

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès
Faculté des Sciences Exactes

THESE de DOCTORAT en Science

Spécialité : Physique

Option : *Sciences des Matériaux*

Présentée par :

BENKHALED Nouria

Intitulée

**Propriétés magnétiques du niobate fer de plomb
de pérovskite double multiferroïque : Rôle du
désordre**

Soutenue le : 08 / 07 / 2021 devant le jury composé de :

M ^{me} KACIMI Salima	Prof. (Univ. Sidi Bel-Abbès)	Présidente
M ^r BOUKORTT ABDELKADER	Prof. (Univ. Mostaganem)	Examineur
M ^r DAHANI AMEUR	MCA. (Univ. Saida)	Examineur
M ^r ZAOUI ALI	Prof. (Univ. Sidi Bel-Abbès)	Encadreur

Comité d'examen

1. Présidente : M^{me} KACIMI Salima Prof. (Univ. Sidi Bel-Abbès)
2. Examineur: M^r BOUKORTT Abdelkader Prof. (Univ. Mostaganem)
3. Examineur : M^r DAHANI Ameer MCA. (Univ. Saida)
4. Encadreur : M^r ZAOUI Ali Prof. (Univ Sidi Bel-Abbès)

Je remercie l'ensemble des membres du jury, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner mon travail : Monsieur ZAOUI Ali pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse ; Monsieur BOUKORTT Abdelkader, Professeur à l'Université de Mostaganem et Monsieur DAHANI Ameer, MCA à l'Université de Saida pour avoir accepté mon invitation à participer à ce jury et enfin Madame KACIMI Salima Professeur à l'université de Sidi Bel-Abbès pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.

Merci

Pour ceux qui sont partis trop tôt. . .

Mon très cher père.

Mes frères :

Noureddine et Houari

Mon époux :

Magherbi Larbi

A ma puce Fatima. Zohra

Résumé

Les particularités du magnétisme de l'un des premiers composés multiferroïques connus et les plus étudiés restent un défi pour la théorie de l'état solide. L'ordre antiferromagnétique de $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN) se produit à $T_N = 150$ K. D'une part, cette valeur est beaucoup plus grande que la valeur T_N pour la plupart des autres pérovskites doubles.

D'autre part, elle est nettement inférieure aux estimations théoriques. La dépendance de la susceptibilité magnétique par rapport à la température est sensiblement différente de celle prévue pour les antiferro-aimants classiques. Afin de trouver la solution de ces énigmes, plusieurs calculs de la théorie fonctionnelle de la densité des interactions magnétiques dans les PFN sont rapportés.

Les interactions entre les ions Fe^{3+} du premier, deuxième, troisième et quatrième voisin ($S = 5/2$) sont calculées. Il est démontré que la réponse magnétique des spins de Fe dépend à la fois de la valeur de l'interaction et de l'arrangement mutuel des spins. La susceptibilité magnétique des différents réseaux de spin est calculée en utilisant la méthode de développement à haute température du dixième ordre et comparée à l'expérience. Un rôle important du désordre pour la compréhension des propriétés magnétiques est discuté.

Abstract

The peculiarities of the magnetism of one of the first known and most studied multiferroic compounds remain a challenge for solid-state theory. The antiferromagnetic ordering of $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN) occurs at $T_N = 150\text{ K}$. On the one hand, this value is much larger than the T_N value for most of the other double perovskites.

On the other hand, it is significantly lower than theoretical estimates. The temperature dependence of magnetic susceptibility is substantially different from that one expected for conventional antiferromagnets. In order to find the solution of these puzzles, several density functional theory calculations of the magnetic interactions in PFN are reported.

The interactions between first-, second-, third- and fourth-neighbor Fe^{3+} ions ($S = 5/2$) are calculated. The magnetic response of Fe spins is shown to depend both on the interaction value and on the mutual spin arrangement. The magnetic susceptibility of various spin lattices is calculated using the tenth-order high-temperature expansion method and compared with the experiment. A substantial role of disorder for the understanding of the magnetic properties is discussed.

ملخص

لا تزال الخصائص المميزة للمغناطيسية لآحد أقدم المركبات multiferroïque المعروفة والأكثر دراسة تحدياً لنظرية الحالة الصلبة. يحدث الترتيب المغنطيسي المضاد لـ $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN) عند $T_N = 150 K$ من ناحية هذه القيمة هي أكبر بكثير من قيمة T_N لمعظم *double pérovskites* الأخرى.

من ناحية أخرى، فهو أقل بكثير من التقديرات النظرية. يختلف اعتماد القابلية المغناطيسية على درجة الحرارة بشكل كبير عن تلك المتوقعة لمغناطيس مضاد التقليدي. من أجل إيجاد حل لهذه الألغاز، تم الإبلاغ عن عدة حسابات للنظرية الوظيفية لكثافة التفاعلات المغناطيسية في PFN.

تم حساب التفاعلات بين أيونات Fe^{3+} ($S = 5/2$) الجار الأول والثاني والثالث والرابع.

يتضح أن الاستجابة المغناطيسية Fe spins تعتمد على قيمة التفاعل والترتيب المتبادل spin. يتم حساب الحساسية المغناطيسية لشبكات المختلفة باستخدام طريقة تطوير درجة الحرارة العالية من الدرجة العاشرة ومقارنتها بالتجربة. تمت مناقشة الدور المهم للاضطراب في فهم الخصائص المغناطيسية.

Le travail de cette thèse a été réalisé dans le Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (LPCM) de l'université : « *Djillali Liabes Sidi Bel-Abbès* », sous la direction du Pr. **Ali Zaoui**.

« Ce travail a été soutenu par l'Académie national des sciences [projet III-4-19] ; et la direction générale algérienne pour la recherche scientifique et le développement technologique (DGRSDT). »

Le savoir : « un privilège de l'homme »

Pour le Coran, le savoir est à la base du privilège octroyé par Dieu à l'homme. Le Créateur demande aux anges de se prosterner devant sa créature privilégiée. Si les Anges se prosternent devant Adam, nous dit le Coran, c'est de par le privilège que Dieu, le savant, lui a octroyé, le logos, la possibilité de la connaissance. Dieu, dit le Coran, a insufflé en l'homme de son Esprit. Rechercher le savoir, c'est faire vivre ce souffle.

Le savoir et le sens de la vie

Toutes les sourates sans exception, directement ou indirectement, évoquent le savoir ou y font allusion en parlant de la puissance, de la beauté de la création et des actes à accomplir. Il y a plusieurs sourates dont le sujet principal est le savoir, comme la soixante-huitième sourate intitulée « Al-Qalam », signifiant « la plume », qui commence par le verset suivant :

« Nûn. Par la plume et ce qu'ils écrivent » (68,1). La lettre initiale nûn figurant au début de la sourate correspond au son de la lettre « N » de la langue arabe. En tant que mot nûn signifie par ailleurs « encre » en rapport avec la plume. Le Coran attire l'attention de l'homme sur le bien ayant une valeur exceptionnelle et fondamentale dans la vie de l'homme : le savoir.

[Le savoir en islam : Mustapha Cherif]

Le noble prophète, que Dieu le bénisse, lui et les siens, dit :

« La recherche de la science est une obligation pour tout musulman ». Il n'y a aucune exception. La femme tout comme l'homme doit quêter la science.

Remerciement

Avant tout, je remercie le bon Dieu, le tout puissant, de m'avoir donné la force, la patience et l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Après Dieu, le tout puissant, je tiens à remercier de fond de cœur le professeur *Ali ZAOUÏ* de m'avoir accepté au sein de son labo et je lui serai éternellement reconnaissante de m'avoir offert cette opportunité. Un grand merci pour les bons moments de discussions, pour votre savoir, votre gentillesse, votre disponibilité et votre grande patience. Vous m'avez vraiment donné le goût pour la recherche. Ce fut un grand honneur et un vrai bonheur de vous avoir comme directeur de thèse. Sincèrement, j'ai gagné avant tout un **frère**. Ce témoignage je le partage avec tous les doctorants de votre labo.

« Le climat que vous entretenez au sein de votre laboratoire, alliant rigueur scientifique et convivialité, m'a fortement marqué. » Merci.

Un remerciement très particulier à Mr Mustapha DJERMOUNI, tout d'abord pour son grand cœur, sa disponibilité permanente et pour ses orientations dans mes recherches.

L'aboutissement de cette thèse est en grande partie le fruit de ses compétences et de ses intuitions toujours opportunes. Merci.

Sans oublier de fort remercier, Pr R. KUZIAN, avec qui, nous avons collaboré durant ce travail et qui, au travers de ses commentaires et ses critiques constructives, a permis à ce travail d'être achevé de façon très instructive et enrichissante. Merci

J'associe à ces remerciements tous les doctorants, du laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (LPCM), avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et de partager des moments inoubliables, à commencer par Faiza, Amina, Malika, Meriem, Nafissa..... et tous les autres.

Un remerciement exceptionnel à ma très chère amie et sœur Zahira Bendedouche, Mme Bibitrik, un « Retrouvailles...20 ans après ». Cette rencontre a été distillée de Dieu. Je n'oublierai jamais quand elle m'a pris de ma main et m'a conduit à Mr Ali Zaoui. Et je la remercie, elle et sa petite famille pour m'avoir reçue chaleureusement plusieurs fois chez eux, un grand salut à Nawal, Siham, F.Z et Kheir-Eddine, que je leur souhaite santé, bonheur et un avenir à la hauteur de leurs espérances. Merci

« Enfin j'aurais une pensée pour ma famille et surtout pour ma très chère mère dont le soutien tout au long de ces années a été précieux.

Table des matières

1. Introduction	1
2 Approches numériques	8
2.1 Introduction	8
2.2 Problème à plusieurs corps	9
2.3 Approximation de Born-Oppenheimer	10
2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité	12
2.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	13
2.4.1.1 Premier théorème de Hohenberg-Kohn	14
2.4.1.2 Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn	16
2.4.2 Equations de Kohn et Sham	18
2.4.2.1 Première approximation : transformation du système réel interactif en un système fictif non interactif	19
2.4.2.2 Deuxième approximation : formulation de l'énergie cinétique en utilisant une approche Orbitalaire	21
2.4.2.3 Equations de Kohn et Sham	21
2.4.3 Fonctionnelles d'échange-corrélation	24
2.5 Les fonctionnelles de la DFT	25
2.5.1 L'approche locale de la densité	25
2.5.2 L'introduction de spin dans l'approche locale de la densité	26
2.6 Limitations de la théorie de la fonctionnelle de la densité	27
2.7. Les approximations au-delà de la DFT standard	27
2.8 Méthodes de la structure électronique	30
2.8.1 Théorème de Bloch	31
2.8.2 Onde plane augmentée	32
2.8.3 LAPW	33
2.8.4 LAPW + LO	34
2.8.5 APW + lo	34
2.8.6 La méthode de potentiel total (L) APW +lo	35
Bibliographie	36

3 Les multiferroïques : ferroélectriques- magnétiques	38
3.1 Introduction	38
3.2 Magnétisme	39
3.2.1 Diamagnétisme et paramagnétisme	39
3.2.2 Le magnétisme des ions des métaux lanthanoïdiques	40
3.2.3 Le magnétisme des ions des métaux de transition	40
3.2.4 Moment magnétique dans son environnement local : Le champ cristallin	40
3.2.5 Ferromagnétisme.	42
3.2.6 Interaction d'échange d'Heisenberg	43
3.2.7 Antiferromagnétisme et super échange	46
3.2.8 Susceptibilité paramagnétique et antiferromagnétisme	48
3.2.9 Verre magnétique.	49
3.2.10 Verre de spin.	50
3.3 Ferroélectricité.	51
3.4 Couplage magnétoélectrique.	52
3.4.1 Couplage magnétoélectrique linéaire ou quadratique.	52
3.4.2 Couplage magnétoélectrique direct et indirect.	52
3.5 Aspect pratique : état de l'art.	53
3.6 Ferroélectricité et magnétisme dans les pérovskites	55
3.6.1 Les pérovskites.	56
3.6.2 Les doubles pérovskites.	58
3.6.3 Magnétisme dans les pérovskites.	59
3.6.4 Les électrons d localisés.	60
3.6.5 Les structures magnétiques dans les pérovskites.	61
Bibliographie.	62
4 Les composés parents $PbFeO_3$ et $PbNbO_3$.	64
4.1 Le composé $PbFeO_3$	64
4.1.1 Introduction.	64
4.1.2 Méthode de calcul.	66
4.1.3 Les propriétés électroniques.	67
4.1.4 Conclusion.	68

4.2 Le composé $PbNbO_3$	68
4.3 Le composé complexe $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	68
Références	72
5 Résultats et Discussions. : Partie I : Le composé complexe $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	75
5.1 Introduction.....	75
5.2 Méthodes de calcul.....	79
5.2.1 Détails de calcul DFT.....	79
5.2.2 Structure et super cellules.....	80
5.2.3 Hamiltonien de Heisenberg.....	81
5.2.4 Série de développement à haute température pour la susceptibilité.....	81
5.3 Résultats.....	82
5.3.1 Valeurs des interactions magnétiques calculées.....	82
5.3.2 Propriétés magnétiques de $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	86
5.3.3 Discussions.....	88
5.3.4 Structure électronique de $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	91
5.4 Conclusion.....	93
Références	95
6 Résultats et discussions : Partie II : Les composés complexes sans Plomb $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ et $SrFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	98
6.1 Introduction.....	98
6.2 Méthodes de calcul.....	103
6.2.1 Détails de calcul DFT.....	103
6.2.2 Structure et super cellules.....	103
6.3 Résultats.....	104
6.3.1 Ordre cristallographique et propriétés magnétique.....	104
6.3.2 Discussions.....	108
6.3.3 Structure électronique.....	112
6.4 Conclusion.....	113
Références	115
7 Conclusion générale	118



Introduction générale

Certains matériaux servent d'aimant, dans ces matériaux les propriétés magnétiques subsistent à l'échelle macroscopique : c'est les ferromagnétiques. Dans d'autres composés, mais rarement, un ordre électrique peut exister à cette échelle : c'est les ferroélectriques. Cependant, certains d'autres mais, peu rarement, présentent à la fois du ferromagnétisme et un ordre électrique.

La coexistence simultanée à l'échelle macroscopique de ces deux ordres dans ces matériaux, les rend des matériaux d'une classe particulière : Les multiferroïques. D'un point de vue technologique, aussi en raison du couplage pouvant exister entre ces deux grandeurs physiques les rend davantage intéressants : comme par exemple la modification d'une polarisation électrique induite par un champ magnétique ou inversement le renversement d'une aimantation avec un champ électrique au lieu d'un champ magnétique classiquement : c'est l'effet magnétoélectrique (ME). En comparaison, les dispositifs de sauvegarde multiferroïques présentent certains avantages par rapport aux disques durs informatiques actuels : l'enregistrement magnétique et la lecture des données seront complétés par l'application d'une tension, ce qui économiserait nettement d'énergie.

Cependant, les matériaux qui sont à la fois ferroélectriques et ferromagnétiques se font rares et en raison de cette rareté, la classe des multiferroïques s'est élargie aux matériaux qui assemblent des propriétés ferroélectriques et antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

La liste des matériaux multiferroïques les plus prometteurs comprend le niobate de fer au plomb $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (PFN) - une pérovskite ternaire ou double pérovskite possédant simultanément des propriétés ferroélectriques inférieure à 380 K et ordre antiferromagnétique de type G inférieure à 150 K ¹⁻⁵ et montrant une des plus grandes valeurs connues de coefficient magnétoélectrique ³.



La double pérovskite (DP) avec la formule générale $A_2BB'O_6$, où prime indique la possibilité de choisir un autre ion TM autre que B, fournit des degrés de liberté supplémentaires par rapport à la famille des pérovskites simples. Cependant la disposition des cations B et B' est une question extrêmement importante, car la plupart des propriétés en dépendent de manière cruciale.⁶

D'un point de vue de la synthèse des matériaux, les critères suivants sont utiles pour obtenir une disposition donnée des cations dans un système : Premièrement, une grande différence, entre la taille ionique et l'électronégativité des cations B/B' , est cruciale pour promouvoir l'ordre. Deuxièmement, la différence entre les états d'oxydation des cations B/B' jouera un rôle important.⁷

Parmi les doubles pérovskites complexes avec désordre au site B, la famille des niobates a fait preuve d'un intérêt considérable et $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (PFN) est apparu comme un modèle de système niobate multiferroïque de type I^{2, 8, 9-17}. Il subit une transition para-électrique (groupe spatial Pm-3m) vers ferroélectrique (groupe spatial Cm) à $T_c \sim 385K$ ^{14, 15}, phase antiferromagnétique (AFM) à longue portée de type G en dessous de $T_N \sim 150K$ ^{14, 17}, et un verre de spin (SG) se congelant à $T_g \sim 10K$ ^{2, 8}. Il a été proposé que le LRO (l'ordre à longue distance) soit de type percolatif dans lequel toutes les six liaisons de super échange $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ voisines les plus proches ne sont pas nécessairement partout satisfaites (à moins qu'il y ait regroupement et ségrégation de Fe)². Il est intéressant de noter que cette phase AFM LRO coexiste avec le Phase SG inférieure à $T_g \sim 10K$ mais il existe une controverse sur l'origine exacte de la coexistence des deux phases^{2, 8, 17}.

Contrairement au PFN, les composés de type $AFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ sans Pb à site et charge désordonnée avec $A = Ba, Sr, Ca$ et $B' = Nb$ et Ta ne présentent pas de phases ferroélectriques et AFM LRO. On rapporte également que les niobates et tantalates de pérovskite complexes sans plomb présentent une congélation SG à basse température avec $T_g \sim 25K$ ¹⁸⁻²¹ comme le PFN^{2, 8}.

Malgré une longue histoire d'études, les propriétés magnétiques du DP à base de Fe ne sont pas entièrement comprises. Pour tous les composés étudiés $AFe_{0.5}B'_{0.5}O_3$, la dépendance à la température de la susceptibilité magnétique χ (T) a une forme similaire, elle croît de façon monotone avec une température décroissante jusqu'à $T_{max} \sim 25K$ ^{2, 19, 21-24}, ce qui est inhabituel pour les antiferromagnétiques conventionnels. De plus, si l'on considère la



double pérovskite comme un matériau antiferromagnétique dilué sur un réseau cubique, la température de Néel T_N est étonnamment basse. Les particularités du magnétisme de l'un des premiers et des plus connus des composés multiferroïques étudiés restent un défi pour la théorie de l'état solide.

Les doubles pérovskites multiferroïques ont reçu, en particulier, beaucoup d'attention des méthodes de calcul, y compris la DFT ^{25, 26} (La théorie fonctionnelle de densité) qui est devenue de facto le standard de la théorie de la structure électronique de la matière condensée.

Dans cette thèse, nos recherches théoriques ont été menées dans ce cadre où les calculs ab initio réalisés sont basés sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*FP-LAPW*) ²⁷ en utilisant l'approximation local spin-densité plus la correction Hubbard LSDA+U (traitements sophistiqués des électrons localisés) ²⁸ comme fonctionnelle d'échange-corrélation. Toutes ces fonctionnalités sont bien implémentées dans un code ayant une précision numérique élevée le Wien2K. ²⁰

Le but principal de cette thèse est l'étude de l'influence de l'ordre des sites B sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du $AFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (PFN). A cette fin, nous fournissons un ensemble complet de paramètres pour l'hamiltonien de Heisenberg, qui décrit les interactions magnétiques de ce composé. Pour plus de précis, nous utilisons le développement à haute température (HTE) pour calculer la susceptibilité magnétique χ (T) dépendante de la température, en fonction des paramètres d'échange calculés ab-initio, le désordre du sous-réseau B rend difficile l'extraction de ces paramètres à partir de l'expérience. En revanche, le calcul de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) permet d'évaluer ces valeurs d'interactions $Fe - Fe$ et l'importance relative de divers chemins de super-échange. Puis, nous effectuons ce calcul pour différents réseaux de spins et nous les comparons à l'expérimental.

La structure hiérarchique des interactions spin-spin établie, nous a permis dans un premier temps de déterminer les paramètres d'échanges J_1, J_2, J_3 , et J_4 et en second, nous a expliqué l'existence de deux échelles d'énergie magnétique sensiblement différentes dans le PFN: l'une est de l'ordre de centaines de Kelvin $J_1 S(S + 1)/k_B = 8.75 J_1/k_B$, et la seconde est de l'ordre des dizaines de Kelvin, $J_4 S(S + 1)/k_B = 8.75 J_4/k_B$. La première échelle d'énergie détermine la température de Néel, et la seconde est au même ordre que T_{max} .



