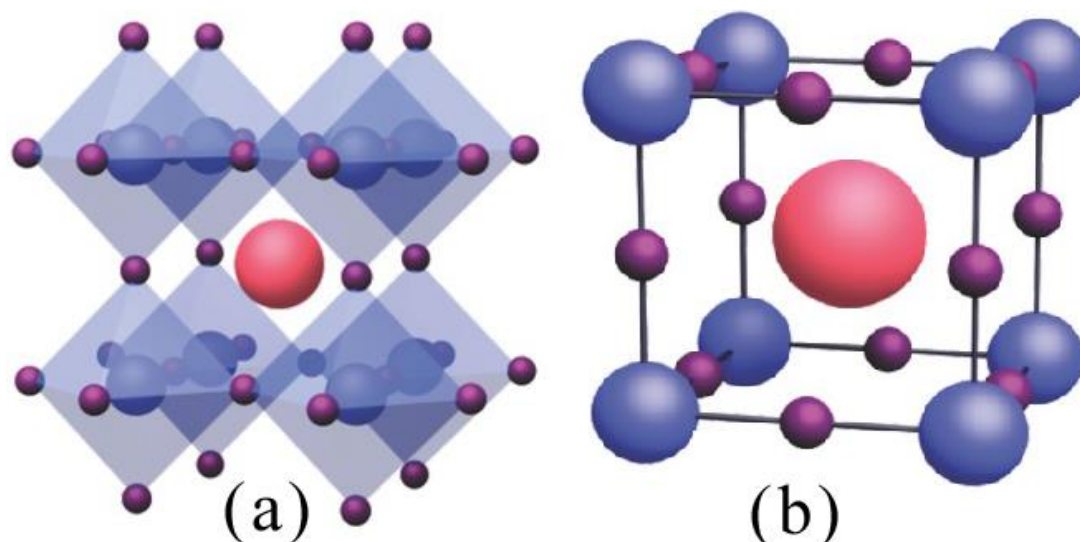


Figure 2 : - Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale

1.3. Type des Pérovskites :

A. Pérovskite Tétragonale :

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est le probablement BaTiO_3 ferroélectrique à la température ambiante avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas, les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à $1.86 \text{ \AA}$, quatre à $2.00 \text{ \AA}$ et une plus longue à $2.17 \text{ \AA}$). Le Baryum est coordonné, par quatre oxygènes à $2.80 \text{ \AA}$, quatre à $2.83 \text{ \AA}$ et quatre autres à $2.88 \text{ \AA}$. Dans l'iso type PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans BaTiO_3 , cela peut être lié à la puissance plus grande de la polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation.³

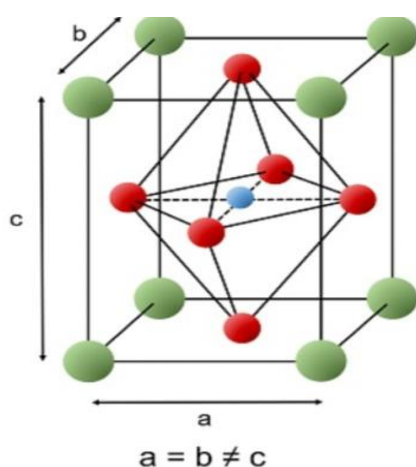


Figure 1.3 : - la structure Pérovskite Tétragonale

B. Pérovskite Rhomboédrique :

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaire respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 . LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes⁴ se transformant à une autre phase rhomboédrique (R_{3c} à R_3), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C . Une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R_3 est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0° .

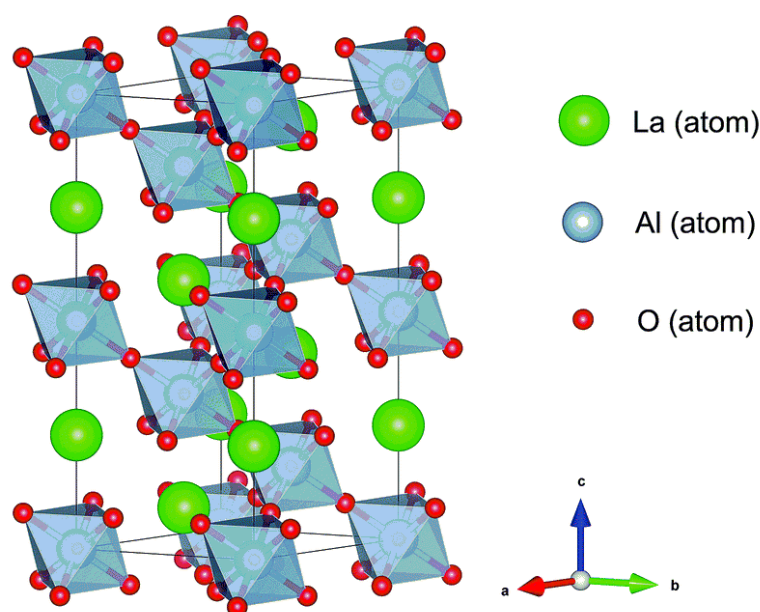


Figure 4 : - la structure Pérovskite Rhomboédrique

C. Pérovskite Orthorhombique :

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pbnm$ et les paramètres de mailles sont: $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ ⁵. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre

GdO_{12} est sévèrement distordu. D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 ⁶,...etc.

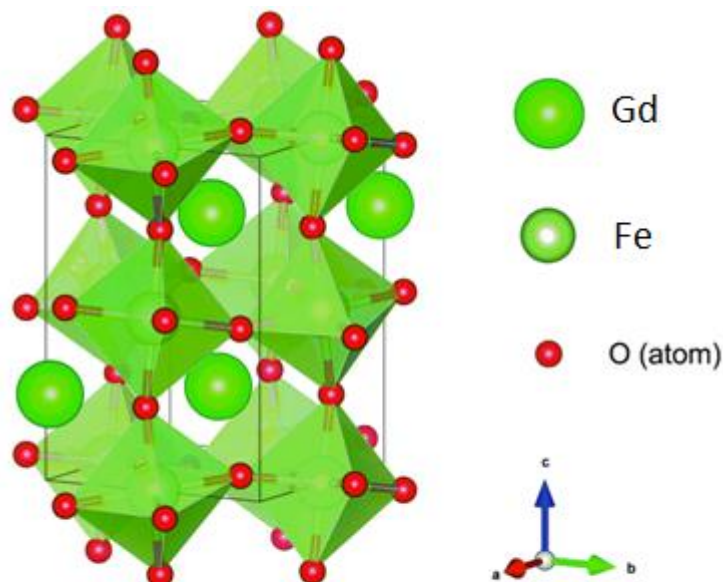
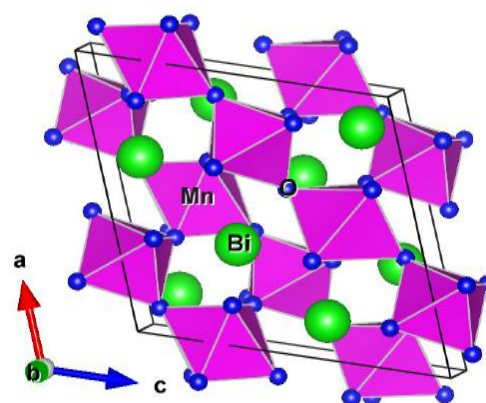


Figure 5 : - la structure Pérovskite Orthorhombique

D. Pérovskite monoclinique et triclinique :

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple : les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$.

Figure 5 : - la structure Pérovskite monoclinique et triclinique



1.4. Distorsion de la structure idéale :

Les structures pérovskites de symétrie cubique dans le cas idéal, présentent souvent des déformations qui peuvent avoir un effet sur les propriétés physiques. Trois mécanismes peuvent être à l'origine de ces déformations :

- ✓ déformation des octaèdres BO_6 ,
- ✓ déplacements des cations B dans les octaèdres,
- ✓ inclinaison des octaèdres.

Les deux premiers sont la conséquence des instabilités électroniques (ex. Jahn-Teller). Le troisième peut être réalisé par inclinaison (ou « Tilt » en anglais) des octaèdres BO_6 rigides reliés par le sommet ce type est observé lorsque le rayon du cation A est faible.

1.4.1. Facteur de tolérance t :

Goldschmidt ⁷ a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite

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

Où, r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques respectifs des ions A, B et oxygène. Le facteur de tolérance t exprime un équilibre entre les longueurs des liaisons A-O et B-O et renseigne sur la distorsion que subit la structure telle que la déformation, la rotation, le basculement des octaèdres ou bien la déformation du polyèdre de coordination de A liés aux phénomènes de dilatation thermique et de compressibilité des liaisons.

Dans le cas idéal où $t = 1$, la structure est cubique. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes ⁸ :

- $t > 1$: distorsion hexagonale (ex : $BaTiO_3$, $NaNbO_3$)
- $0.95 < t < 1$: structure cubique (ex : $BaZrO_3$)
- $0.90 < t < 0.95$: distorsion rhomboédrique (ex : $RbTaO_3$, $KNbO_3$)
- $0.80 < t < 0.90$: distorsion orthorhombique (ex : $PbTiO_3$, $GdFeO_3$, $LaMnO_3$)

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes

Figure 6.

Les 3 axes d'ordre 4 (A_4) dans la phase quadratique.

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

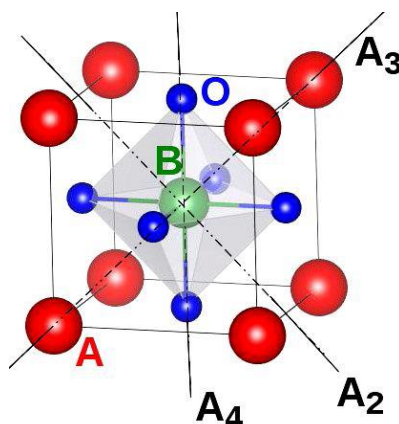


Figure 6 : -Directions de déformation dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

Les déplacements des ions B sont dus essentiellement à un problème de liaisons B-O dans l'octaèdre d'oxygène ⁹⁻¹³.

1.4.2. Classification de Glazer :

Glazer ¹⁴ a proposé une notation permettant de classer toutes les rotations d'octaèdres autour des trois axes de la pérovskite cubique. Cette notation décrit 23 systèmes de «*tilts*». La rotation autour de chaque axe est décrite par deux symboles. Le premier est une lettre *a*, *b* et *c* caractérisant l'amplitude de rotation autour de cet axe par rapport à l'amplitude de rotation autour des autres axes. Si l'amplitude est la même, la même lettre est utilisée pour chaque axe. Sinon une autre lettre est utilisée. Le second symbole est un exposant indiquant si la rotation des octaèdres dans les couches voisines est dans le même sens (+) ou dans le sens opposé (-). L'exposant 0 signifie qu'il n'y a pas de rotation autour de l'axe considéré. Les trois systèmes les plus utilisés ¹⁵ sont présentés sur la **Figure 7**.

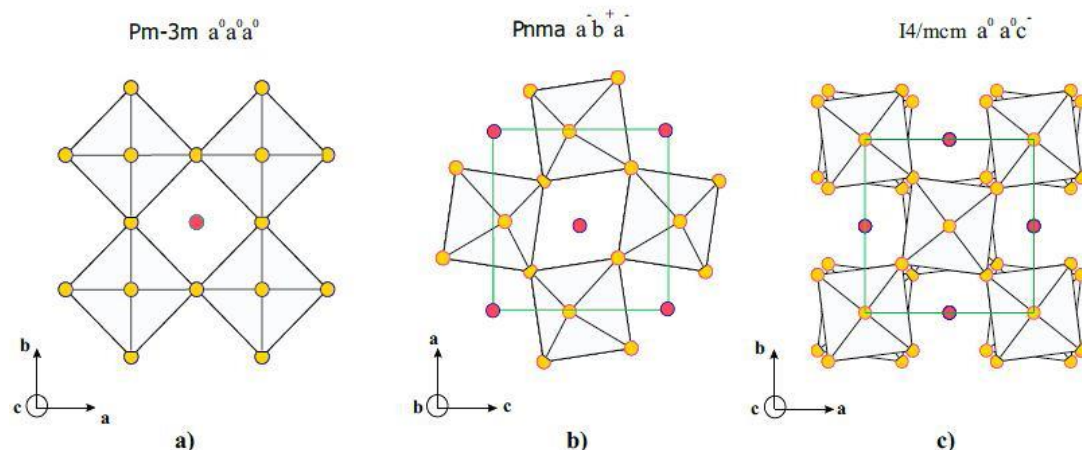


Figure 7 : - Rotation des octaèdres dans une pérovskite

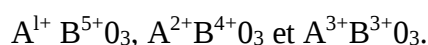
$a^0 a^0 a^0$: Décrit la pérovskite idéale cubique avec un groupe d'espace ***Pm-3m***.

$a^- b^+ a^-$: L'amplitude de rotation autour de *a* et *c* est la même, mais différent selon *b*. La rotation des octaèdres voisins selon *a* et *c* est dans une direction opposée, et identique selon *b*. ce système de « tilt » est typique au groupe d'espace ***Pnma***.

$a^0 a^0 c^-$: L'amplitude de rotation est nulle le long de l'axe *a* et *b* (c'est-à-dire dans le plan de base), mais il existe une rotation le long du grand axe avec une direction opposée entre chaque couche. Cette représentation correspond au groupe d'espace ***I4/mcm***.

1.4.3. L'électro-neutralité :

L'électro-neutralité de la structure, quantifiée d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence d'électronégativité reste un élément fondamental à prendre en considération. En effet, la somme des charges des cations *A* et *B* doit compenser la charge des anions oxygènes. Cela aboutit à des distributions de charges telles que:



La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. ¹⁶

En tenant compte du facteur de tolérance *t* et de l'électro-neutralité, un large de choix d'éléments est envisageable pour former la structure.

1.5. Distorsions d'origines électroniques :

En plus de ces déformations structurales liées aux effets de taille des cations, les pérovskites supportent aussi des distorsions liées à des instabilités électroniques. Ces déformations peuvent être dues à l'élongation ou la décompression des octaèdres BO_6 .

1.5.1. Champ cristallin :

Bethe, en 1929, et Van Vleck, en 1932, ont proposé un modèle électrostatique pour décrire la distribution électronique dans les sous-couches d ou f de l'atome (ou ion) central dans des entourages de diverses symétries. Cet effet est une conséquence de l'interaction de la structure électronique des métaux de transitions (cations B) avec celle des oxygènes les entourant. Les cations B se situent au centre des octaèdres d'oxygènes, dans un champ cristallin de symétrie octaédrique (O_h). Les cinq orbitales atomiques de la couche électronique supérieure d se séparent en deux niveaux d'énergie: t_{2g} et e_g . Les deux orbitales du niveau e_g pointent dans la direction des liaisons $B-O$ et subissent, par rapport aux trois orbitales du niveau t_{2g} , d'avantage de répulsions coulombiennes de la part des électrons des orbitales p de l'oxygène (**Figure 6**). C'est ainsi que le champ octaédrique sépare ces niveaux e_g et t_{2g} . Cette première levée de dégénérescence des niveaux est liée uniquement au champ cristallin entourant l'atome ^{8, 17}.

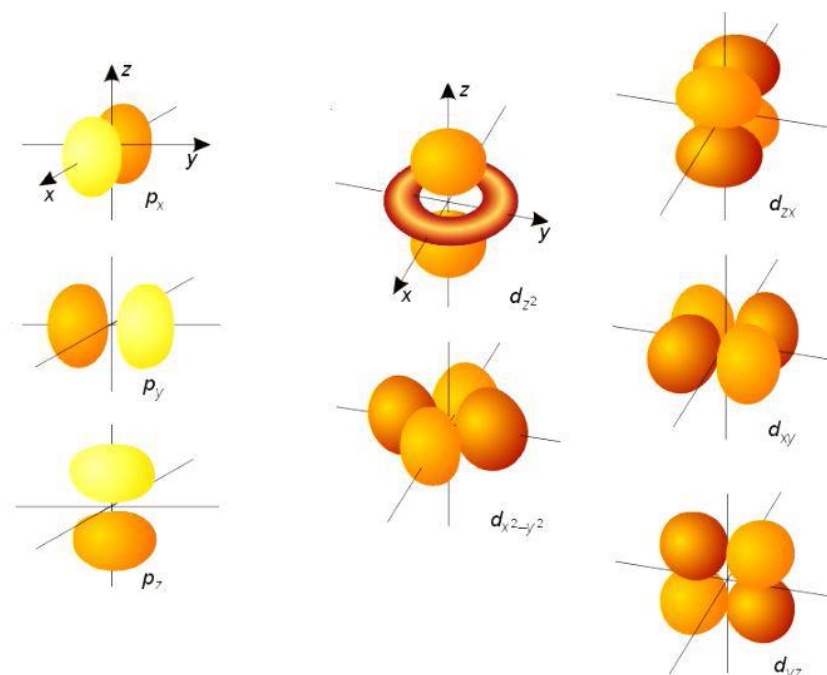


Figure 8 : - Représentation des trois orbitales de la couche p de l'oxygène et des cinq orbitales de la couche d de l'élément de transition ¹⁸.

1.5.2. Effet Jahn-Teller :

Les niveaux d'énergie subissent ensuite une deuxième levée de dégénérescence : c'est l'effet Jahn-Teller ^{19, 20}, et qui n'existe que pour certaines configurations électroniques suivant le nombre d'électrons présents et leurs états de

spin (haut ou bas). La loi établie par Jahn et Teller postule que, pour une occupation non symétrique des orbitales, la molécule doit subir une distorsion de manière à abaisser la symétrie et l'énergie du système.

En fonction du nombre d'électrons de la couche d des cations B , les orbitales des niveaux t_{2g} et e_g vont se séparer en énergie afin de stabiliser la structure distordue et minimiser l'énergie globale du système. La principale conséquence de cette stabilisation est la distorsion des octaèdres d'oxygènes (**Figure 9**) autour des cations B

18.

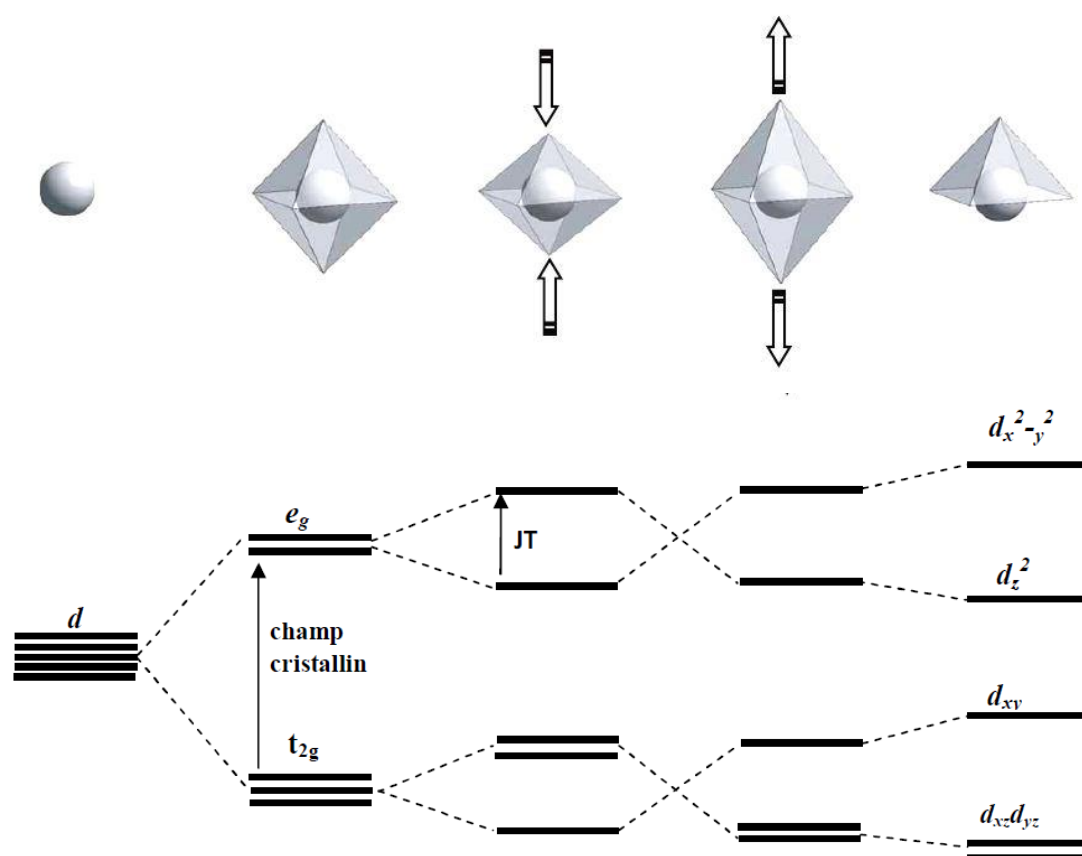


Figure 9 : - Levée de dégénérescence dans un champ cristallin et par effet Jahn-Teller¹⁸.

1.6. Magnétisme des solides: ²¹

Le remplissage des électrons s'effectue selon les règles de Hund c'est à dire lorsque les électrons peuvent occuper des orbitales de même énergie de différentes manières distinctes, l'état de plus basse énergie est celui où le plus grand nombre de spins sont parallèles (électrons non appariés). Le magnétisme est du aux électrons non appariés des couches localisés d ou f (métaux de transition et terres rares) partiellement remplies. Le moment magnétique atomique provient alors :

- de la contribution orbitale de moment magnétique due à la rotation des électrons autour du noyau $\vec{\mu}_L$.
- de la contribution de moment magnétique de spin $\vec{\mu}_s$.

Le couplage entre les spins et la structure du cristal va déterminer le type d'état magnétique, selon l'alignement des spins on distingue trois types d'état magnétique.

- **Le ferromagnétisme** : tous les spins sont alignés dans une même direction l'aimantation macroscopique résultante étant non nulle.
- **L'antiferromagnétisme** : les spins sont repartis dans deux groupes alignés dans des directions antiparallèles, l'aimantation macroscopique résultante étant nulle.
- **Le ferrimagnétisme** : les spins sont repartis dans deux sous-réseaux alignés dans des directions antiparallèles mais n'ont pas la même valeur. l'aimantation macroscopique résultante étant non nulle.

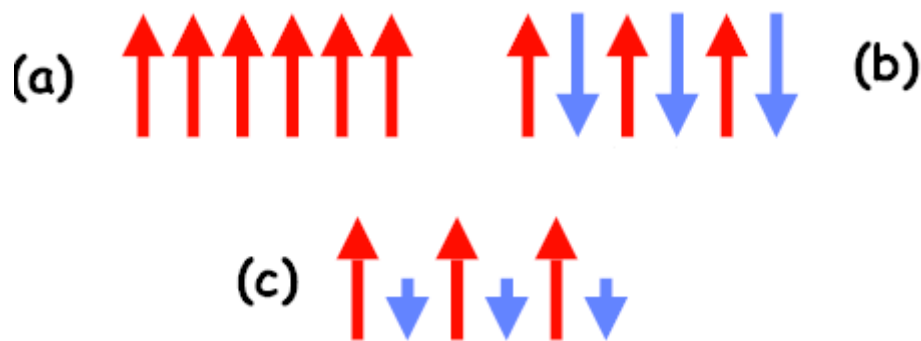


Figure 10 : - Différents états magnétiques de la matière, **a)** Ferromagnétisme, **b)** Antiferromagnétisme, **c)** ferrimagnétisme

1.6.1. La température de Néel, T_N : ²²

La température de Néel, ou point de Néel, est la température T_N au-dessus de laquelle un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique (l'énergie thermique est alors suffisante pour rompre l'ordre magnétique microscopique de la matière). Elle porte le nom de Louis Néel (1904-2000), qui a reçu le prix Nobel de physique en 1970 pour ses travaux dans ce domaine. Cette terminologie est propre à l'ordre antiferromagnétique : s'agissant de la transition entre l'état désordonné et une phase ferromagnétique, ferrimagnétique ou ferroélectrique, la transition a lieu à la température de Curie T_C .

1.6.2. La Variation de la susceptibilité magnétique :

Au-dessous de la température T_N , la susceptibilité magnétique χ_m augmente avec l'augmentation de la température T . Elle atteint un maximum pour $T=T_N$. Pour $T > T_N$ elle diminue selon l'équation :

$$\chi_m = \frac{C}{T + T_N}$$

où C est la constante de Curie, spécifique à chaque matériau.

1.6.3. La Température de curie T_c : ²³

La température de Curie (ou point de Curie) d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique est la température T_C à laquelle le matériau perd son aimantation permanente. Le matériau devient alors paramagnétique. Ce phénomène a été découvert par le physicien français Pierre Curie en 1895. L'aimantation permanente est causée par l'alignement des moments magnétiques. La susceptibilité magnétique au-dessus de la température de Curie peut alors être calculée à partir de la loi de Curie-Weiss, qui dérive de la loi de Curie.