Ces valeurs ab-initio sont ensuite utilisées pour construire des entrées pour plusieurs configurations chimiques et calculer leur HTE d'ordre dix. Enfin, une moyenne raisonnable des résultats pour différentes configurations a été comparée à l'expérience, ce qui nous a permis de tirer des conclusions intéressantes sur l'ordre chimique et magnétique dans le PFN. La réponse magnétique des spins connectés par les liaisons les plus courtes est considérablement supprimée. L'anomalie dans la susceptibilité magnétique avec la décroissance de la température est causée essentiellement par les régions contenant les spins *Fe* faiblement couplés. Cette étude a été complétée par une discussion sur le rôle important du désordre pour la compréhension des propriétés magnétiques du composé PFN.

La compréhension des propriétés magnétiques du PFN ne peut être enrichie que par une étude comparative afin de déterminer les différences dans les propriétés magnétiques des doubles pérovskites à base de Fe avec et sans plomb. Cette étude est basée toujours sur une discussion du scénario possible de l'environnement et de la structure magnétique au niveau microscopique de deux de ces composés sans plomb, le $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (BFN) et le $SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (SFN) par des calculs de premiers principes.

Afin d'effectuer cette étude, le travail a été divisé en cinq parties qui sera présenté dans cette thèse comme suit :

Dans la deuxième partie, les différentes méthodes de calcul de la structure électronique utilisée seront décrites en détail. Nous y examinerons les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) à la base des calculs ab initio, et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*FP-LAPW*) calibrée sur les calculs DFT.

Dans la troisième partie, nous présentons une introduction aux matériaux multiférriques avec leurs propriétés physiques puis nous expliquons l'effet magnétoélectrique et nous terminons la partie avec une étude détaillée sur les pérovskites.

La quatrième partie est consacrée aux composés parents du PFN. Les principales propriétés physiques sont décrites.

À la cinquième partie les principaux résultats issus des calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé PFN seront exposées.



Dans la sixième partie les principaux résultats issus des calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés sans Plomb, BFN et SFN seront exposées.

Finalement, notre travail sera achevé par une conclusion générale résumant nos résultats.



Références

- ¹V. A. Bokov, I. E. Mylnikova, and G. A. Smolenskii, *Sov. Phys JETP*, **15**, 447–450 (1962).
- ²W. Kleemann, V. V. Shvartsman, P. Borisov, and A. Kania, *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 257202 (2010).
- ³A. Levstik, C. Filipic, and J. Holc, *J Appl Phys.*, **103**, 066106 (2008).
- ⁴I. P. Raevski, S. P. Kubrin, S. I. Raevskaya, V. V. Titov, D. A. Sarychev, M. A. Malitskaya, I. N. Zakharchenko, and S. A. Prosandeev, *Phys. Rev. B* **80**, 024108 (2009).
- ⁵E. I. Sitalo, I. P. Raevski, A. G. Lutokhin, S. P. Kubrin, S. I. Raevskaya, Yu. N. Zakharov, M. A. Malitskaya, A. V. Blazhevich, and I. N. Zakharchenko, *Ferroelectrics* **419**, 76–82 (2011).
- ⁶Kartik Samanta and Tanusri Saha-Dasgupta, *PHYSICAL REVIEW B* **95**, 235102 (2017).
- ⁷M. P. Singh, K. D. Truong, S. Jandl, and P. Fournier, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **107**, 09D917 (2010)
- ⁸S. Chillal, M. Thede, F. J. Litterst, S. N. Gvasaliya, T. A. Shaplygina, S. G. Lushnikov, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **87**, 220403(R) (2013).
- ⁹G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaia, S. N. Popov, and V. A. Isupov, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **3**, 1981 (1958).
- ¹⁰G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaya, and V. A. Isupov, *Sov. Phys. Solid State* **1**, 149 (1959).
- ¹¹S. P. Singh, A. K. Singh, D. Pandey, H. Sharma, and O. Prakash, *J. Mater. Res.*, **18**, 2677 (2003).
- ¹²R. Blinc, M. Kosec, J. Holc, Z. Trontelj, Z. Jaglicic, and N. Dalal, *Ferroelectrics* **349**, 16 (2007).
- ¹³S. P. Singh, S. M. Yusuf, S. Yoon, S. Baik, N. Shin, and D. Pandey, *Acta Mater.*, **58**, 5381 (2010).
- ¹⁴N. Lampis, P. Sciau, and A. G. Lehmann, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 3489 (1999).
- ¹⁵S. P. Singh, D. Pandey, S. Yoon, S. Baik, and N. Shin, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 242915 (2007).
- ¹⁶S. A. Ivanov, R. Tellgren, H. Rundlof, N. W. Thomasand, and S. Ananta, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 2393 (2000).
- ¹⁷G. M. Rotaru, B. Roessli, A. Amato, S. N. Gvasaliya, C. Mudry, S. G. Lushnikov, and T. A. Shaplygina, *Phys. Rev. B* **79**, 184430 (2009).



- ¹⁸ R. Rodríguez, A. Fernández, A. Isalgué, J. Rodríguez, A. Labrata, J. Tejada, and X. Obradors, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **18**, L401 (1985).
- ¹⁹ P. D. Battle, T. C. Gibb, A. J. Herod, S.-H. Kim, and P. H. Munns, *J. Mater., Chem.* **5**, 865 (1995).
- ²⁰ K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, and N. M. Masaki, *J. Solid State Chem.*, **154**, 591 (2000).
- ²¹ M. Maryško, V. V. Laguta, I. P. Raevski, R. O. Kuzian, N. M. Olekhovich, A. V. Pushkarev, Y. V. Radyush, S. I. Raevskaya, V. V. Titov, and S. P. Kubrin, *AIP Adv.*, **7**, 056409 (2017).
- ²² P. D. Battle, T. Gibb, A. Herod, J. Hodges, *J. Mater. Chem.*, **5**, 75-78 (1995).
- ²³ V. V. Laguta, V. A. Stephanovich, M. Savinov, M. Marysko, R. O. Kuzian, I. V. Kondakova, N. M. Olekhovich, A. V. Pushkarev, Y. V. Radyush, I. P. Raevski, S. I. Raevskaya, S. A. Prosandeev, *New Journal of Physics* **16**, 113041 (2014).
- ²⁴ T. Kmjec, M. Adamec, D. Kubaniova, J. Plocek, M. Dopita, M. Cesnek, V. Chlan, J. Bednarcik, K. Zaveta, M. Marysko, J. Kohout, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **475**, 334 -344 (2019).
- ²⁵ P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136 (3B)**, B864–B871 (1964).
- ²⁶ W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140 (4A)**, A1133–A1138 (1965).
- ²⁷ G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordstrom, *Phys. Rev. B* **64**, 195134 (2001).
- ²⁸ V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993).
- ²⁹ P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, and L. D. Marks, *J. Chem. Phys.*, **152**, 074101 (2020).



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 :

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

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



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

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

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

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 découplée 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 *leitmotif* 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 $A[n(\vec{r})]$:



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

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

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

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 :

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

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

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

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 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**).

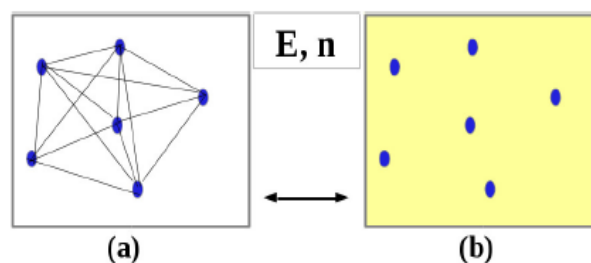


Figure 2.1– (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel (Réf.⁸).



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 déterminantales 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 :

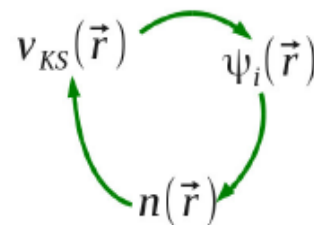
$$\begin{cases} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\vec{r}_i} + v_s(\vec{r}) \right] |\psi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\psi_i(\vec{r})\rangle \\ v_s(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \\ n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r})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

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

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

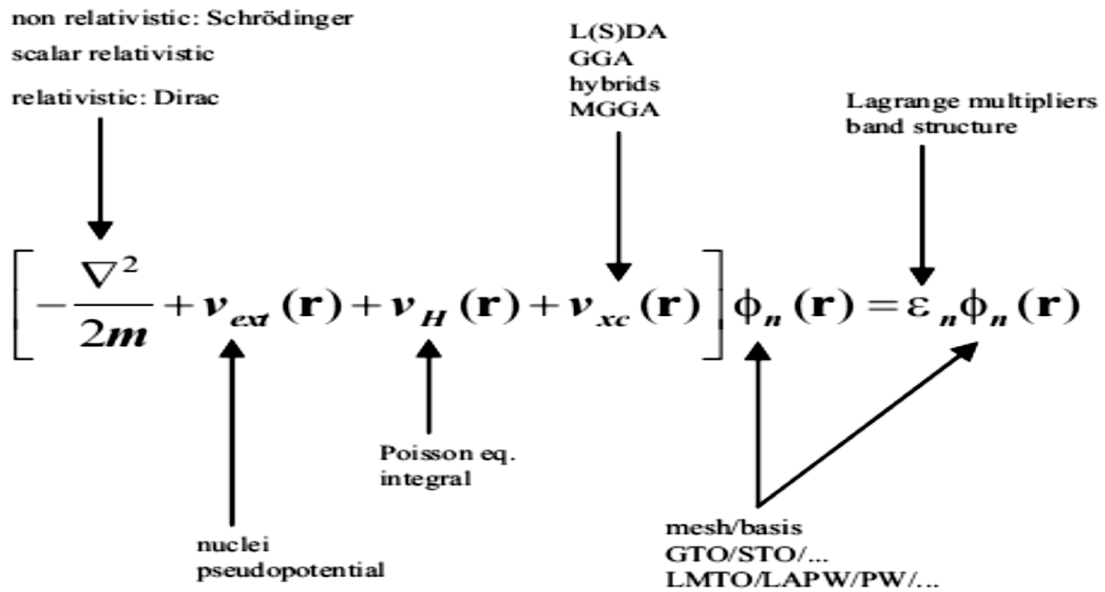
Tout revient donc à résoudre un système d'équations de Schrödinger à un corps de manière auto-cohérente (self-consistent field SCF, **Figure 2.2**), c'est-à-dire en débutant à partir d'une certaine densité initiale, de construire le potentiel $v_s(\vec{r})$ et de résoudre l'équation (2.40) afin d'obtenir 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 ou 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 $v_s^{(\uparrow,\downarrow)}(r)$:

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

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

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 développés 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 corrélées.

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^I et F_2^I , par conséquent le rapport $\frac{S_4^I}{S_2^I} = 0.625 = \frac{5}{8}$ est utilisé afin d'obtenir les relations :

$$S_0^I = U^I, \quad S_2^I = \frac{112}{13}J^I \quad \text{et} \quad S_4^I = \frac{70}{13}J^I.$$

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 $\sin n_{mm}^{I\sigma} < 0,5$. 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 la structure électronique

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 $\psi(\mathbf{r})$ 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 :

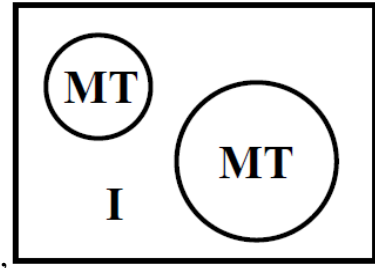
$$\psi_{kn}(r) = \sum_K C_K^{n,k} e^{i(K+k)r} \quad (2.64)$$

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,



pendant 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 :

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

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 BRUNÉVAL, 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).



Les multiferroïques ferroélectriques-magnétiques

3.1. Introduction

Un matériau est généralement considéré comme "fonctionnel" s'il possède une propriété physique utilisable dans une application. Actuellement, un grand nombre de recherches se concentrent sur l'étude de matériaux *multifonctionnels*, dans lesquels plusieurs propriétés peuvent être potentiellement exploitées. Une des questions clés pour le futur développement et la compréhension des matériaux multifonctionnels concerne le couplage mutuel entre les différentes propriétés physiques. Par ailleurs, si un tel couplage existe, il faudra aussi se demander s'il est fort, quels sont les mécanismes mis en jeu, et s'il est exploitable dans des applications. ^{1*}

Afin de répondre à de telles questions, nous nous intéressons particulièrement à une classe de matériaux appelés *multiferroïques*, qui attirent actuellement un intérêt considérable¹⁻⁴. Les multiferroïques sont des matériaux multifonctionnels par excellence, puisqu'ils possèdent simultanément plusieurs propriétés dites *ferroïques* : *ferromagnétisme*, *ferroélectricité* et/ou *ferroélasticité*. Le préfixe *ferro* fait historiquement référence au Fer, qui montre une aimantation spontanée M qui peut être contrôlée (et notamment être renversée) par un champ magnétique. De la même manière, la polarisation électrique P d'un matériau ferroélectrique est contrôlée par un champ électrique, de même que la déformation ferroélastique l'est par une contrainte mécanique.

La classe des multiferroïques a été élargie aux matériaux présentant des propriétés *antiferroïques* : *antiferromagnétisme*, *antiferroélectricité*.

Les multiferroïques qui présentent le plus d'intérêt et qui ont d'ailleurs été les plus étudiés sont ceux présentant simultanément un ordre ferroélectrique et un ordre magnétique. Mais compte tenu de la rareté de ces matériaux, la définition de la multiferroïcité s'est élargie pour accueillir les matériaux qui combinent des propriétés ferroélectriques et antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

^{1*}Jens Kreisel, Wolfgang Kleemann, Raphaël Haumont, Les matériaux multiferroïques, Article in Reflets de la physique · (March 2008)



Enfin, si les *multiferroïques* ferroélectriques-magnétiques se font rares, ceux qui présentent un couplage des deux propriétés– on les appelle *multiferroïques magnétoélectriques*– le sont encore bien plus.

Durant ces dernières années l'intérêt pour ces matériaux multifonctionnels s'est accru afin d'obtenir un matériau présentant des propriétés couplées à température ambiante.

3.2. Magnétisme

3.2.1. Diamagnétisme et Paramagnétisme

On peut diviser toutes les substances magnétiques en deux groupes : les paramagnétiques et les diamagnétiques. La différence entre ces deux groupes est liée à la possibilité pour les atomes de posséder un moment magnétique intrinsèque ou spontané, c'est-à-dire un moment magnétique non nul en l'absence de champ magnétique extérieur. Si un tel moment existe, la substance est paramagnétique, dans le cas contraire elle est diamagnétique.⁵

Le moment magnétique intrinsèque de l'atome peut avoir une double origine : premièrement, il apparaît par suite du mouvement de l'électron sur son orbite et est appelé moment magnétique orbitale et deuxièmement l'électron possède son moment magnétique propre dit moment magnétique de spin (On donne souvent l'image pour le spin d'un mouvement de rotation de l'électron sur lui-même).

Si la couche électronique n'est pas complète alors l'atome sera porteur de magnétisme avec un moment magnétique orbital et un moment magnétique de spin.

Nous parlerons aussi d'ion magnétique car certains des électrons participent à la liaison chimique, il faut considérer alors la configuration ionique pour connaître le moment magnétique. Par exemple dans les terres rares, l'état de valence 3^+ est courant et correspond à la participation à la liaison chimique de deux électrons $6s$ et un électron $5d$ (la couche $4f$ étant plus interne). Pour illustrer le paragraphe précédent, prenons comme exemple le praséodyme dont la configuration ionique Pr^{3+} intervient dans les composés magnétiques. Il y a deux électrons f . La première règle de Hund maximise le spin total donnant $S=1$, la seconde règle de Hund maximise L avec $L = 5$ et la troisième règle de Hund donne $J = |L-S|$ pour une couche moins qu'à moitié remplie.⁷



3.2.2. Le magnétisme des ions des métaux lanthanoïdiques

Les électrons responsables du paramagnétisme de ces ions sont les électrons $4f$ qui sont abrités et protégés des perturbations extérieures dues aux ligands par les couches $6s$ externes et ils se comportent donc, à quelques exceptions près, comme les ions libres. En première approximation, le champ cristallin n'est qu'une perturbation du couplage spin orbite et en générale, les propriétés magnétiques des ions lanthanides ne vont dépendre que de la multiplicité de l'état fondamental. Les états fondamentaux peuvent être déterminés facilement par les règles de Hund (multiplicité maximale), et les valeurs des moments sont calculées très simplement par la relation : $\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$

3.2.3. Le magnétisme des ions des métaux de transition

Le magnétisme dont les électrons d sont en général responsables est tout à fait différent. En effet, les électrons d se situent sur la couche externe et dont ils sont très fortement influencés par le champ des ligands extérieurs. Alors que dans le cas précédent, le champ cristallin n'était qu'une perturbation du couplage spin-orbite, ici au contraire, les ordres de grandeurs des énergies montrent que le couplage spin-orbite n'est qu'une perturbation du champ cristallin. J n'est plus en général le bon nombre quantique. Ce sont ces constats qui font dire que le moment orbital est bloqué pour les ions des métaux de transition, sous l'influence du champ cristallin. Il n'y aurait ainsi que la contribution du moment de spin. $m_s = -gS\mu_B$. Si $L = 0$, alors $g = 2$

3.2.4. Moment magnétique dans son environnement local : Le champ cristallin

Nous considérons maintenant l'ion magnétique dans son environnement local dans un cristal. Les charges voisines créent un potentiel électrostatique qui est appelé champ cristallin. La théorie du champ cristallin considère les charges comme ponctuelles. Un modèle plus élaboré qui prend en compte la distribution de charge est appelée théorie du champ de ligands. Le potentiel de champ cristallin a une symétrie plus basse que la symétrie sphérique de l'ion libre ce qui entraîne une levée de dégénérescence des niveaux. ⁷

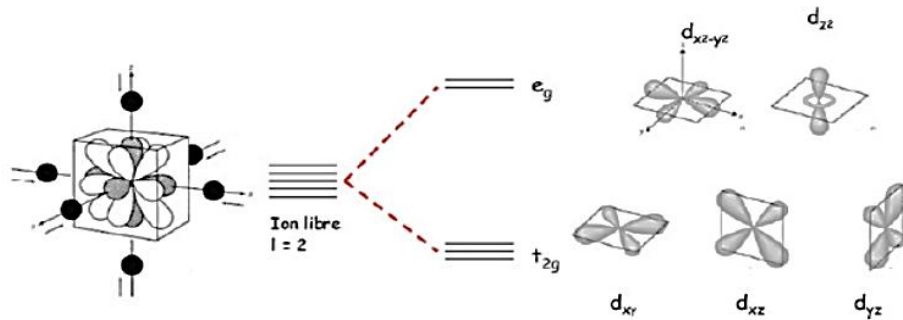


Figure 3.1 : illustre le cas d'une orbitale d dans un environnement octaédrique avec six charges négatives placées sur les axes x , y et z . Les deux orbitales d qui pointent vers ces charges sont défavorisées du point de vue énergétique du fait de la répulsion coulombienne et ont donc une énergie plus grande. Il en résulte une séparation des niveaux entre un triplet fondamental (appelé t_{2g}) et un doublet excité (appelé e_g). Il faut aussi ajouter la dégénérescence de spin sur chaque niveau.⁷

Pour les éléments $3d$, l'interaction de champ cristallin est plus grande que le couplage spin-orbite. Le potentiel coulombien définit L et S , le champ cristallin agit sur L et le couplage spin-orbite agit sur le niveau de champ cristallin. La troisième règle de Hund n'est pas vérifiée (J n'est pas un bon nombre quantique).

Un cas fréquemment rencontré est celui où il y a une levée de dégénérescence orbitale supplémentaire à celle du champ cristallin par exemple par l'intermédiaire d'une distorsion de réseau.

Si l'état fondamental est non-dégénéré, L est nul, il y a disparition du moment orbital ("quenching" en anglais) et on a un magnétisme de spin avec $M_{\text{spin}} = -gS\mu_B$. Au second ordre le couplage spin-orbite agit en modifiant le facteur de Landé ($g \approx 2 \pm \epsilon$) et crée une anisotropie magnétique.