Par analogie, on parle également de température de Curie pour un matériau ferroélectrique. Elle désigne alors la température à laquelle le matériau perd sa polarisation permanente. Cette température est habituellement marquée par un maximum de la constante diélectrique.

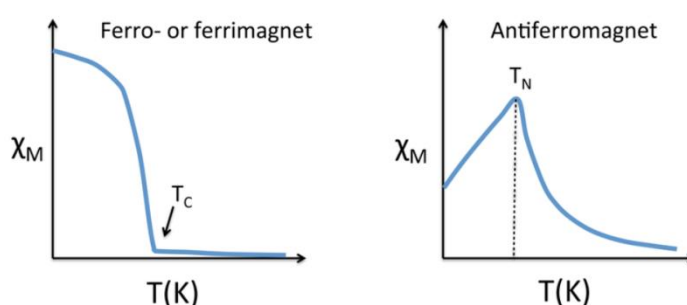


Figure 11 : - Aimantation en fonction de la température.

1.6.4. Les interactions magnétiques :

Les propriétés magnétiques des manganites sont gouvernées par les interactions d'échange indirectes à travers les anions oxygènes (super-échange et double échange) entre les spins des ions de Mn.

A. Ordre magnétique

On ne considère ici que les pérovskites contenant un seul type d'ions magnétiques occupant les sites octaédriques *B*. Ceux-ci occupent les sommets d'un cube. En représentant par des cercles vides les ions ayant une orientation de spin donnée et par des cercles pleins ceux ayant une orientation de spin opposée, on peut distinguer plusieurs configurations.

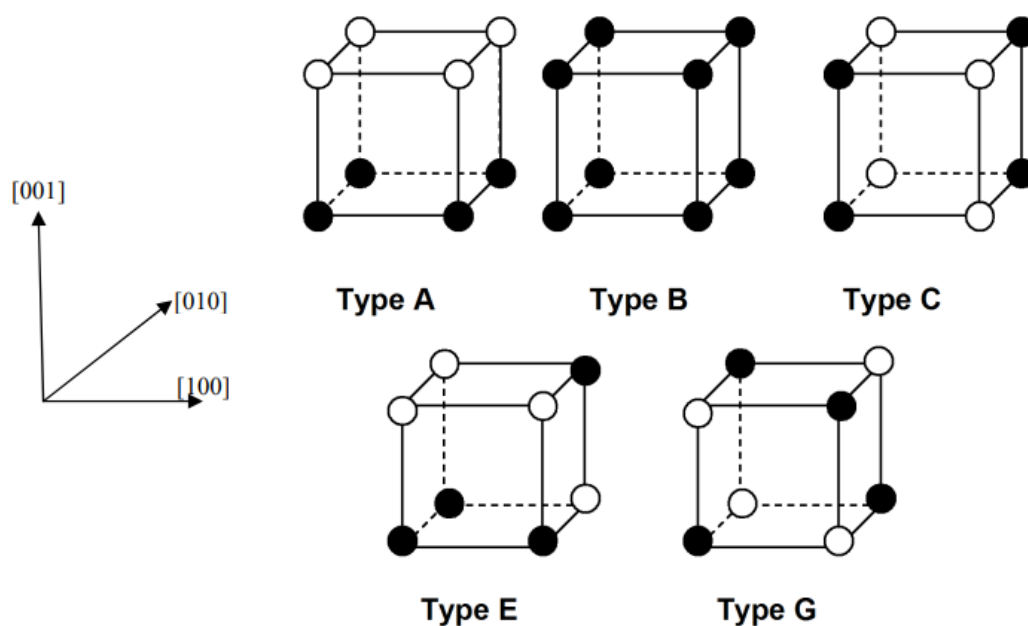


Figure 12: - Les différents modes magnétiques pour les sites manganèse Mn dans les manganites, cercle blanc: spin bas, cercle noir: spin haut.

B. Interaction de super-échange :

Le super-échange (ou le super-échange de Kramers et Anderson) est le couplage antiferromagnétique fort (normalement) entre deux cations qui sont deuxièmes voisins à travers un anion non-magnétique. Il diffère ainsi de l'échange direct pour lequel il y a couplage entre des cations qui sont voisins immédiats sans impliquer un anion intermédiaire. Le super-échange est la conséquence du fait que les électrons proviennent du même atome donneur et sont couplés avec les spins des ions accepteurs. Si les deux cations qui sont deuxièmes voisins sont liés à 90 degrés à l'anion pont non-magnétique, alors l'interaction peut être une interaction ferromagnétique.

Le super-échange est proposé par Hendrik Kramers en 1934 lorsqu'il remarque que dans des cristaux tels que ceux d'oxyde de manganèse (II) (MnO), il y a une

interaction entre des atomes de Mn malgré la présence des atomes non-magnétiques d'oxygène entre eux. Puis Philip Anderson améliore le modèle de Kramers en 1950.

Dans les pérovskites, la plus courte distance entre cations B voisins correspond à l'arête de la maille, ces cations sont donc séparés par des ions oxygène O^{2-} . Les interactions magnétiques impliquent alors les orbitales $2p$ des anions. Pour qu'elles existent, il est nécessaire que le cation possède des orbitales d à moitié remplies susceptibles d'accueillir les électrons de l'oxygène. On parle de super-échange.

Cas	Configuration orbitale	Couplage par super-échange
1		Couplage antiferromagnétique fort
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible

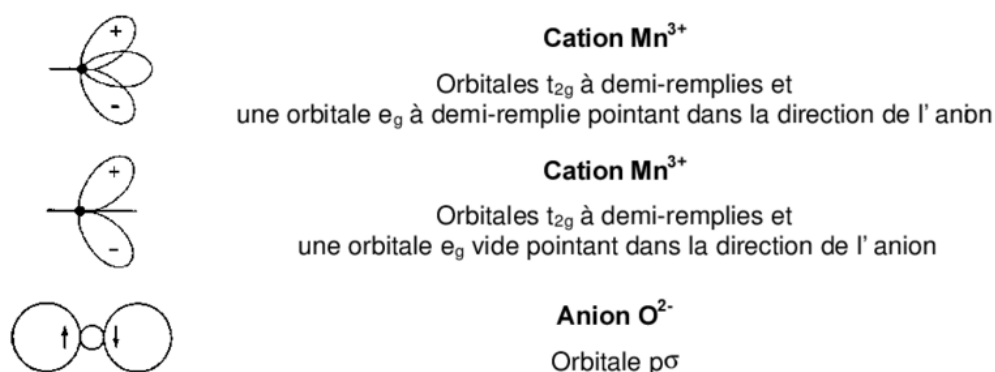


Figure 13: - Les règles semi-empiriques de Goodenough-Kanamori-Anderson de super-échange.

Kanamori et Anderson ²⁴ ont établi un certain nombre de règles permettant de connaître la nature du couplage entre cations voisins schématisées sur la **Figure 13**. Dans la configuration $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$, chaque ion manganèse a un électron dans l'orbitale e_g (d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$). Cette dernière étant dirigée vers l'une des orbitales p de

l'oxygène. Chacun des électrons $2p$ de l'oxygène peut occuper une orbitale e_g à condition que son spin soit antiparallèle aux électrons e_g (principe de Pauli), les spins des électrons $2p$ étant antiparallèles ceux des électrons e_g le seront aussi et le couplage est par conséquent antiferromagnétique. De même la configuration $Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ aboutit à un couplage antiferromagnétique. En effet les orbitales e_g du manganèse sont vides, chacun des électrons $2p$ de l'oxygène peut occuper une orbitale e_g . D'après la règle de Hund l'énergie doit être minimale, donc les spins des électrons de l'orbitale $2p$ sont parallèles à ceux des électrons t_{2g} . Dans le cas de la configuration $Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{3+}$ on a un couplage ferromagnétique faible qui se déduit d'une situation mixte aux deux configurations précédentes. En effet les orbitales e_g de l'ion manganèse Mn^{4+} sont vides, chacun des électrons $2p$ de l'oxygène peut occuper une orbitale e_g . D'après la règle de Hund l'énergie doit être minimale, donc les spins des électrons de l'orbitale $2p$ sont parallèles à ceux des électrons t_{2g} de l'ion Mn^{4+} . Pour Mn^{3+} chaque ion manganèse a un électron dans l'orbitale e_g (d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$). D'après le principe de Pauli l'électron de O^{2-} s'hybride d'une façon antiparallèle avec celui de e_g . Ce qui donne donc un couplage ferromagnétique faible de super-échange. .

C. Interaction de double échange :

Le mécanisme de double échange proposé à son origine par Zener ²⁵ assure une interaction de type ferromagnétique fort. Il se produit dans le cas de la configuration $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$, pour laquelle les ions manganèse peuvent échanger leur valence par deux sauts simultanés de l'électron e_g de Mn^{3+} sur l'orbitale p de l'oxygène; et de l'orbitale p de l'oxygène vers l'orbitale e_g vide de Mn^{4+} (voir **Figure 14**). Les deux électrons: celui arrivant et l'autre quittant l'oxygène doivent avoir un spin haut comme celui de l'orbitale du Mn.

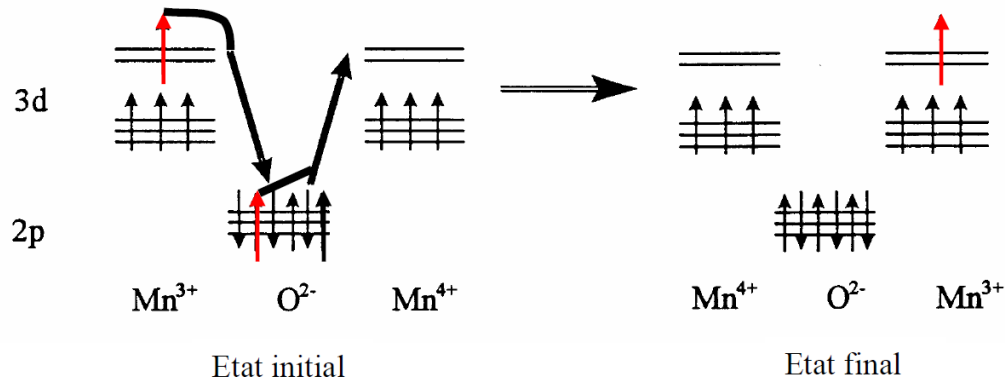


Figure 14: - Représentation schématique du mécanisme de double échange. La flèche rouge représente le spin échangé entre Mn^{3+} et Mn^{4+} via l'anion O^{2-}

Anderson et Hasegawa²⁶ ont généralisé le mécanisme de double échange en considérant les interactions entre une paire d'ions magnétiques à direction quelconque des spins. Ils ont montré que l'énergie du transfert de l'électron e_g de Mn^{3+} à son voisin Mn^{4+} est: $t = t_0 \cos \frac{\theta}{2}$; t_0 est l'intégrale du transfert normale qui dépend des fonctions d'onde spatiale, le terme $\cos \frac{\theta}{2}$ est due à la fonction d'onde de spin et θ est l'angle entre les deux spins S_i et S_j des ions manganèse Mn^{3+} et Mn^{4+} . Dans le cas d'un couplage fort de Hund $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ (figure I.15).

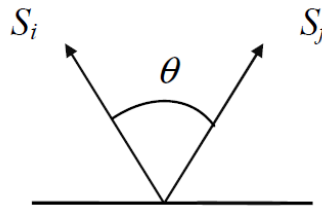


Figure 15: - Angle entre spins localisés d'ions manganèse voisins

Le processus de transfert d'électron lève la dégénérescence des configurations $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ et $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$, menant à deux niveaux d'énergie $E_t = 0 \pm t_0 \cos 2\theta$. Le gain d'énergie de la configuration spins parallèles $\theta = 0$ qui maximalise t , révèle le caractère ferromagnétique de l'interaction de double échange. Néanmoins la dépendance angulaire en $\cos 2\theta$ du double échange est tout à fait différente de celle du super échange où le couplage entre les spins est proportionnel à $\cos \theta$. La compétition entre les interactions de super échange et de double échange est à l'origine de la complexité des diagrammes de phases magnétiques des manganites, en fonction du taux de substitution x aussi bien en site A qu'en site B de la pérovskite. En effet De Gennes²⁷ a étudié le cas de

la faible substitution x dans le composé LaMnO_3 et a montré qu'en général les électrons mobiles dans le réseau antiferromagnétique type A présentent une certaine inclinaison dans l'arrangement des spins. Tenant compte de cet ordre antiferromagnétique et de la dépendance en $\cos \frac{\theta}{2}$ dans l'énergie d'échange $t = t_0 \cos \frac{\theta}{2}$ démontrée par Anderson, De Gennes a trouvé que la configuration magnétique la plus adéquate est celle d'un état magnétique AB à spin "canté" (incliné) et que l'angle de cantage entre les aimantations des plans atomiques adjacents est proportionnel à la concentration des porteurs de charge. Cette partie a été inspirée de la référence. ^{2, 28}

1.7. Les matériaux ferroélectriques :

1.7.1. Définition :

Les matériaux présentant une polarisation spontanée intrinsèque sont dits ferroélectriques. Cette polarisation peut être inversée par un champ électrique interne intense généralement créé par l'application d'une tension externe au matériau. Ce renversement est généralement réversible et est accompagné d'un cycle d'hystérésis qui est la signature ferroélectrique du matériau.

1.7.2. Historique

L'étude du comportement ferroélectrique des matériaux a réellement débuté dans les années 1940 ²⁹, mais certains de ces matériaux étaient déjà connus quelques décades auparavant: le sel de Rochelle en 1921 ³⁰ et le phosphate de potassium ³¹ en 1935 sont deux exemples qui ont été très largement étudiés. Pour expliquer le comportement ferroélectrique, plusieurs modèles ont été établis, développés en se basant sur la liaison hydrogène comme élément principal de la ferroélectricité. Ces études ont été rapidement abandonnées à cause de la découverte, par Wul et Goldman ³², d'un nouveau matériau ferroélectrique sans liaison hydrogène, le titanate de baryum ou BaTiO_3 , de structure cristalline relativement simple : la structure pérovskite. La voie a été alors ouverte pour la recherche de matériaux ferroélectriques cristallisant dans la structure pérovskite

Vers la fin des années 50, une nouvelle classe de pérovskites à base de plomb et de métaux de transition, de formule générale $\text{Pb}(\text{A}_x\text{B}_y)\text{O}_3$, dite structure pérovskite complexe, a vu le jour suite à la synthèse du composé modèle $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) ³³. Celui-ci présente une transition induisant une nouvelle famille de ferroélectriques : les composés ferroélectriques.

1.7.3. Classes cristallines :

La symétrie des cristaux solides est responsable de leurs propriétés structurales et physiques, en particulier leurs propriétés diélectriques, élastiques, piézoélectriques, optiques et bien sûr ferroélectriques. Ces propriétés physiques sont donc étroitement liées à leurs structures cristallines. C'est le cas des matériaux ferroélectriques. Il existe 32 classes cristallines dont 21 sont non centro-symétriques, parmi lesquelles 20 sont piézoélectriques. Or pour que le matériau soit piézoélectrique, sa structure doit être nécessairement noncentro-symétrique. Parmi ces classes piézoélectriques, 10 sont pyroélectriques c'est à dire des matériaux pour lesquelles la polarisation spontanée est sensible à la température. Enfin les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques, dont la polarisation spontanée varie et peut être inversée sous l'action d'un champ électrique extérieur. La **Figure 16** résume la classification en classes cristallines des matériaux solides.

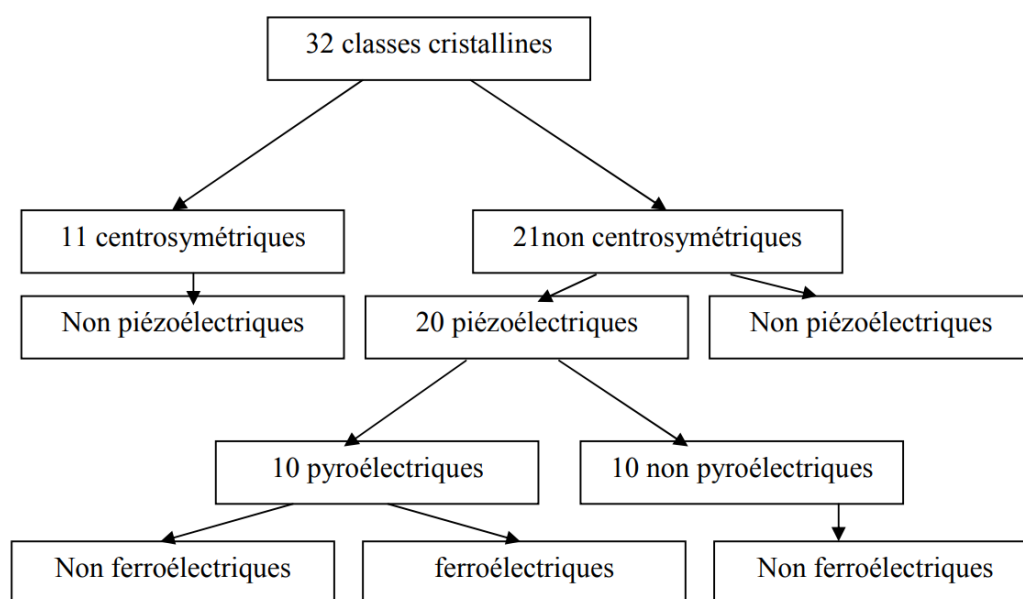


Figure 16: - Organigramme des classes cristallines.

1.7.4. La piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possède certains matériaux (cristaux, céramiques, ou polymères), à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique. C'est l'effet piézoélectrique direct. Une polarisation électrique est alors induite par une déformation mécanique (contrainte mécanique). Cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Il

existe un effet réciproque encore appelé effet piézoélectrique inverse. Dans ce cas, l'application d'un champ électrique externe provoquera une déformation mécanique du matériau ^{34,35}. Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880. Lippmann ³⁶ a ensuite déterminé théoriquement l'effet inverse qui a finalement été confirmé expérimentalement par les frères Curie ^{34,35}. Les effets piézoélectriques direct et inverse sont schématisés dans la **Figure 17**.

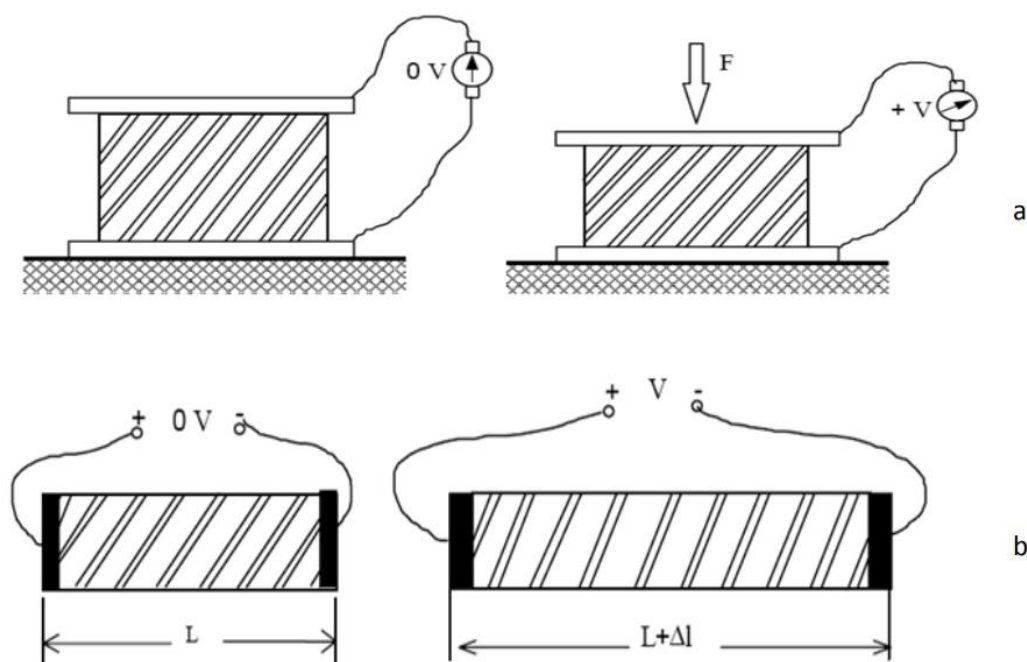


Figure I.17: Représentation de l'effet direct **(a)** et l'effet inverse **(b)** de la piézoélectricité.

1.7.5. La pyroélectricité :

La pyroélectricité est par définition la relaxation de charges électriques due à la variation thermique au sein du matériau. Les matériaux pyroélectriques constituent une sous classe des matériaux piézoélectriques. Cette classe est polaire c'est à dire que ces matériaux manifestent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique externe appliqué. Cette polarisation varie avec la température.

1.7.6. La ferroélectricité :

Nous rappelons qu'un matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée même en absence d'un champ électrique extérieur en dessous de la

température de Curie. Cette polarisation spontanée est susceptible d'être réorientée ou même renversée sous l'action du champ électrique extérieur ^{37, 38}.

La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramiques poly-cristallines, mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux, qui sont par ailleurs souvent extrêmement fragiles ^{39, 40}.

Les céramiques poly-cristallines ferroélectriques sont formées de grains et par conséquent de joints de grains. Le grain est composé par des domaines pouvant avoir des dipôles orientés dans la même direction. Chaque domaine présente donc sa propre polarisation spontanée et deux domaines adjacents possédant des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline sont séparés par une frontière appelée mur de domaine. Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes d'énergies dans la céramique ⁴¹⁻⁴³.

Les domaines ferroélectriques se forment généralement pour minimiser l'énergie élastique, associée aux contraintes mécaniques subies par le matériau lors de la transition de phase, et forment entre eux des angles qui diffèrent selon la structure de la phase en présence ⁴⁴:

- ✓ 90° et 180° dans la phase quadratique.
- ✓ 71° et 109° et 180° dans la phase rhomboédrique.

Les domaines à 90° minimisent l'énergie élastique alors que les domaines à 180° minimisent l'énergie électrique.

Dans les matériaux de structure pérovskite, les domaines à 180° basculent complètement, car le réseau ne subit pas de déformation structurale. En revanche, les domaines à 71°, 109°, 90° induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines (**Figure 18a**).

La **Figure 18b** présente le mécanisme d'orientation des domaines lors de l'étape de polarisation d'un poly-cristallin ferroélectrique ^{45, 46}.

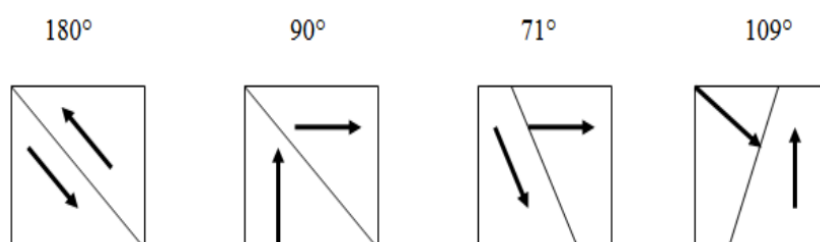


Figure 18a : - Domaines ferroélectriques dans un matériau céramique.

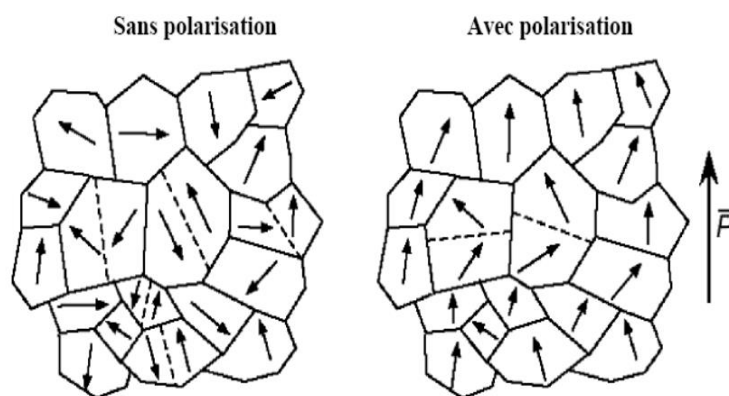


Figure 18b: - Evolution de l'orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique dans une céramique poly cristalline.

1.7.7. Le cycle d'hystérésis ferroélectrique :

Le changement de polarisation du matériau ferroélectrique décrit un cycle d'hystérésis en fonction du champ électrique appliqué. Ce phénomène est illustré **Figure 14** présentant la caractéristique $P=f(E)$ avec P , la polarisation et E , le champ électrique.