Dans certains cas pour les éléments d , il peut y avoir une compétition entre le champ cristallin et l'énergie de Coulomb lorsque l'on met deux électrons sur la même orbitale. Un cas courant est celui du Fe^{2+} ($3d^6$) dans un environnement octaédrique pour lequel deux états de spin sont possibles. Dans l'état bas spin, les six électrons occupent le niveau fondamental t_{eg} conduisant à $S = 0$. Dans l'état haut spin, deux électrons de "spin up" occupent l'orbitale supérieure e_g afin de minimiser la répulsion coulombienne; on a alors $S = 2$.

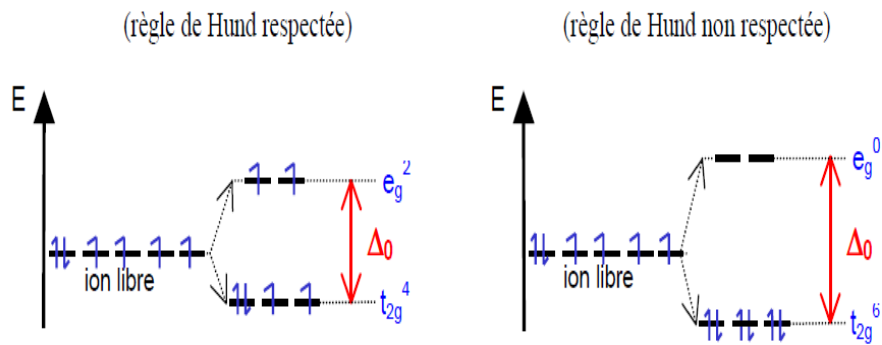


Figure 3.2 : configuration électronique de Fe^{2+} dans un environnement octaédrique^{2*}

3.2.5. Ferromagnétisme

Dans certains matériaux présentant des moments magnétiques microscopiques, on observe un alignement spontané de ces moments magnétiques en dessous d'une certaine température critique T_C , appelée température de Curie. Ce phénomène est appelé "ferromagnétisme" en référence au fer dans lequel il a été initialement découvert et s'explique en prenant en compte les interactions entre les moments magnétiques.

Donc le ferromagnétique se caractérise par un état ordonné des moments magnétiques ou par une forte corrélation entre les directions des moments magnétiques des différents porteurs de magnétisme (dans le Fer, les électrons d).

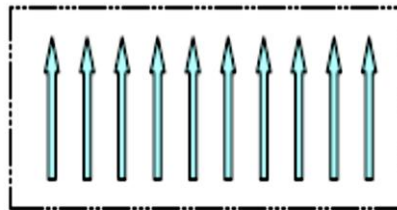


Figure 3.3 : Couplage parallèle des moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique. Il existe une aimantation microscopique spontanée sans champ magnétique appliquée.¹²

Une telle corrélation doit résulter d'une interaction déterminée entre ces moments, mais il est clair a priori que cette interaction ne peut pas être magnétique parce que l'interaction magnétique de deux moments magnétiques est très faible et se manifeste d'ailleurs dans tous les paramagnétiques qui sont loin d'être tous ferromagnétiques.⁵

^{2*}La configuration adoptée par le complexe est celle qui possède l'énergie la plus basse



L'énergie d'interaction entre deux moments magnétiques μ_1 et μ_2 distants de r_{12} est donnée par :⁶

$$E_{int} = \frac{\mu_0}{4\pi r_{12}^3} [\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - 3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{u}_{12})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{u}_{12})] \quad (3.1)$$

où $\mathbf{u}_{12} = \frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}}$ est le vecteur unitaire donnant la direction entre les deux moments magnétiques.

Les moments dipolaires magnétiques dans la matière étant de l'ordre de $g\mu_B$ avec μ_B le magnéton de Bohr et la distance typique entre deux ions magnétiques est de l'ordre de 2\AA , on obtient comme ordre de grandeur pour cette énergie :

$$E_{int} = \frac{\mu_0 (g\mu_B)^2}{4\pi r_{12}^3} \sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \quad (3.2)$$

Il est alors possible d'estimer un ordre de grandeur pour la température de Curie magnétique en considérant que $k_B T_C \cong E_{int}$, c'est-à-dire en considérant que la température de Curie correspond à la température pour laquelle l'énergie d'interaction tendant à aligner les spins compense l'agitation thermique qui tend à les orienter aléatoirement. On trouve ainsi une température de Curie de l'ordre de 0.5 K soit très inférieure à ce qu'on observe expérimentalement où les températures de Curie sont généralement bien au-dessus de la température ambiante (environ 10^3 K pour le fer par exemple). Il est donc nécessaire, afin d'expliquer les températures de Curie ferromagnétiques expérimentales, d'introduire des énergies d'interaction entre **les spins** qui soient bien supérieures à l'énergie d'interaction dipolaire magnétique donnée en (3.1). C'est **Heisenberg** qui introduit en 1928 une interaction satisfaisant ces critères, appelée "**interaction d'échange**", qui trouve son origine dans l'association de la répulsion coulombienne entre électrons et du principe d'exclusion de Pauli.

*Cet effet n'est pas un effet classique mais purement quantique et est lié à ce que l'énergie d'un système d'électrons dépend considérablement des propriétés de symétrie de la fonction d'onde de ce système.*⁵

3.2.6. L'interaction d'échange de Heisenberg

La fonction d'onde peut présenter des symétries spatiales différentes auxquelles correspondent des valeurs différentes de l'énergie du système d'électrons. Par exemple, si l'on prend la molécule d'hydrogène qui contient dans sa composition deux électrons, la fonction d'onde électronique peut soit restée inchangée, soit changée de signe lorsque les électrons sont permutés.

Dans le premier cas -la fonction d'onde étant spatialement symétrique- l'énergie de la molécule est plus faible que dans le second cas où la fonction d'onde est spatialement

antisymétrique. Mais les électrons obéissent au principe de Pauli qui indique que la fonction d'onde des électrons, compte tenu **de leurs spins**, change toujours en signe si les électrons sont échangés, **en même temps que leurs spins**.

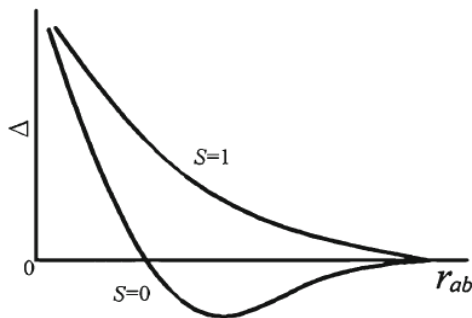


Figure 3.4 : Δ en fonction de r_{ab} ¹³

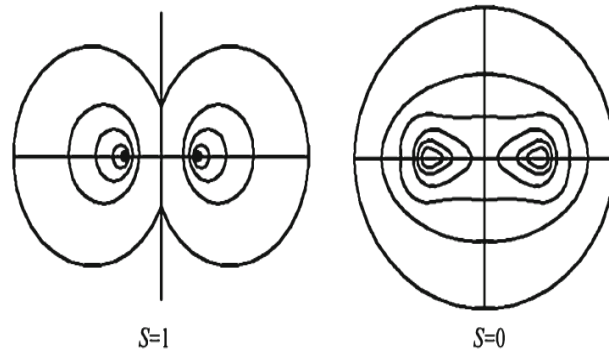


Figure 3.5 : Distribution de densité électronique pour l'état $S=1$ and 0 .¹³

C'est pourquoi, dans le cas de la molécule d'hydrogène ayant une fonction d'onde spatialement symétrique les orientations des spins des deux électrons sont différentes, de sorte que le spin résultant de la molécule est nul.

C'est le principe de Pauli qui en restreignant les fonctions d'ondes possibles fait que le problème électronique se ramène à un problème de spin.

Au contraire, dans le cas d'une fonction d'onde spatialement antisymétrique les spins des deux électrons ont même orientation, si bien que leur spin résultant est égal à l'unité. Ainsi, par suite de l'indiscernabilité des électrons et de l'action du principe de Pauli, il apparaît une situation où l'énergie de la molécule d'hydrogène se trouve dépendante de la valeur du spin total des électrons. **Cet effet est dit d'échange**

L'effet d'échange est également à la base du ferromagnétisme. Un cristal ferromagnétique peut être considéré comme une molécule géante, au minimum d'énergie correspond l'orientation parallèle des spins de tous ses électrons (plus exactement, des électrons magnétiques) et non pas antiparallèle comme dans le cas de la molécule d'hydrogène. L'état d'énergie minimale est atteint pour 0 K, ce minimum correspond à la valeur maximale du spin total des électrons, c'est-à-dire à l'aimantation maximale possible du cristal.

A des températures suffisamment basses $T < T_C$, l'aimantation est encore très grande.



Ainsi, **la corrélation de spins** est un effet quantique lié à la variation de l'énergie d'un système d'électrons en fonction de leur spin total et l'ordonnement magnétique des ferromagnétiques est une conséquence de la corrélation de spins.⁵

Quant à la dépendance de l'énergie d'un système d'électrons vis-à-vis du spin total, on dit qu'elle est due à l'interaction d'échange et on appelle énergie d'échange la partie de l'énergie $E_S = -JS_1S_2$ des électrons.

Cependant, il faut se garder de penser que la corrélation de spins et l'état ordonné des moments magnétiques atomiques qui lui est lié ont toujours le même caractère que dans les ferromagnétiques, c'est-à-dire que dans les cristaux magnétiquement ordonnés au minimum d'énergie correspond toujours une même orientation des spins et donc une même orientation des moments magnétiques des électrons.

*On peut donc tenir compte de l'interaction d'échange de façon phénoménologique, en ajoutant au champ extérieur H un certain champ efficace H_w . Ce champ efficace (qui est fictif !) porte le nom de champ moléculaire de Weiss. Ainsi, le ferromagnétique peut posséder une aimantation non nulle en l'absence de champ magnétique extérieur, il faut seulement que sa température soit au-dessus d'une certaine température déterminé T_C .*⁵

- Calcul de l'écart d'énergie entre les états de spin

L'écart d'énergie permet de connaître dans quelle mesure l'alignement antiparallèle des spins électroniques ($S = 0$) est plus favorable que l'alignement parallèle ($S = 1$).

Si l'on considère un système très simple composé de deux électrons situés aux positions r_1 et r_2 soumis au potentiel d'interaction coulombien $V_c(r_1; r_2)$, ayant respectivement pour fonction d'onde $\psi_1(r_1)$ et $\psi_2(r_2)$, la fonction d'onde du système composé des deux électrons doit être antisymétrique (car fermionique) et sa partie spatiale s'écrit :

$$\begin{cases} \psi_A(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_2(r_1)\psi_1(r_2)] & \text{pour } S = S_1 + S_2 = 1 \\ \psi_S(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) + \psi_2(r_1)\psi_1(r_2)] & \text{pour } S = S_1 + S_2 = 0 \end{cases}$$

Les deux états de spin ($S = 0$ et $S = 1$) du système ont donc deux fonctions d'ondes spatiales différentes (ψ_S et ψ_A) dont les énergies associées s'expriment :



$$E_{A,S} = \iint \mathbf{d}_{r_1} \mathbf{d}_{r_2} [\psi_{A,S}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \mathbf{V}_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \psi_{A,S}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \quad (3.3)$$

On peut alors définir $J = E_A - E_S$, appelée « intégrale d'échange » qui intervient dans le terme qu'on ajoute au hamiltonien du système pour tenir compte de l'interaction d'échange.

En première approximation et dans le cas d'une interaction isotrope, l'interaction d'échange entre deux spins S_i et S_j d'origine quantique, peut être décrite par l'hamiltonien de Heisenberg (hamiltonien effectif faisant apparaître explicitement les spins). Ce modèle considère les électrons localisés autour des ions dans le réseau cristallin :

$$H = -J_{ij} S_i S_j \quad (3.4)$$

Où J_{ij} est l'intégrale d'échange entre le moment S_i et le moment S_j . Si J est positif, l'interaction sera ferromagnétique, si J est négative, l'interaction sera antiferromagnétique.⁸

Cependant, il arrive plus souvent que l'interaction soit anisotrope. Il existe deux types d'anisotropie : l'anisotropie cristalline liée à une déformation de la symétrie du réseau cristallin et l'anisotropie magnétique liée à des intégrales d'échange différentes suivant les directions de l'espace. Les deux principales origines de l'anisotropie magnétique sont le couplage dipolaire et le couplage spin-orbite. C'est donc la contribution de ces deux anisotropies qui conduit à une orientation préférentielle des moments magnétiques, c'est pourquoi, on parle d'anisotropie magnéto-cristalline. La direction d'anisotropie suivant laquelle l'aimantation va saturer rapidement est appelée "axe facile".

Dans le cas de systèmes complexes comportant un grand nombre de porteurs de moments magnétiques, l'hamiltonien de Heisenberg se réécrit :

$$H_{Heisenberg} = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j \quad (3.5)$$

avec i et j des indices de positions dans le réseau cristallin.

3.2.7. Antiferromagnétisme et super échange

Certains composés présentent, en dessous d'une température critique T_N appelée température de Néel, des ordres magnétiques où les spins sont ordonnés en un arrangement anti-parallèle d'aimantation résultante nulle. Ce phénomène, appelé "antiferromagnétisme", peut être décrit par une interaction d'échange directe, comme décrite dans le paragraphe précédent, à condition que l'intégrale d'échange du modèle de Heisenberg, J , soit de signe négatif.

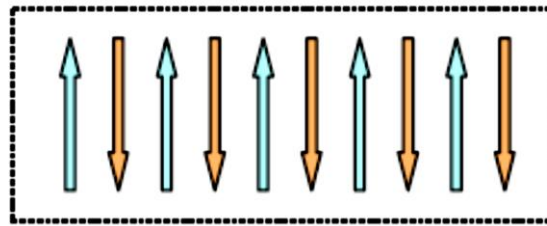


Figure 3.6: Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique. L'aimantation microscopique est nulle sans champ magnétique appliqué.¹²

Cependant, la plupart des matériaux antiferromagnétiques étant des oxydes isolants, dans lesquels les électrons sont localisés et les ions magnétiques, porteurs des spins, sont séparés par des ions non magnétiques, l'interaction d'échange directe est très faible. L'interaction d'échange se fait alors de manière indirecte via les ions non magnétiques, c'est le mécanisme de "super échange"^{9, 10}. Dans ce mécanisme, la nature des ions non-magnétiques médiant l'interaction joue un rôle important et ce sont en général des atomes d'oxygènes, diamagnétiques, qui interviennent.

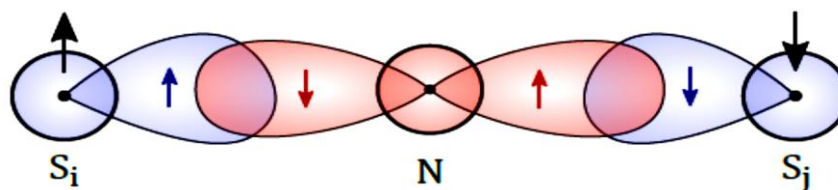


Figure 3.7 : Représentation schématique de la configuration pour laquelle l'interaction de superéchange est maximale : deux ions magnétiques de spins S_i et S_j sont couplés antiferromagnétiquement à travers la polarisation magnétique des orbitales d'un ion non magnétique N⁶.

La théorie du super échange modélisée par Anderson en 1950¹¹ peut être décrite qualitativement à l'aide de la **Figure 3.7**. Lorsque l'on considère deux ions magnétiques (en bleu) porteurs respectivement d'un spin S_i et S_j séparés par un atome diamagnétique N, par exemple un atome d'oxygène (en rouge), il y a recouvrement partiel entre les orbitales électroniques des ions magnétiques (orbitales d) et celle de l'atome d'oxygène (orbitale p). Les électrons ne sont alors plus localisés uniquement sur un ion, bien que le système soit isolant. L'énergie liée à la délocalisation des électrons p de l'oxygène N dépend fortement de l'orientation des spins S_i et S_j portés par les électrons d des ions magnétiques.



Si l'on suppose que $S_i = \frac{1}{2}$, les orbitales de l'atome N vont se polariser magnétiquement de telle sorte que la partie la plus proche de l'ion i sera celle portant un spin négatif. Dans ce cas, l'orbitale de N la plus proche de l'ion j sera occupée par un électron de spin $\frac{1}{2}$ et la présence en j d'un spin $S_j = -\frac{1}{2}$ sera favorisée. On peut donc voir qualitativement, que cette interaction d'échange indirecte génère une interaction effective antiferromagnétique entre les ions magnétiques. D'autre part, compte tenu de la forme des orbitales p des atomes d'oxygène, on peut montrer que le recouvrement maximal entre les orbitales, et donc l'interaction de super échange la plus importante, sera obtenue pour une configuration plane où l'angle entre les deux liaisons est de 180° (**Figure 3.7**).

3.2.8. Susceptibilités paramagnétique et antiferromagnétique

Dans la phase paramagnétique, à champ faible, c'est l'énergie d'agitation thermique qui l'emporte sur l'énergie d'échange. On observe donc un début d'alignement des moments sous l'effet du champ et une population des niveaux d'énergie de type Boltzmann sous l'effet de la température.

Dans cette hypothèse, la susceptibilité paramagnétique obéit à une loi de Curie :

$$\chi_P = C/T \quad (3.6)$$

où C est la constante de Curie.

En présence d'interaction d'échange, la susceptibilité paramagnétique est modifiée, devenant la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_P = C/(T - \theta_P) \quad (3.7)$$

où θ_P est la température de Curie paramagnétique.

Dans un modèle simple d'échange avec les premiers ions voisins, θ_P est égal à $+T_C$ dans le cas d'une interaction ferromagnétique et à $-T_N$ dans le cas d'une interaction antiferromagnétique.

En traçant l'inverse de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température pour un composé antiferromagnétique (**Figure 3.8**), il apparaît deux températures caractéristiques : la température de Néel T_N séparant la phase désordonnée de la phase ordonnée et la température de Curie paramagnétique θ_P .

Les principales caractéristiques de cette courbe sont :

- quand T augmente à partir de 0 K , on découple progressivement les moments magnétiques des deux sous-réseaux en interaction antiferromagnétique, entraînant l'apparition d'une aimantation croissante (χ^{-1} diminue)
- quand $T=T_N$ le découplage des spins est complet, on passe dans la phase paramagnétique
- quand T augmente au-delà de T_N la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss.

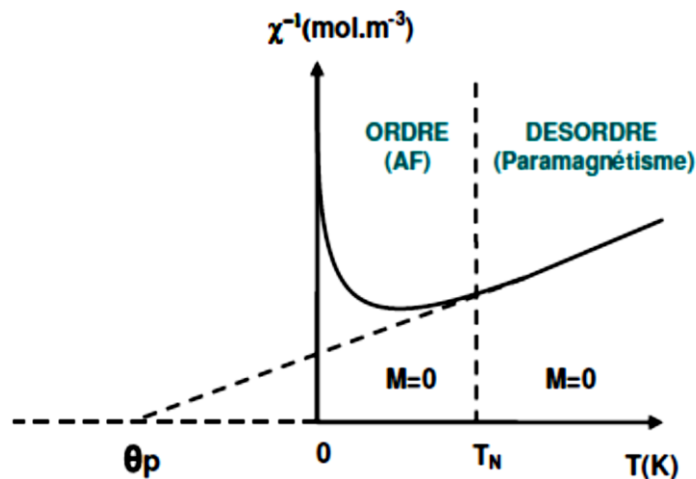


Figure 3.8 : Inverse de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température dans un composé antiferromagnétique.¹²

En dessous de T_N , dans la phase antiferromagnétique, la courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique suit une variation linéaire:

$$M = \chi_{AF}H \quad (3.8)$$

où χ_{AF} est appelée susceptibilité antiferromagnétique. La réponse du matériau sous l'action du champ magnétique appliqué conduit à un léger repliement des deux sous-réseaux en interaction antiparallèle et à l'apparition d'un faible moment ferromagnétique. A champ nul, la résultante ferromagnétique est nulle. En appliquant le champ, le repliement s'accroît : on crée un moment ferromagnétique d'autant plus grand que le champ magnétique appliqué est élevé.

3.2.9. Verre magnétique

Les magnétismes appartenant à cette catégorie comprennent le ferromagnétisme incliné (canted), ferrimagnétisme incliné, antiferromagnétisme incliné et verre de spin. Leurs caractéristiques communes sont que les directions des moments magnétiques atomiques ne sont pas colinéaires (c'est-à-dire parallèles ou antiparallèles), mais sont non linéaires (irréguliers) dans une certaine mesure.

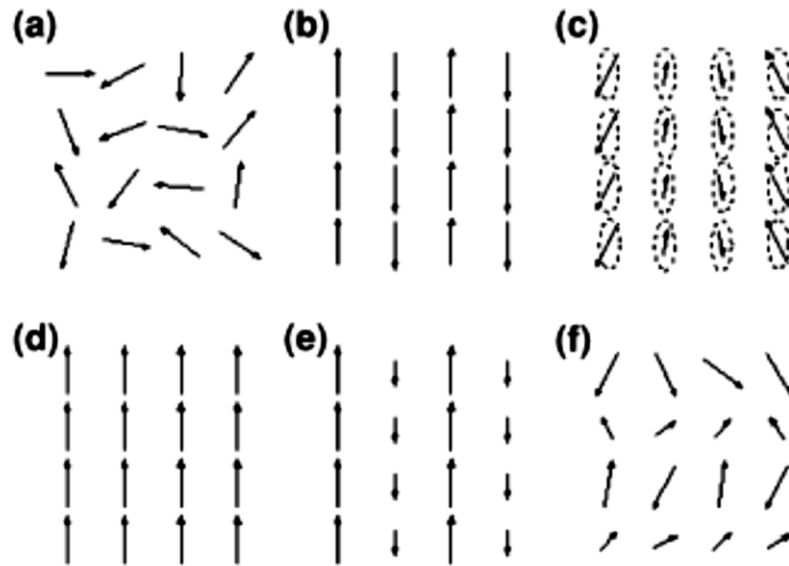


Figure 3.9 : distribution spatiale des moments magnétiques atomiques. (a) un paramagnétisme produit par moments magnétiques atomiques; (b), (c) antiferromagnétisme; (d) ferromagnétisme; (e) ferrimagnétisme; (f) ferrimagnétisme incliné.¹³

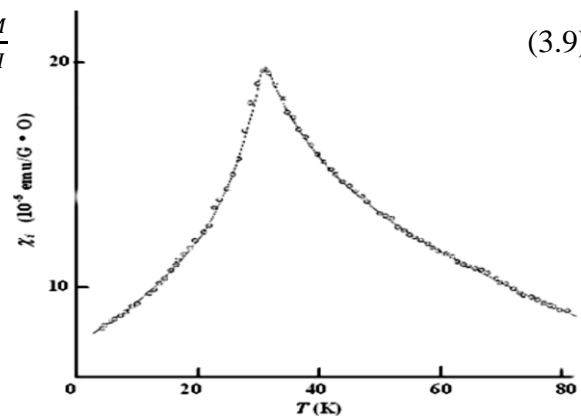
3.2.10. Verre de spin

Initialement, le verre de spin est référé aux alliages Au-Fe ou Cu-Mn qui ne contiennent qu'une petite quantité (environ 1%) d'atomes magnétiques. De nos jours, il n'y a pas de définition communément acceptée. Dans les alliages, un petit nombre d'atomes magnétiques sont distribués dans une phase de matrice non magnétique. Les directions de moment magnétique atomique moyen sont fixées, distribuées aléatoirement dans l'espace et la magnétisation est nulle.

Par conséquent, il appartient à l'antiferromagnétisme incliné. Une caractéristique importante est que la susceptibilité initiale :

$$\chi_i = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} \quad (3.9)$$

Figure 3.10: χ_i vs. temperature pour le spin glass $Cu_{93.4}Mn_{6.6}$ ¹³





en fonction de la température à un maximum pointu en forme de cuspide à une température critique T_f (**Figure 3.10**). Au-dessus de T_f , il se transforme en paramagnétisme obéissant à la loi de Curie-Weiss.

3.3. Ferroélectricité

Dans les matériaux isolants, les charges ne sont pas libres et ne permettent pas de conduire le courant. Elles peuvent, en revanche, être déplacées autour de leur position d'équilibre par un champ électrique et générer ainsi une polarisation électrique. Dans la plupart des matériaux ainsi polarisables électriquement, la polarisation varie linéairement avec le champ appliqué (pour des faibles valeurs de champ) et s'annule en l'absence de champ. Certains matériaux, très polarisables, possèdent une polarisation électrique rémanente qui existe en l'absence de champ appliqué, ce sont les matériaux ferroélectriques. Ils sont caractérisés par une température de transition appelée température de Curie ferroélectrique (par analogie avec le ferromagnétisme) et notée T_C au dessous de laquelle apparaît la ferroélectricité. La phase de haute température ($T > T_C$) est une phase paraélectrique dans laquelle le matériau est un diélectrique linéaire, c'est à dire polarisable électriquement sous l'effet d'un champ électrique avec une polarisation linéaire en fonction du champ et s'annulant à champ nul.⁶

En plus d'une constante diélectrique élevée, ces ferroélectriques ont la particularité de posséder des propriétés électriques, mécaniques et optiques dépendantes du champ électrique appliqué.

Il existe deux types de transition para-ferroélectrique :

— une transition ordre-désordre, dans laquelle les moments dipolaires électriques existent dans les deux phases (para-électrique et ferroélectrique), sont orientés aléatoirement à haute température donnant une polarisation macroscopique nulle à l'échelle du matériau et s'ordonnent en dessous de T_C . Ce type de transition est du premier ordre et se traduit par une augmentation brutale (discontinue) de la polarisation à la transition.

— une transition displacive dans laquelle la polarisation ferroélectrique provient, comme son nom l'indique, d'un déplacement des ions dans la maille du cristallin. Dans ce cas les moments dipolaires sont inexistantes dans la phase para-électrique de haute symétrie et apparaissent avec la phase ferroélectrique. Ce type de transition est du second ordre et la polarisation augmente continûment en dessous de T_C .



3.4. Le couplage magnétoélectrique (ME)

Le couplage magnétoélectrique regroupe l'ensemble des interactions entre l'ordre électrique et l'ordre magnétique au sein d'un matériau multiferroïque, qu'elles soient directes ou indirectes, de type linéaire ou bien quadratique.¹²

3.4.1. Couplages magnétoélectriques linéaire ou quadratique

C'est en 1958, en découvrant de nouveaux composés ferroélectriques de structure pérovskite contenant des ions de fer, que des physiciens russes ont eu l'idée d'étudier un couplage éventuel entre l'ordre magnétique et l'ordre électrique dans de tels systèmes ¹⁴. Parallèlement, la même année, Landau et Lifshitz suggèrent la possibilité d'induire une polarisation électrique par l'application d'un champ magnétique dans certaines classes cristallines magnétiques, cet effet est appelé "effet magnétoélectrique"¹⁵. Les composés appartenant à ces classes de symétrie et présentant cet effet sont appelés composés **magnétoélectriques**. Deux effets sont alors distingués : l'effet magnétoélectrique de premier ordre (dit linéaire) présent seulement dans les composés qui possèdent un ordre magnétique et l'effet magnétoélectrique de second ordre (dit quadratique) présent aussi dans les composés non ordonnés, comme par exemple certains composés piézoélectriques et paramagnétiques¹⁶. Les études menées par I.E. Dzialoshinskii en 1959 puis par V. L. Indenbom en 1960 ont permis d'établir une liste des groupes de symétrie cristalline magnétique pour lesquels l'effet magnétoélectrique est autorisé^{17, 18}.

3.4.2. Couplages magnétoélectriques direct et indirect

En 1982, Smolenskii et Chupis¹⁹ décrivent la nature de l'effet magnétoélectrique direct à partir de l'énergie magnétoélectrique mise en jeu de la façon suivante : "dans des cristaux ordonnés magnétiquement, l'énergie magnétoélectrique, induite par un champ magnétique extérieur, va légèrement perturber le système de spin. De plus, si une polarisation électrique apparaît dans le cristal magnétique, le champ électrique interne induit, de l'ordre de 10^5 kV/cm, va fortement agir sur le sous-système de spins. Des estimations montrent que l'énergie magnétoélectrique est du même ordre de grandeur que l'énergie d'échange". Cette énergie magnétoélectrique fait apparaître deux composantes : l'énergie isotrope issue de l'énergie magnétique d'échange et l'énergie anisotrope issue de l'énergie magnétique anisotrope de Dzialoshinskii-Moriya, faisant intervenir le couplage spin-orbite. Ces deux énergies décrivent la modification de l'énergie d'échange lorsqu'une polarisation électrique apparaît et inversement l'effet du champ d'échange sur l'amplitude de la polarisation.



Une autre forme de couplage peut donner également d'importants effets magnétoélectriques par le biais de la piézoélectricité et du piézo-magnétisme dans les hétérostructures. C'est ce que l'on appelle l'effet magnétoélectrique indirect.

3.5. Aspect pratique : état de l'art

A la fin des années 1970, la recherche sur les matériaux multiferroïques a progressivement décliné, en raison de la complexité de synthèse de tels composés et de la difficulté à trouver des matériaux avec un fort couplage magnéto-électrique. L'engouement de la recherche fondamentale pour les supraconducteurs à hautes températures critiques et l'essor des semi-conducteurs pour les applications ont également contribué au ralentissement des recherches sur les multiferroïques. Cependant, l'intérêt pour ces matériaux a été ravivé au début des années 2000 suite à la découverte de l'effet multiferroïque dans des matériaux déjà existants, soit le $TbMnO_3$ par Kimura et al. (2003) et le $TbMn_2O_5$ par Hur et al. (2004). Dans ces cas, la ferroélectricité est directement induite par un ordre magnétique, ce qui donne un fort couplage magnéto-électrique, mais avec une PE faible $\leftarrow 10^{-2} \mu C/cm^2$ ^{12,20,21}.

D'un point de vue fondamental, les multiferroïques peuvent être classés en deux catégories

– ceux où la ferroélectricité émerge de l'hybridation des orbitales ou d'effets purement structuraux, tels que ceux observés dans $BiFeO_3$ ou $BiMnO_3$ ²². La ferroélectricité et la mise en ordre magnétique ont des origines différentes et des températures de transition différentes. On dit que ces matériaux sont des ferroélectriques magnétiques propres ou encore des **multiferroïques de type I**. Dans ce cas les deux ordres couplés vont s'influencer mutuellement via l'élasticité du réseau cristallin avec les phénomènes de magnétostriction et d'électrostriction, donnant lieu à un faible couplage magnéto-électrique.

– ceux où la ferroélectricité est induite par l'ordre magnétique comme observée dans les pérovskites à base de terre rare et de manganèse ($TbMnO_3$, $DyMnO_3$ par exemple). On dit que ces matériaux sont des ferroélectriques magnétiques impropres ou encore des **multiferroïques de type II**. Dans ces composés où la polarisation électrique est induite par l'ordre magnétique, les deux températures d'ordre coïncident et on parle de ferroélectricité "impropre". La polarisation est alors 100 fois plus faible que pour un ferroélectrique classique mais dû à l'étroite relation entre les deux ordres, le couplage magnétoélectrique attendu est fort.

L'ordre magnétique est dû aux interactions d'échange existant entre les cations porteurs d'un moment magnétique qui provoquent la stabilisation d'un état magnétique ordonné en dessous de la température d'ordre. Pour la ferroélectricité, dans la catégorie de multiferroïques de type I, différents mécanismes microscopiques peuvent donner forme comme présenté à la **Figure 3.11**.

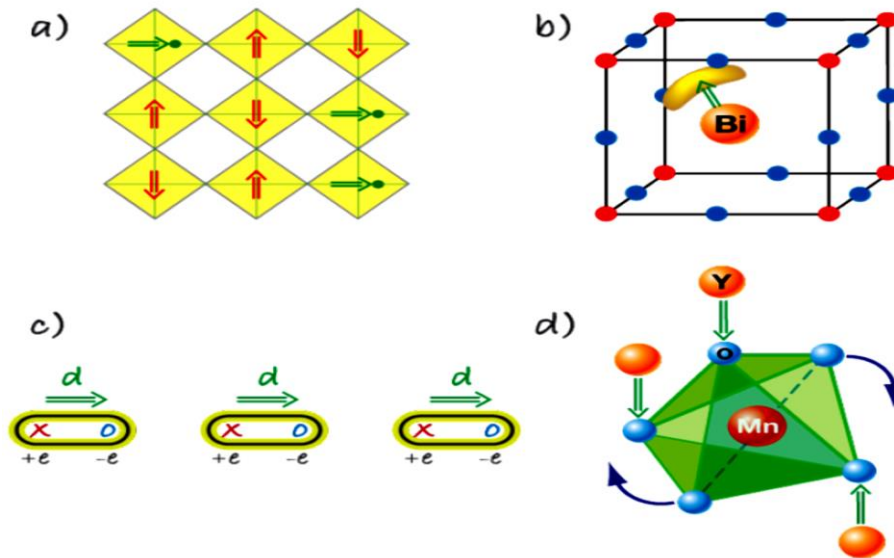


Figure 3.11 : Différents mécanismes menant à la ferroélectricité dans les multiferroïques de type I.³⁵

(a) Ferroélectricité dans les pérovskites ayant un mélange d'ions métalliques de transition d^0 et d^n représentés par des cercles verts et rouges respectivement. La PE est le résultat du déplacement ionique (flèches vertes) des ions d^0 dans la cage d'oxygènes (carrés jaunes) et le magnétisme provient des spins (flèches rouges) des ions magnétiques d^n .

(b) Ferroélectricité engendrée par l'hybridation de paires électroniques isolées (jaunes) des ions non magnétiques (oranges) avec les orbitales p des oxygènes (bleu).

(c) Ferroélectricité produite par un ordre de charge qui a lieu dans les matériaux ayant des ions métalliques de transition de valences différentes, ce qui occasionne des forces de liaisons inéquivalentes.

(d) Ferroélectricité générée par un changement structural tel qu'observé dans les manganites de structure hexagonale avec la rotation des cages d'oxygène et le déplacement des ions de terre rare.



La plupart des matériaux multiferroïques actuellement connus présentant un intérêt pour les applications ME font partie de quatre familles cristallographiques principales :

1. Composés de structure pérovskite (éventuellement déformée) : Ces matériaux possèdent généralement une formule chimique ABO_3 ou $A_2BB'O_6$ et leurs propriétés ferroélectriques ont déjà fait l'objet de nombreuses études tant théoriques qu'expérimentales.
2. Composés de structure hexagonale : Parfois, si les rayons ioniques des cations sont suffisamment faibles, les composés ABO_3 ou $A_2BB'O_6$ cristallisent dans une structure hexagonale plutôt que dans la structure pérovskite habituelle. De nombreux manganites de formule $RMnO_3$ ($R = Sc, Y, In, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) appartiennent à cette famille et sont simultanément ferroélectriques et antiferromagnétiques.
3. Composés de la famille des boracites : Les matériaux de formule chimique $M_3B_7O_{13}X$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni$ et $X = Cl, Br, I$) sont généralement ferroélectriques, antiferromagnétiques et ferroélastiques, et cristallisent souvent dans des phases cubiques et/ou orthorhombiques. Le $Ni_3B_7O_{13}I$ qui est le premier matériau simultanément ferroélectrique et ferromagnétique ayant été découvert fait partie de cette famille.
4. Composés de type $BaMF_4$ ($M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) : Ces matériaux ont une structure orthorhombique et sont simultanément ferroélectriques et antiferromagnétiques.

3.6. Ferroélectricité et magnétisme dans les pérovskites

Le peu d'études du passé sur les ferroélectriques- magnétiques s'explique par le fait que ces deux propriétés semblent s'exclure. En effet, la présence d'électrons d des éléments de transition (favorables au magnétisme) défavorise une hybridation avec l'oxygène et donc un déplacement cationique (nécessaire pour la ferroélectricité). De plus, un ferroélectrique doit être isolant pour que les charges mobiles ne détruisent pas la polarisation électrique, alors que la plupart des ferromagnétiques sont des conducteurs.^{1*}

Quelles sont alors les issues ? Les physiciens russes^{23, 24} ont proposé de faire des systèmes mixtes, contenant à la fois les ions magnétiques et les ions TM actifs FE avec les configurations d^0 . Chacune des composantes peut alors faire ce qu'elles «aiment» : les ions magnétiques donnent un ordre magnétique, et les ions FE-actifs forment un système FE. En effet, de nombreuses combinaisons de ce type $AB_{1-x}B'_xO_3$ ont été trouvées.

En terminant, je tiens à souligner que les arguments présentés ci-dessus sont applicables aux systèmes dans lesquels les ions TM sont responsables de FE. Par exemple, les borates TM sont de nature différente : FE en eux n'a apparemment rien, ou très peu, à voir avec les ions TM présents, et est due à des mécanismes physiques différents. (Voir **Figure 3.11**)

3.6.1. Les pérovskites

Les pérovskites peuvent se décrire de manière simple comme des composés ioniques de formule générale ABO_3 où A et B sont des cations métalliques.

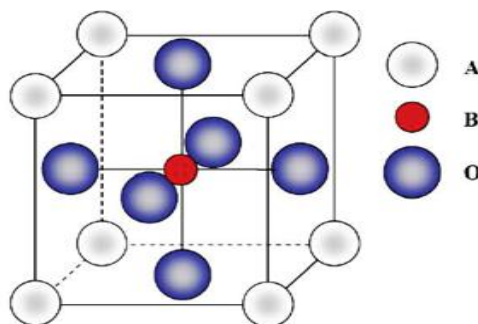


Figure 3.12 : La structure pérovskite ABO_3

La structure pérovskite de formule ABO_3 (**Figure 3.12**) présente dans le cas d'une phase non polaire une structure cubique dite "idéale", dans laquelle :

- le cation métallique de grande taille A occupe les sommets du cube
- le cation métallique de petite taille B occupe le centre du cube
- l'anion O occupe le milieu de toutes les faces du cube

Les cations A^{n+} se trouvent dans des cavités dodécaédriques (coordination 12), alors que les cations B^{m+} sont au centre des octaèdres d'oxygène (coordination 6).

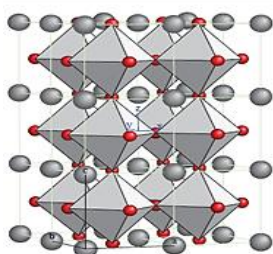


Figure 3.14 : Charpente tridimensionnelle de la structure

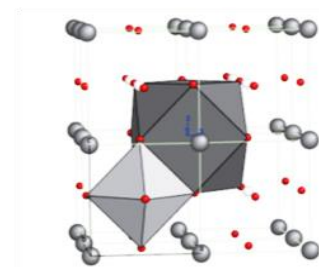


Figure 3.13 : Environnement des cations A et B

Les octaèdres BO_6 sont reliés par leurs sommets et constituent ainsi la charpente tridimensionnelle de la structure.



Cette structure est centro-symétrique et correspond généralement à la phase haute température a pour groupe d'espace $Pm-3m$, cubique.

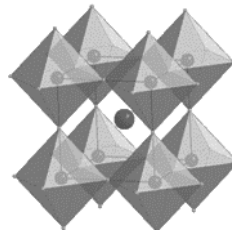
Les liaisons $B - O$ ont un caractère covalent qui varie selon la nature du cation, mais elles restent plus fortes que les liaisons $A - O$, qui présentent quant à elles un caractère ionique plus marqué.

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des cations occupant les sites A et B.

La simplicité de la structure idéale ne permet pas d'expliquer l'importante variété des propriétés physiques que peuvent présenter les pérovskites. En effet, l'essentiel de ces propriétés provient de l'écart à cette structure idéale.

De nombreuses propriétés fonctionnelles sont directement liées à la déformation de la pérovskite. La déformation a d'abord été étudiée par H. D. Megaw^{25, 26}, A. M. Glazer^{27, 28} et autres. Elle peut être classée en trois types :

1. Déplacement de cations,
2. Distorsion de l'octaèdre,
3. Inclinaison de l'octaèdre.



Le déplacement de cations se trouve dans de nombreux composés, en particulier dans les matériaux ferroélectriques. La distorsion d'octaèdre se produit dans les pérovskites magnétiques. L'inclinaison est une déformation plus complexe qui reflète la rotation des octaèdres.

La formule classique décrivant la déformation de la pérovskite a été proposée par Goldschmidt :

$$t = \frac{r_A + r_O}{(r_B + r_O)\sqrt{2}} \quad (3.10)$$

Ici, r_A , r_B et r_O sont les rayons des ions A, B et O

- si $t > 1$: phase hexagonale ($BaTiO_3$ $T < 200K$)
- si $0.95 < t \leq 1$: phase cubique ($SrTiO_3$)
- si $0.9 < t \leq 0.95$: phase quadratique ($PbTiO_3$)
- si $0.8 < t \leq 0.9$: phase orthorhombique ($CaTiO_3$, $RMnO_3$ avec $R = Gd, Tb, Dy$)
- si $t \neq 0.8$: phase hexagonale ($RMnO_3$ avec $R = Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc$).