En dessous de la température de Curie (T_c), $T < T_c$, le matériau est ferroélectrique, ce qui est mise en évidence par l'existence de ce cycle d'hystérésis. La polarisation de saturation, P_{sat} , est atteinte lorsque tous les dipôles sont orientés dans le sens du champ. Lorsque le champ est annulé, il subsiste une polarisation, P_r dite polarisation rémanente. La polarisation ne peut s'annuler qu'après l'application du champ coercitif E_c (**Figure 19a**).

Au dessus de la température de Curie, $T > T_c$ le cycle d'hystérésis disparaît (**Figure 19b**), le matériau est alors dans une phase para-électrique.

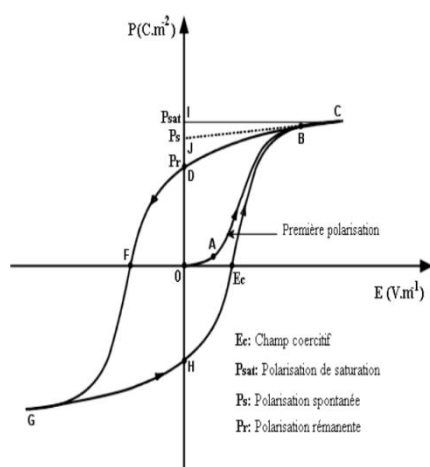


Figure 19a: - Cycle d'hystérésis ferroélectrique.

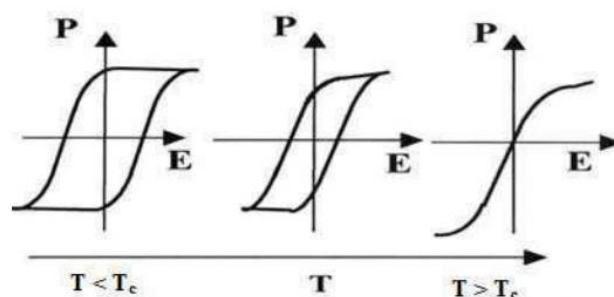


Figure 19b : - Evolution du cycle d'hystérésis électrique en fonction de la température.

1.7.8. La polarisation spontanée et le mécanisme de polarisation :

L'orientation de la polarisation des domaines dans un matériau ferroélectrique forme des angles bien définis entre les domaines voisins. La répartition aléatoire de la polarisation engendre une polarisation macroscopique nulle. A l'échelle macroscopique le matériau est donc neutre, mais il peut exister dans le matériau des groupements de molécules ou d'atomes, dont les barycentres des charges positives et des charges négatives ne coïncident pas, ce qui induit un moment dipolaire permanent.

La connaissance de l'origine des différents moments dipolaires dans un matériau diélectrique est fondamentale pour l'étude de leurs propriétés électriques. Ces moments, de par leur nature, réagissent différemment sous l'action du champ électrique extérieur ⁴⁷.

- Polarisation électronique P_e :

Elle provient du déplacement des centres de gravité du nuage électronique par rapport au noyau, d'où l'apparition de moments dipolaires dirigés suivant le champ électrique appliqué. Ce mécanisme s'établit très rapidement, et persiste jusqu'à des fréquences de 10¹⁶ Hz.

- Polarisation ionique ou atomique P_a :

Elle correspond à la vibration des ions les uns par rapport aux autres, ceux-ci étant plus lourds et donc moins mobiles que les électrons. Cette polarisation se manifeste à des fréquences plus basses que celles associées à la polarisation électronique. Leur polarisation est présente jusqu'à des fréquences de 10¹¹ Hz.

- Polarisation par orientation (dipolaire) P_o :

En l'absence du champ appliqué, ces types de dipôles sont initialement présents dans le matériau. Cependant, du fait de l'orientation spatiale aléatoirement

nulle, après l'application du champ, ces moments ont tendance à s'orienter parallèlement à celui-ci et la polarisation totale devient non nulle. Ce type de polarisation dépend fortement de la température, et il se manifeste jusqu'à des fréquences de 108 Hz.

- **Polarisation par charge d'espace P_c :**

Ce sont les porteurs de charges libres du matériau qui participent à la création de ce type de polarisation, sous l'action d'un champ appliqué, les électrons ou ions peuvent se déplacer et se concentrer au niveau des défauts ou des joints de grains créant ainsi des dipôles. Cette polarisation se manifeste aux basses fréquences (103 - 105 Hz). La polarisation totale d'un matériau dépend de la fréquence du champ électrique sinusoïdal appliqué, et s'écrit (I.1): $P_t = P_e + P_a + P_o + P_c$.⁴⁸

1.8. Le Multiferroïsme dans les structures pérovskites :

Le terme « multiferroïque », proposé la première fois par H. Schmid en 1994, est spécifiquement utilisé pour définir une nouvelle classe des matériaux qui unit tout composé ,ayant simultanément, dans une même phase, au moins deux ordres ferroïques. Quant au terme « ferroïque » , introduit formellement par Aizu en 1970, il est utilisé pour caractériser tout type de matériau possédant une phase définie par la présence d'une aimantation rémanente, d'une déformation mécanique ou d'une polarisation électrique qui correspondent respectivement aux trois propriétés suivantes: ferromagnétique, ferroélastique et ferroélectrique .

1.8.1 Historique :

Les matériaux multiferroïques, et particulièrement les magnétoélectriques, ont été d'abord étudiés dans les années 1960 suite à la prédiction⁴⁹ et aux premières mesures expérimentales⁵⁰ de couplage magnétoélectrique dans Cr_2O_3 .

De nombreux systèmes possédant plusieurs ordres ferroïques simultanés (multiferroïques) ont ensuite été découverts et étudiés (dont BiFeO_3). Mais, malheureusement, les valeurs de couplage magnétoélectrique des multiferroïques monophasés sont restés très faibles^{51,52}, et la thématique est tombée en désuétude.

Entretemps, de grands progrès ont été réalisés dans l'élaboration de matériaux multifonctionnels, avec une grande précision. Notamment, des techniques telles que l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) ou la PLD (Pulsed Laser Deposition) permettent d'obtenir des hétérostructures de grande qualité cristalline avec une précision à la couche atomique près. La physique des oxydes s'est considérablement développée,

avec l'étude de comportements nouveaux aux interfaces. De plus, de grands progrès en puissance de calcul permettent une étude facilitée des structures électroniques, comme en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ainsi, le sujet connaît un renouveau depuis une dizaine d'années ⁵³, avec la découverte de valeurs de couplage magnétoélectrique bien plus importantes. C'est le cas notamment dans des matériaux de grande qualité cristalline en films minces, ⁵⁴ ou dans des associations de matériaux pour former des multiferroïques artificiels. ⁵⁵

Ce renouveau prend davantage d'importance d'année en année, avec le développement d'applications potentielles en spintronique. Si beaucoup de l'intérêt initial se portait sur les mémoires à plusieurs états, ⁵⁶ la plupart des études se portent aujourd'hui sur la quête de matériaux multiferroïques à forts couplages magnétoélectriques. Les objectifs étant par exemple de contrôler l'aimantation des matériaux à l'aide d'un courant électrique, ou en général de trouver une panoplie de nouvelles applications dans le domaine de l'électronique de spin.

C'est l'objet de la partie suivante de faire un état de l'art des matériaux multiferroïques et de leurs applications.

1.8.2. Etat de l'art sur les multiferroïques :

De nombreux articles de revue existent sur le sujet des multiferroïques. ^{52, 57, 58} L'objectif de cette partie n'est pas d'établir un inventaire des systèmes existants, mais des présenter plusieurs catégories de multiferroïques, avec quelques exemples significatifs de systèmes et de natures de couplages. Plusieurs domaines d'application des multiferroïques et thématiques de recherches sont également présentés.

1.8.3. Types de multiferroïques et natures de couplages :

a- Multiferroïques intrinsèques

Les premiers exemples recensés de multiferroïques magnétoélectriques, et les premiers à être étudiés de manière intensive, sont les multiferroïques magnétoélectriques dits intrinsèques. Ils sont constitués d'une phase unique dans laquelle coexistent un ordre électrique et un ordre magnétique. Il en existe de plusieurs classes.

- Une des classes les plus étudiées est celle des pérovskites, surtout par le biais de son représentant phare BiFeO_3 . ⁵⁴ BiFeO_3 possède une structure pérovskite déformée, et est rhomboédrique. Il est ferroélectrique à température ambiante, et possède

également un ordre antiferromagnétique. Les liaisons pendantes des ions Bi^{3+} s'alignent et sont à l'origine de la ferroélectricité. L'ordre magnétique est antiferromagnétique de type G, et chaque cation Fe^{3+} est entouré de 6 spins antiparallèles. C'est le couplage entre ces ordres ferroélectriques et magnétiques qui est à l'origine du caractère magnétoélectrique du cristal. Outre ces propriétés, BiFeO_3 aussi étudié pour ses propriétés photovoltaïques.

- Une autre classe particulièrement étudiée est celle des manganites, soit les composés de la forme RMnO_3 où R est une terre rare. Un exemple représentatif de manganite est YMnO_3 . La ferroélectricité provient du déplacement des ions Y^{3+} alors que les ions de Mn restent fixes, ce qui crée un dipole au niveau des liaisons Y-Mn. Ce matériau est également un antiferromagnétique de type A. L'interaction entre ces ordres ferroélectriques et magnétiques est à l'origine du couplage magnéto-électrique.

Le grand inconvénient des multiferroïques intrinsèques, est l'opposition naturelle, dans une même phase, entre l'existence du magnétisme et de la ferroélectricité. En effet, les ferroélectriques nécessitent une phase diélectrique isolante, ce qui est en opposition à la nécessité d'électrons célibataires pour le magnétisme. L'origine de la ferroélectricité est en général décorrélée de l'ordre magnétique dans le multiferroïque, ce qui mène à des valeurs de couplage magnétoélectrique faibles. La plupart des couplages d'interactions sont dus à des interactions électrostrictives ou magnétostrictives, un changement des énergies d'échange suite à des changements de densité de charge, ou d'interactions spin-orbites.

b- Multiferroïques artificiels

La solution pour obtenir des valeurs de couplage plus élevées est de séparer les phases magnétiques et électriques, dans des matériaux multiferroïques magnétoélectriques dits artificiels ou composites. Ces matériaux ont de nombreux avantages vis à vis des intrinsèques. D'une part, en séparant les phases, il est possible d'atteindre des valeurs de couplage bien plus élevées. De plus, le nombre d'intrinsèques est limité, mais le choix de matériaux ferroélectriques et magnétiques disponibles est très important. Ainsi, il est possible de choisir les phases de manière à optimiser leurs propriétés individuelles, puis de chercher à les associer pour former le multiferroïque artificiel. L'origine du couplage a lieu à l'interface entre les phases électriques et magnétiques. La plupart des mécanismes de couplages mise à jours sont

- des couplages élastiques aux interfaces, via des effets piézoélectriques et

magnétostrictifs - un couplage d'échange entre un ferroélectrique antiferromagnétique (comme BiFeO_3) et un ferromagnétique, la modification de la densité des porteurs de charge dans un ferromagnétique en utilisant des champs électriques [53]. Mais les mécanismes exacts sont parfois difficiles à mettre en évidence, du fait du nombre de paramètres indépendants pouvant être modifié par un champ électrique ou magnétique, à cause du couplage entre les phases.

De plus, il existe plusieurs manières de mettre en contact une phase ferroélectrique et ferromagnétique. Il est possible de superposer des couches minces (par épitaxie par jets moléculaires, par PLD), de réaliser des inclusions d'une phase dans l'autre (en général du matériau magnétique dans une phase ferroélectrique), que ce soit sous forme de colonnes⁵⁹, de nanoparticules⁶⁰ ... (Figure I.20).

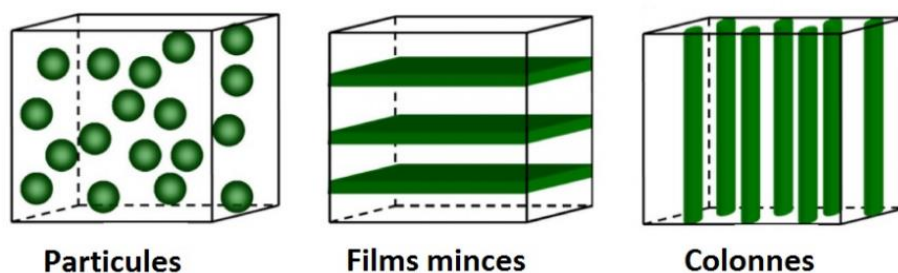


Figure 20 : - Exemples d'inclusions d'une phase ferromagnétique au sein d'une matrice ferroélectrique.⁶¹

Chaque façon de faire a ses avantages et ses inconvénients. L'inclusion de nanoparticules ou de colonnes magnétiques dans une matrice ferroélectrique permet d'obtenir des valeurs de couplage élevées en maximisant la surface utile. En revanche il est difficile d'obtenir des matériaux de manière reproductible de cette manière. Les valeurs de couplages pour des dépôts de films minces limitent la surface utile et annoncent des valeurs de couplage en principe plus faibles. Mais comme les films peuvent aujourd'hui être contrôlés à la couche atomique près, c'est une méthode de choix pour la réalisation de matériaux modèles pour une étude physique poussée. Il est aujourd'hui également facile d'utiliser des techniques de lithographie pour nanostructurer des couches minces, ou d'incorporer un dopage d'un autre élément chimique⁶² lors d'un dépôt, ce qui renforce l'intérêt des multiferroïques artificiels intrinsèques déposés en films minces les uns sur les autres.

Cette partie a été inspirée de la référence.⁴⁸

1.9. Application des matériaux multiferroïques :

Les applications technologiques possibles des systèmes multiferroïques sont nombreuses, allant de la microélectronique (capteur de champ magnétique, capteur de position...) au stockage de données informatiques. En effet, la recherche incessante visant à minimiser la taille des systèmes technologiques pourrait profiter des matériaux multiferroïques dans la réalisation des systèmes miniaturisés de haute performance. Plutôt qu'utiliser deux matériaux, l'un ferroélectrique et l'autre ferromagnétique, il serait possible d'utiliser un seul système multifonctionnel. Ces matériaux multiferroïques sont aussi prometteurs pour des applications technologiques basées sur la possibilité de contrôler l'état magnétique d'un système par un champ électrique ^{63, 64}. Ils sont en particulier d'excellents candidats pour de futures mémoires de stockage informatique. L'avantage particulier de ce type de mémoire est le contrôle des données stockées magnétiquement grâce à un champ électrique. Cependant l'efficacité de ce contrôle électrique dépend énormément du degré de couplage entre le magnétisme et la ferroélectricité, qui est à son tour fortement lié aux mécanismes microscopiques qui engendrent le caractère multiferroïque du matériau. Il est alors très intéressant de comprendre l'origine de ce couplage et les mécanismes mis en jeu, tant d'un point de vue théorique qu'expérimental. ⁶⁵

Ce chapitre est une synthèse inspirée de plusieurs thèses de Doctorat, d'articles et de sites internet cités dans la section de la bibliographie. C'est le fruit d'une longue recherche bibliographique dans le domaine de la physique des pérovskites en générale.

Références

- ¹ Thèse de Doctorat de Rida Kamel intitulée : "Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M=Sr et Ce)", 2008.
- ² Thèse de Doctorat de Mohamed Baazaoui intitulée : "Elaboration et étude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnétocaloriques d'oxydes mixtes type Pérovskites", 2012.
- ³ C.P. Khattak, D.E. Cox, Mater. Res. Bull. **12**, 463 (1977)
- ⁴ E. J. Baran, P. J. Aymonino, An. Asoc. Quim. Argent. **56**, 11 (1968).
- ⁵ P. M. Raccach, J. B. Goodenough, Phys. Rev. **155**, 932 (1967).
- ⁶ S. Geller, E. A. Wood, Acta Crystallogr. **9**, 563 (1956).
- ⁷ V. M. Goldschmidt, Akad. Oslo J. Mat. Nat. **2**, 7 (1926).
- ⁸ J.-F. Marucco, Chimie des Solides, 2004, EDP Sciences.
- ⁹ B. C. Frazer, H. R. Danner, R. Pepinsky, Phys. Rev., **100**, 745 (1955).
- ¹⁰ G. Shirane, G. Danner, R. Pepinsky, Phys. Rev., **105**, 865 (1957).
- ¹¹ H. F. Kay. Acta Cryst., **1**, 229, (1948).
- ¹² H. T. Evans, R. D. Burbank, Journal Chem., **16**, 643 (1948).
- ¹³ M. Shimazu, M. Tsukioka, A. Nuki, Mineralogical Journal, **10**, 143 (1980).
- ¹⁴ A.M. Glazer, "The classification of tilted octahedral in perovskites." Acta Crystallographica, **B28**, 3384 (1972).
- ¹⁵ Thèse de Doctorat de Cécile AUTRET intitulée : "Etude de pérovskite de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnétorésistance colossale." université de Caen/basse Normandie, 2002.
- ¹⁶ Thèse de doctorat de Christine FRAYRET intitulée : "Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes" Université Bordeaux 1, 2004.
- ¹⁷ M. GUYMONT : "Structure de la Matière (Atomes, liaisons chimiques, cristallographie)" 448 pages, Editions Belin, Paris, 2003.
- ¹⁸ Thèse de doctorat de Cécile CARRÉTERO, intitulée : "Hétérostructures d'oxydes de structure pérovskite propriétés structurales et électroniques de l'interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ", Université de Pierre et Marie Curie, 2010.
- ¹⁹ H.A. Jahn and E. Teller, Proc. Roy. Soc., **A161**, 220 (1937).
- ²⁰ H.A. Jahn and E. Teller, Proc. Roy. Soc., **A164**, 117 (1938).

- ²¹ Mémoire de magister de Lanri Tayeb, intitulé : "Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite $AMnO_3$ (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe", Université de Mostaganem, 2014.
- ²² https://fr.wikipedia.org/wiki/Température_de_Néel
- ²³ https://fr.wikipedia.org/wiki/Température_de_Curie
- ²⁴ J. Kanamori, J. Appl. Phys., **10**, 87 (1959); P. W. Anderson, Phys. Rev., **115**, 2 (1959); J. Goodenough et al., Phys. Rev., **124**, 373 (1961)
- ²⁵ C. Zener, Phys. Rev., **82**, 403 (1951).
- ²⁶ P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev., **100**, 675 (1955).
- ²⁷ P.-G. de Gennes, Phys. Rev., **118**, 141 (1960).
- ²⁸ <https://fr.wikipedia.org/wiki/Superéchange>
- ²⁹ E. C. Subbarao, Ferroelectrics, Vol 5, p. 267 (1973).
- ³⁰ J. Vasalek, Phys. Rev., **17**, 475 (1921).
- ³¹ G. Busch, P. Scherrer, Naturwiss, **23**, 735 (1935).
- ³² B. W. Land, I. M. M Goldman, C. R. Acad. Sci. U.R.S.S., **46**, 177 (1945).
- ³³ D. Eimerl, S. Velsko, L. Davis, F. Wang, Prog.Cryst. Growth Charact. Mater. **20** (1990) 59.
- ³⁴ Thèse de doctorat de F. Giraud, intitulée : "Modélisation causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive", Université Lille I, (2002).
- ³⁵ Thèse de doctorat de M. Bullo, intitulée : "Modélisation et commande du moteur piézoélectrique à onde progressive", École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2005).
- ³⁶ G. Lippman, "Principe de la conservation de l'électricité". Annales de chimie et de physique **24**, 145 (1881).
- ³⁷ F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aillerie, C. Carabatos-Nedelec & K. Wojcik, Ferroelectrics, **107**, 1249-1254 (1990)
- ³⁸ S. M. Kostitskii, O. G. Sevostyanov, P. Bourson, M. Aillerie, M. D. Fontana, Ferroelectrics, **352**, 309-319 (2007).
- ³⁹ [36] F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aillerie & G. Godefroy, Ferroelectric, **133**, 175-180 (1992)
- ⁴⁰ F. Abdi, M. D. Fontana & M. Aillerie, Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section B: Non Linear Optics **16**, 65-78 (1996)

- ⁴¹ Thèse de doctorat de G. Sebald, intitulée : "Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation", INSA de Lyon, (2004)
- ⁴² Thèse de doctorat de D. Kobor, intitulée : "Synthèse. Dopage et Caractérisation de Monocristaux Ferroélectriques type PZN-PT par la méthode de Flux", INSA de Lyon, (2005).
- ⁴³ Thèse de doctorat de A. Benayad, intitulée : "Matériaux, monocristallins à forte activité piézoélectrique, élaboration, caractérisation et application", Université Béchar (2005)
- ⁴⁴ Thèse de doctorat de T. Lamcharfi, intitulée : "Elaboration par voie hydrothermale et caractérisations des céramiques ferroélectriques de type pérovskite PZT dopées au lanthane ", Université –Fés (2005)
- ⁴⁵ Thèse de doctorat de A. Aydi, intitulée : "Elaboration et caractérisations diélectriques de céramique ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M =Ba, Ca)", Université de Limoge, (2005)
- ⁴⁶ Thèse de doctorat de Benoit Guifard, intitulée : "Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Flouré", Université (1999).
- ⁴⁷ Thèse de doctorat de H. Lefévre, intitulée : "caractérisation diélectrique, piézoélectrique et électroacoustique de copolymères ferroélectriques fluorés", INSA de Lyon (1993)
- ⁴⁸ Thèse de doctorat de Thomas Aghavnian, intitulée : "Couplages magnéto-électriques dans le système multiferroïque artificiel : BaTiO_3 / CoFe_2O_4 ", UNIVERSITE PARIS-SACLAY (2016).
- ⁴⁹ I. Dzyaloshinskii, Soviet Physics JETP, **10**, 628-629 (1960).
- ⁵⁰ D. Astrov, Sov. Phys. JETP **11**, 708 (1960).
- ⁵¹ G. Smolenskii and I. Chupis, Soviet Physics Uspekhi **25**, 475 (1982).
- ⁵² C. A. Vaz, J. Hoffman, C. H. Ahn, and R. Ramesh, Advanced Materials **22**, 2900 (2010).
- ⁵³ M. Fiebig, Journal of Physics D: Applied Physics **38**, R123 (2005).
- ⁵⁴ J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, Science **299**, 1719 (2003).
- ⁵⁵ H. Zheng, J. Wang, S. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. Shinde, S. Ogale, F. Bai et al., Science **303**, 661 (2004).

- ⁵⁶ J. Scott, Nature materials **6**, 256 (2007).
- ⁵⁷ W. Eerenstein, N. Mathur, and J. F. Scott, Nature **442**, 759 (2006).
- ⁵⁸ N. A. Spaldin, S.-W. Cheong, and R. Ramesh, Phys. Today **63**, 38 (2010).
- ⁵⁹ H. Zheng, J. Wang, S. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. Shinde, S. Ogale, F. Bai, et al., Science **303**, 661 (2004).
- ⁶⁰ K. Sone, S. Sekiguchi, H. Naganuma, T. Miyazaki, T. Nakajima, and S. Okamura, Journal of Applied Physics **111**, 124101 (2012).
- ⁶¹ C.-W. Nan, M. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, Journal of Applied Physics **103**, 031101 (2008).
- ⁶² A. Barbier, T. Aghavonian, V. Badjeck, C. Mocuta, D. Stanescu, H. Magnan, C. Rountree, R. Belkhou, P. Ohresser, and N. Jedrecy, Physical Review B **91**, 035417 (2015).
- ⁶³ Y. J. Choi, C. L. Zhang, N. Lee et S-W. Cheong. Cross-Control of Magnetization and Polarization by Electric and Magnetic Fields with Competing Multiferroic and Weak Ferromagnetic Phases. Phys. Rev. Lett. **105**, 097201 (2010).
- ⁶⁴ Dimitri N. Argyriou, Towards colossal magnetoelectricity. Physics **3**, 72 (2010).
- ⁶⁵ Thèse de doctorat de Sabeur Mansouri, intitulée : "Etude magnéto-optique des composés multiferroïques : DyMnO_3 et TbMn_2O_5 ", Sherbrooke, Québec, Canada, (2015).

Chapitre 2 :

Approches numériques

Approches numériques

2.1. Introduction

La physico-chimie des phénomènes mis en jeu dans la matière condensée provient exclusivement du comportement des électrons. Ainsi, tous ces phénomènes quasiment variés tels que la structure des solides, leurs constantes élastiques, leur couleur, leur caractère métallique, semi-conducteur ou isolant, leur teneur en défauts, leur déviation de la stœchiométrie, se comprennent par les propriétés des électrons. Les électrons sont, par nature, des particules quantiques; leur description nécessite donc la résolution de l'équation fondamentale de la mécanique quantique, l'équation de Schrödinger.

Les calculs électroniques dits "*ab-initio*", c'est-à-dire à partir des premiers principes, sont dénommées de la sorte, car elles ne s'appuient sur aucun paramètre extérieur, proposent donc d'étudier les propriétés des électrons sans ajustement spécifique au système, directement à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger.