Les pérovskites représentent les minéraux les plus abondants sur Terre et renferment un potentiel industriel immense. Naturelles ou synthétiques, les pérovskites ont des propriétés électriques très variées. Leur facilité de préparation à l'état de céramique, leur stabilité thermique et chimique, la possibilité de substitutions sélectives d'ions, font de cette famille une source inépuisable de matériaux ayant des propriétés spécifiques (électriques, magnétiques, catalytiques, ...) pour le type d'utilisation envisagée.²⁹

3.6.2. Les doubles pérovskites

Les doubles pérovskites avec la formule générale $A_2BB'O_6$, où prime indique la possibilité de choisir un autre ion TM autre que B, fournissent des degrés de liberté supplémentaires par rapport à la famille des pérovskites simples. Il a été rapporté que les doubles pérovskites présentent diverses propriétés électriques et magnétiques et sont considérées comme des candidats potentiels à la multiferroïcité, à la spintronique, au comportement magnéto-capacitif et à la magnéto-optique.³⁰

La disposition des cations B et B' est cependant une question extrêmement importante, car la plupart des propriétés en dépendent de manière cruciale.

Un dopage de 50% de cation B' sur les sites de B de la structure ABO_3 peut conduire à trois situations possibles. Tout d'abord, les deux cations B / B' sont distribués au hasard. Dans un tel scénario, le composé est décrit par une formule chimique de $A(B_{0.5}B'_{0.5})O_3$ et appelé système désordonné (désordre d'antisite ou compositionnel). Dans le deuxième scénario possible est que les cations B et B' sont alternativement disposés dans la maille élémentaire (en ordre NaCl) conduisant à une unité de formule $A_2BB'O_6$, et nommée comme double pérovskite, avec quelques rares exemples de doubles pérovskites avec un ordre en couches de B et B' . C'est important de noter que ces phases distinctes sont thermodynamiquement stables.³¹

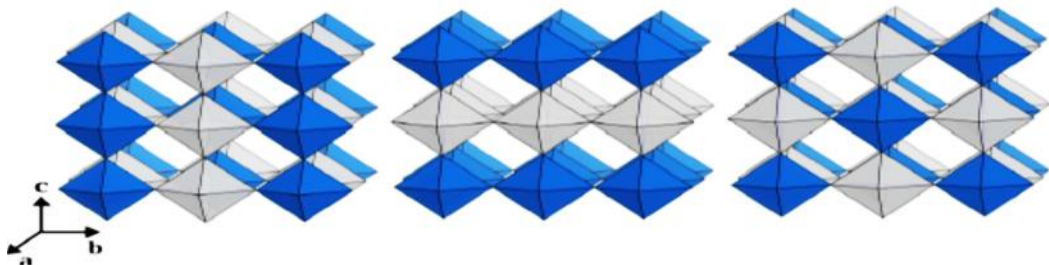


Figure 3.15 : représentation schématique des trois différents ordres possibles des octaèdres BO_6 et $B'O_6$ dans une structure pérovskite. Les octaèdres BO_6 et $B'O_6$ sont marqués avec deux couleurs différentes de gauche à droite, la figure montre l'ordre en colonne, en couche et en NaCl.³⁰



3.6.3. Magnétisme dans les pérovskites

L'apparition du magnétisme dans les pérovskites est étroitement liée à l'existence d'électrons d localisés. Dans presque tous les cas où le magnétisme existe, les électrons d sont localisés et possèdent des spins localisés. Dans de tels cas, la configuration électronique locale devient une considération importante. Il faut se préoccuper de la structure du multiplet. La tendance à la formation d'une configuration multiplet avec un spin net apparaît de l'échange intra-atomique et de la corrélation. Dans la théorie atomique, la règle de Hund stipule que la configuration d'énergie la plus basse correspond à l'état de multiplicité maximale ou spin et moment angulaire orbital est maximum. La règle de Hund est applicable qualitativement aux pérovskites avec des électrons d localisés. Il existe cependant des différences entre la théorie atomique et la théorie applicable aux ions du solide. Les principales différences entre les ions libres et les cations dans une pérovskite solide sont :³²

1. les états d dégénérés quintuple sont divisés en groupes e_g et t_{2g} avec une division de $10Dq$;
2. les différences d'énergie entre les différentes configurations électroniques ne sont pas aussi importantes comme pour les ions libres.
3. il y a un mélange covalent significatif entre les orbitales d des ions et les orbitales p voisines de l'ion d'oxygène.

En conséquence de 1 et 3, la configuration électronique du cation doit être spécifiée en termes des états d'amas à un électron $3e_g$ et $2t_{2g}$. Pour simplifier le numérique les descripteurs de ces états peuvent être omis. La configuration de l'électron d peut alors être spécifié par $(t_{2g}^n e_g^m)$, où n et m sont les occupations des niveaux $2t_{2g}$ et $3e_g$, respectivement.

L'effet de 2 est que différents états de valence et différentes configurations électroniques des cations sont plus proches en énergie l'un de l'autre que pour l'ion libre. C'est le résultat de polarisation et écrantage électronique des interactions coulombiennes. En appliquant la règle de Hund à un cation de la pérovskite, la séparation des niveaux du champ ligand doit être prise en compte. Quand le nombre d'électrons d , $m + n$, est compris entre 4 et 7, la règle de Hund peut être violée si la séparation du champ ligand est supérieure à l'énergie d'échange intra-atomique.

Lorsque les cations possèdent des spins localisés, un ordre magnétique à longue portée peut se produire. Le mécanisme principal des interactions spin-spin est le surper-échange.



Le super-échange implique le couplage antiferromagnétique entre les cations les plus proches par échange des électrons avec l'ion oxygène intervenant.

3.6.4. Les électrons *d* localisés

La formation de la bande *d* est due au transfert d'électrons entre les cations via les ions oxygène intermédiaires. Ces électrons se délocalisent et ont une probabilité égale d'être trouvé sur n'importe quel site cationique. Le modèle de bande néglige toute corrélation spatiale possible entre les électrons *d*. On suppose que le potentiel éprouvé par un électron donné est le même à chaque site du réseau et égal au potentiel moyen du noyau de l'ion et de tous les autres électrons. Le modèle de bande habituel à un électron ignore explicitement le fait qu'à tout instant, un nombre non moyen d'électrons peut occuper l'orbitale d'un ion. Cependant, pendant la durée de vie de l'état ionique "non moyen", les électrons sur le site éprouve un potentiel non moyen. En particulier, la répulsion coulombienne intra-atomique d'un électron sur un site non moyen sera différente de celle d'un site moyen.³²

Considérons la situation dans laquelle nous commençons avec deux ions métalliques ayant chacun *n* électrons. L'énergie de répulsion électron-électron parmi les *n* électrons de chaque site est de $\frac{1}{2} U n (n-1)$ où *U* est l'intégrale de Coulomb. Si nous transférons un électron d'un site à l'autre, il y aura *n*-1 électron sur un site et *n*+1 sur l'autre. L'énergie de répulsion électron-électron sera $\frac{1}{2} U n (n+1)$ sur le site avec l'électron supplémentaire et $\frac{1}{2} U (n-2) (n-1)$ de l'autre site. Il y a un changement dans l'énergie de répulsion sur un site de $\frac{1}{2} U [n (n+1) - n (n-1)] = nU$. Sur l'autre site, le changement d'énergie est $\frac{1}{2} U [(n-2) (n-1) - n (n-1)] = -Un + U$.

Par conséquent, le changement net est une énergie répulsive supplémentaire égale à *U*. Ainsi, il y a une Barrière énergétique coulombienne à la création d'états ioniques non moyens.

La formation de bandes est favorable car la délocalisation d'un électron réduit son énergie cinétique (à condition que l'électron puisse occuper un état proche du bas de la bande). Dans ce cas, la réduction de l'énergie cinétique augmente à mesure que la largeur de bande augmente.

Il est clair d'après ce qui a été dit que la formation de bandes d'énergie ne sera favorable que si la réduction de l'énergie cinétique est plus grande que l'augmentation de l'énergie de Coulomb. Une variété de modèles comprenant une forme d'énergie de corrélation de Coulomb a été utilisée pour trouver un critère de validité du modèle de bande³³.

En général, on constate que la théorie de bande s'applique lorsque $W \geq U$ où W est la largeur de bande. Pour W inférieur à U , les états d'électrons d localisés sont énergétiquement favorisés. Le critère précis dépend du modèle.

Le critère d'électrons localisés conduit à des possibilités intéressantes pour les pérovskites.

3.6.5. Les structures magnétiques dans les pérovskites

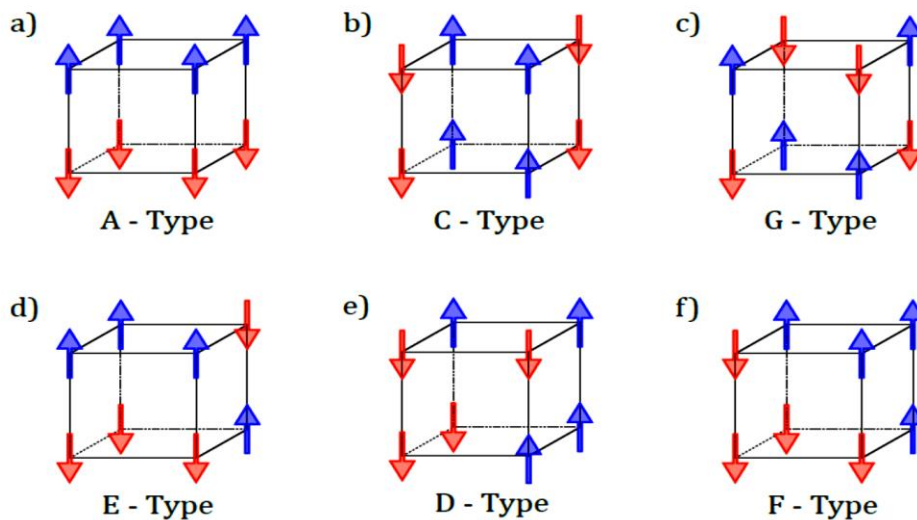


Figure 3.16 : Six types d'ordres antiferromagnétiques existant dans les pérovskites, d'après [Wollan, 1955].³⁴

Dans le cas des pérovskites, plusieurs types d'ordres antiferromagnétiques peuvent exister [Wollan, 1955]. Ils sont représentés en **Figure 3.16** : le ferromagnétisme de type A (Fig.3.16.a) correspond à un couplage ferromagnétique dans un plan et antiferromagnétique le long du troisième axe, celui de type C (**Fig. 3.16.b**) à un couplage ferromagnétique entre spins premiers voisins le long d'un axe et antiferromagnétique selon les deux autres directions et le ferromagnétisme de type G (**Fig. 3.16.c**) correspond à un couplage antiferromagnétique entre tous les spins premiers voisins. Les trois autres types d'ordres antiferromagnétiques correspondent à des mélanges des ordres précédents où les spins sont couplés ferromagnétiquement et antiferromagnétiquement à un nombre différent de voisins en fonction de leur position dans la maille élémentaire pérovskite.



Références

- ¹M. Fiebig, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R1-30 (2005).
- ²W. Eerenstein *et al.*, *Nature* **442**, 759 (2006).
- ³W. Kleemann & J. Kreisel (eds), "Current Progress in Multiferroics and Magnetoelectrics", *Phase Transitions*, **79** (12) (2006) (special issue).
- ⁴N. Mathur & M. Bibes (eds), "Multiferroic and magnetoelectric epitaxial thin films and devices", *Philosophical Magazine* **87** (3-4) (2007) (special issue). 10.1.1636410.
- ⁵Electromagnétisme et ondes électromagnétiques, A.AKHIEZER, I.AKHIEZER, Editions MIR MOSCOU (1985).
- ⁶Thèses : Matériaux multiferroïques : structure, ordres et couplages. Une étude par spectroscopie Raman de Constance Toulouse, (2016).
- ⁷S. Raymond, Des propriétés électroniques aux excitations magnétiques, 38054 Grenoble Cedex, France (2010).
- ⁸Stuart, R. et Marshall, W. *Physical Review* **120**, 353–357 (1960).
- ⁹J.B. Goodenough, *Physical Review*, **100**, 564 (1955)
- ¹⁰P.W Anderson, N.J. Murray Hill, *Physical Review*, 115, 2 (1959)
- ¹¹Anderson, P. W. *Physical Review* **79**, 350–356 (1950).
- ¹²Thèse : Delphine Lebeugle. Etude de la coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité dans les composés multiferroïques BiFeO₃ et Bi_{0.45}Dy_{0.55}FeO₃. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2007.Français. <tel-00239463>
- ¹³Miyazaki T, Jin H – The physics of ferromagnetism-Springer Series in Materials Science –V 158 (2012).
- ¹⁴G. A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, V. A. Isupov, *Soviet Physics. Solid State*, **1**, 149 (1959)
- ¹⁵Landau et Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon (1958)
- ¹⁶S.L. Hou, N. Bloembergen, *Physical Review*, **138**, N°4A, 1218 (1965)
- ¹⁷I.E. Dzialoshinskii, *Soviet Physics – JETP*, **10**, 628 (1959)
- ¹⁸V.L. Indenbom, *Soviet Physics - Crystallography*, **5**, 493 (1960)
- ¹⁹G.A. Smolenskii, I.E. Chupis, *Soviet Physics Uspekhi*, **25**, 475 (1982)



- ²⁰Hur, N., Jeong, I. K., Hundley, M. F., Kim, S. B., and Cheong, S.-W. *Physical Review B* **79**, 134120 (2009).
- ²¹Khomskii, D. *Physics* **2**, 20 (2009).
- ²²R. Seshadari and N. A. Hill. *Chem. Mater*, **13**: 2892, (2001).
- ²³G.A. Smolenskii et *al.*, "Segnetoelectrics and antisegetoelectrics", Nauka Publ., Leningrad, 1971 (in Russian); G.A.Smolenskii and I.E.Chupis, *Sov.Phys. Uspekhi* **25**, 475 (1982).
- ²⁴Y.N.Venevtsev and V.V.Gagulin, *Ferroelectrics* **162**, 23 (1994).
- ²⁵H. Megaw, *Acta Crystallographica*, **5**, c739–749 (1952).
- ²⁶H. D. Megaw and C. N.W. Darlington. *Acta Crystallographica Section A*, **31**, 161–173 (1975).
- ²⁷A. Glazer, *Acta Crystallographica Section B*, **28**, 3384–3392 (1972).
- ²⁸A. Glazer, *Acta Crystallographica Section A*, **31**,756–762 (1975).
- ²⁹R. Hazen, *Pour la Science*, **130**, 20 (1988).
- ³⁰Kartik Samanta and Tanusri Saha-Dasgupta, *Physical Review B* **95**, 235102 (2017).
- ³¹M. P. Singh, K. D. Truong, S. Jandl, and P. Fournier, *Journal of applied physics* **107**, 09D917 (2010)
- ³²Thomas Wolfram, Sinasi Ellialtioglu, "Electronic and Optical Properties of d-Band Perovskites", Cambridge University Press (2006), ISBN-13: 978-0-521-85053-7.
- ³³J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. (London) A*, **276**, 238 (1963).
- ³⁴E. O. Wollan, and W. C. Koehler, *Physical Review* **100**, 545–563 (1955).
- ³⁵Thèse : Jonathan Vermette : Origine de l'effet magnétoélectrique dans les manganites de structure hexagonale, Sherbrooke, Québec, Canada, 10 avril 2015.



Les composés parents $PbFeO_3$ et $PbNbO_3$

4.1 Le composé $PbFeO_3$

4.1.1 Introduction

Les oxydes de métaux de transition à structure de type pérovskite (ABO_3) présentent souvent des matériaux à propriétés intéressantes. Les pérovskites de métaux de transition à base de plomb (TMP) préparées à l'aide d'une variété de techniques de fabrication ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur stabilité attendue état ferromagnétique (FM) ¹⁻⁴. Ces TMP pourraient potentiellement être appliqués à la fabrication d'une large gamme d'appareils qui utilisent des caractéristiques de matériaux polyvalentes multi-échelles dans différents domaines, tels que le stockage de données, les micro-ondes hautes fréquence, les capteurs, les détecteurs et système d'électromécanique ⁵⁻⁸ ^{1*}.

Tsuchiya et al. ^{9, 10} ont rapporté la synthèse de $PbFeO_3$ (PFO) sous haute pression. En comparaison avec d'autres pérovskites (TMP), l'étude du $PbFeO_3$ est incomplète. Le rapport montre juste que le diagramme de diffraction des rayons X de la haute pression peut être indexé par une cellule orthorhombique de pérovskite, indiquant une réduction du facteur de tolérance à un $t < 1$ et donc un transfert d'électrons de Pb^{2+} vers Fe^{IV} . Les spectres de photoémission des rayons-X indiquent que la valence du fer dans le $PbFeO_3$ est proche de celui du Fe^{III} dans $LaFeO_3$. Le Fe^{IV} / Fe^{III} le couple a une énergie qui favorise la réaction $Pb^{2+} + 2Fe^{IV} = Pb^{4+} + 2Fe^{III}$, mais Fe^{III} est stable en présence de Pb^{2+} . Cette situation est cohérente avec l'observation de Fe^{III} , mais cela laisse l'état de valence de Pb ambigu : $Pb^{2+} + Pb^{4+}$ contre $Pb^{3+} - 6s^1$. ¹¹

Par contre, dans la référence ¹², l'étude de ce système suit le facteur de tolérance calculé de 0,92. Cette situation leur a donc permis d'étudier le PFO dans la structure cristalline cubique $E2_1$.

Les calculs LSDA+ U montre que pour ce composé l'état FM est plus favorable énergétiquement que les états AFM et non magnétique. Les structures de bandes électroniques des spins polarisées présentent une propriété métallique dans l'ordre FM sans inclusion de l'interaction Hubbard- U ($U_{eff}=0$). Mais l'inclusion de l'interaction de Coulomb sur site

^{1*} Introduction inspiré de l'article : Q. Mahmood, M. Hassan, K.C. Bhamu, M. Yaseen, S.M. Ramay, A. Mahmood, Density functional theory-based study of the magnetic and optical properties of $PbMO_3$ (M= Cr, Fe) using the modified Becke Johnson mBJ functional, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2018), doi: 10.1016/j.jpms.2017.12.030.



($U_{eff}=7eV$) ouvre une bande électronique interdite pour le canal de spin majoritaire de $PbFeO_3$ résultant dans un caractère demi-métallique.

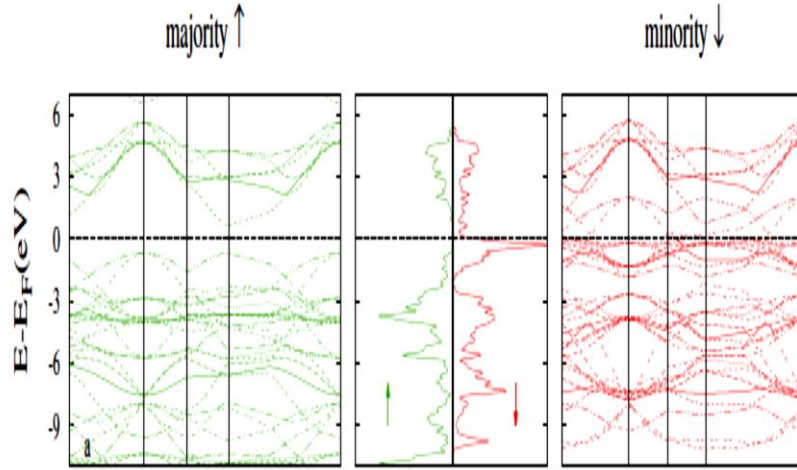


Figure 4.1. Structure de bandes du composé $PbFeO_3$ en utilisant le potentiel LSDA+ U ¹².

Tandis que dans la référence ¹³, les comparaisons des énergies de l'état fondamental ont montré que le PFO favorise la phase tétragonale. Cette phase est considéré comme la plus stable et ceci en raison de la valeur élevée d'enthalpie de formation. Et que l'état FM était plus stable que l'état AFM en raison de son énergie plus faible. La pérovskite présente une polarisation de spin complète en raison de son état FM demi-métallique. Cependant, le maximum de la bande de valence touche le niveau de Fermi dans le canal spin down.