Cela représente, à première vue, un défi formidable, puisque l'équation de Schrödinger devient déjà très difficile à résoudre, dès que le nombre de particules quantiques interagissant dépasse l'unité. Comment donc procéder alors que le nombre d'électrons d'un solide macroscopique est de l'ordre de 10^{23} ?

La théorie de la fonctionnelle de la densité inventée dans les années 60^{1, 2}, mise en pratique dans des programmes informatiques, au cours des années 80-90, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) a connu un essor énorme, à tel point qu'elle règne aujourd'hui sans partage sur les calculs électroniques dans la matière condensée. La DFT, récompensée par le prix Nobel de chimie attribué à Walter KOHN, en 1998³, est un ensemble de théorèmes mathématiques qui établissent rigoureusement une méthode simplifiant la mécanique quantique des électrons en interaction.

Cette théorie prouve formellement ce qui était pressenti depuis les origines de la mécanique quantique^{4, 5}, à savoir que les propriétés d'un système d'électrons découlent de la seule densité des électrons. En d'autres termes, l'objet central de la mécanique quantique n'est plus la fonction d'onde des électrons (fonction incroyablement compliquée, car dépendant de la position de tous les électrons à la fois), mais plutôt la densité électronique de l'état fondamental (fonction beaucoup plus simple, car ne dépendant que de la position).

Évidemment, cette transformation a un prix. Tous les phénomènes quantiques ont été cachés dans une expression recelant toute la complexité du problème : l'énergie d'échange-corrélation. L'échange provient de la nature indiscernable des électrons qui sont des fermions, tandis que la corrélation désigne, par définition, tout le reste des effets quantiques. Plus précisément, le terme de «corrélation» correspond au fait qu'on ne peut décrire la position d'un électron sans tenir compte de la position des autres. Leurs mouvements respectifs sont dits "corrélés".

Heureusement, des approximations extrêmement simples, mais pourtant très précises, ont été proposées dès les travaux pionniers des années 60².

2.2. Problème à plusieurs corps

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

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

Dans laquelle

$\hat{H}$ représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps ;

– la fonction $\Psi(\{\vec{r}_e\}, \{\vec{R}_i\})$ est une fonction de toutes les coordonnées électroniques et nucléaires, indépendante du temps ;

– E représente l'énergie du système décrit par $\Psi(\{\vec{r}_e\}, \{\vec{R}_i\})$;

– $\{\vec{r}_e\} = r_1, \dots, r_{N_e}$ représente l'ensemble des coordonnées des électrons et $\{\vec{R}_i\} = R_1, \dots, R_{N_i}$ l'ensemble des coordonnées des noyaux.

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

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

Où $\hat{T}_N$ et $\hat{v}_{ii}$ sont les opérateurs respectivement d'énergie cinétique et d'énergie potentielle des noyaux (interaction coulombienne répulsive noyau-noyau) ; $\hat{T}_e$ et $\hat{v}_{ee}$ sont les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie potentielle des électrons (interaction coulombienne répulsive électron-électron) et $\hat{v}_{ei}$ est l'opérateur énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux (interaction coulombienne attractive électron-noyau). Les termes apparaissant dans l'hamiltonien prennent la forme explicite suivante :

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

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

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

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

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

Où Z_κ représente le nombre atomique de l'atome κ et e le module de la charge de l'électron. On devrait donc être capable de prédire les propriétés physiques de tels systèmes (possédant N_i noyaux et N_e électrons) en résolvant l'équation de Schrödinger qui leur est associée. Mais en pratique le potentiel ressenti par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de $\sim 10^{25}$ électrons de valence, qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\sim 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Ceci nécessiterait la résolution d'une équation de Schrödinger avec une fonction d'onde à plus de $\sim 10^{23}$ variables simultanées. On comprend qu'il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose.

Dans la suite du chapitre nous allons suivre l'acheminement des trois principales approches conduisant in fine à la formulation et la mise en œuvre de la DFT, à savoir :

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

2.3. Approximation de Born-Oppenheimer

La première étape dans la simplification de l'équation (2.1) est l'approximation de Born et Oppenheimer⁶, qui consiste à dissocier le mouvement quantique des noyaux de celui des électrons.

Le rapport entre la masse d'un proton et celle d'un électron étant de 1836, les électrons répondent de façon instantanée aux variations du potentiel causées par le mouvement plus lent des noyaux et la fonction d'onde de chaque état électronique est calculée comme si ces derniers étaient figés dans leurs positions instantanées.

D'autre part, la réponse des électrons au mouvement nucléaire est considérée comme adiabatique : la fonction d'onde électronique dépend implicitement des positions nucléaires et

est déformée progressivement lors de leur variation, sans que le couplage avec ces dernières puisse provoquer de transition vers un autre état électronique. Lors du mouvement des noyaux, les électrons restent dans leur état fondamental et se meuvent sur la surface d'énergie potentielle dite de Born-Oppenheimer.

Par suite, la fonction d'onde décrivant les électrons ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques (c'est-à-dire ne dépend que de la position instantanée des noyaux et pas de leur dynamique), $\psi_R(\vec{r}) = \psi_{el}(\vec{r})$:

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

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

La seconde approximation consiste à faire l'hypothèse que le mouvement des noyaux reste confiné au voisinage de leur position d'équilibre (d'où $\hat{T}_i = 0$) et on étudie le mouvement des électrons dans un réseau cristallin rigide : les noyaux sont "privés de leur statut dynamique" et sont réduits à une charge positive qui est devenue "externe" au nuage électronique. Le problème à $(Ne + Ni)$ corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les Ne électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux. Les conséquences de cette double simplification peuvent être mesurées en évaluant l'évolution des termes contenus dans l'hamiltonien total du système (équation (2.2)) et le nouvel hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer :

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

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

ψ_{el} vérifie l'équation (2.10)

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

Avec

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

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

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

A ce niveau, on voit qu'il est possible de déterminer les positions des noyaux correspondant à l'état fondamental du cristal : ce seront celles qui minimisent $E_{e+i}(R)$. L'hamiltonien n'est de ce fait constitué que par des contributions de type électronique (*mono* : $\hat{T}_e, \hat{v}_{ei}$ et *biélectronique* : $\hat{v}_{ee}$). En dehors du nombre d'électrons propre au système, ces parties peuvent être considérées comme étant universelles. L'information spécifique au système – nature des noyaux et des positions atomiques – est contenue entièrement dans $\hat{v}_{ext} \propto \hat{v}_{ii}$ (second terme de l'équation (2.12)).

Dans la majeure partie des systèmes, cette approximation correspond à une simplification raisonnable étant donné que les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique, m_e/M_i , et sont par conséquent inférieurs à 10^{-4} . Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Nous allons donc nous intéresser seulement à la détermination de E_{el} (noté E par la suite).

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

2.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Llewellyn Thomas⁴ et Enrico Fermi⁷ en 1927. L'utilisation de la densité

électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en *leitmotive* depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham^{1, 2}. Il est, en effet, attractif d'utiliser la densité électronique car, comme nous allons le voir, elle ne dépend que des trois (3) coordonnées spatiales ou à la limite de six (6) coordonnées si l'on considère deux populations de spins ($\uparrow$ et $\downarrow$) pour décrire les systèmes magnétiques. En revanche si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spin et de $4N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable au niveau actuel de connaissances.

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

En fait tout ce que la communauté scientifique tente de faire depuis quelques décennies c'est de proposer et de tester des fonctionnelles afin de les éprouver en confrontant les résultats qu'elles donnent avec des propriétés physiques observées expérimentalement.

2.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La solution de l'équation (2.10) consiste à trouver une fonction à $3N$ variables (où N représente le nombre d'électrons du système - ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille élémentaire pour un système cristallin). Dans le formalisme de la DFT, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree) qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état

fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3N$ aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions, c'est-à-dire 3. La densité de charge de l'état fondamental est une fonction à une variable liée à la fonction d'onde par la relation (2.13) :

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

Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique $n(\vec{r})$ est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn¹ présentés ci-après.

2.4.1.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état (comme par exemple l'énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn¹, en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe $\hat{v}_{ext}$ et la densité électronique de l'état fondamental $n(\vec{r})$ (c'est-à-dire: $n(\vec{r}) \leftrightarrow \hat{v}_{ext}$, permettant d'exprimer le premier comme une fonctionnelle de la deuxième)

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

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

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

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

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

Ce résultat constitue le premier théorème de Hohenberg et Kohn¹. Ce théorème est à la base de la DFT et explique l'appellation donnée à cette théorie. A la différence de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental.

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

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

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

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

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

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

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

2.4.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn¹ est un principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ($\frac{\partial E[\psi]}{\partial \psi} = 0$) mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

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

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

Ce deuxième théorème peut être énoncé comme suit :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

soit

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Kohn-Sham² établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn¹.

2.4.2. Equations de Kohn et Sham

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

Comme nous l'avons dit précédemment, l'idée d'utiliser la densité électronique en tant que fonction fondamentale dans la théorie quantique des atomes, molécules et solides a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas et Fermi^{4, 7}, basés sur l'hypothèse du gaz d'électrons homogène selon laquelle la densité en un point $\vec{r}$ n'est pas influencée par la densité au point $(\vec{r} + d\vec{r})$. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient en effet déjà tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans le fait que la précision obtenue était inférieure à celle de la méthode Hartree-Fock dans la mesure où le terme d'échange-corrélation n'était pas représenté. Dirac (Ref.⁸, et ses références) a apporté une amélioration de cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique demeurait toujours absent dans cette approche de Thomas-Fermi-Dirac. Par ailleurs, l'expression de l'énergie cinétique en fonction de la seule densité électronique était insuffisante et ne lui permettait pas de rendre compte de manière satisfaisante de la distribution électronique qui aurait nécessité de considérer également le gradient de la densité pour traduire les variations rapides de densité dans cette distribution de charge. C'est finalement l'approche proposée par Kohn et Sham² qui s'est imposée, étant donné que le seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible contribution à l'énergie totale du système, c'est-à-dire le terme d'échange-corrélation, et dont elle fournit une approximation. Cette approche est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

1° le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité $[n(\vec{r})]$ que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction interélectronique comme des "corrections" aux autres termes ;

2° des orbitales mono-particules sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi.

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

La fonctionnelle $F_{HK}[n(\vec{r})]$ (2.17) est universelle (valable quel que soit le système étudié) en ce sens qu'elle ne dépend pas du potentiel externe $v_{ext}(\vec{r})$. Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons, $T_e[n(\vec{r})]$, et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des électrons $v_{ee}[n(\vec{r})]$. La minimisation de cette fonctionnelle avec la condition que le nombre total de particules N soit préservé (2.19) fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle universelle, $F_{HK}[n(\vec{r})]$, n'est pas connue en pratique et, de manière à transformer cette relation en un outil utile, Kohn et Sham² ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif originel en un auxiliaire, non interactif.

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

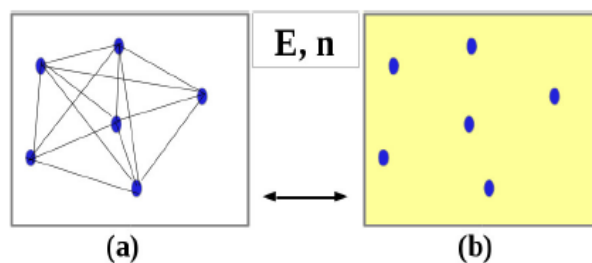


Figure 2.1– (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel (Réf.⁸).

Pour ce système fictif de particules de type fermions non interactifs, le théorème de Hohenberg et Kohn s'applique également. La fonctionnelle de la densité $E_{HK}[n(\vec{r})]$ pour le système interactif peut de ce fait être exprimée comme la somme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel, l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge (c'est-à-dire le terme d'Hartree) et une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction inter-électronique non fournie à partir du système non interactif, $E_{xc}[n(\vec{r})]$:

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

avec

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

et

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Kohn et Sham ont ainsi mis à profit le système fictif de fermions non-interactifs pour décrire l'énergie cinétique qui est également selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn¹, une fonctionnelle de la densité :

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

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

Le système fictif est un système à particules non-interactifs, par suite l'énergie cinétique totale est juste la somme des énergies cinétiques des particules. Puisque toutes les fonctions $\psi_i(\vec{r})$ sont des fonctionnelles de $n(\vec{r})$, cette expression de T_s est une fonctionnelle explicite d'orbitale mais une fonctionnelle implicite de densité, $T_s[n(\vec{r})] = T_s[\{\psi_i[n(\vec{r})]\}]$ où la notation indique qu'elle dépend de l'ensemble des orbitales occupées ψ_i dont chacune est une fonctionnelle de $n(\vec{r})$.

2.4.2.3 Equations de Kohn-Sham

Etant donné que T_s est maintenant écrite comme une fonctionnelle d'orbitale, on ne peut minimiser directement l'équation (2.28) par rapport à n . Au lieu de cela, on emploie couramment une méthode proposée par Kohn et Sham² pour effectuer la minimisation indirectement.

Dans le formalisme de Kohn-Sham, l'équation fondamentale de la DFT (2.27) s'exprime, en appliquant le principe variationnel de Hohenberg et Kohn¹, selon l'équation (2.35),

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

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

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

où

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les équations ((2.36)-(2.40)) correspondant aux équations de Kohn-Sham, Ils remplacent le problème de minimisation $E[n(\vec{r})]$ par celui de résoudre une équation sans interaction de Schrödinger et peuvent se résumer comme suit :

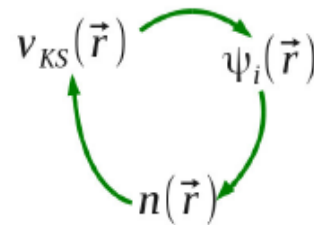
$$\begin{cases} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \vec{r}_i + v_s(\vec{r}) \right] |\psi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\psi_i(\vec{r})\rangle \\ v_s(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \\ n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r})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

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

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

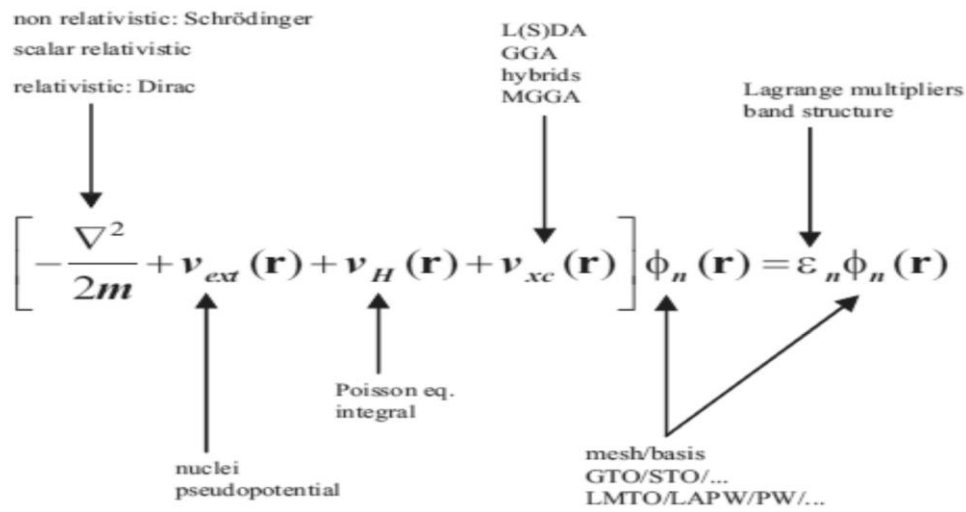
Tout revient donc à résoudre un système d'équations de Schrödinger à un corps de manière auto-cohérente (self-consistent field SCF, **Figure 2.2**), c'est-à-dire en débutant à partir d'une certaine densité initiale, de construire le potentiel $v_s(\vec{r})$ et de résoudre l'équation (2.40) afin d'obtenir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

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



Sachez que les ψ_i fonctions d'onde de particules ne sont pas les fonctions d'onde des électrons ! Ils décrivent des quasi-particules mathématiques, sans une signification physique directe. Seulement la densité de ces quasi-particules est garantie pour être égale à la vraie densité d'électrons.

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



2.4.3. Fonctionnelles d'échange-corrélation

La méthode de Kohn et Sham permettrait de déterminer la densité électronique si le potentiel d'échange-corrélation (Eq (2.39)) était connu. Malheureusement, on est obligé d'utiliser des approximations pour ce terme parce qu'il n'existe pas de forme analytique exacte pour décrire cette contribution à l'énergie. Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA)^{1, 2} qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposé au niveau LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

La hiérarchie actuelle des principales catégories de fonctionnelles utilisées couramment est décrite de façon schématique dans le **Tableau 2.1** (ordre de précision décroissant du haut vers le bas du tableau). Toutefois, chacune des approximations peut être recommandée selon la propriété que l'on veut étudier dans le matériau.

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

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

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

$$E_{xc}[n(\vec{r})] \simeq \int \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.43)$$

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

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

soit

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = E_x[n(\vec{r})] + E_c[n(\vec{r})] \quad (2.44)$$

2.5. Les fonctionnelles de la DFT

La première fonctionnelle propre-DFT ayant permis la résolution du problème est l'approximation locale (LSDA : local spin density approximation). Elle est en fait basée sur des idées de Felix Bloch (cf. par exemple⁹) considérant une statistique de Fermi d'un gaz d'électrons uniforme pour exprimer l'échange. Ces développements ont été ensuite étendus à la prise en compte de la corrélation.

2.5.1. L'approche locale de la densité

Dans une densité électronique variant "lentement", Kohn et Sham ont proposé un développement de l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} + \int [|\nabla n(\vec{r})|]^2 \varepsilon_{xc}(\vec{r}) + \dots \quad (2.45)$$

Où $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène. Notons qu'elle est fonction de $\vec{r}$ d'où la localité (contrairement à l'échange non

local dans HF). La LDA consiste à considérer $E_{xc}[n(\vec{r})]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $n(\vec{r})$, c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en $\vec{r}$:

$$\varepsilon_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_{hom}[n(\vec{r})] \quad (2.46)$$

Le terme en gradient au premier ordre ainsi que ceux d'ordre supérieur sont alors omis, conduisant à la formulation :

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

2.5.2. L'introduction du spin dans l'approche locale de la densité

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA où S désigne le spin électronique. L'introduction de ce dernier consiste à considérer deux populations $n(\uparrow)$ et $n(\downarrow)$ dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin (σ) pour l'échange et la corrélation : $v_{xc}^\sigma(\vec{r})$ (ou σ désigne l'orientation $\uparrow$ ou $\downarrow$). Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. Le terme ε_{xc} est maintenant fonction des deux spins : $\varepsilon_{xc}[n(\uparrow), n(\downarrow)]$. Ainsi définit-on l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[n(\uparrow), n(\downarrow)] = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[n(\uparrow), n(\downarrow)] \quad (2.48)$$

ici $\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\uparrow), n(\downarrow))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électro-homogène. L'équation d'onde est réécrite pour les deux canaux de spins

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \vec{r}_i + v_s^\uparrow(\vec{r}) \right] |\psi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i^\uparrow |\psi_i(\vec{r})\rangle \quad (2.49)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \vec{r}_i + v_s^\downarrow(\vec{r}) \right] |\psi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i^\downarrow |\psi_i(\vec{r})\rangle \quad (2.50)$$

Dans les équations (2.49) et (2.50) le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour la contribution «échange-corrélation». On écrit alors $v_s^{(\uparrow,\downarrow)}(r)$:

$$v_s^\uparrow(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + \frac{\partial E_{xc}(\uparrow,\downarrow)}{\partial n(\uparrow)(\vec{r})} \quad (2.51)$$

$$v_s^\downarrow(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + \frac{\partial E_{xc}(\uparrow,\downarrow)}{\partial n(\downarrow)(\vec{r})} \quad (2.52)$$

Enfin le nombre d'électrons de valence Z_v et le moment magnétique m sont donnés par :

$$Z_v = n(\uparrow) + n(\downarrow) \quad (2.53)$$

$$m = n(\uparrow) - n(\downarrow) \quad (2.54)$$

Il apparait nettement que le moment magnétique est non nul si : $n(\uparrow) \neq n(\downarrow)$.

La LSDA est une approximation *ab-initio*. Par construction elle est exacte pour les systèmes à distribution électronique homogène et une bonne approximation pour ceux où la

variation de la densité électronique est suffisamment lente (systèmes électroniques itinérants). Néanmoins, il a été montré sur plusieurs exemples d'application depuis sa mise en place dans différentes méthodes de calculs, que la LSDA donne des résultats suffisamment fiables pour des systèmes où la densité électronique ne varie pas lentement d'où son énorme succès.

Par ailleurs, Le problème principal de la LSDA est cependant la sous-estimation des distances de liaison, et donc la surestimation systématique des énergies de liaison des molécules et de cohésion des solides et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

2.6. Limitations de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Il n'existe pas de critère véritablement précis permettant de choisir une fonctionnelle en fonction du système étudié. On ne connaît pas non plus de procédure systématique permettant d'améliorer les fonctionnelles existantes, contrairement aux méthodes de chimie quantique. Ensuite, la DFT est une théorie de l'état fondamental et n'est donc pas adaptée à l'étude des états excités. Il existe de plus dans la DFT une interaction non-physique, appelée auto interaction, représentant l'interaction d'un électron avec lui-même. Le terme d'auto-interaction apparaît dans l'expression de l'énergie d'interaction coulombienne et est en partie responsable de la sous-estimation par la DFT des largeurs de bandes interdites, de la mauvaise description du comportement dissociatif des molécules, ainsi que de l'échec à décrire les électrons fortement localisés. Pour ce dernier aspect, des fonctionnelles au-delà de la DFT standard seront introduites dans la section 2.7. Enfin, la DFT standard ne permet pas de décrire les interactions non-locales, comme les interactions de Van der Waals, et échoue donc à décrire certaines classes de matériaux.

2.7. Les approximations au-delà de la DFT standard

La DFT standard, bien que performante pour beaucoup de systèmes, échoue à décrire certaines classes de matériaux, qui possèdent des électrons fortement corrélés : la forme et la taille des orbitales des atomes influencent grandement la force des interactions, par exemple, les orbitales de type d et f peuvent exhiber de très fortes corrélations entre les électrons.

On peut citer par exemple le cas des oxydes de métaux de transition, comme NiO ou MnO¹⁰, qui sont décrits théoriquement comme des métaux, en dépit de leur comportement isolant. L'origine de ce désaccord est dû à une mauvaise description des corrélations électroniques, qui entraîne une délocalisation des électrons d ou f sur l'ensemble du solide :

l'utilisation du paramètre de Hubbard U , peut permettre de les localiser sur les centres métalliques. Ce paramètre correspond à la répulsion Coulombienne "on-site".

Au fil des ans, beaucoup d'idées ont été développées pour traiter les systèmes fortement corrélés. Les plus importants dans le cadre de la DFT sont self-interaction-corrected local spin density approximation (SIC-LSDA),¹¹ hybridfunctionals¹² et LSDA+ U . Parmi ces méthodes LSDA+ U est une approximation qui a déjà donné de très bons résultats sur des matériaux fortement corrélés et c'est à l'heure actuelle la seule approximation qui permet d'étudier des super-cellules d'une centaine d'atomes contenant des impuretés tout en conservant des temps de calcul raisonnables. En outre, avec LSDA+ U , il est possible d'augmenter systématiquement la force de la répulsion on-site U afin de mieux comprendre l'effet des corrélations de Coulomb.

L'énergie totale dans la méthode LSDA+ U se compose de l'énergie totale LSDA plus un terme de type "Hubbard"¹³ :

$$E^{LSDA+U} = E^{LSDA} + E_{Hub} - E_{dc} \quad (2.55)$$

Les deux derniers termes demandent de définir une base pour les orbitales locales et une matrice d'occupation d'orbitale $n_{mm'}^{I\sigma}$, dans cette base.

Le terme d'Hubbard dans la formulation rotationnelle invariante s'écrit¹³:

$$E_{Hub} = +\frac{1}{2} \sum_I \sum_{\sigma} \sum_{\{m_i\}} [n_{m_1 m_3}^{I\sigma} n_{m_2 m_4}^{I\sigma} \langle I, m_1 m_2 | V_{ee} | I, m_3 m_4 \rangle - n_{m_1 m_3}^{I\sigma} n_{m_2 m_4}^{I\sigma} (\langle I, m_1 m_2 | V_{ee} | I, m_4 m_3 \rangle \langle I, m_1 m_2 | V_{ee} | I, m_3 m_4 \rangle)] \quad (2.56)$$

où $|I, m_{\sigma}\rangle$ sont les orbitales atomiques localisées au site I du réseau, m le moment angulaire et σ représente le spin et V_{ee} est l'interaction de Coulomb entre électrons corrélés.

L'ingrédient principal de LSDA+ U est la définition de la matrice d'occupation $n_{mm'}^{I\sigma}$. Pour définir cette matrice, Il faut d'abord définir l'orbitale localisée m_{σ} au site I sur laquelle projeter les fonctions de Kohn Sham ψ_i . L'opérateur projection est donc $|I, m_{\sigma}\rangle \langle I, m_{\sigma}|$. Nous pouvons donc écrire la matrice d'occupation comme suit:

$$n_{mm'}^{I\sigma} = \sum_i^{occ} \langle \psi_i | I, m_{\sigma} \rangle \langle I, m'_{\sigma} | \psi_i \rangle \quad (2.57)$$

Un problème majeur dans la méthode LSDA + U est que les interactions électroniques sont déjà partiellement incluses dans l'énergie LSDA, donc une simple addition du terme «type Hubbard» à l'énergie LSDA entraînerait des erreurs de double comptage (DC). Par conséquent, un terme «DC» est soustrait de l'énergie totale LSDA+ U pour éviter cette erreur. Un terme DC idéal devrait soustraire la partie du champ moyen du terme «similaire à

Hubbard» ; ne laissant qu'une correction dépendante d'orbitale du potentiel LSDA indépendant de l'orbitale¹⁴.

Il n'existe pas de méthode rigoureuse pour construire un terme DC, les approches habituelles étant "fully localized limit (FLL)", «around mean field (AMF)» et des interpolations entre ces deux¹⁴.

Le terme DC-FLL est dérivé de Eq. (2.56) en prenant la limite des orbitales entièrement occupées, c'est-à-dire $n_{mm}^{l\sigma} = \delta_{mm}$, et approximant les éléments de la matrice de l'interaction V_{ee} par des valeurs moyennes U^l et J^l conduisant à la correction suivante de l'énergie : ($N^l = \sum_{\sigma} N^{l\sigma} = \sum_m n_{mm}^{l\sigma}$)

$$E^{DC-FLL} = \sum_l \left[\frac{U^l}{2} N^l (N^l - 1) - \frac{J^l}{2} \sum_{\sigma} N^{l\sigma} (N^{l\sigma} - 1) \right] \quad (2.58)$$

On pourrait utiliser l'interaction nue de Coulomb dans l'évaluation des éléments de la matrice dans Eq. (2.56) et pour la détermination de U^l et J^l . Mais ceci négligera totalement l'effet d'écrantage qui sont importants dans l'état solide. Pour l'interaction coulombienne les éléments de matrice peuvent être écrits comme un produit de pré acteurs a_k et intégrales de Slater F_k^l :

$$\langle l, m_1 m_2 | V_{ee} | l, m_3 m_4 \rangle = \sum_{k=0}^{2l} a_k (m_1 m_2 m_3 m_4) F_k^l \quad (2.59)$$

où $0 \leq k \leq 2l$

$$a_k(m, m', m'', m''') = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{qk} | lm' \rangle \langle lm'' | Y_{kq}^* | lm''' \rangle \quad (2.60)$$

Les intégrales de Slater représentent la partie radiale de l'interaction de Coulomb, qui est la plus influencée par les effets d'écrantage. Par conséquent, ces intégrales sont remplacées par les "intégrales de Slater écrantée" $\{S_0^l, S_2^l, \dots, S_{2l}^l\}$. Ces paramètres sont choisis de telle manière qu'ils permettent de nombreux types d'effets d'écrantage. En pratique, ces intégrales de Slater écrantées sont généralement ré-exprimées en termes de deux paramètres :

- 1- U^l la moyenne de la répulsion on-site de Coulomb écrantée.
- 2- J^l l'interaction d'échange écrantée.

Notez que le terme DC dans Eq. (2.58) est déjà exprimé dans les termes U^l et J^l . Si le nombre quantique orbital l est deux ou plus, des conditions supplémentaires sont nécessaires pour assurer un lien unique entre $\{S_0^l, S_2^l, \dots, S_{2l}^l\}$ et $\{U^l, J^l\}$.

Les métaux de transition ont des couches d partiellement remplies ($l = 2$) et pour les atomes isolés de ces métaux le rapport de l'intégrale de Slater $\frac{F_4^l}{F_2^l}$ est constant avec une bonne précision (entre 0,62 et 0,63)¹⁵. L'écrantage devrait alors avoir la même influence sur F_4^l et F_2^l ,

par conséquent le rapport $\frac{S_4^I}{S_2^I} = 0.625 = \frac{5}{8}$ est utilisé afin d'obtenir les relations : $S_0^I = U^I$, $S_2^I = \frac{112}{13}J^I$ et $S_4^I = \frac{70}{13}J^I$.

Les deux principales approches pour déterminer U^I et J^I sont :

1- Choisir le paramètre de manière à reproduire autant d'observables expérimentaux possible. Cette approche est fréquemment appliquée aux grands systèmes, où le calcul de U^I et J^I est difficile.

2- Calculer les paramètres U^I et J^I *ab-initio*. Cela conduit la procédure du «premier principe» à la méthode LSDA+ U . (Mais la construction d'un terme DC est toujours pas unique).

Pour un tel calcul, deux méthodes sont utilisés : (1) initialement, la valeur U^I est choisie en se basant sur un calcul de LSDA sous contrainte¹⁶ et (2) Une nouvelle méthode est l'approche de la réponse linéaire, qui conduit à des valeurs plus faibles de U^I par rapport à LSDA sous contrainte¹⁷.

La méthode LSDA+ U s'est avérée capable de reproduire la structure de bande correcte pour les isolants de Mott¹⁶. Ces matériaux ont une couche partiellement remplie d (ou f) et un $d-d$ (ou $f-f$) bande interdite. L'écart est causé par une grande répulsion de Coulomb on-site qui éclate les bandes d (ou f) dans des bandes d'Hubbard inférieure (occupée) et supérieure (inoccupée). Ce mécanisme est capturé par la méthode LSDA+ U . Les bandes ayant principalement un caractère d (ou f) sont décalées en baisse d'énergie si $n_{mm}^{I\sigma} > 0,5$ et décalé vers le haut $\sin^{I\sigma}_{mm} < 0,5$. L'écart d'énergie est proportionnel à la valeur de U . En augmentant la répulsion de Coulomb, les états d (ou f) autour du niveau de Fermi sont décalés vers le haut ou vers le bas et un espace s'ouvre.

Non seulement les propriétés de l'état fondamental, telles que le gap, le moment magnétique ou la distribution de charge sont influencées par U , aussi les excitations peuvent changer comme les magnons ou les phonons¹⁸.

2.8. Méthodes de calculs

Dans les sections précédentes, nous avons décrit l'hamiltonien général nécessaire au calcul de l'énergie totale d'un ensemble d'atomes. Les difficultés rencontrées lors de la mise en pratique de ces formalismes sont nombreuses et d'importants efforts ont été déployés afin de perfectionner les techniques utilisées. Une des difficultés les plus importantes concerne la représentation des fonctions d'onde électroniques de Kohn-Sham $\psi(r)$ qui se comportent de manière totalement différente près du noyau et dans l'espace entre les noyaux. Près du noyau

atomique, les fonctions d'onde oscillent très rapidement tandis que dans la région interatomique, elles prennent une forme relativement lisse.

Par suite, Les fonctions d'ondes sont développées dans un ensemble de bases et en se basant sur le type de fonctions de base, une variété de formulations de la DFT existe dans les codes numériques.

Dans cette partie, on introduira une des méthodes les plus exactes (L)APW+*lo* que nous avons choisi d'utiliser dans ce travail.

2.8.1. Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch¹⁹ dicte que toute fonction propre $\psi(r)$ peut être écrite comme un produit d'une fonction $\phi_g(r)$ qui a la périodicité du réseau et une onde plane e^{igr} avec g un vecteur du réseau réciproque :

$$\psi(r) = \phi_g(r)e^{igr} \quad (2.61)$$

Si le vecteur réciproque g est écrit comme la somme d'un vecteur (k) dans la première zone de Brillouin et un vecteur du réseau réciproque K , $g=k+K$, le théorème de Bloch est réécrit comme :

$$\begin{aligned} \psi(r) &= \psi_{kn}(r) = \{\phi_g(r)e^{iKr}\}e^{ikr} \\ &= \phi_{kn}(r)e^{ikr} \end{aligned} \quad (2.62)$$

où n indique le nombre de zone de Brillouin où est g et est appelé indice de bande.

Le premier terme dans l'équation (2.62), ϕ_{kn} détermine la fonction propre $\psi(r)$. A cause de périodicité du réseau, l'idée principale à avoir $\phi_{kn}(r)$ est la sommation sur les ondes planes qui ont la même périodicité du réseau, Alors :

$$\phi_{kn}(r) = \sum_K C_K^{n,k} e^{iKr} \quad (2.63)$$

Le développement de $\psi_{kn}(r)$ devient :

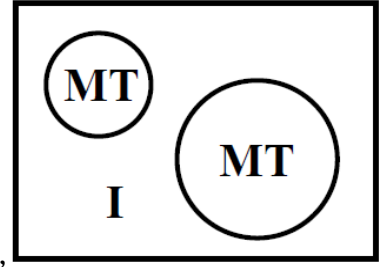
$$\psi_{kn}(r) = \sum_K C_K^{n,k} e^{i(K+k)r} \quad (2.64)$$

Les codes de DFT populaire comme VASP ou CASTEP²⁰ sont basés sur cet ensemble de base d'ondes planes. Ici la description du potentiel proche du noyau demande l'utilisation d'une base d'ondes planes pure et nécessite d'aller à des valeurs élevées de K dans l'équation (2.64). Mais quand on préfère une description du potentiel complet, une approche convenable se trouve dans l'idée de (L)APW+*lo*, est d'augmenter les fonctions de base d'onde plane avec des fonctions plus localisées.

2.8.2. Onde Plane Augmenté

Avant d'entamer la méthode (L) APW, il est avantageux de discuter la méthode APW introduite par Slater²¹.

En considérant le comportement des électrons dans l'espace, quand les électrons sont assez éloignés du noyau, comme celui des électrons libres et sont par suite décrits par des ondes planes,



cependant près du noyau, les électrons sont fortement liés à leur noyau et par suite leur comportement est presque comme dans un atome libre et ils doivent être décrits plus efficacement par des fonctions semblables aux fonctions de type orbitales atomiques.

Alors l'espace entier peut être techniquement divisé en deux régions, sphères atomiques non- chevauchées (appelées : régions Muffin-tin (TM) et région (I) interstitielle.

Par correspondance : le potentiel dans l'espace entier peut être défini comme :

$$V(r) = \begin{cases} V(r) & (r \in MT) \\ constant & (r \in I) \end{cases} \quad (2.65)$$

Et deux types de fonctions de base sont utilisés dans les deux différentes régions :

$$\phi_{kn}^{APW}(r, \epsilon_l) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm, kn} U_l(r, \epsilon_l) Y_{lm}(\hat{r}) & (r \in MT) \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{ikn \cdot r} & (r \in I) \end{cases} \quad (2.66)$$

Dans les sphères atomiques (MT), les fonctions d'ondes sont développées par les fonctions radiales multipliées par les harmoniques sphériques. U_l est la solution de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un potentiel sphérique $V(r)$ pour l'énergie ϵ_l :

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dU_l}{dr} \right) + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - \epsilon_l \right] r U_l = 0 \quad (2.67)$$

Dans la région (I) interstitielle, les ondes planes restent les fonctions utilisées à construire la fonction d'onde. Les coefficients A_{lm} dans le développement de fonctions atomiques sont déterminés en supposant que les fonctions dans les MT et les régions interstitielles doivent assurer la continuité de $\Psi(r)$ à la surface de MT²². Ainsi, chaque onde plane est augmentée par une fonction de type atomique et constitué ainsi l'ensemble de base utilisé à développer la fonction d'onde,

$$\psi(r) = \sum_n C_n \phi_{kn}(r) \quad (2.68)$$

Le grand désavantage dans la méthode APW est qu'on ne peut obtenir les valeurs propres par une seule diagonalisation et ceci est dû au paramètre inconnu ϵ_l de l'équation (2.66). La valeur exacte de ϵ_l laquelle on veut connaître est utile pour décrire l'état propre $\psi_{kn}(r)$ exactement et puisque cette énergie dépend de la fonction $U_l(r, \epsilon_l)$, le problème de la valeur

propre n'est pas linéaire en énergie. On doit définir une énergie d'essai ϵ_l , résoudre l'équation (2.67) afin d'obtenir la base de LAPW, mettre en place les éléments de matrice et calculer le déterminant $|H - ES|$. Si l'énergie propre n'est pas égale à ϵ_l , une autre valeur d'énergie d'essai peut être choisie jusqu'à ce que l'énergie propre soit égale à ϵ_l . Cela rend la méthode APW extrêmement inefficace.

2.8.3. LAPW

Afin de résoudre le problème du non linéarité dans la méthode APW, Anderson a développé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW)^{22, 23}. L'idée principale est que la fonction radiale U_l est calculée par un développement de Taylor autour de ϵ_l :

$$U_l(r, \epsilon_l) = U_l(r, \epsilon_l^1) + (\epsilon_l - \epsilon_l^1) \dot{U}_l(r, \epsilon_l^1) + O \quad \text{Où } \dot{U}_l = \frac{\partial U_l}{\partial \epsilon_l} \quad (2.69)$$

Dans ce cas, l'erreur sur la fonction radiale est du second ordre et l'erreur sur l'énergie est du quatrième ordre²⁴. Lorsque ϵ_l^1 est prise sensiblement égale à ϵ_l , les erreurs sur la fonction radiale et l'énergie sont négligeable.

Par substitution de l'équation (2.69) dans (2.66), on obtient la formulation de l'ensemble de base LAPW :

$$\phi_{kn}^{LAPW}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm, kn} U_l(r, \epsilon_l^1) + B_{lm, kn} \dot{U}_l(r, \epsilon_l^1)] Y_{lm}(\hat{r}) & r \in MT \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{ik_n \cdot r} & r \in I \end{cases} \quad (2.70)$$

Dans la région interstitielle, l'ensemble de base est le même que dans la méthode APW, mais dans les sphères MT, les fonctions de base dépendent non seulement de U_l , mais aussi de sa dérivation par rapport à l'énergie $\dot{U}_l$. Il est très clair que la méthode LAPW est ainsi plus flexible que la méthode APW dans les sphères MT. Ce n'est plus important de connaître la valeur exacte de ϵ_l comme dans APW.

Pour une valeur fixe de ϵ_l^1 , les fonctions de base modifiées donnent plus de flexibilité afin de couvrir une large région d'énergie autour de cette énergie de linéarisation.

Les deux coefficients $A_{lm, kn}$ et $B_{lm, kn}$, sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre la région interstitielle et la sphère MT. (en valeur et en pente). cependant, les dérivés continus exigent des coupures plus élevées d'onde plane afin d'obtenir un état donné de convergence.

2.8.4. LAPW+LO

Selon que les électrons participent ou non aux liaisons chimiques avec d'autres atomes, les électrons peuvent être classés en deux types. Un type d'électrons est les électrons du cœur qui sont extrêmement liés à leurs noyaux et sont ainsi entièrement localisés dans la sphère MT. Les états correspondants sont appelés les états de cœur. L'autre type d'électrons est les électrons de valence qui sont à l'extérieure de la sphère MT et faisant des liaisons avec d'autres atomes. Cependant pour beaucoup d'éléments (le cas des matériaux ayant des orbitales 4f et les métaux de transition) certaines états ne peuvent être classés ni dans les états de cœur, ni dans les états de valence et sont appelés les états semi-cœur. Ils ont le même nombre angulaire l comme les états de valence mais avec un nombre quantique principal n inférieur, quand on applique LAPW sur ces états, ceci devient ainsi très lourd à utiliser une seule valeur de ϵ_l^1 afin de déterminer les deux mêmes l dans l'équation (2.70). Le dilemme est résolu en introduisant les orbitales locales (LO) qui sont définies par :

$$\phi_{lm}^{LO}(r) = \begin{cases} \sum_l [A_{lm}U_l(r, \epsilon_l^1) + B_{lm}\dot{U}_l(r, \epsilon_l^1) + C_{lm}U_l(r, \epsilon_l^2)]Y_{lm}(\hat{r}) & r \in MT \\ 0 & r \in I \end{cases} \quad (2.71)$$

Chaque orbitale locale est nulle dans la région interstitielle et dans d'autres atomes de sphère MT. Les trois coefficients $A_{lm,kn}$, $B_{lm,kn}$ et C_{lm} , peuvent être déterminés en imposant à LO à avoir à la fois valeur et pente nulle à la limite de MT et à être normalisée.

2.8.5. APW+lo

On a réalisé que la méthode LAPW standard n'est pas le moyen le plus efficace pour linéariser la méthode APW de Slater²⁶. La base définie dans cette méthode APW+lo introduite^{25, 26} est aussi indépendante de l'énergie et a toujours la même taille de base que la méthode originale APW. Afin d'obtenir assez de flexibilité vibrationnelle dans les fonctions de base radiale, une nouvelle orbitale locale (lo) est ajoutée, qui diffère des LO utilisés pour décrire des états semi-core.

La définition lo est,

$$\phi_{lm}^{lo}(r) = \begin{cases} [A_{lm}u_l(r, \epsilon_l^1) + B_{lm}\dot{u}_l(r, \epsilon_l^1)]Y_{lm}(\hat{r}) & (r \in MT) \\ 0 & (r \in I) \end{cases} \quad (2.72)$$

Les deux coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés par la normalisation et en exigeant que l'orbitale local a la valeur zéro à la limite du "Muffin-tin". L'avantage de la méthode APW + lo est qu'elle a la même taille de base que la méthode APW et a la même précision par rapport à la méthode LAPW.

Tel que mentionné par Madsen et *al.*²⁶, il est également possible d'utiliser un ensemble de base hybrides, LAPW en combinaison avec APW [(L)APW+lo] et de traiter les orbitales physiquement importante par la méthode APW + lo, mais la polarisation des nombres l -quantique sera traitée avec la méthode LAPW. Toutes les données présentées dans notre travail utilisent cet ensemble de base hybride (L) APW + lo.

2.8.6. La méthode de potentiel total (L) APW+lo

Dans l'éq (2.65), nous avons supposé que le potentiel est constant dans la région interstitielle et sphérique dans la région de MT. L'exactitude de la méthode (L) APW + lo peut encore être améliorée en prenant en considération le potentiel complet (FP), et de le développer de façon similaire aux fonctions d'onde.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}) & (r \in MT) \\ \sum_K V_K e^{iK \cdot r} & (r \in I) \end{cases} \quad (2.73)$$

C'est aussi appelé "non-muffin-tin" correction. Dans ce cas, la fonction radiale U_l dans l'éq. (2.59) n'est pas la solution exacte à l'intérieur de la sphère MT. elle devrait être évaluée pour les vrais potentiels MT.

L'introduction du chapitre a été totalement inspirée de l'article :

-Fabien BRUNVAL, Jean-Paul CROCOMBETTE et François WILLAIME, *Les matériaux du nucléaire: Modélisation et simulation des matériaux de structure*.

Ce chapitre a été inspiré de thèse de Doctorat de AMISI Safari, «Étude *ab-initio* d'oxydes anti ferroélectriques de structure pérovskite», Université de Liège (2013).

Références

- ¹P. HOHENBERG et W. KOHN, « Inhomogeneous Electron Gas », *Physical Review*, **136**, B864-B871 (1964).
- ²W. KOHN et L.J. SHAM, *Physical Review*, **140**, A1133-A1138 (1965).
- ³W. KOHN, *Review of Modern Physics*, **71**, 1253-1266 (1999).
- ⁴L.H. THOMAS, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **23**, 542-548 (1927).
- ⁵E. FERMI, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **6**, 602-607 (1927).
- ⁶M. Born and J.R. Oppenheimer. *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- ⁷E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- ⁸Ch. Frayret, *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes*, PhD thesis, Université de Bordeaux I (2004)
- ⁹N. W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Ed. Holt-Saunders, Japan (1981).
- ¹⁰K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kübler, *Physical Review B*, **30**, 4734-4747 (1984).
- ¹¹Z. Szotek, W. M. Temmerman, and H. Winter, *Phys. Rev. B* **47**, 4029 (1993).
- ¹²C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **79**, 235114 (2009).
- ¹³A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **52**, R5467 (1995).
- ¹⁴F. Bultmark, F. Cricchio, O. Grånäs, and L. Nordström, *Phys. Rev. B* **80**, 035121 (2009).
- ¹⁵F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **42**, 5459 (1990).
- ¹⁶V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- ¹⁷M. Cococcioni and S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **71**, 035105 (2005).
- ¹⁸A. Floris, S. de Gironcoli, E. K. U. Gross, and M. Cococcioni, *Phys. Rev. B* **84**, 161102 (2011).
- ¹⁹C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed., Wiley, New York (1986)
- ²⁰M. D. Segall, P. L. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne *J. Phys.: Cond. Mat.* **14**, 2717 (2002)
- ²¹J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937)
- ²²O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975)
- ²³D. J. Singh and L. Nordström, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, 2nd ed., Springer, New York (2006)
- ²⁴D. D. Koelling and G. O. Arbman, *J. Phys. F: Metal Phys.* **5**, 2041 (1975)

²⁵E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, Solid State Comm. **114**, 15 (2000)

²⁶G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, Phys. Rev. B **64**, 195134 (2001).

Chapitre 3 :

Résultats & Discussions

Résultats & Discussions

3.1. Introduction

L'oxyde de type pérovskite ABO_3 (A est le cation de terre rare ou alcalino-terreux et B est le métal de transition) est l'un des groupes de matériaux les plus célèbres parmi le domaine de la physique des matériaux, qui présente des structures cristallines inorganiques relativement stables, diverses phases ferromagnétiques, propriétés électroniques exotiques et activités catalytiques élevées.^{1, 2} Des exemples typiques sont les orthoferrites de terres rares $RFeO_3$ (avec R désignant l'élément de terre rare), qui ont suscité un grand intérêt ces dernières années.³⁻⁹ En tenant compte de l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya¹⁰ et de la rotation de l'octaèdre FeO_6 , il a été confirmé expérimentalement que les orthoferrites de type $RFeO_3$ ont une configuration antiferromagnétique.¹¹

Des recherches antérieures ont également prouvé que les propriétés des orthoferrites sont sensibles à la température, à la pression et au champ magnétique.^{4-6, 8, 10, 12-15} Plusieurs orthoferrites, comme $R = Nd$,³ Sm ,^{14, 16} Dy ,¹⁷ Er ,^{7, 14, 18, 19} et Tm ,⁶ ont montré des transitions spontanées d'orientation de spin à plus bas températures. À température ambiante, la coexistence et le couplage entre les séquences ferromagnétiques de $RFeO_3$ ($R = Nd, Sm_{0.5}Er_{0.5}, Lu$)¹²⁻¹⁴ peuvent être appliqués à la spintronique et aux dispositifs de mémoire de nouvelle génération. De plus, les calculs pertinents des premiers principes^{15, 20} ont été couramment utilisés pour prédire les températures d'ordre magnétique sous des pressions chimiques et hydrostatiques.

À l'heure actuelle, de nombreuses recherches théoriques et expérimentales,^{11, 17-19, 21-25} de $RFeO_3$ se concentrent sur la réorientation de spin, les structures de magnétisme d'anisotropie, ainsi que la spectroscopie Raman. Afin d'obtenir plus d'informations sur les propriétés fondamentales des orthoferrites de type $RFeO_3$ (avec $R = Dy, Er, Tm$), des études de la structure électronique et les propriétés magnétiques sont d'une grande importance. Une meilleure compréhension des mécanismes de liaison et de la structure électronique et magnétique de ces systèmes, et en tenant compte des états de valence $4f$ de l'élément de terre rare, peut permettre aux chercheurs une conception idéale pour des applications désirées.

L'étude de l'effet des états de valence $4f$ - R sur les propriétés physiques, de point de vue quantitatif et qualitative, des orthoferrites de type $R\text{FeO}_3$ avec une symétrie $Pbnm$ est pratiquement absente. En dehors de ces raisons, des interactions possibles entre différents ordres magnétiques peuvent faire de ces matériaux des candidats prometteurs pour le développement de nouveaux dispositifs de spintronique.^{7, 26, 27-29} Il est donc nécessaire de mener des recherches plus approfondies sur les états magnétiques de spin. Dans ce travail de thèse de Doctorat, une description précise et quantitative de la déformation structurale, de la structure électronique et des propriétés magnétiques est donnée.

3.2. Détail de calcul :

Les pérovskites $R\text{FeO}_3$ cristallisent dans une structure orthorhombique de type GdFeO_3 avec le groupe d'espace $Pbnm$ (n° 62) illustré sur la **Figure 1**. Les positions de Wyckoff du site R (4c) et des deux sites d'oxygène inéquivalents O_1 (4c) et O_2 (8d) dans $Pbnm$ structures tirées des références.³⁰⁻³² Les cations Fe sont au site de symétrie élevée (4b).