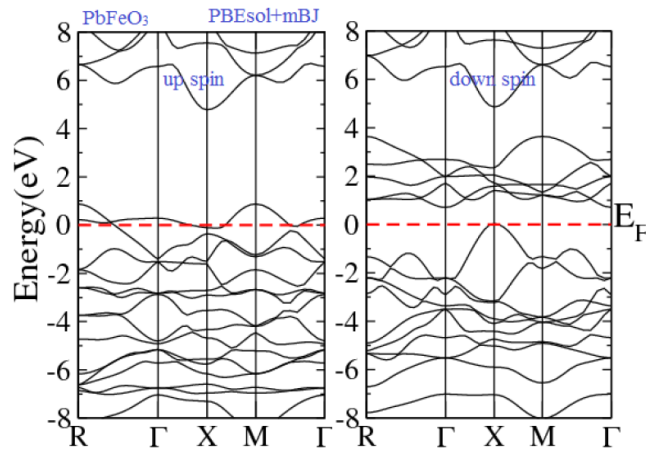


Figure 4.2. La valeur calculée de la structure de bande pour la $PbFeO_3$ en phase tétragonale en utilisant Potentiel PBEsol+mBJ ¹³

4.1.2 Méthode de calcul

Nos calculs ont été effectués à l'aide du code Wien2k ¹⁴ basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ¹⁵. Onde plane augmentée linéarisée à potentiel total (FP-LAPW) dans l'approximation locale de la densité de spin plus la correction de Hubbard LSDA + U (correspondant à un traitement sophistiqué d'électrons localisés) ¹⁶ comme fonctionnelle d'échange et de corrélation.

La méthode LSDA + U (SIC) (implémenté dans le package Wien2k) utilisée est introduite par Anisimov et al 1993 avec une correction approximative pour la correction d'auto-interaction, où le paramètre Coulomb sur site, U et le paramètre d'échange J , sont combinés en un seul paramètre, $U_{eff} = U - J$. Nous avons choisi $U_{eff} = 4 \text{ eV}$ pour les électrons $Fe 3d$ basés sur l'estimation de calcul précédent de Zhang et Satpathy ¹⁷. Cette valeur s'est avérée être aussi valable pour les autres oxydes de fer ^{18, 19}.

- Structure pérovskite de $PbFeO_3$

Le composé $PbFeO_3$ cristallise dans un réseau de pérovskite cubique, le fer est au centre de la cellule unitaire octaédrique entouré de six ions oxygène et d'un ion plomb dans chaque coin. Une cellule unitaire de $PbFeO_3$ est affichée dans la figure (4.3). Cette structure est généralement connue sous le nom de la structure pérovskite « ABO_3 ». A et B désignent des cations et sont représentés dans $PbFeO_3$ par Pb et Fe. Le groupe d'espace cristallographique de $PbFeO_3$ est la structure cubique Pm-3m (221).

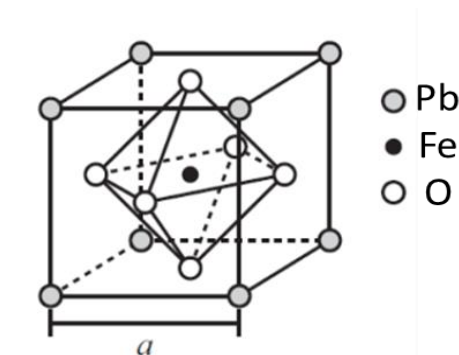


Figure 4.3. La maille élémentaire de la pérovskite cubique $PbFeO_3$. Les positions des ions dans la maille unitaire sont : Pb (000), Fe $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ et un O en $\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$, $\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ et $\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ respectivement. Le paramètre du réseau est marqué «a».



4.1.3 Les propriétés électroniques

De notre part, on a juste procédé à un calcul self-consistant sans optimisation avec le paramètre du réseau tiré des références ^{9, 10}. Les calculs de la stabilité magnétique montre que l'état FM est plus stable que les états AFM et non magnétique en raison de son énergie plus faible.

Tableau 4.1. stabilité magnétique de la pérovskite $PbFeO_3$. L'état ferromagnétique est pris comme référence.

$PbFeO_3$	NM	FM	AFM-A	AFM-C	AFM-G
Energie (meV)	2026	0	73	171	23

Le PFO a un état FM manifestement stable. Mais à l'opposé de l'étude faite dans les références ^{12, 13}, le calcul des structures de bandes électroniques des spins polarisés montrent que l'inclusion de l'interaction de Coulomb sur site n'a pas ouvert de gap, et le comportement de notre composé est bien resté métallique.

- Structure de bandes

Les structures de bandes de la phase cubique du composé PFO est calculée dans les deux directions de spins en utilisant l'approche LSDA+4eV. Le composé présente un caractère métallique.

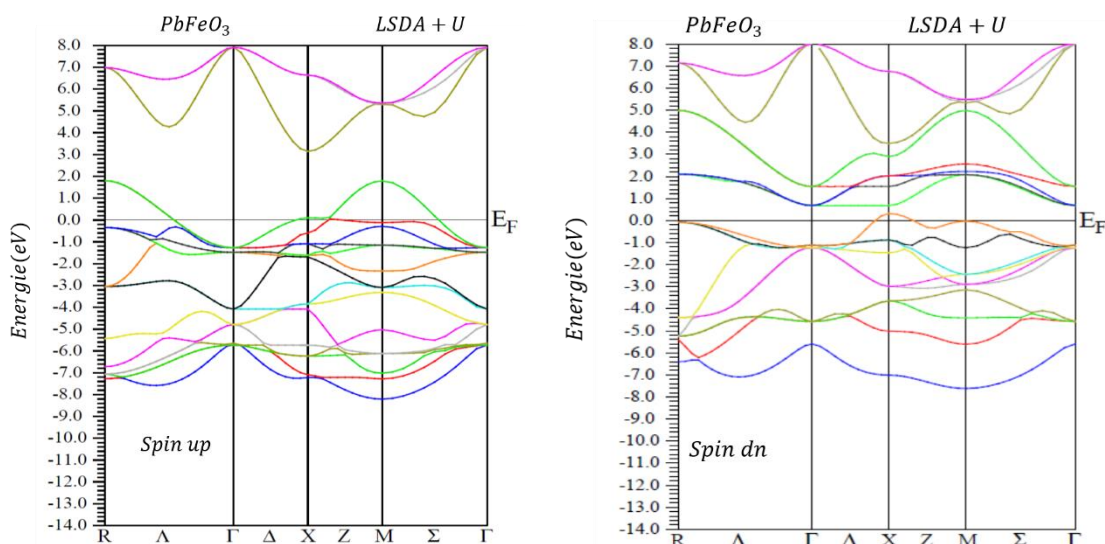


Figure 4.4. Structure de bandes du composé $PbFeO_3$ en utilisant le potentiel LSDA+U.



4.1.4 Conclusion

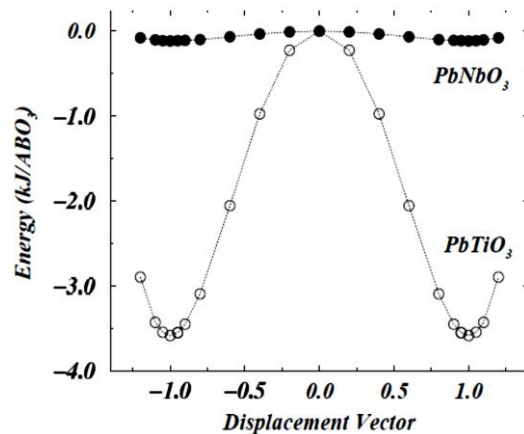
Très peu des études ont étudié le PFO ²⁰ et des détails complets sur sa structure cristalline et les propriétés du matériau font encore défaut. Le composé $BiFeO_3$ est un matériau multiferroïque bien connu avec des caractéristiques ferroélectriques dues aux paires Bi isolées ²¹, et donc une distorsion ferroélectrique du cristal de $PbFeO_3$ (PFO) est également possible en raison de la paire d'électrons isolé de Pb .

4.2 Le composé $PbNbO_3$

Dans la référence ²², les auteurs ont procédé à un calcul de stabilité mécanique du composé $PbNbO_3$ (PNO) dans la phase cubique de la structure pérovskite de groupe d'espace $Pm-3m$ en utilisant les calculs VASP. Ces calculs montrent une instabilité mécanique (tétragonal-ferroélectrique) comme celle observée dans le composé $PbTiO_3$.

$$\Delta E(PbNbO_3) = E_{tetragonal} - E_{cubic} \approx -0.1 \text{ kJ/mol}$$

Figure 4.5. Calcul VASP de l'instabilité ferroélectrique double puits dans $PbNbO_3$ par rapport à celle dans $PbTiO_3$. ²²



4.3 Le composé complexe $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$: Le PFN

PFN appartient à la famille des doubles pérovskites avec un cation non magnétique dans un site ($A = Pb, Ca, Sr, Ba$) de la structure pérovskite ABO_3 et une distribution du Fe^{3+} magnétique et des cations non magnétiques M^{5+} ($M = Nb, Ta, Sb$) dans les sites B de la structure.

Les propriétés magnétiques de ce composé sont déterminées par les ions Fe^{3+} , $S = 5/2$ qui occupent la moitié des sites de réseau cubique simple (sous-réseau B de la structure pérovskite).



Les configurations électroniques sont :

Pb: [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$

Fe: [Ar] $4s^2 3d^6$

Nb: [Kr] $4d^45s^1$

O: [He] $2s^22p^4$

Pour les configurations ioniques on a:

Fe^{3+} : [Ar] $4s^0 3d^5$

Nb^{5+} : [Kr] $4d^05s^0$

Pour l'ion Fe^{3+} ($3d^5$) dans un environnement octaédrique, deux états de spin sont possibles. Dans l'état bas spin, les cinq électrons occupent le niveau fondamental t_{eg} conduisant à $S = 1/2$. Dans l'état haut spin, deux électrons de "spin up" occupent l'orbitale supérieure e_g afin de minimiser la répulsion coulombienne ; on a alors $S = 5/2$.

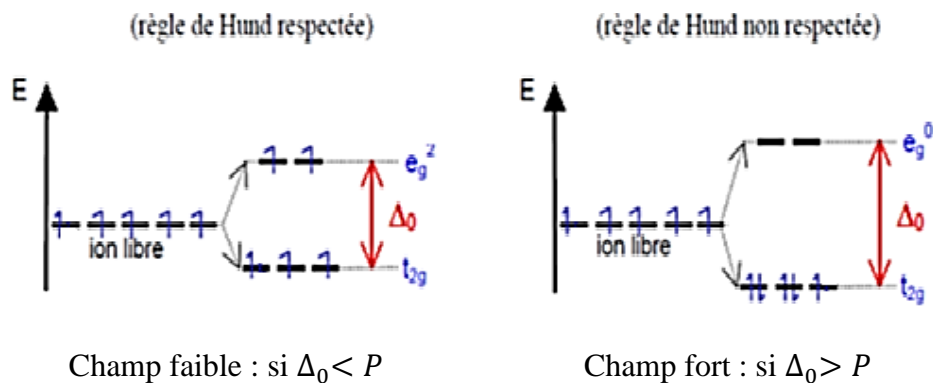


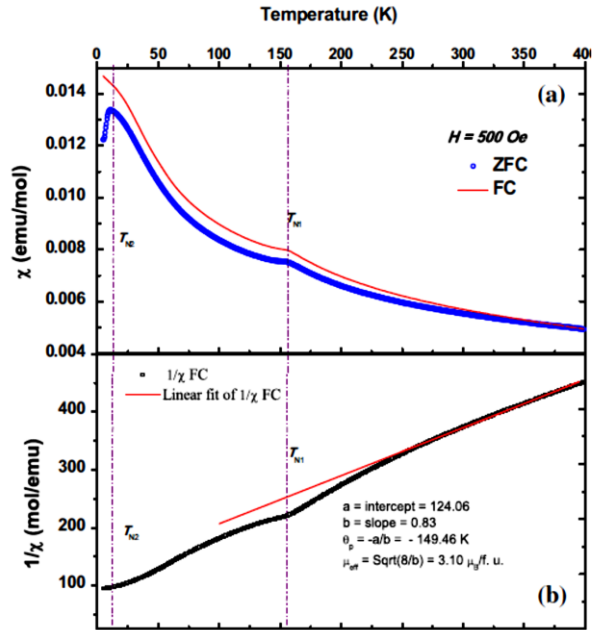
Figure 4.6. Configuration adoptée par Fe^{3+} dans un environnement octaédrique.

où P : est l'énergie nécessaire pour appairer deux électrons dans une orbitale.

Δ_0 : représente l'éclatement du champ cristallin en terme d'énergie exprime la séparation des niveaux t_{2g} et e_g .

Le $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (PFN) est apparu comme un modèle de système niobate multiferroïque de type I ²³⁻³³. Il subit une transition d'un état para-électrique (groupe spatial Pm-3m) vers un autre ferroélectrique (groupe spatial Cm) à $T_c \sim 385K$ ^{30, 31}. Une phase antiferromagnétique (AFM) à longue portée de type G est localisée en dessous de $T_N \sim 150K$ ^{30, 33}, et un état de verre de spin (SG) se forme à $T_g \sim 10K$ ^{23, 24}.

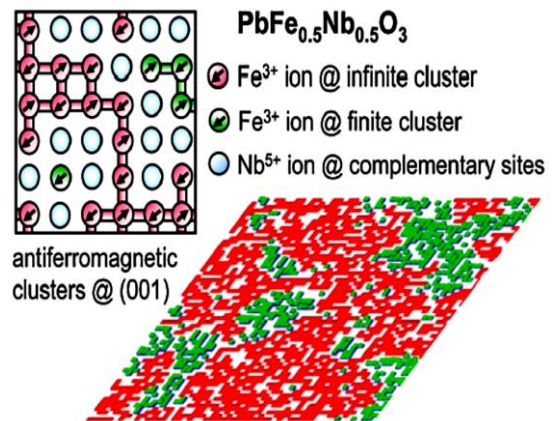
Figure 4.7. a) Variation de la susceptibilité (courbe ZFC et FC) avec la température mesurée à 500 Oe, b) l'inverse de la susceptibilité avec la température mesurée à 200 Oe (enregistrée en mode FC) ³⁸



Il a été proposé que le LRO soit de type percolatif dans lequel toutes les six liaisons de super échange $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ voisines les plus proches ne sont pas nécessairement partout satisfaites (à moins qu'il y ait regroupement et ségrégation de Fe) ²³. Il est intéressant de noter que cette phase AFM LRO coexiste avec le Phase SG inférieure à $T_g \sim 10K$ mais il existe une controverse sur l'origine exacte de la coexistence des deux phases ^{23, 24, 33}.

Selon l'un de ces modèles basés sur les mesures macroscopie, la phase LRO AFM du PFN résulte des amas percolatifs infinis de spins Fe^{3+} tandis que le vitreux est une conséquence du gel des amas de taille finie isolés avec spin Fe^{3+} non compensé ²³.

Figure 4.8. a) Amas Fe^{3+} antiferromagnétiques avec projection de spins orientés (111) vues en (001) coupes transversales de PFN à différentes échelles ²³.



Ce modèle implique que les phases SG et LRO AFM se produisent sur deux sous-réseaux séparés. Cependant, aucune preuve directe de la présence de telles hétérogénéités à l'échelle nanométrique n'a été présentée dans Réf. ²³ car il nécessite des sondes microscopiques comme la diffusion neutronique et études de Mössbauer ^{24, 33}.

Dans le deuxième modèle, qui s'appuie sur des mesures microscopiques (neutrons et techniques de Mössbauer), d'autre part, la phase SG est censée résulter du système sous-réseau LRO AFM lui-même en raison du gel de la composante transversale de spin d'une manière vitreuse ²⁴.

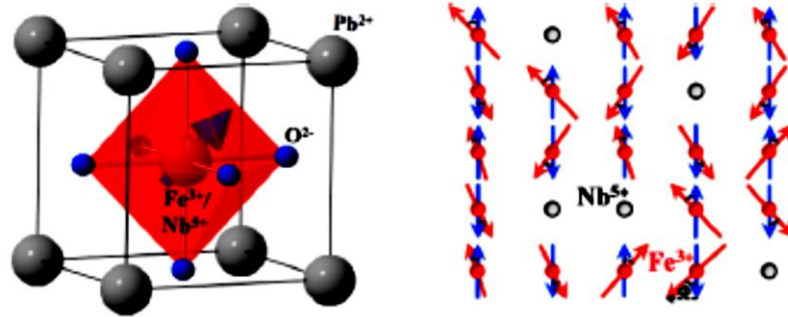


Figure 4.9. Gauche : motif structural de $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$. A droite : Ordre antiferromagnétique de type G des moments Fe^{3+} dans la phase colinéaire (Flèches bleues) et modèle proposé pour un ordre de type spéromagnétique dans la phase verre de spin antiferromagnétique (flèches rouges). L'angle d'inclinaison varie de manière aléatoire d'un site à l'autre en moyenne à zéro. Nb^{5+} sont non magnétiques ²⁴.

Contrairement au PFN, les composés de type $AFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ sans Pb à site et charge désordonnée avec $A = Ba, Sr, Ca$ et $B' = Nb$ et Ta ne présentent pas de phases ferroélectriques et AFM LRO. On rapporte également que les niobates et tantalates de pérovskite complexes sans plomb présentent une congélation SG à basse température avec $T_g \sim 25K$ ³⁴⁻³⁷ comme le PFN ^{23, 24}.

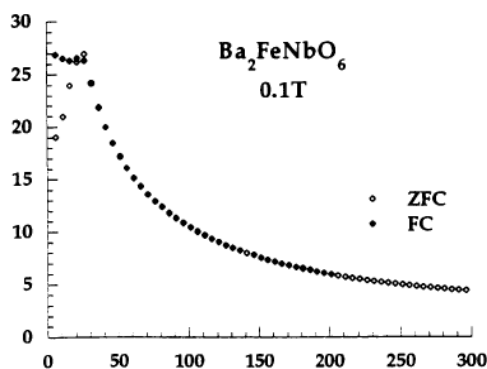


Figure 4.10. Dépendance de la susceptibilité magnétique molaire à la température de Ba_2FeNbO_6 . ZFC (symboles creux) et les données FC (symboles remplis) sont affichées. ³⁵

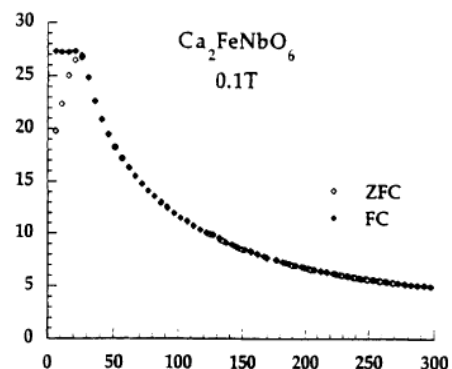


Figure 4.11. Dépendance de la susceptibilité magnétique molaire à la température de Ca_2FeNbO_6 . ZFC (symboles creux) et les données FC (symboles remplis) sont affichées. ³⁵



Références

- ¹ R. V. Shpanchenko, V. V. Chernaya, A. A. Tsirlin, P. S. Chizhov, D. E. Sklovsky, E. V. Antipov, E. P. Khlybov, V. Pomjakushin, A. M. Balagurov, J. E. Medvedeva, E. E. Kaul, C. Geibel, *Chem. Mater.*, **16**, 3267 (2004).
- ² K. Oka, I. Yamada, M. Azuma, S. Takeshita, K. H. Satoh, A. Koda, R. Kadono, M. Takano, Y. Shimakawa, *Inorg. Chem*, **47**, 7355 (2008).
- ³ A. M. Arevalo-Lopez, M. A. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.*, **180**, 3271(2007).
- ⁴ T. Tsuchiya, H. Saito, M. Yoshida, T. Katsumata, T. Ohba, Y. Inaguma, T. Tsurui, M. Shikano, In: *Solid-State Chemistry of Inorganic Materials VI* ; Seshadri, R., Kolis, J. W., Mitzi, D. B., Rosseinsky, M. J., Eds.; Curran Associates, Inc: Red Hook, NY, 2007; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 988E, Warrendale, PA, 2006; ISBN: 0988-QQ09-16.
- ⁵ J. F. Scott, *Appl. Mod. Ferro. Sci.*, **315**, 954–959 (2007).
- ⁶ E. Cross, *Materials science: Lead-free at last. Nature*, **432**, 24–25 (2004).
- ⁷ T. Schneider, D. Leduc, J. Cardin, C. Lupi, N. Barreau, H. Gundel, *Optical Materials* **29**, 1871–1877 (2007).
- ⁸ R. Watton, *Ferroelectrics*, **91**, 87–108 (1989).
- ⁹ Tsuchiya T, Saito H, Yoshida M, Katsumata T, Ohba T, Inaguma Y, Tsurui T and Shikano M 2007 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 988 QQ09–Q16
- ¹⁰ Tetsuhiro Katsumata, Akihiro Takase, Masashi Yoshida, Yoshiyuki Inaguma, John E. Greedan, Jacques Barbier, Lachlan M. D. Cranswick, and Mario Bieringer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **988** (2007) 0988- QQ06-03.
- ¹¹ John B Goodenough and Jianshi Zhou, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **16**, 036003 (2015).
- ¹² Aytac Erkisi, Erdem Kamil Yıldırım and Gokhan Gokoglu, *International Journal of Modern Physics B* **28**, 1450205 (2014).
- ¹³ Q. Mahmood, M. Hassan, K.C. Bhamu, M. Yaseen, S.M. Ramay, A. Mahmood, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2018), doi: 10.1016/j.jpccs.2017.12.030.
- ¹⁴ P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids, *J. Chem. Phys.* **152**, 074101 (2020),
- ¹⁵ W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133–A1138 (1965).
- ¹⁶ V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **48**, 16929–16934 (1993).
- ¹⁷ Z. Zhang and S. Satpathy, *Phys. Rev. B* **44**, 13319 (1991).
- ¹⁸ A. Rohrbach, J. Hafner and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **70**, 125426 (2004).