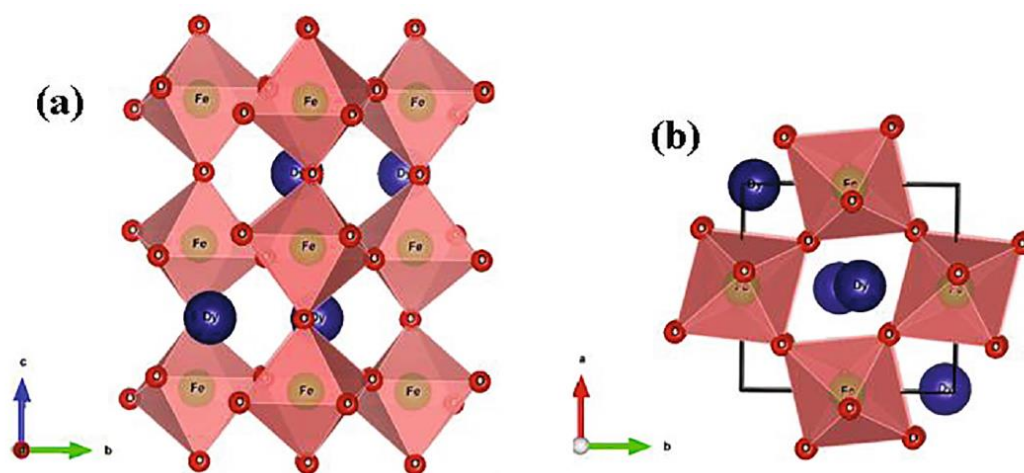


Figure 1 : - Structures cristallines des pérovskites orthorhombiques $R\text{FeO}_3$ (exemple de DyFeO_3) (a) vue de côté (b) vue de dessus.

Dans ce travail, les calculs ont été effectués au sein de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k³³ basé sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total $L/\text{APW}+lo$.³⁴ Dans ce formalisme, la cellule unitaire est divisée en sphères de muffin-tin (MT) qui ne se chevauchent pas, à l'intérieur desquelles les fonctions de base sont développées en harmoniques sphériques. Les fonctions de base dans la région interstitielle, en dehors

des sphères MT, sont des ondes planes. Pour le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) sous la forme PBE ³⁵ et l'approximation GGA+U. ³⁶ Pour atteindre un degré de convergence à moins de 1mRy pour tous les composés étudiés, nous avons choisi les paramètres d'entrée présentés dans le **Tableau 1** tels que : les rayons muffin-tin (RMT), les points spéciaux k et l'énergie de coupure $RMT * K_{max}$.

Tableau 1 : Détail des calculs DFT.

$RMT_{MIN} \times K_{MAX} = 7$					
Points- k	NM/FM		AFM-A/-C/-G		
	Pack de Monkhorst				
	$6 \times 4 \times 6$				
RMT	Points- k dans IBZ				
	76				
(avec le bohr)	Dy	Er	Tm	Fe	O
	2.5	2.5	2.5	2.5	2.35
Configuration Electronique					
	Dy	Er	Tm	Fe	O
e^- de Coeur	[Kr]4d ¹⁰	[Kr]4d ¹⁰	[Kr] 4d ¹⁰	[Ne]	[He]
e^- de Valence	5s ² 5p ⁶ 4f ⁹ 5d ¹ 6s ²	5s ² 5p ⁶ 4f ¹² 5d ¹ 6s ²	5s ² 5p ⁶ 4f ¹³ 5d ¹ 6s ²	3s ² 3p ⁶ 3d ⁶ 4s ²	2s ² 2p ⁴

3.3. Analyse Structurale :

Dans cette section, nous avons effectué des calculs ab-initio de structure électronique en utilisant le code Wien2k ³³. L'énergie en fonction du volume a été calculée par l'approche PBE-GGA+U ³⁶ et a été ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan ³⁷ pour obtenir les paramètres structuraux de l'état fondamental.

Afin de fournir une description précise de la structure électronique de ces matériaux fortement corrélés, la valeur du potentiel d'Hubbard est tirée de la référence, ^{38,39}, 7 et 4 eV pour les éléments des terres rares et du fer respectivement.

Les résultats de l'optimisation structurale, y compris les constantes de réseau et les volumes comparés aux valeurs théoriques et expérimentales disponibles des composés RFeO₃ sont résumés dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Les paramètres de maille calculés a , b , c (en Å) et les volumes V (en Å³) en caractère gras pour les pérovskites étudiés $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Dy}$, Er , Tm) dans la structure orthorhombique (groupe d'espace $Pbnm$), sont comparés aux données théoriques et expérimentales disponibles.

Composés		V (Å ³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
DyFeO₃	Notre travail	224.35	5.2846	5.5798	7.6085
	Exp. ³⁰	227.00	5.3086	5.6031	7.6325
	Exp. ³¹	226.25	5.3020	5.5980	7.6230
	Exp. ⁴⁰	226.42	5.3060	5.5950	7.6270
ErFeO₃	Notre travail	221.64	5.2546	5.5630	7.5822
	Exp. ³⁰	225.00	5.2648	5.5938	7.6080
	Exp. ³¹	223.00	5.2630	5.5820	7.5910
	Exp. ⁴⁰	224.26	5.2720	5.5920	7.6070
	Théorie ⁴¹	219.27	5.2180	5.5660	7.5500
TmFeO₃	Notre travail	219.67	5.2277	5.5561	7.5631
	Exp. ³⁰	224.10	5.2472	5.5673	7.5952
	Exp. ³¹	222.05	5.2510	5.5760	7.5840
	Exp. ³²	221.12	5.2445	5.5646	7.5769
	Théorie ⁴¹	217.56	5.1990	5.5530	7.5360

On remarque que les constantes de réseau calculées sont proches des valeurs de la littérature. D'après le **Tableau 2**, les paramètres de réseau d'équilibre (a , b et c) et les volumes de tous les matériaux orthorhombiques diminuent en changeant l'élément des terres rares allant de Dy à Tm. La même tendance est également observée expérimentalement. Dans l'ensemble, les calculs PBE-GGA+ U donnent une description précise de la structure atomique des composés $R\text{FeO}_3$ et reproduisent bien les constantes de réseau expérimentales. ⁴²⁻⁴⁶

Tableau 3 : Positions Wyckoff expérimentales et calculées des atomes dans les systèmes orthorhombique $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Dy}$, Er , Tm).

	Fe 4b	R 4c	O1 4c	O2 8d
Cal.	0, 1/2, 0	Dy: (0.9953, 0.0689, 0.25)	O1-Dy: (0.1162, 0.4465, 0.25)	O2-Dy: (0.6984, 0.3136, 0.0472)
		Er: (0.9877, 0.0706, 0.25)	O1-Er: (0.1235, 0.4434, 0.25)	O2-Er: (0.6963, 0.3188, 0.0498)
		Tm: (0.9810, 0.0703, 0.25)	O1-Tm: (0.1251, 0.4402, 0.25)	O2-Tm: (0.6960, 0.3132, 0.0515)
Exp. ⁴²	0, 1/2, 0	Dy: (0.9829, 0.0665, 0.25)	O1-Dy: (0.1060, 0.4624, 0.25)	O2-Dy: (0.6930, 0.3049, 0.0549)
		Er: (0.9816, 0.0691, 0.25)	O1-Er: (0.1137, 0.4594, 0.25)	O2-Er: (0.6910, 0.3059, 0.0573)
		Tm: (0.9810, 0.0690, 0.25)	O1-Tm: (0.1148, 0.4559, 0.25)	O2-Tm: (0.6907, 0.3057, 0.0587)

Le **Tableau 3** montre les résultats des positions Wyckoff optimisées des atomes obtenus par l'approche GGA+*U*. Comme il est montré, nos positions de Wyckoff calculées sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales ⁴⁴. Cela révèle que l'approche GGA+*U* est suffisante pour décrire la structure des systèmes RFeO₃.

La structure orthorhombique déformée de type GdFeO₃ caractérise la plupart des orthoferrites de terres rares RFeO₃ avec le groupe spatial *Pbnm* (voir **Figure 1**). Ceci est dû à la distorsion de Jahn-Teller des octaèdres FeO₆ et à la distorsion de rotation de l'octaèdre d'oxygène.

L'ion Fe³⁺ (cinq électrons en niveaux 3*d*) est placé au milieu d'un octaèdre d'oxygène. Sous l'effet du champ cristallin, les niveaux dégénérés *d* se divisent en niveaux *dt_{2g}* et *de_g* avec respectivement une énergie inférieure et supérieure. Selon les règles de Hund, la majorité des spins des états *dt_{2g}* et *de_g* sont complètement occupés..

De plus, la distorsion *JT* diminue la symétrie du champ cristallin, ce qui provoque une dégénérescence au niveau de l'état électronique *de_g* pour avoir les deux états d_z^2 and $d_{x^2-y^2}$.

D'autre part, on sait que la décomposition de la distorsion octaédrique en modes normaux Q₂ et Q₃ correspond à la distorsion Jahn-Teller. Q₂ et Q₃ peuvent être exprimés comme suit : $Q_2 = (m-s)/\sqrt{2}$, $Q_3 = (2m-l-s)/\sqrt{6}$, où *l*, *m* et *s* sont les longueurs de liaisons Fe-O les plus longues, moyennes et les plus courtes, respectivement.

Les paramètres structuraux calculés et expérimentaux tels que les constantes de réseau (*a*, *b* et *c*), les volumes, les facteurs de tolérance, les longueurs de liaison, les angles de liaison et la distorsion *JT* par rapport au rayon *r_R* des cations de terres rares pour les composés d'orthoferrites de terres rares RFeO₃ sont présentés sur la **Figure 2**.

On constate que les paramètres de réseau calculés et expérimentaux diminuent au fur et à mesure que *r_R* diminue, ce qui conduit à une diminution du volume *V* (contraction des lanthanides). La relation « $b > c/\sqrt{2} > a$ » est assurée en passant de Dy à Tm. Selon J.A. Alonso et *al.*, ⁴⁷ cette relation résulte de l'effet fort *JT*, qui déforme les octaèdres TO₆. Pour les constantes de réseau calculées et expérimentales, la direction *x* inclut la plus grande longueur de liaison Fe–O pour les trois pérovskites étudiées. Il est clair que les angles de liaison Fe³⁺–O–Fe³⁺ dans le

plan et hors plan diminuent rapidement à mesure que r_R diminue. Nous avons également considéré le facteur de tolérance en fonction de r_R . Cette quantité est définie comme $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$, où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques de A, B et O, respectivement. Le facteur de tolérance t suit la même tendance des angles de liaison $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$. Nous pouvons confirmer que la plupart de ces résultats ont été vérifiés par la référence ⁴⁸ pour les pérovskites à base de Dy et Er. Ainsi, nous remarquons que toutes les propriétés structurales ont le même comportement en utilisant les constantes de réseau expérimentales ou optimisées.

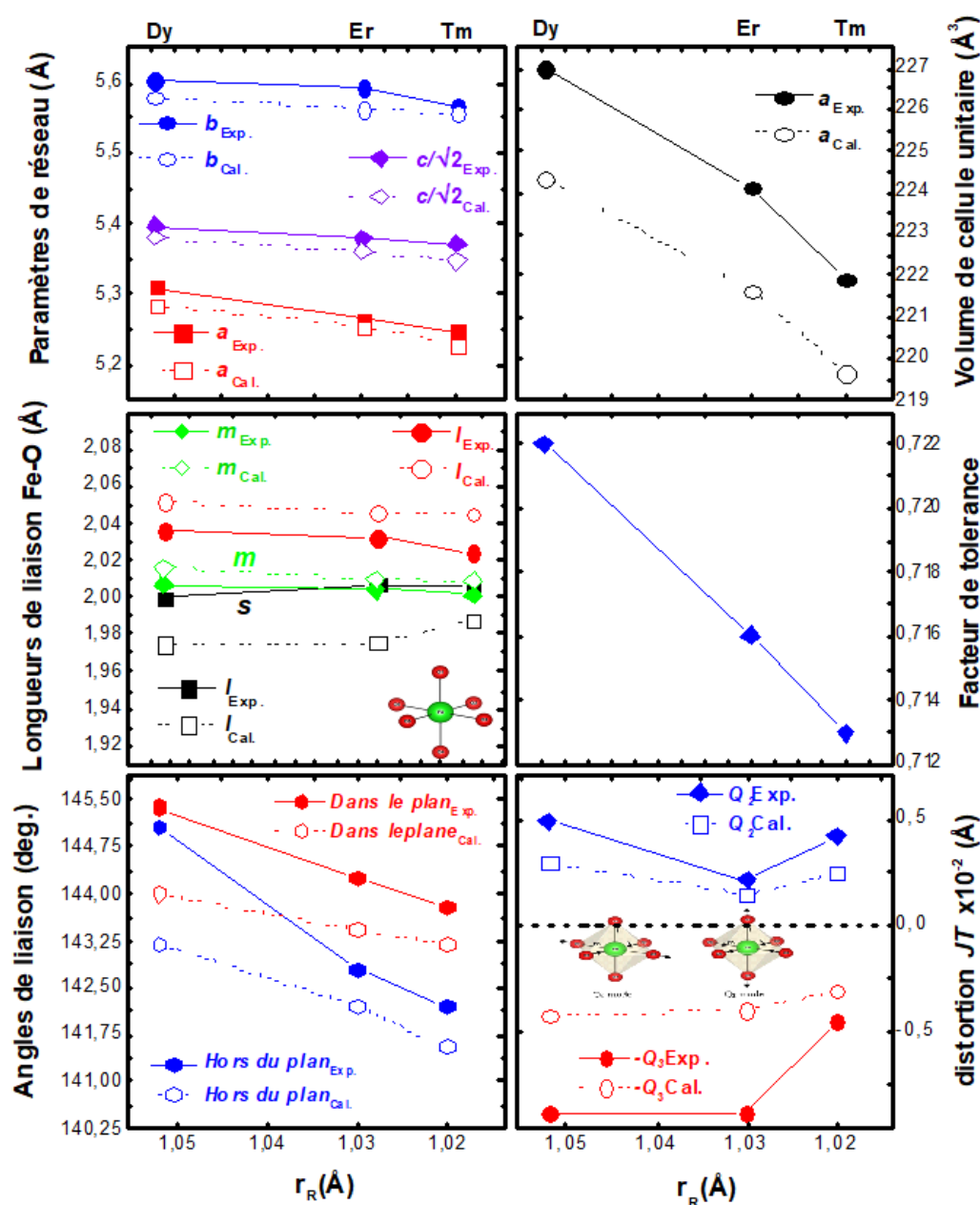


Figure 2: - Dépendance de divers paramètres structuraux sur le rayon du cation R, r_R en utilisant à la fois les constantes de réseau expérimentales et théoriques.

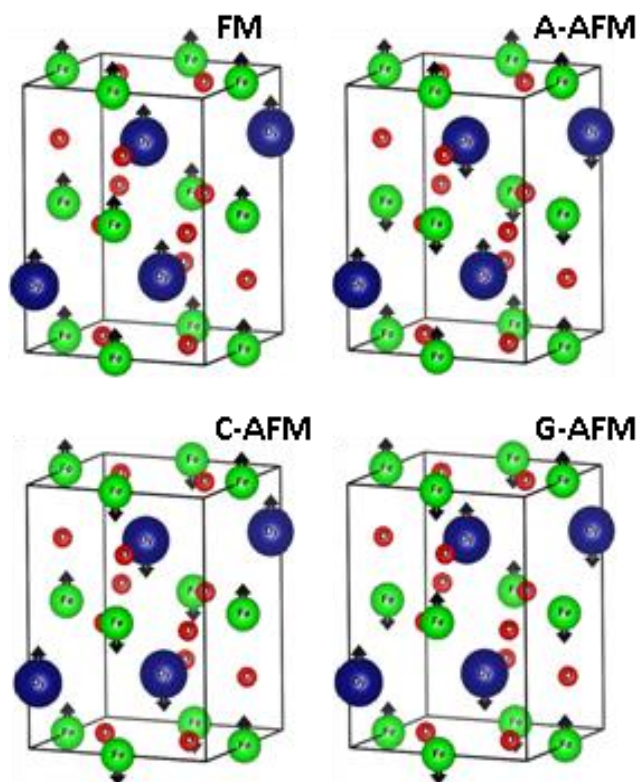
3.4. Propriétés magnétiques :

Maintenant, nous étudions les propriétés magnétiques des composés $R\text{FeO}_3$ ($R=\text{Dy, Er, Tm}$) en termes d'énergie totale d'équilibre de différentes configurations magnétiques. Pour cela, nous avons utilisé des constantes de réseau optimisées et expérimentales ⁴⁹ afin de reproduire l'état fondamental correct de nos trois pérovskites.

Pour les composés $R\text{FeO}_3$, nous avons considéré quatre configurations magnétiques possibles, notamment : ferromagnétique (FM) et les trois antiferromagnétiques, A-AFM, C-AFM et G-AFM. Rappelons que, dans la structure FM, tous les atomes R/Fe ont la même direction de spin. Dans la structure A-AFM, les moments magnétiques Fe sont couplés ferromagnétiquement (F) dans les plans (010) et antiferromagnétiquement (AF) entre les plans adjacents. Inversement, le C-AFM a un couplage AF dans les plans (010) et un couplage F entre eux. Pour simuler l'ordre G-AFM, tous les moments magnétiques sont couplés de manière antiferromagnétique (AF) dans les plans (010) et antiferromagnétique (AF) entre les plans adjacents. La structure magnétique colinéaire de la configuration ferromagnétique (FM) et la configuration antiferromagnétique (AFM) formées par les ions R/Fe sont illustrées sur la

Figure 3.

Figure 3. La structure magnétique colinéaire de la configuration ferromagnétique (FM) et des trois configurations antiferromagnétiques.



Les énergies totales d'équilibre calculées de tous les ordres magnétiques ferro- et antiferromagnétiques de nos cristaux en utilisant l'approche GGA+ U sont tracées sur la **Figure 4**. Nous avons pris la phase antiferromagnétique de type G comme référence. Pour les constantes de réseau expérimentales et optimisées, les calculs GGA+ U montrent que la phase G-AFM s'est avérée la plus stable par rapport aux autres, ce qui concorde bien avec les résultats expérimentaux et théoriques ^{6, 50, 41, 51}.

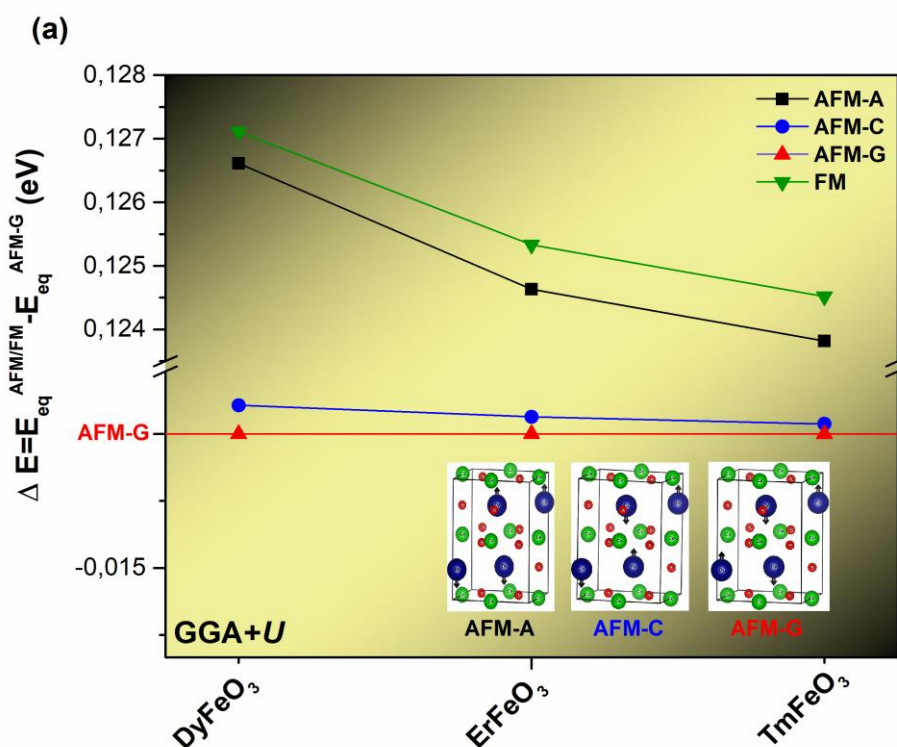


Figure 4 (a) : La stabilité de la phase magnétique des composés pérovskites RFeO_3 ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Er}$ et Tm) obtenue par les constantes de réseau expérimentales ⁴⁹. La configuration stable du G-AFM est prise comme référence.

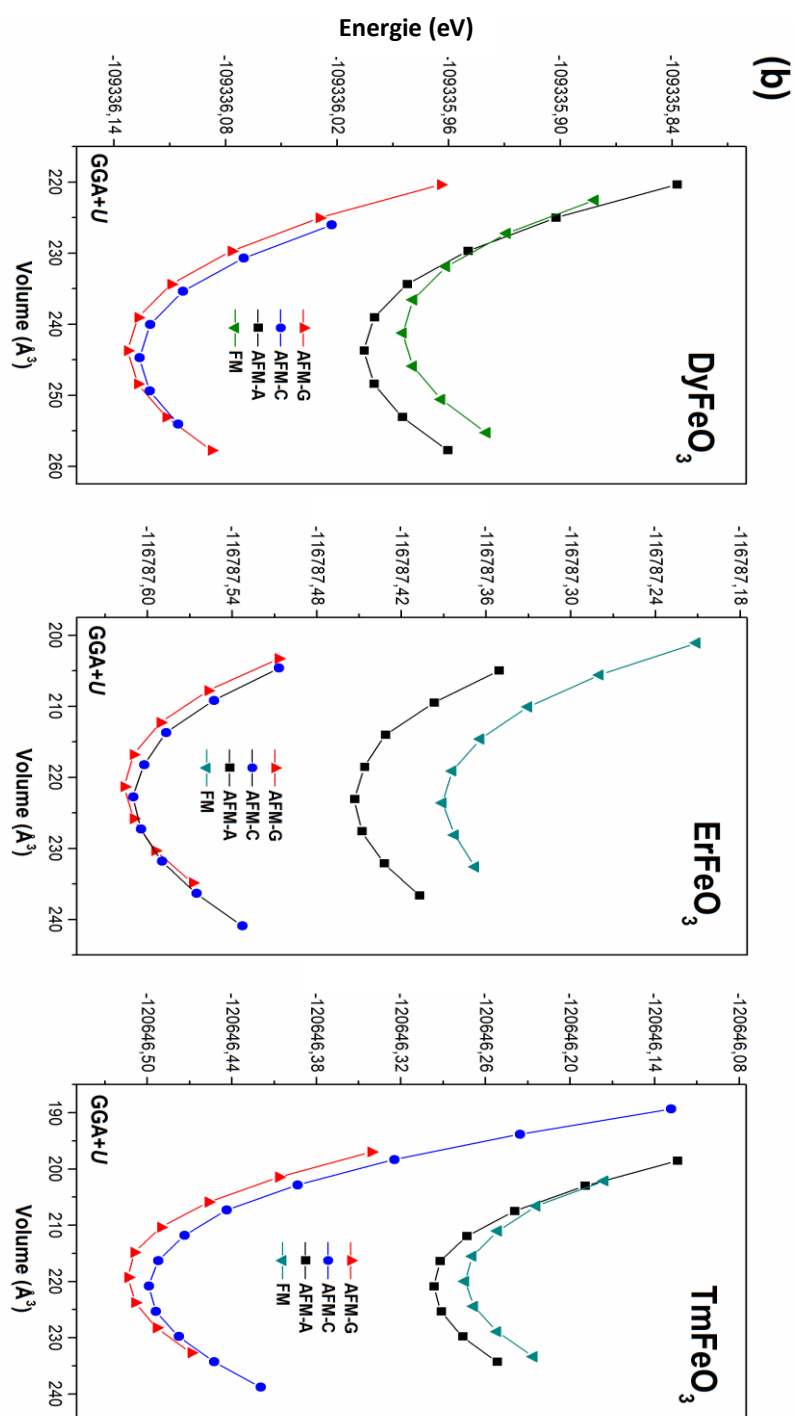


Figure 4 (b) : La stabilité de la phase magnétique des composés pérovskites RFeO_3 ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Er}$ et Tm) obtenue en utilisant les constantes de réseau optimisées. La configuration stable du G-AFM est prise comme référence.