- ¹⁹ K. Otte, R. Pentcheva, W. W. Schmahl and J. R. Rustad, *Phys. Rev. B* **80**, 205116 (2009).
- ²⁰ T. Tsuchiya, H. Saito, M. Yoshida, T. Katsumata, T. Ohba, Y. Inaguma, T. Tsurui, M. Shikano, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **988**, 103 (2006).
- ²¹ G. Catalan, J. F. Scott, *Adv. Mater.*, **21**, 2463–2485 (2009).
- ²² B. P. Burton, N. Upin, S. G. Fries, G. Grimvall, A. Fernandez Guillermet, P. Miodownik, W. Alan Oates, and V. Vinograd, *Zeitschrift für Metallkunde* **92**, 514 (2001).
- ²³ W. Kleemann, V. V. Shvartsman, P. Borisov, and A. Kania, *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 257202 (2010).
- ²⁴ S. Chillal, M. Thede, F. J. Litterst, S. N. Gvasaliya, T. A. Shaplygina, S. G. Lushnikov, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **87**, 220403(R) (2013).
- ²⁵ G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaia, S. N. Popov, and V. A. Isupov, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **3**, 1981 (1958).
- ²⁶ G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaya, and V. A. Isupov, *Sov. Phys. Solid State* **1**, 149 (1959).
- ²⁷ S. P. Singh, A. K. Singh, D. Pandey, H. Sharma, and O. Prakash, *J. Mater. Res.*, **18**, 2677 (2003).
- ²⁸ R. Blinc, M. Kosec, J. Holc, Z. Trontelj, Z. Jaglicic, and N. Dalal, *Ferroelectrics* **349**, 16 (2007).
- ²⁹ S. P. Singh, S. M. Yusuf, S. Yoon, S. Baik, N. Shin, and D. Pandey, *Acta Mater.*, **58**, 5381 (2010).
- ³⁰ N. Lampis, P. Sciau, and A. G. Lehmann, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 3489 (1999).
- ³¹ S. P. Singh, D. Pandey, S. Yoon, S. Baik, and N. Shin, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 242915 (2007).
- ³² S. A. Ivanov, R. Tellgren, H. Rundlof, N. W. Thomasand, and S. Ananta, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 2393 (2000).
- ³³ G. M. Rotaru, B. Roessli, A. Amato, S. N. Gvasaliya, C. Mudry, S. G. Lushnikov, and T. A. Shaplygina, *Phys. Rev. B* **79**, 184430 (2009).
- ³⁴ R. Rodríguez, A. Fernández, A. Isalgué, J. Rodríguez, A. Labrata, J. Tejada, and X. Obradors, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, L401 (1985).
- ³⁵ P. D. Battle, T. C. Gibb, A. J. Herod, S.-H. Kim, and P. H. Munns, *J. Mater. Chem.* **5**, 865 (1995).
- ³⁶ K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, and N. M. Masaki, *J. Solid State Chem.* **154**, 591 (2000).



³⁷ M. Maryško, V. V. Laguta, I. P. Raevski, R. O. Kuzian, N. M. Olekhovich, A. V. Pushkarev, Y. V. Radyush, S. I. Raevskaya, V. V. Titov, and S. P. Kubrin, *AIP Adv.* **7**, 056409 (2017).

³⁸ Shidaling Matteppanavar, Sudhindra Rayaprol, Kiran Singh³, V. Raghavendra Reddy, Basavaraj Angadi, *J Mater Sci*, 28 April 2015.

Résultats et discussions

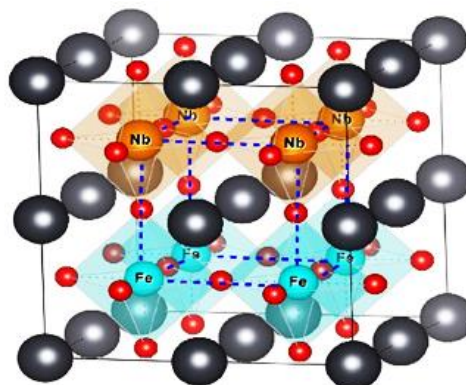
Partie I : Le composé complexe $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$

5.1 Introduction

Les composés cristallisant dans la structure pérovskite sont au centre d'études en chimie et physique du solide pendant plusieurs décennies. L'idéal de la structure d'un oxyde pérovskite ABO_3 peut être visualisé sous la forme d'un réseau cubique d'anions d'oxygène, dont un quart a été remplacé par un grand cation A. Pour chaque unité AO_3 , il existe un octaèdre d'ions d'oxygène contenant le plus petit cation B. Les octaèdres BO_6 peuvent se dilater, se contracter, et / ou subir une inclinaison afin de compenser des rapports de taille ionique non idéaux. En outre, les cations peuvent s'écarter de leurs positions idéales. Cela rend la pérovskite (comme) structure très flexible en ce qui concerne les substitutions de cations partielles ou postes vacants sur l'un des trois sites de la structure. Un intérêt particulier est porté à un cas où exactement la moitié des cations du site B sont remplacés par un autre cation (voir **Figure 5.1**). Ces pérovskites complexes de formule $AB_{1/2}B'_{1/2}O_3$ sont appelées doubles pérovskites (DP) ¹. Même dans un échantillon monocristallin, les cations, *B* et *B'* peuvent rester désordonnés au site B. De plus, en changeant la condition de synthèse, il est possible de changer la distribution des cations *B* et *B'*, dans les pérovskites binaires ^{2,3}. Comme, les cations du site B sont aussi responsables des propriétés les plus intéressantes des pérovskites, cette possibilité de diverses combinaisons d'éléments ainsi que l'ordre des cations permet une large gamme de nouveaux matériaux intéressants et utiles ¹.

Dans la famille riche des DP, des composés particulièrement attractifs et intéressants sont des matériaux à base de Fe, où *B* est l'ion Fe^{3+} paramagnétique avec un spin local $S = 5/2$, et *B'* est un cation chargé quintuple non magnétique (par exemple, $B' = Nb^{5+}, Sb^{5+}, Ta^{5+}$).

Figure 5.1. Vue Schématique de la structure du réseau $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ dans la configuration chimique en couche la plus stable.





Cet ensemble de matériaux contient les deux composés $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN) et $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PFT), pour lesquels la multiferroïcité a été signalée il y a plus de soixante ans ^{4,5}.

Malgré une longue histoire d'études, les propriétés magnétiques du DP à base de Fe ne sont pas entièrement comprises. La dépendance à la température de la susceptibilité magnétique χ (T) a une forme similaire pour tous les $AFe_{1/2}B''_{1/2}O_3$ composés étudiés. Elle croît de manière monotone avec une température décroissante jusqu'à $T_{max} \sim 25K$ (voir par exemple ⁶⁻¹¹). Les données de susceptibilité refroidie par champ et par zéro champ montrent une hystérésis en dessous de ce maximum qui est la signature d'un comportement de verre de spin. L'ordre antiferromagnétique à $T_N = 150 K$ en PFN et PFT se manifeste comme un petit pli dans la dépendance $\chi(T)$. Mais la susceptibilité continue d'augmenter lorsque la température diminue en dessous de T_N . Ce comportement est inhabituel pour les antiferromagnétiques conventionnels. La température T_N de Néel est également étonnamment faible si l'on considère la double pérovskite comme un antiferromagnétique dilué sur un réseau cubique simple. La concentration d'ions magnétiques est de 0,5 et la température de Néel T_N devrait être d'environ la moitié du T_N pour un système non dilué ¹². Un tel système est réalisé par exemple dans les pérovskites $RFeO_3$ (R = Bi, La, Y ou une terre rare) avec des températures d'ordre à environ $T_N > 600 K$. Cependant, PFN et PFT ont des températures de Néel bien inférieures aux attentes, alors que d'autres composés DP à base de Fe ne s'ordonnent même pas jusqu'à T_{max} ¹³.

Les études neutroniques du PFN ¹⁴⁻¹⁷ rapportent ce qu'on appelle ordre antiferromagnétique de type G colinéaire d'un réseau cubique simple au-dessous de T_N . Cela signifie que chaque site du sous-réseau B possède un moment magnétique $|m| = 2.00 \mu_B$ à $T = 2 K$ ¹⁷, et les moments voisins pointent vers des directions opposées. Bien sûr, il s'agit d'une image moyenne, où chaque site B est occupé par "la moitié de l'ion Fe". La structure magnétique réelle au niveau microscopique est encore inconnue. En dessous de $T_{max} = 20 K$, une coexistence de l'ordre à longue portée et le comportement de verre de spin sont observés dans le PFN ^{15, 16}.

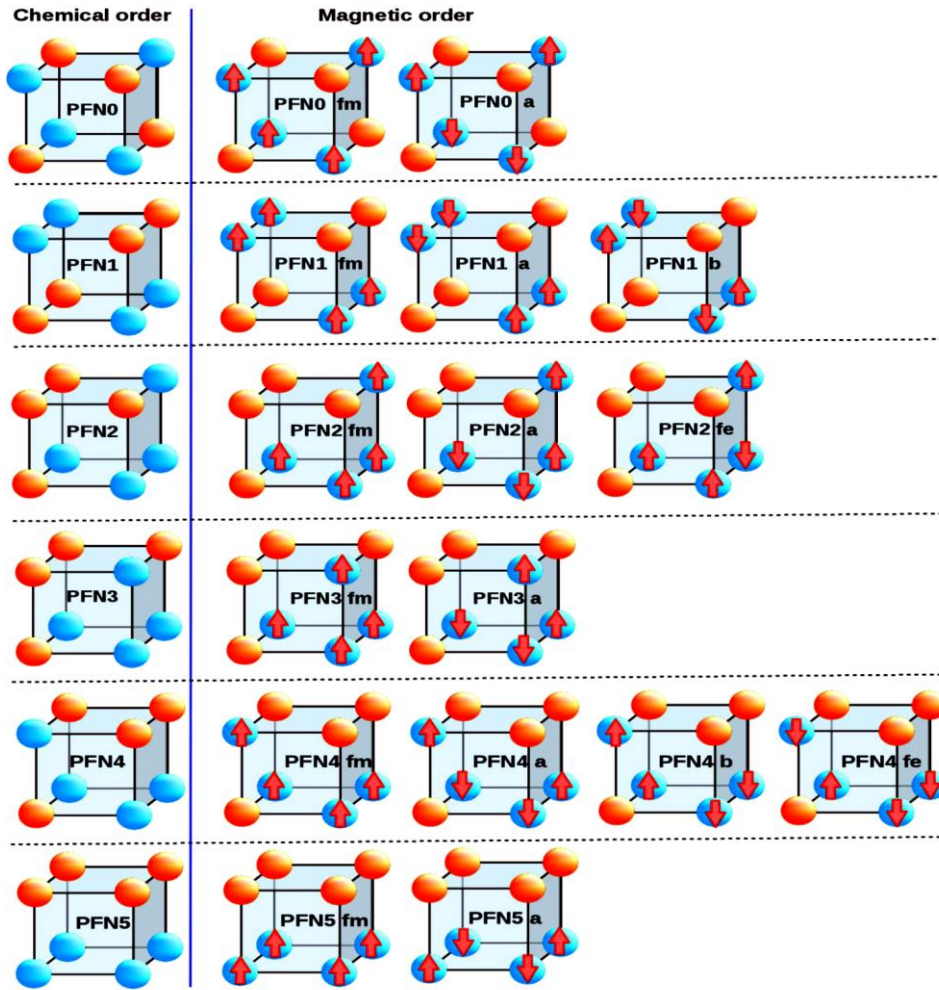


Figure 5.2. Différents états magnétiques pour différentes configurations chimiques de Fe^{3+} (cercles bleus) dans une supercellule à 40 atomes $2 \times 2 \times 2$ de $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (Uniquement les sites sous-réseau B sont affichés). Les cercles écarlates désignent des ions Nb^{5+} non magnétiques.

Le désordre dans le sous-réseau B rend difficile l'extraction des valeurs des interactions magnétiques entre les ions Fe à partir de l'expérience. Les valeurs des interactions et l'importance relative de divers chemins de super échanges $Fe - Fe$ peuvent être estimées à partir des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

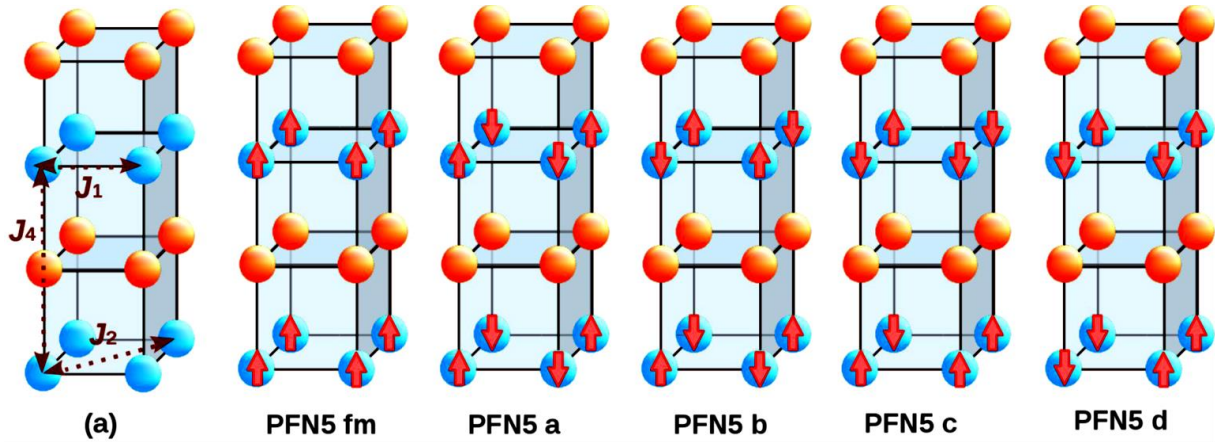


Figure 5.3. Différents états magnétiques pour la configuration chimique en couches de l'état fondamental PFB5 en super cellule à 80 atomes $2 \times 2 \times 4$ de $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (uniquement sites sous-réseau B sont affichés).

Dans la réf. ¹⁸, les interactions magnétiques dans le composé PFT ont été calculées dans la simulation *ab-initio* de Vienne en utilisant la fonctionnelle LSDA+*U* implémentée dans le code du package (VASP). Les auteurs ont déterminé les valeurs des interactions, du premier, du second et du quatrième plus proche voisin J_1, J_2 et J_4 , qui correspondent à l'interaction de spins séparés par l'arête (J_1) la diagonale d'une face (J_2) de la maille élémentaire de pérovskite, et au quatrième voisin du chemin de super échange Fe-O-Ta-O-Fe (J_4 , voir aussi **Figure 5.3**). Ils ont trouvé que l'interaction du plus proche voisin J_1 correspondant au plus court chemin de super échange Fe-O-Fe est dominante. Ils ont également réalisé que $J_4 > J_2$. Les auteurs de Réf. ¹⁹ ont montré que la stabilité de différentes configurations chimiques (voir **Figure 5.2**) dépend du type d'ion B' non magnétique qui partage les sites B du sous-réseau avec Fe. Cela permet de faire la lumière sur la relation entre les propriétés magnétiques et ordre local dans DP ^{3, 9, 10, 20, 21}.

Dans la Réf. ²⁰, les interactions magnétiques dans le PFN ont été calculées. Outre la détermination de J_1 et J_2 , il a été démontré que l'interaction du troisième voisin J_3 le long de la diagonale spatiale de la maille élémentaire de la pérovskite a une valeur négligeable par rapport à J_2 . Les interactions dans $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$ ont été calculées dans la Réf. ⁹. Il a été démontré que la formation d'énormes super-spins ($S \sim 10^4$) dans ce composé peut s'expliquer par l'existence de gros fragments de configuration chimique possédant un état fondamental ferrimagnétique.

Dans la présente thèse, nous fournissons un ensemble complet de paramètres pour un hamiltonien d'Heisenberg qui décrit les interactions magnétiques dans le PFN. Plus



précisément, nous calculons la susceptibilité magnétique en fonction de la température $\chi(T)$ par développement à haute température (HTE) (High Temperature Expansion) basée sur une détermination *ab-initio* des paramètres d'échange.

Pour calculer $\chi(T)$, l'interaction d'échange du quatrième voisin J_4 du PFN est aussi importante, cette interaction n'a pas été calculée auparavant dans la littérature scientifique. Par conséquent, nous déterminons dans un premier temps les échanges de couplage J_1, J_2, J_3 et J_4 de PFN avec le code Wien2k à potentiel total –tout électrons– qui est un code avec une précision numérique élevée. Nous confirmons une étude précédente²⁰ concernant J_1, J_2 et J_3 et nous déterminons J_4 qui est en effet plus grand que J_2 . Ces valeurs *ab-initio* sont ensuite utilisées pour construire une entrée pour plusieurs configurations chimiques et de calculer leur HTE du dixième ordre. Une moyenne raisonnable des résultats pour différentes configurations peut être comparée avec l'expérience⁹ et nous permet de tirer des conclusions intéressantes sur l'ordre chimique et magnétique dans PFN. Les méthodes sont décrites dans la section 5.2, les résultats sont présentés dans la Section 5.3, et les remarques finales sont regroupées dans la Sec. 5.5

5.2 Méthodes

5.2.1 Détails de calcul DFT

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT)²²⁻²⁴ est devenue de facto le standard de la théorie des structures électroniques dans la communauté de la matière condensée. Notre investigation théorique a été réalisée en utilisant la DFT et la méthode tout électron d'onde plane linéarisée augmentée à potentiel total (FP-LAPW)²⁵, dans l'approximation locale de la densité de spin plus la correction de Hubbard LSDA + U (correspondant à un traitement sophistiqué d'électrons localisés)²⁶ comme fonctionnelle d'échange et de corrélation. Toutes ces fonctionnalités sont implémentées dans le code Wien2k²⁷. Dans ce formalisme, la cellule unitaire est partitionnée en deux régions, sphères de muffin-tin (MT) sans chevauchement, à l'intérieur desquelles, les fonctions de base sont développées en harmoniques sphériques et dans la région interstitielle (IR), en dehors des sphères MT, les fonctions de base sont des ondes planes. Par conséquent, les rayons de muffin-tin (RMT) sont choisis pour être égaux à 2,7, 2,05, 2,0 et 1,45 les rayons de Bohr pour les atomes de *Pb, Nb, Fe et O*, respectivement. Le développement des fonctions d'onde dans la région IR en ondes planes est contrôlé par le produit du plus petit MT de rayon RMT et le plus grand vecteur d'onde dans l'espace réciproque (K_{max}). Dans tous les calculs, nous avons utilisé $RMT \times K_{max} = 7$. Dans les calculs auto cohérents (SCF), la zone de Brillouin est échantillonnée par une grille K-points $4 \times 4 \times 4$ de

Monkhorst-Pack²⁸. De plus, des critères de convergence stricts ont été pris en compte dans nos calculs, les ions sont progressivement relaxés vers l'équilibre jusqu'à ce que les forces de Hellmann-Feynman soient inférieures à $0,5 \text{ mRy} / \text{Bohr}$, et la tolérance de convergence SCF a été supposée inférieure à 10^{-5} Ry .