Dans cette partie, nous avons utilisé l'hamiltonien de Heisenberg effectif ⁵² pour décrire également le magnétisme des orthoferrites de terres rares $RFeO_3$.

$$H = \sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j$$

où S_i et J_{ij} sont respectivement l'opérateur de spin au site i et le paramètre d'échange de spin. Nous considérons uniquement les couplages entre les plus proches voisins R^{3+} - Fe^{3+} et les paires de spins les plus proches (R^{3+} - R^{3+}) et (Fe^{3+} - Fe^{3+}). On peut écrire l'énergie totale des pérovskites orthoferrites sélectionnées sous la forme suivante :

$$E = E_0 + \sum_{ij} e_{ij}$$

$$E = E_0 + \sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j$$

où E_0 est l'énergie des interactions non magnétiques.

La relation entre les énergies magnétiques e_{ij} et le paramètre d'échange J_{ij} peut être écrite comme l'expression suivante $e_{ij} = J_{ij} S_i S_j$, où s est la valeur de spin pour les ions de terre rare et de fer.

Les énergies des états magnétiques colinéaires FM, A-AFM, C-AFM et G-AFM sur la **Figure 4** sont décrites ci-dessous, en utilisant l'équation (3) :

$$E_{FM} = E_0 + 8J_{Fe-R}S_{Fe}S_R + 3J_{Fe-Fe}S_{Fe}^2 + 3J_{R-R}S_R^2$$

$$E_{A-AFM} = E_0 + 3J_{Fe-Fe}S_{Fe}^2 - 3J_{R-R}S_R^2$$

$$E_{C-AFM} = E_0 - 3J_{Fe-Fe}S_{Fe}^2 + 3J_{R-R}S_R^2$$

$$E_{G-AFM} = E_0 - 3J_{Fe-Fe}S_{Fe}^2 - 3J_{R-R}S_R^2$$

A partir de ces équations, nous pouvons calculer les paramètres de couplage d'échange J_{Fe-R} , J_{Fe-Fe} et J_{R-R} comme suit :

$$J_{Fe-Fe} = \frac{E_{A-AFM} - E_{G-AFM}}{6S_{Fe}^2}$$

$$J_{R-R} = \frac{E_{C-AFM} - E_{G-AFM}}{6S_R^2}$$

$$J_{Fe-R} = \frac{[E_{FM} - E_{G-AFM}] - 6J_{Fe-Fe}S_{Fe}^2 - 6J_{R-R}S_R^2}{8S_{Fe}S_R}$$

Les paramètres d'interaction de super-échange J_{Fe-Fe} , J_{R-R} et J_{Fe-R} et les valeurs de température Néel (T_N) AFM pour les orthoferrites de terres rares $RFeO_3$ ($R = Dy, Er$ et Tm) en utilisant les constantes de réseau expérimentales et optimisées sont fournis dans le **Tableau 4**.

Tableau 4 : Les paramètres d'interaction de super-échange J_{Fe-Fe} , J_{R-R} et J_{Fe-R} obtenus à partir de notre calcul DFT sont donnés en meV. Les moments magnétiques de spin M (μ_B) et les températures Néel (T_N) AFM (K) sont également calculés. Tous ces résultats sont obtenus en utilisant les constantes de réseau expérimentales et optimisées.

Systèmes	J_{Fe-Fe}	J_{R-R}	J_{Fe-R}	M_{G-AFM}	Spin	T_N^{MFA}	T_N^{RPA}	$T_N^{Exp.53}$
DyFeO₃	3.376 ^a	0.085 ^a	0.054 ^a	Dy: 4.996 ^a Fe: 4.081 ^a	Dy: 5/2 Fe: 5/2	684.985 ^a	491.663 ^a	645
	3,386 ^b	0.120 ^b	0.067 ^b	Dy: 4.984 ^b Fe: 4.200 ^b		687.014 ^b	493.119 ^b	
ErFeO₃	3.323 ^a	0.141 ^a	0.039 ^a	Er: 2.990 ^a Fe: 4.183 ^a	Er: 3/2 Fe: 5/2	674.231 ^a	483.944 ^a	636
	3.331 ^b	0.166 ^b	0.051 ^b	Er: 2.992 ^b Fe: 4.200 ^b		674.855 ^b	484.392 ^b	
	3.06 ⁴¹			4.17 ⁴¹		813.34 ⁴¹		
TmFeO₃	3.302 ^a	0.160 ^a	0.013 ^a	Tm: 1.990 ^a Fe: 4.184 ^a	Tm: 1 Fe: 5/2	669.971 ^a	480.886 ^a	632
	3.309 ^b	0.179 ^b	0.020 ^b	Tm: 1.991 ^b Fe: 4.195 ^b		671.391 ^b	481.905 ^b	
	3.06 ⁴¹			4.17 ⁴¹		808.86 ⁴¹		

^a Résultats obtenus par les paramètres de maille expérimentaux, ^b Résultats obtenus par des paramètres de maille optimisés.

À partir du **Tableau 4**, nous remarquons que les paramètres d'interaction de super-échange entre les paires Fe-R les plus proches et entre R-R sont beaucoup plus petits qu'entre Fe-Fe pour tous les systèmes utilisant à la fois des constantes de réseau expérimentales et théoriques, ce qui implique que le couplage de spin Fe-Fe est le plus dominant dans ces pérovskites. En particulier, les interactions d'échange entre Fe

et R sont plus faibles car les liaisons R-O sont moins covalentes. Sur la base de ce résultat, nous pouvons négliger les valeurs de J_{R-R} et J_{Fe-R} .

Nous avons utilisé deux approximations pour estimer les températures de Néel des pérovskites orthoferrite $RFeO_3$ ($R = Dy, Er$ et Tm) à partir des différences d'énergie entre les ordres FM et AFM de type G en tenant compte des paramètres d'échange,

(1) Approximation du champ moléculaire (MFA) ⁵⁴.

$$K_B T_N^{MFA} = \frac{2}{3} [JZS(S+1)]$$

où k_B est la constante de Boltzmann,

(2) Approximation de phase aléatoire (RPA) ²³.

$$T_N^{RPA} = \frac{T_N^{MFA}}{F(-1)}$$

$F(-1)$ est l'intégrale de Watson appropriée ($\frac{1}{F(-1)} = 0.717772$ pour bcc) ²³, et selon les travaux de Tokunaga ⁵⁵, la maille unitaire des orthoferrites de terres rares $RFeO_3$ est considérée comme un bcc- structure le long de la direction $[110]$.

À 0 GPa, les températures de Néel (T_N) obtenues par la constante optimisée et (expérimentale) sont de 687,014 K (684,985 K), 674,855 K (674,231 K) et 671,391 K (669,971 K) pour les matériaux $DyFeO_3$, $ErFeO_3$ et $TmFeO_3$ respectivement en utilisant l'Approche du Champ Moléculaire (MFA), qui sont en accord avec les expériences ⁹. Cette surestimation par rapport aux résultats expérimentaux est due au fait que le MFA néglige les fluctuations de spin. En revanche, nos valeurs des températures de Néel sont sous-estimées par rapport à celles des seuls travaux théoriques disponibles ⁴³.

On peut expliquer cette différence par le fait que les auteurs de la référence ⁴³ ont traité les états $4f$ des terres rares comme des états de noyau; cela influence certainement les valeurs d'énergie d'équilibre des différentes configurations magnétiques, et par conséquent les valeurs J_{ij} diminuent et les valeurs de T_N augmentent.

On peut également noter que les couplages d'échange calculés des trois matériaux à l'aide de la constante optimisée et expérimentale ont quasiment les mêmes valeurs. Le changement des ions R de Dy à Tm augmente légèrement la distorsion et réduit les angles de liaison Fe-O-Fe dans les plans et hors plans (voir **Figure 2**); et nous croyons fermement que cette situation est responsable de la réduction des paramètres d'échange.

3.5. Propriétés électroniques :

Les structures de bande calculées par la constante optimisée et expérimentale pour les pérovskites $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Dy, Er et Tm}$) sont présentées sur la **Figure 5a** en utilisant l'approche GGA+ U . On rappelle que le potentiel d'Hubbard est appliqué sur les orbitales $3d$ de l'atome de fer et sur les électrons $4f$ de l'ion de terre rare. Toutes les structures de bandes calculées correspondent à des systèmes semi-conducteurs à gap large avec des bandes interdites indirectes, qui se forment entre le haut de la bande de valence O- $2p$ au point Z et le bas de la bande de conduction Fe- $3d$ au point Y (voir **Figure 5b**). Nos valeurs de bande interdite énergétique pour les matériaux orthorhombiques $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Dy, Er et Tm}$) sont surestimées par rapport aux valeurs de la référence ⁴¹. La dégénérescence entre les différentes orbitales d -Fe et f -R est levée et elles sont déplacées au niveau des bandes d'Hubbard inférieures et supérieures sous l'effet du potentiel de Coulomb.

Les trois composés $R\text{FeO}_3$ se révèlent être des semi-conducteurs à gap large avec des bandes de valence dérivées principalement d'états p d'Oxygène et des bandes de conduction dérivées d'états hybrides s -Fe (non représentés sur la **Figure 6**) et p -O. La nature indirecte de la bande interdite dans les pérovskites $R\text{FeO}_3$ est cohérente à la fois avec les calculs *ab-initio* précédents et avec les expériences ^{40, 56}. Dans les systèmes $R\text{FeO}_3$, les cations Fe^{3+} et les anions O^{2-} ont les mêmes configurations électroniques. La seule différence réside dans la configuration électronique des cations A, c'est-à-dire les terres rares qui diffèrent d'un électron en couche f (Dy : $4f^9$, Dy : $4f^{11}$, Dy : $4f^{12}$). Ces électrons f sont éloignés du niveau de Fermi sous l'effet du potentiel Hubbard et ne participent donc pas à la formation des lacunes énergétiques. Pour cette raison, ils conservent la même nature de bandes interdites.

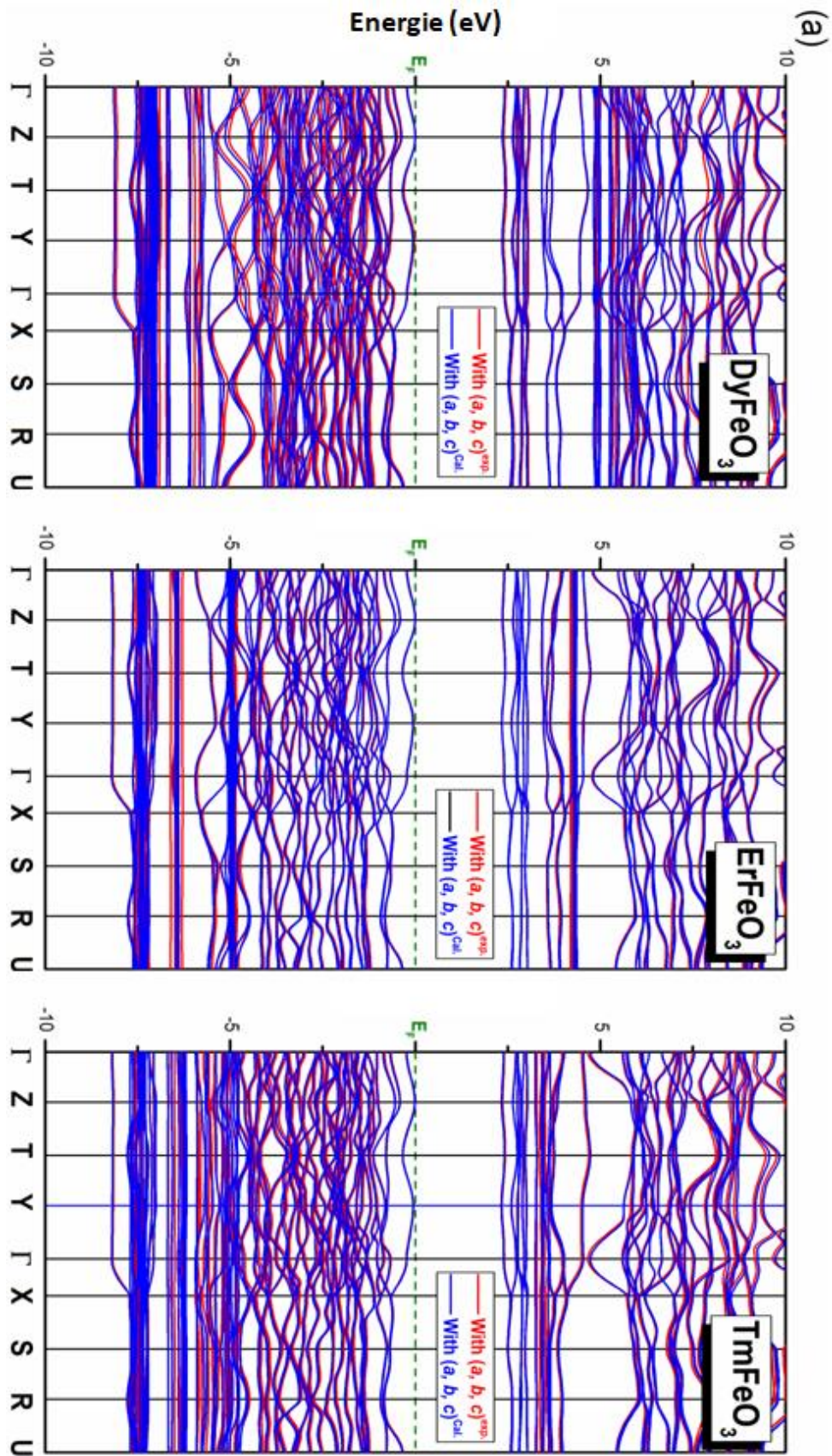


Figure 5 : (a) la structure de bande des composés antiferromagnétiques $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Dy}, \text{Er}$ et Tm)

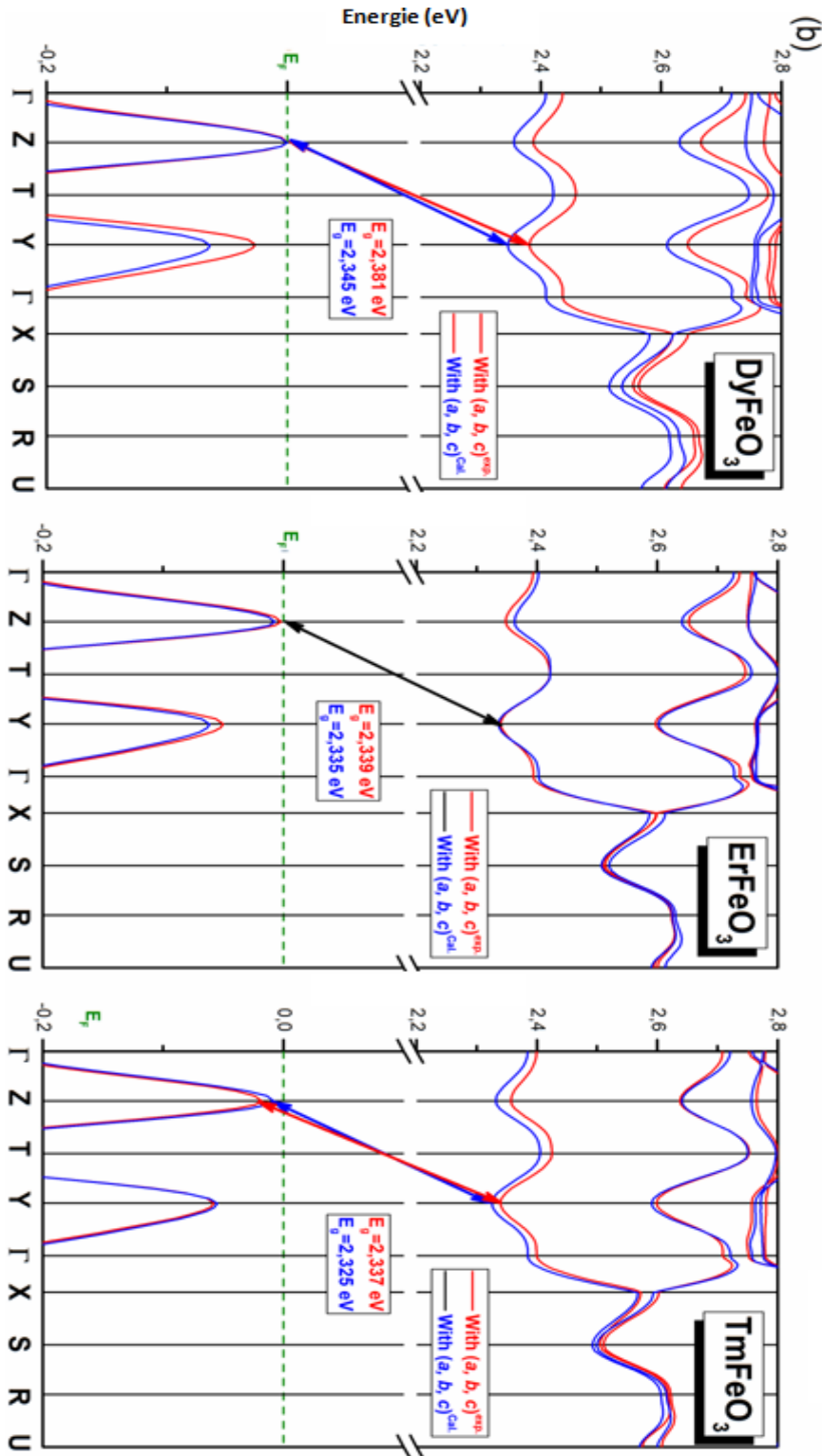


Figure 5 : (b) les valeurs de l'écart d'énergie en utilisant à la fois les constantes de réseau expérimentales et optimisées calculé par la méthode FP-LAPW en utilisant l'approximation GGA+U . Le niveau de Fermi est à l'énergie nulle.

La **Figure 6a** présente la densité totale d'états calculée (TDOS) à l'aide des constantes de réseau expérimentales et optimisées pour les matériaux $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Dy}, \text{Er}$ et Tm). Nous observons que les deux DOSs sont très similaires et qu'ils possèdent le même comportement et les mêmes caractéristiques avec quelques différences dans les détails. Pour cette raison, nous avons tracé seulement la densité d'états partielle obtenue par la constante de réseau expérimentale.

D'après la **Figure 6 (b-d)**, nous remarquons qu'il n'y a pas de différences spécifiques des états d'atome de fer en faisant varier les éléments de terres rares. La densité partielle d'états PDOS présente tous les caractères des atomes constituant nos systèmes en les états $R\text{-}d/f$, $\text{Fe-}d$ et $\text{O-}p$. La bande interdite directe apparaît entre les états $d\text{-Fe}$ de la bande de valence et de conduction.

Dans les trois matériaux sélectionnés, il y a une forte hybridation entre les états $d\text{-Fe}$ et les états p d'Oxygène (à $\sim -1\text{eV}$, $\sim -3.8\text{eV}$ et $\sim -4.7\text{eV}$ pour DyFeO_3 , à $\sim -1\text{eV}$, $\sim -3.8\text{eV}$ et $\sim -4.8\text{eV}$ pour ErFeO_3 et à $\sim -0.9\text{eV}$, $\sim -4\text{eV}$ et à $\sim -4.5\text{eV}$ pour TmFeO_3). En plus, une autre hybridation de type $R\text{-}4f\text{-O-}2p$ apparaît (à $\sim -5.7\text{eV}$ pour DyFeO_3 , à $\sim -4\text{eV}$ et $\sim -5.8\text{eV}$ pour ErFeO_3 et à $\sim -5.7\text{eV}$ pour TmFeO_3), puisque les électrons $4f$ des terres rares sont traités comme des électrons de valence (voir **Figure 6(b)-(d)**).

On peut en déduire que la liaison covalente entre les états $4f$ de la terre rare et les états $2p$ de l'oxygène réduit le nombre d'occupation des états $2p\text{-O}$, et elle influe ensuite sur l'intensité de l'hybridation de type $\text{Fe-}3d\text{-O-}2p$.

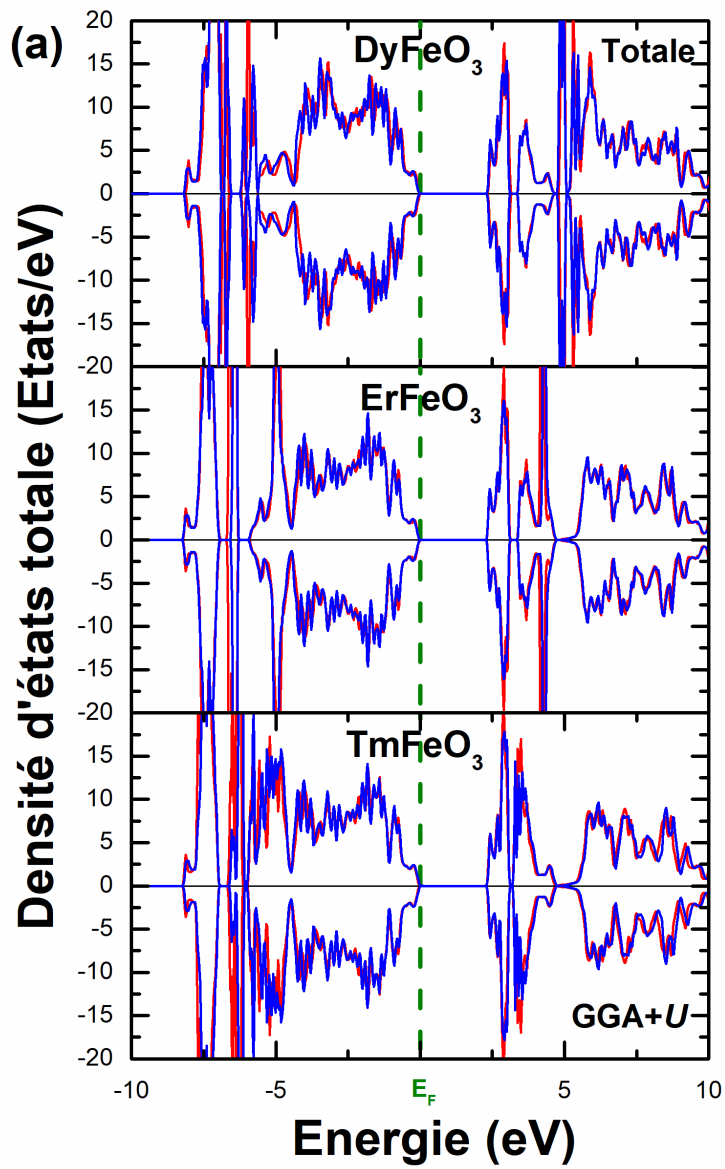


Figure 6 : (a) La densité d'états totale TDOS calculée des trois matériaux sélectionnés et la densité d'états partielle PDOS en utilisant des constantes de réseau expérimentales et optimisées . La ligne vert pointillée fait référence au niveau de Fermi qui est décalé vers zéro.

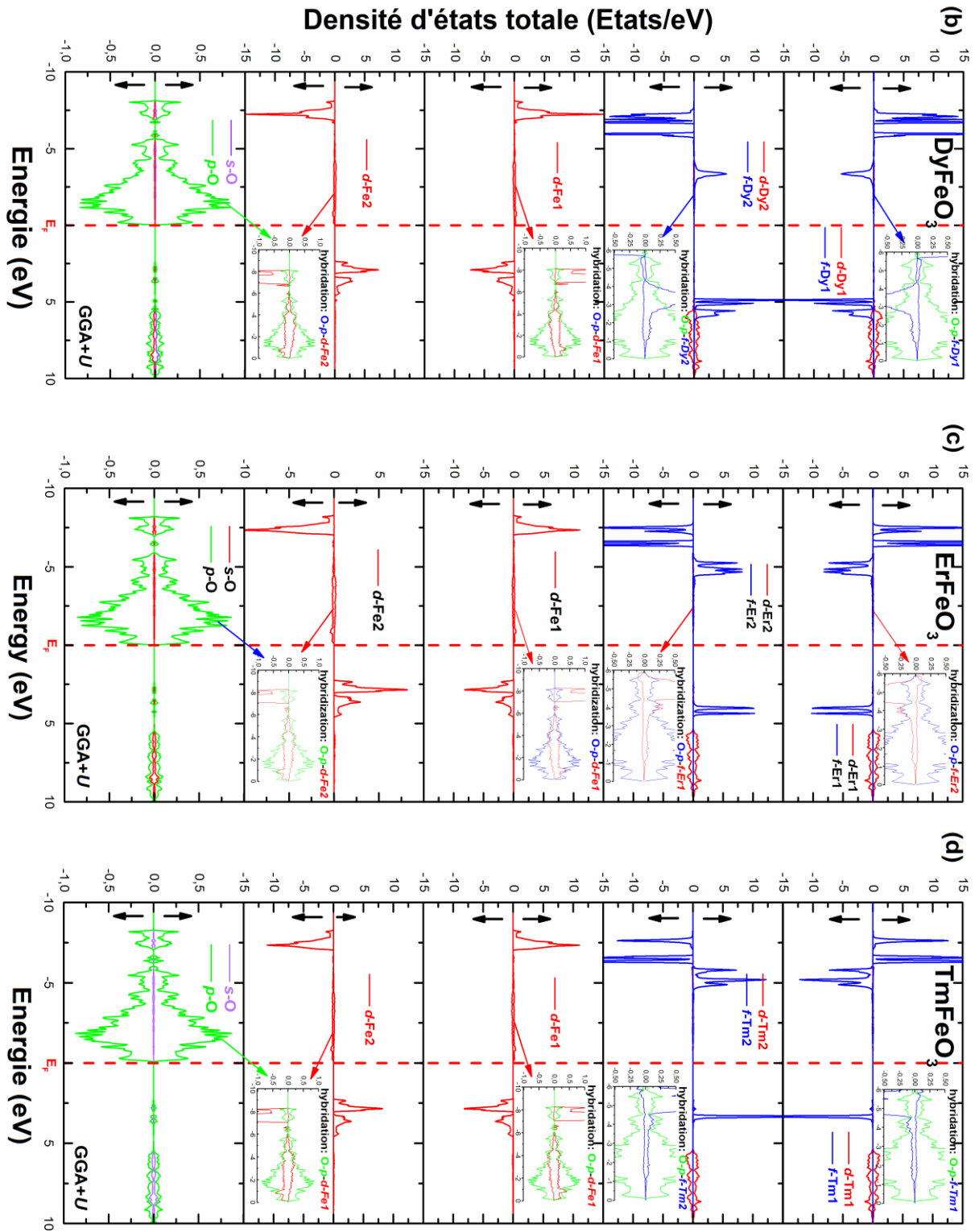


Figure 6 : La densité d'états partielle PDOS calculée de **(b)** DyFeO₃, **(c)** ErFeO₃ et **(d)** TmFeO₃ en utilisant des constantes de réseau expérimentales . La ligne rouge pointillée fait référence au niveau de Fermi qui est décalé vers zéro.

La densité de charge de valence totale calculée dans le plan (1, 1/2, 1) en utilisant l'approche GGA+ U contenant les différents atomes de nos systèmes étudiés est illustrée sur la **Figure 7**. D'après cette figure, les densités de charge de valence pour les trois pérovskites $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Dy}, \text{Er}$ et Tm) sélectionnées sont assez similaires et présentent presque les mêmes caractéristiques dans la distribution de charge électronique. Deux types de liaison covalente apparaissent entre l'élément de terre rare et l'oxygène et entre le fer et l'oxygène (il y a un chevauchement des distributions d'électrons entre eux), ce qui conduit à la formation de deux hybridations de type $R(4f)\text{-O}(2p)$ et $\text{Fe}(3d)\text{-O}(2p)$ respectivement. Nous pouvons donc confirmer que le caractère covalent de la liaison est dominant et que l'accumulation de la charge de liaison le long de la direction des liaisons R-O et Fe-O est importante. Cette caractéristique est cohérente avec les tracés de la densité d'états partielle PDOS, comme illustré sur la **Figure 6**, montrant l'importance de l'hybridation $\text{R-}f/\text{Fe-}d$ et $\text{O-}p$, associée à la liaison R/Fe-O .

La densité de spin correspond à la différence entre la densité électronique du spin-haut et du spin-bas est représentée sur la **Figure 7**. La densité de spin de l'oxygène proche de la densité de spin des atomes de terres rares et du fer a un signe opposé. Cela peut s'expliquer par le fait que la combinaison des densités de spin orbitales $2p$ positives et négatives sur chaque atome d'oxygène conduit à des moments magnétiques petits et négatifs. Il est également clair que les principaux contributeurs des moments magnétiques de spin proviennent des états $3d\text{-Fe}$ et $4f\text{-R}$ et cette quantité diminue en passant du composé DyFeO_3 au composé TmFeO_3 .

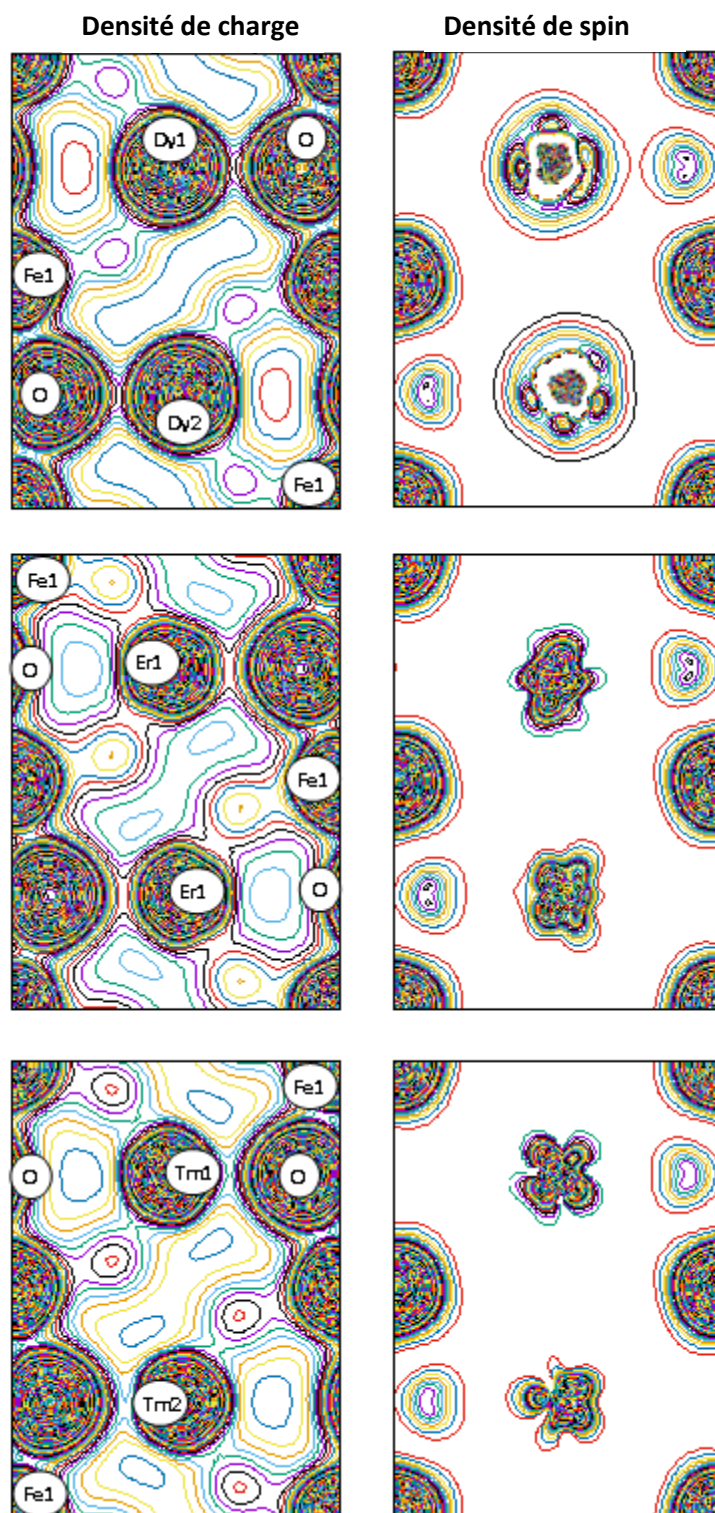


Figure 7 : (a) les Courbes de contour de la distribution de charge de valence des composés antiferromagnétiques $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Dy}, \text{Er}$ et Tm), (b) Densité de spin dans le plan $(1, 1/2, 1)$ en utilisant l'approche GGA+ U .

Références

- ¹ G.M. Rupp, A.K. Opitz, A. Nenning, A. Limbeck, J. Fleig, *Nat. Mater.* **16**, 640–646 (2017).
- ² W. Chen, Y. Z. Wu, Y. F. Yue, J. Liu, W. J. Zhang, X. D. Yang, H. Chen, E. B. Bi, I. Ashraful, M. Gratzel, L. Y. Han, *Science* **350**, 944–948 (2015).
- ³ S. J. Yuan, W. Ren, F. Hong, Y. B. Wang, J. C. Zhang, L. Bellaiche, S. X. Cao, G. Cao, *Phys. Rev. B* **87**, 184405 (2013).
- ⁴ A. V. Kimel, A. Kirilyuk, P. A. Usachev, R. V. Pisarev, A. M. Balbashov, T. Rasing, *Nature* **435**, 655–657 (2005).
- ⁵ J. A. de Jong, A. V. Kimel, R. V. Pisarev, A. Kirilyuk, T. Rasing, *Phys. Rev. B* **84**, 104421 (2011).
- ⁶ A. V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsvetkov, R. V. Pisarev, T. Rasing, *Nature* **429**, 850–853 (2004).
- ⁷ G. C. Deng, P. Y. Guo, W. Ren, S. X. Cao, H. E. Maynard-Casely, M. Avdeev, G. J. McIntyre, *J. Appl. Phys.* **117**, 164105 (2015).
- ⁸ R. L. White, *J. Appl. Phys.* **40**, 1061–1069 (1969).
- ⁹ D. Treves, *J. Appl. Phys.* **36**, 1033–1039 (1965).
- ¹⁰ A. V. Kimel, B. A. Ivanov, R. V. Pisarev, P. A. Usachev, A. Kirilyuk, T. Rasing, *Nat. Phys.* **5**, 727–731 (2009).
- ¹¹ M. C. Weber, M. Guennou, H. J. Zhao, J. Iniguez, R. Vilarinho, A. Almeida, J. A. Moreira, J. Kreisel, *Phys. Rev. B* **94**, 214103 (2016).
- ¹² L. Chen, T. W. Li, S. X. Cao, S. J. Yuan, F. Hong, J. C. Zhang, *J. Appl. Phys.* **111**, 103905 (2012).
- ¹³ W. B. Wang, J. Zhao, W. B. Wang, Z. Gai, N. Balke, M. F. Chi, H. N. Lee, W. Tian, L. Y. Zhu, X. M. Cheng, D. J. Keavney, J. Y. Yi, T. Z. Ward, P. C. Snijders, H. M. Christen, W. D. Wu, J. Shen, X. S. Xu, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 237601 (2013).
- ¹⁴ N. Ramu, R. Muralidharan, K. Meera, Y. H. Jeong, *RSC Adv.* **6**, 72295 (2016).
- ¹⁵ C. S. Xu, Y. R. Yang, S. Y. Wang, W. H. Duan, B. L. Gu, L. Bellaiche, *Phys. Rev. B* **89**, 205122 (2014).
- ¹⁶ J. H. Lee, Y. K. Jeong, J. H. Park, M. A. Oak, H. M. Jang, J. Y. Son, J. F. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 117201 (2011).
- ¹⁷ Y. Tokunaga, S. Iguchi, T. Arima, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 097205 (2008).
- ¹⁸ T. F. Nova, A. Cartella, A. Cantaluppi, M. Forst, D. Bossini, R. V. Mikhaylovskiy, A. V. Kimel, R. Merlin, A. Cavalleri, *Nat. Phys.* **13**, 132–136 (2017).

- ¹⁹ H. Shen, Z. Cheng, F. Hong, J. Xu, S. Yuan, S. Cao, X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 192404 (2013).
- ²⁰ H. J. Zhao, Y. Yang, W. Ren, A. J. Mao, X. M. Chen, L. Bellaiche, *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 472201 (2014).
- ²¹ B. Rajeswaran, D. I. Khomskii, A. K. Zvezdin, C. N. R. Rao, A. Sundaresan, *Phys. Rev. B* **86**, 214409 (2012).
- ²² K. Yamaguchi, T. Kurihara, Y. Minami, M. Nakajima, T. Suemoto, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 137204 (2013).
- ²³ Y. B. Bazaliy, L. T. Tsymbal, G. N. Kakazei, A. I. Izotov, P. E. Wigen, *Phys. Rev. B* **69**, 104429 (2004).
- ²⁴ T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. Solid.* **35**, 479–500 (1974).
- ²⁵ S. Tyagi, V. G. Sathe, G. Sharma, V. Srihari, H. K. Poswal, *J. Mater. Sci.* **53**, 7224–7232 (2018).
- ²⁶ W. B. Wang, H. W. Wang, X. Y. Xu, L. Y. Zhu, L. X. He, E. Wills, X. M. Cheng, D. J. Keavney, J. Shen, X. F. Wu, X. S. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 241907 (2012).
- ²⁷ D. M. Juraschek, M. Fechner, N. A. Spaldin, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 054101(2017).
- ²⁸ R. V. Pisarev, A. S. Moskvina, A. M. Kalashnikova, T. Rasing, *Phys. Rev. B* **79**, 234128 (2009).
- ²⁹ A. V. Kimel, C. D. Stanciu, P. A. Usachev, R. V. Pisarev, V. N. Gridnev, A. Kirilyuk, T. Rasing, *Phys. Rev. B* **74**, 060403 (2006).
- ³⁰ K. Aizu, *Phys. Rev. B* **2**, 754 (1970).
- ³¹ R. W. White, *J. Appl. Phys.* **40**, 1061 (1969).
- ³² J. F. Scott, *Science*, **315**, 954 (2007).
- ³³ M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy and A. Fert, *Nature Mater.* **6**, 296 (2007).
- ³⁴ C. Binek and B. Doudin, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, L39 (2005).
- ³⁵ M. Marezio, J. P. Remeika and P. D. Dernier, *Acta Crystallogr. B* **26**, 2008 (1970).
- ³⁶ R. W. White, *J. Appl. Phys.* **40**, 1061 (1969).
- ³⁷ F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** (1944) 5390.
- ³⁸ R. Ramesh and N. A. Spaldin, *Nat. Mater.*, **6**, 21 (2007).
- ³⁹ C. W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland and G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.*, **103** 031101 (2008).
- ⁴⁰ M. K. Warshi, V. Mishra, A. Sagdeo, V. Mishra, R. Kumar and P.R. Sagdeo, *Ceramics International* **44**, 8344-8349 (2018).

- ⁴¹ Z.-Q. Wang, Y.-S. Lan, Z.-Y. Zeng, X.-R. Chen and Q.-F. Chen, Solid State Communications, **288**, 10-17 (2019).
- ⁴² K. Aizu, Phys. Rev. B **2**, 754 (1970).
- ⁴³ X. He, Y. Wang, N. Wu, A. N. Caruso, E. Vescovo, K. D. Belashchenko, P. A. Dowben and C. Binek, Nat. Mater., **9**, 579 (2010).
- ⁴⁴ D. Treves, Phys. Rev. **125**, 1843 (1962).
- ⁴⁵ Y. Sundarayya, P. Mandal, A. Sundaresan and C. N. R. Rao, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 436001 (2011).
- ⁴⁶ S. J. Yuan, W. Ren, F. Hong, Y. B. Wang, J. C. Zhang, L. Bellaiche, S. X. Cao and G. Cao, Phys. Rev. B **87**, 184405 (2013).
- ⁴⁷ J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, and M. T. Fernández-Díaz, Inorganic Chemistry **39**, 917 (2000).
- ⁴⁸ H. J. Zhao, W. Ren, Y. Yang, X. M. Chen and L. Bellaiche, J. Phys.: Condens. Matter **25**, 466002 (2013).
- ⁴⁹ Z. Zhou, L. Guo, H. Yang, Q. Liu and F. Ye, Journal of Alloys and Compounds, **583**, 21-31 (2014).
- ⁵⁰ A. Stroppa, M. Marsman, G. Kresse, and S. Picozzi, New J. Phys. **12**, 093026 (2010).
- ⁵¹ S. S. K. Reddy, N. Raju, C. G. Reddy, P. Y. Reddy, K. R. Reddy and V. R. Reddy, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **396**, 214-218 (2015).
- ⁵² S. Gong, P. Chen and B. G. Liu, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **349**, 74-79 (2014).
- ⁵³ M. Eibschütz, S. Shtrikman, and D. Treves, Phys. Rev., **156**, 563-577 (1967).
- ⁵⁴ L. T. Tsymbal, V. I. Kamenev, Ya. B. Bazaliy, D. A. Khara, and P. E. Wigen, Phys. Rev. B **72**, 052413 (2005).
- ⁵⁵ L. T. Tsymbal, Ya. B. Bazaliy, G. N. Kakaze, Yu. I. Nepochatykh, and P. E. Wigen, Low Temp. Phys. **31**, 277 (2005).
- ⁵⁶ T. Shen, C. Hu, W. L. Yang, H. C. Liu, X. L. Wei, Materials Science in Semiconductor Processing **34**, 114-120 (2015).

Conclusions et Perspectives

Conclusions et Perspectives

Au cours de ce travail de thèse de Doctorat, nous avons pu répondre à une question importante qui est l'objectif principal de cette étude à travers de nombreux résultats originaux: *Est ce que le traitement des états f , partiellement remplis des ions de terres rares, comme des états de cœur prédit correctement les propriétés physiques et la structure électronique des orthoferrites de type $R\text{FeO}_3$?*

En premier temps, nous avons établie une recherche bibliographique approfondie afin de s'assurer qu'aucune étude *ab-initio* n'a tenue compte de l'effet des électrons de valence $4f$ des éléments des terres rares sur les propriétés physiques des pérovskites orthoferrites de type $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$).

Ensuite, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-L/APW+*lo*) qui est implémenté dans le code Wien2k. Les effets de corrélations dans ces matériaux ont été traités par l'approche du gradient généralisé plus le potentiel d'Hubbard GGA+ U . Les couches $3d/4f$ de fer et de l'élément de terre rare respectivement. Pour cela, nous avons choisi la valeur $U=4\text{eV}$ pour le fer et $U=7\text{ eV}$ pour l'élément terre rare. L'effet de l'interaction spin-orbite n'a pas été considéré dans ce travail.

Nos résultats ont permis de mettre en évidence de nombreuses corrections et améliorations des propriétés physiques en comparant avec les constatations expérimentales. La stabilité de la phase magnétique, la structure électronique et les propriétés magnétiques des orthoferrites de terres rares $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$) ont été étudiées à l'aide de la constante de réseau expérimentale et optimisée. Nous avons traité la forte corrélation des états $3d$ de l'atome de fer et des états $4f$ des terres rares par le formalisme GGA+ U .

Tout d'abord, nous avons montré que les différents paramètres structuraux sont très sensibles au rayon R du cation (r_R). Notez que dans cette étude, nous avons traité les couches $4f$ partiellement remplies comme des états de valence. Les énergies totales d'équilibre pour les différentes configurations de spin (FM, A-AFM, C-AFM et G-AFM) sont utilisées pour sélectionner l'état fondamental, qui possède l'énergie la plus faible.

Ensuite, les différences entre ces énergies nous permettent de calculer les paramètres d'échange et les températures de Néel dans notre cas. En effet, les calculs GGA+ U montrent que les trois pérovskites orthorhombiques sont des antiferromagnétiques de type G (G-AFM). Les valeurs de température de Néel s'avèrent plus fiables par rapport aux valeurs expérimentales. Encore une fois, la méthode DFT+ U reste un moyen robuste pour explorer l'état fondamental correct de tels systèmes.

Les calculs de structure de bande donnent un état semi-conducteur à gap large avec une bande interdite indirecte pour les trois matériaux étudiés. Les densités d'état prouvent que la liaison covalente entre les états $4f$ de la terre rare et les états $2p$ de l'oxygène a une influence sur l'intensité de l'hybridation Fe- $3d$ -O- $2p$. La liaison covalente et l'origine du magnétisme dans les pérovskites ont été présentées et discutées à travers les contours des densités de charge et leurs densités de spin correspondantes en montrant l'importance de l'hybridation Rf (Fe- d) et O- p associée à la liaison R (Fe)-O.

Ainsi, le traitement des couches $4f$ partiellement remplies d'ions de terres rares comme des électrons de valence donne des résultats convaincants. Les interactions d'échange et les températures de Néel sont très bien reproduites par comparaison avec l'expérience puisque ces deux propriétés dépendent fortement de l'énergie d'équilibre du système. Nous pensons que l'hybridation R- $4f$ -O- $2p$ joue un rôle important dans l'ouverture des bandes interdites et la formation des moments magnétiques de spin totaux. La liaison covalente R-O est même responsable de l'intensité de l'hybridation Fe- $3d$ -O- $2p$.

Plusieurs d'autres matériaux seront ciblés pour de futures études. Nous pouvons citer par exemple les pérovskites orthocobalites de type $R\text{CoO}_3$, caractérisés par des polarisations électriques intéressantes, sont de bons matériaux ferroélectriques. Donc, l'étude des alliages pérovskites à base des orthoferrites ($R\text{FeO}_3$) et les orthocobalites ($R\text{CoO}_3$) s'impose pour la prédiction de nouveaux matériaux multiferroïques.....

Abstract

We involve *ab-initio* calculations within the generalized gradient approximation (GGA+*U*) based on the density functional theory (DFT) and Heisenberg Hamiltonian model to study the magnetic phase stability, exchange interactions, electronic and magnetic properties of rare-earth orthoferrites $R\text{FeO}_3$ ($R=\text{Dy, Er, Tm}$). We strongly believe that this model can provide an accurate description of the magnetism in this series of compounds. The 4*f*-electrons of rare earth elements are treated as valence electrons. In all selected perovskites, 3*d* shells hybridize with oxygen to form Jahn-Teller distortion, which guarantee superexchange interaction. GGA+*U* results show that semiconductor G-AFM configuration is the most appropriate to the spin arrangement of *R*/Fe ions and agree well with the experimental data. This ground state is typified by small superexchange coupling parameters $J_{\text{Fe-Fe}}$ (3.30-3.38 meV) and Néel temperature values (669.93-685.50 K). The volume and the Jahn-Teller distortion (Q_3) are responsible to decrease of $J_{\text{Fe-Fe}}$ and Néel temperature values when changing *R* ionic radius. Our results reveal that the 4*f* valence states are critical factors to properly reproduce the ground state of these compounds.

Résumé

Nous menons des calculs *ab-initio* en utilisant l'approximation du gradient généralisée (GGA+*U*) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et le modèle hamiltonien de Heisenberg pour étudier la stabilité de la phase magnétique, les interactions d'échange, les propriétés électroniques et magnétiques des orthoferrites de terres rares $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Dy, Er, Tm}$). Nous croyons fermement que ce modèle peut fournir une description précise du magnétisme dans cette série de composés. Les électrons 4*f* des éléments de terres rares sont traités comme des électrons de valence. Dans toutes les pérovskites sélectionnées, les couches 3*d* s'hybrident avec l'oxygène pour former une distorsion de Jahn-Teller, qui garantit une interaction de superéchange. Les résultats GGA+*U* montrent que la configuration G-AFM semi-conductrice est la plus appropriée à l'arrangement de spin des ions *R* / Fe et concorde bien avec les données expérimentales. Cet état fondamental est caractérisé par de petits paramètres de couplage de superéchange $J_{\text{Fe-Fe}}$ (3,30-3,38 meV) et des valeurs de température de Néel (669,93-685,50 K). Le volume et la distorsion Jahn-Teller (Q_3) sont responsables de la diminution des valeurs de température Néel et $J_{\text{Fe-Fe}}$ lors de la modification du rayon ionique *R*. Nos résultats révèlent que les états de valence 4*f* sont des facteurs clés pour reproduire correctement l'état fondamental de ces composés.

ملخص

نحن نقوم بحسابات *ab-initio* ضمن تقريب التدرج المعمم (GGA+*U*) استناداً إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ونموذج هاميلتونيان دي هايزنبرغ لدراسة استقرار المرحلة المغناطيسية ، وتفاعلات التبادل ، والخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لأورثوفريتس. نعتقد بقوة أن هذا النموذج يمكن أن يوفر وصفاً دقيقاً للمغناطيسية في هذه السلسلة من المركبات. يتم التعامل مع الإلكترونات 4*f* الخاصة بالعناصر الأرضية النادرة كالإلكترونات تكافؤ. في جميع البيروفسكايت المختارة ، تتجهج الأصداف ثلاثية الأبعاد مع الأكسجين لتشكيل تشوه جان تيلر ، مما يضمن تفاعلاً فائق التبادل. تظهر نتائج GGA+*U* أن تكوين G-AFM يمشد تلاصاوم هو الأنسب لترتيب دوران أيونات *R*/Fe ويتفق جيداً مع البيانات التجريبية. وتتميز هذه الحالة الأساسية بمعلمات اقتران التبادل الفائق الصغيرة (3.30-3.38 مي فولت) وقيم درجة حرارة نيل (669.93-685.50 كلفن). الحجم وتشويه Jahn-Teller مسؤولان عن تقليل قيم درجة حرارة Néel و $J_{\text{Fe-Fe}}$ عند تغيير نصف القطر الأيوني *R*. تكشف نتائجنا أن حالات التكافؤ 4*f* هي عوامل حاسمة لإعادة إنتاج الحالة الأساسية لهذه المركبات بشكل صحيح.