5.2.2 Structure et super cellules

Dans le cas du PFN, même une connaissance hypothétique de tous les couplages d'échange J_i serait insuffisante pour décrire les propriétés magnétiques puisque seulement la moitié des sites sont occupés par des spins Fe (les autres sont occupés par des ions Nb non-magnétiques). Ainsi, la réponse magnétique d'un échantillon dépend de la façon dont les spins sont distribués sur les sites du réseau.

Différents arrangements Fe/Nb que nous appelons différentes configurations chimiques. Ils sont notés PFN0... PFN5 pour la super cellule de 40 atomes illustrée sur la **Figure 5.2**. Dans un composé donné, les configurations chimiques ont des énergies totales différentes^{9, 19, 20}. Pour chaque configuration chimique, différentes configurations magnétiques sont possibles. Les différences d'énergie entre les configurations chimiques sont supérieures aux différences entre les configurations magnétiques d'une même configuration chimique.

Dans ce qui suit, nous présentons des calculs de structure électronique qui ont été réalisées en utilisant le paramètre de réseau expérimental $a = 4,01 \text{ \AA}$ ²⁹. Le désordre de la distribution des ions Fe et Nb sur huit différents sites a été modélisée comme dans Raevski et al.¹⁹ (**Figure 5.2**). Les six configurations chimiques possibles (PFN0... PFN5) ont été réalisées en utilisant une super cellule $2 \times 2 \times 2$ de 40 atomes contenant 8 cellules unitaires de pérovskite.

La super cellule de 40 atomes permet de définir les valeurs des interactions du plus proche voisin (J_1), du second plus proche voisin (J_2) et du troisième plus proche voisin (J_3), qui correspondent à des sites séparés par l'arête, la diagonale de la face, et la diagonale spatiale de la cellule primitive de la pérovskite, respectivement. Les interactions du quatrième plus proche voisin J_4 et J_{4-Fe} correspondent à un chemin de super-échange direct Fe-O-Nb-O-Fe et Fe-O-Fe-O-Fe, respectivement. La valeur de J_4 sera déterminé à partir d'une super cellule de 80 atomes (voir **Figure 5.3**). On supposera $J_{4-Fe} \approx 0$ car le chemin Fe-O-Fe-O-Fe implique les états intermédiaires Fe^{4+} et Fe^{5+} qui ont une énergie très élevée en raison de la forte répulsion électron-électron dans la couche d'électrons $3d$ de Fer.



5.2.3 Hamiltonien de Heisenberg

Les énergies totales pour différentes configurations structurales et magnétiques³⁰ ont été obtenues, et les résultats ont été cartographiés sur un hamiltonien fictif

$$\hat{H} = E_n + \hat{H}_H, \quad (5.1)$$

$$\hat{H}_H = \frac{1}{2} \sum_{R,g} J_g \hat{S}_R \hat{S}_{R+g}, \quad (5.2)$$

Où E_n est la partie de l'énergie non magnétique et indépendante du spin, qui dépend de la configuration chimique¹⁹. La partie dépendante de l'interaction du spin a la forme d'un terme de Heisenberg (5.2). La somme est sur les sites de réseau R occupés par des ions magnétiques Fe^{3+} . Les vecteurs g rejoignent les spins en interaction.

Pour une configuration de spin donnée, l'énergie totale par super cellule est :

$$E_c = \langle \hat{H} \rangle = E_n + \frac{1}{2} \sum_{s,g} J_g \langle \hat{S}_s \hat{S}_{s+g} \rangle \quad (5.3)$$

où S est la position de l'ion magnétique dans la cellule, et $\langle \hat{S}_s \hat{S}_{s+g} \rangle = cS^2$, $c = +1(-1)$ pour un arrangement de spin parallèle (antiparallèle).

5.2.4 Série de développement à haute température pour la susceptibilité

Pour modéliser la dépendance à la température de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$, nous utilisons le code de programme open-source HTE10 présenté précédemment dans Refs. 31-33 pour le HTE d'ordre dix d'un modèle général d'Heisenberg avec jusqu'à quatre paramètres d'échange différents J_1, J_2, J_3 et J_4 .

Le HTE d'ordre dix est indispensable pour les systèmes où l'échelle des interactions d'échange JS ($S + 1$) est comparable ou dépasse l'échelle de l'énergie thermique dans toute la plage des températures de mesure^{3; 34,35}. La température maximale de mesure étant de plusieurs centaines de Kelvins sous conditions normales de laboratoire, ce qui doit être utilisé dans notre cas où les valeurs d'énergie d'échange (c'est-à-dire $J/K_B \sim 100 K$, voir plus loin) sont d'ordre comparable et où la susceptibilité n'obéit pas à la loi de Curie-Weiss qui découle du HTE de second ordre. La loi de Curie-Weiss adaptée aux données expérimentales, qui est une pratique courante, peut conduire à de fausses estimations des interactions magnétiques dans un tel matériau³⁴.



La susceptibilité est approchée par l'expression :

$$\chi(T) \approx \frac{0.5N_A g^2 \mu_B^2}{k_B} \chi_{HTE}(T), \quad (5.4)$$

$$\chi_{HTE}(T) = \sum_{n=1}^{10} \frac{C_n}{T^n} \quad (5.5)$$

Où $\chi_{HTE}(T)$ est la susceptibilité normalisée pour 1 spin calculée dans le dixième ordre de HTE ^{32,33}; N_A est le nombre Avogadro, une mole de composé $AFe_{1/2}B'_{1/2}O_3$ contient $0.5 N_A$ spins ; μ_B est le magnéton de Bohr et $g \approx 2$ est le facteur g de l'ion Fe^{3+} .

Le programme HTE10 calcule les coefficients exacts C_n du HTE, equation (5.5), et les approximant de Padé (rapports de deux polynômes de même et nième ordre, $P_m(T)$ et $P_n(T)$ respectivement) $\chi_{HTE}(T) \approx [m, n] P_m(T)/P_n(T)$, $m + n \leq 10$. Les approximant de Padé permettent d'étendre la région de validité du HTE ³², c'est pourquoi nous les utiliserons dans notre analyse de la susceptibilité.

L'entrée du package HTE est le fichier de définition où toutes les liaisons dans une super-cellule $L \times L \times L$ ($L = 10$) d'un réseau de Heisenberg périodique sont énumérés avec l'indication d'une valeur correspondante de l'interaction d'échange. Le fichier de définition a été généré par un programme C++ séparément pour toute configuration chimique PFN j ($j = 0.. 5$)

5.3 Résultats

5.3.1 Valeurs des interactions magnétiques calculées

Sur la base des configurations chimiques et magnétiques qui ont également été prises en compte dans Réf. ²⁰ (voir **Figure 5.2**), nous avons calculé les énergies totales de tous les arrangements possibles dans une super-cellule $2 \times 2 \times 2$. Les énergies obtenues dans ces calculs auto-cohérents dépendants du spin sont donnés dans la troisième colonne de **Tableau 5.1**. La quatrième colonne montre les valeurs du tableau II de la réf. ²⁰. Remarque dans la Réf. ²⁰ les calculs ont été effectués en utilisant un Code DFT complètement différent, pour lequel la fonctionnelle $LSDA + U$ a une autre forme et la valeur du paramètre U ne coïncide pas exactement avec la valeur du Code Wien2k. Dans la Réf. ²⁰, l'énergie totale pour chaque configuration chimique a été calculée pour les positions fixes des noyaux.



Tableau 5.1. Les énergies (en meV) des configurations chimiques et magnétiques pour divers super cellules à 40 atomes, cinq types d'interactions d'échange sont pris en compte. Les valeurs $LSDA + U$ calculées sont données pour $U = 4 eV$ et après une relaxation des coordonnées de l'atome.

Configurations	$\langle \hat{H} \rangle - E_n$	$E - E_{0,a}$	Ref ²⁰
PFN0 _{FM}	$E_{0,FM} = (24J_2 + 12J_4)S^2$	36	69
PFN0 _a	$E_{0,a} = (-8J_2 + 12J_4)S^2$	0	0
PFN1 _{FM}	$E_{1,FM} = [4J_1 + 8J_2 + 16J_3 + 2(4J_4 + 2J_{4Fe})]S^2$	938	936
PFN1 _a	$E_{1,a} = (4J_1 - 8J_2 - 16J_3 + 8J_4 + 4J_{4Fe})S^2$	904	903
PFN1 _b	$E_{1,b} = (-4J_1 - 8J_2 + 16J_3 + 8J_4 + 4J_{4Fe})S^2$	452	437
PFN2 _{FM}	$E_{2,FM} = (6J_1 + 12J_2 + 6J_4 + 6J_{4Fe})S^2$	82	271
PFN2 _a	$E_{2,a} = (-2J_1 - 4J_2 + 6J_4 + 6J_{4Fe})S^2$	-334	-209
PFN2 _{fe}	$E_{2,fe} = (-6J_1 + 12J_2 + 6J_4 + 6J_{4Fe})S^2$	-524	-406
PFN3 _{FM}	$E_{3,FM} = (6J_1 + 8J_2 + 8J_3 + 6J_4 + 6J_{4Fe})S^2$	463	674
PFN3 _a	$E_{3,a} = (-6J_1 + 8J_2 + 8J_3 + 6J_4 + 6J_{4Fe})S^2$	-158	-35
PFN4 _{FM}	$E_{4,FM} = (4J_1 + 12J_2 + 8J_3 + 8J_4 + 4J_{4Fe})S^2$	440	611
PFN4 _a	$E_{4,a} = (-4J_1 - 4J_2 + 8J_3 + 8J_4 + 4J_{4Fe})S^2$	-4	101
PFN4 _b	$E_{4,b} = (-4J_2 - 8J_3 + 8J_4 + 4J_{4Fe})S^2$	211	346
PFN4 _c	$E_{4,c} = (-4J_2 + 8J_3 + 8J_4 + 4J_{4Fe})S^2$	210	346
PFN5 _{FM}	$E_{5,FM} = (8J_1 + 8J_2 + J_4 + 2J_{4Fe})S^2$	270	386
PFN5 _a	$E_{5,a} = (-8J_1 + 8J_2 + J_4 + 2J_{4Fe})S^2$	-618	-530

Maintenant, nous avons relaxé les positions atomiques pour chaque configuration magnétique séparément. Donc, correctement parler, cette procédure contient également l'interaction spin déformation- dans le PFN. Cela peut être la raison de certaines divergences entre les deux ensembles de calculs, mais l'accord global est satisfaisant. Les énergies DFT indiquées dans le **Tableau 5.1**, nous permettent de calculer les paramètres d'échange J_1, J_2 et J_3 et de vérifier la possibilité d'utiliser un seul ensemble de paramètres du modèle d'Heisenberg pour toutes les configurations chimiques, et, par conséquent, pour le composé PFN désordonné.

Il serait préférable de trouver tous les J_i à partir d'une configuration chimique unique : PFN4 est la structure cubique idéale utilisée par Kuzian et al. ²⁰.

Les valeurs des paramètres d'échange sont données par les expressions :

$$J_1^{PFN4} = (E_{4,c} - E_{4,a})/4S^2 \quad (5.6)$$

$$J_2^{PFN4} = (E_{4,FM} - E_{4,a})/16S^2 - J_1^{PFN4}/2 \quad (5.7)$$

$$J_3^{PFN4} = (E_{4,c} - E_{4,b})/16S^2 \quad (5.8)$$



En substituant les valeurs d'énergie totales du **Tableau 5.1**, on obtient :

Tableau 5.2. Valeurs des paramètres Super échange pour la configuration PFN4.

Configurations	a, A°	J_1/k_B	J_2/k_B	J_3/k_B	J_2/J_1
PFN4	4.01	99.0	1.9	-0.1	0.019
PFN4 ^a	4.01	92.0	4.3	< 0.1	0.045
PFN4 ^b	~3.95	113.0	2.4	<0.1	0.021

a : [Réf ²⁰] sans relaxation du paramètre du réseau **b** : [Réf ²⁰] relaxation totale

Nos résultats sont proches de ceux de la Réf. ²⁰ sans relaxation du paramètre du réseau mais l'accord est meilleur avec le cas où la relaxation est totale.

Nous voyons dans le **Tableau 5.1** que la configuration chimique la plus basse est PFN5 où les ions Fe forment des couches bidimensionnelles (2D). En outre, la configuration magnétique préférée est l'arrangement antiferromagnétique PFN5a. Si les couches seraient complètement isolées les unes des autres, il n'y aurait pas d'ordre à longue portée (LRO), dans un modèle d'Heisenberg 2D, cet ordre n'est pas possible. Cependant, un faible couplage inter couche, qui existe dans les matériaux réels, conduit à un T_N fini ³⁶.

Ainsi, l'ordre magnétique tridimensionnel (3D) doit être piloté par le couplage J_4 Fe-Fe reliant les couches. Cet ordre en couche (PFN5) présente une alternance d'octaèdres de Fe et Nb seulement le long de la direction z. Nous avons donc utilisé une double super cellule $2 \times 2 \times 4$; cette super cellule de 80 atomes nous permet de trouver J_1, J_2 et J_4 (voir **Figure 5.4**) ; cependant, le **Tableau 5.3** affiche les énergies obtenues à partir de la configuration PFN5. Énergies totales des différentes configurations magnétiques sont calculées pour les coordonnées de noyau fixes de la configuration magnétique de l'état fondamental (PFN5b). Dans ce cas, nous considérons des interactions purement magnétiques. Sinon, l'interaction spin-déformation peut contribuer à l'énergie totale.

Tableau 5.3. Les énergies (en meV) des configurations magnétiques PFN5 pour 80 atomes super-cellules, cinq types d'interactions d'échange sont pris en compte. Les valeurs $LSDA + U$ sont calculées pour $U = 4 eV$ et la structure est relaxée dans l'état magnétique PFN5b.

Configurations		$(\hat{H})-E_n$	$E - E_{0,a}$
PFN5 _{FM} (métallique)	$E_{5,FM} =$	$8(2J_1 + 2J_2 + 2J_{4Fe} + J_4)S^2$	437
PFN5 _a (isolant)	$E_{5,a} =$	$8(-2J_1 + 2J_2 + 2J_{4Fe} + J_4)S^2$	-1226
PFN5 _b (isolant)	$E_{5,b} =$	$8(-2J_1 + 2J_2 + 2J_{4Fe} - J_4)S^2$	-1278
PFN5 _c (isolant)	$E_{5,c} =$	$8(+2J_{4Fe} - J_4)S^2$	-499
PFN5 _c (isolant)	$E_{5,d} =$	$8(-2J_2 + 2J_{4Fe})S^2$	-510



En utilisant les formules du **Tableau 5.2**, nous avons extrait les expressions suivantes des interactions magnétiques dans la configuration chimique PFN5 :

$$J_4 = (E_{5,a} - E_{5,b})/16S^2 \quad (5.9)$$

$$J_2 = (E_{5,c} - E_{5,b} + E_{5,a} - E_{5,d})/16S^2 - J_4/2 \quad (5.10)$$

$$J'_2 = (E_{5,FM} - E_{5,d})/32S^2 - J_1/2 - J_4/4 \quad (5.11)$$

$$J_1 = (E_{5,c} - E_{5,b})/16S^2 + J_2 \quad (5.12)$$

$$J'_1 = (E_{5,FM} - E_{5,a})/32S^2 \quad (5.13)$$

Où J'_i sont des paramètres d'échange impliquant un état ferromagnétique. En remplaçant, les valeurs énergétiques du **Tableau 5.3**, nous obtenons les valeurs présentées dans les deux premières lignes du **Tableau 5.4**. On voit que $J_1 \approx J'_1$ et $J_2 \approx J'_2$.

Cela justifie la cartographie (5.3) et montre que le modèle de Heisenberg décrit bien la partie magnétique de l'énergie totale malgré le fait que l'état ferromagnétique est métallique. Les résultats d'une vérification supplémentaire sont donnés dans le **Tableau 5.5**.

Tableau 5.4. Valeurs des paramètres Super échange pour les configurations PFN5 et PFN4.

Configurations	J_1/k_B	J_2/k_B	J_3/k_B	J_4/k_B	J_2/J_1	J_4/J_1
PFN5 ^a	94.7	4.3	-	6	0.045	0.063
PFN5 ^b	96.5	5.2	-	6	0.054	0.062
PFN4	99.0	1.9	-0.1	-	0.019	-

^a En utilisant les formules (5.10) et (5.12), ^b En utilisant les formules (5.11) et (5.13)

Tableau 5.5. Les différences d'énergies de la DFT (en *meV*) par rapport au modèle de Heisenberg avec $J_3 \approx 0$, et autres paramètres J_i donnés dans la première ligne du **Tableau 5.4**.

	$\Delta E/S^2$ (meV)	Valeurs LSDA+U	Formules du modèle	Valeurs du modèle
PFN0	$(E_{0,FM} - E_{0,a})/S^2$	5.8	$32J_2$	11.8
	$(E_{1,FM} - E_{1,a})/S^2$	5.4	$16J_2 + 32J_3$	5.9
PFN1	$(E_{1,FM} - E_{1,b})/S^2$	77.8	$8J_1 + 16J_2$	71.2
	$(E_{1,a} - E_{1,b})/S^2$	72.3	$8J_1 - 32J_3$	65.3
PFN2	$(E_{2,FM} - E_{2,a})/S^2$	66.6	$8J_1 + 16J_2$	71.2
	$(E_{2,FM} - E_{2,fe})/S^2$	97	$12J_1$	97.9
PFN3	$(E_{2,a} - E_{2,fe})/S^2$	30.4	$4J_1 - 16J_2$	26.7
	$(E_{3,FM} - E_{3,a})/S^2$	99.4	$12J_1 + 16J_3$	97.9
PFN4	$(E_{4,FM} - E_{4,a})/S^2$	71	$8J_1 + 16J_2$	71.2
	$(E_{4,FM} - E_{4,b})/S^2$	36.6	$4J_1 + 16J_2 + 16J_3$	38.6
	$(E_{4,FM} - E_{4,c})/S^2$	36.8	$4J_1 + 16J_2$	38.6
	$(E_{4,b} - E_{4,a})/S^2$	34.4	$4J_1 - 16J_3$	32.6



Ils montrent que nos différences d'énergie de la DFT sont proches des résultats du modèle d'Heisenberg, qui signifie que les interactions d'échange J_i peuvent être considérées comme indépendantes de la configuration chimique. Nous utiliserons l'ensemble de la première ligne du **Tableau 5.4** pour l'analyse des propriétés magnétiques du PFN dans la sous-section suivante 5.3.2.

5.3.2. Propriétés magnétiques de $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$

Après avoir calculé les paramètres de l'hamiltonien de spin microscopique $\hat{H}_H(2)$, nous commençons à modéliser les propriétés thermodynamiques qui le décrivent et en premier la température de Néel. En ne supposant que seule la configuration chimique en couche PFN5 la plus stable serait réalisée, la température de Néel peut être estimée en utilisant la formule empirique ^{36, 37} :

$$T_N(x) \approx \frac{T_N(1)}{1 - \ln(x)/3}, \quad (5.14)$$

où $x = J_4/J_1$.

Ici, nous devrions remplacer la température de Néel pour la valeur $x = 1$ qui correspond à un réseau cubique simple avec les interactions du premier et second voisin ³⁸:

$$T_N(1) \approx T_{sc}(1 - 2J_2/J_1)$$

La température de Néel pour un réseau cubique avec l'interaction du plus proche voisin est ^{39, 40}

$$T_{sc} \approx (J_1/k_B) \frac{5}{192} (z - 1)(11S(S + 1) - 1) \left(1 + \frac{0.63}{zS(S+1)}\right) \quad (5.15)$$

Où z est le numéro de coordination du réseau, $z = 6$ dans notre cas. Avec un J_4 de $6K$, et $J_2/J_1 \approx 0.045$ on estime $T_N = 564 K$ qui surestime considérablement la valeur expérimentale de $150 K$. D'une part, cette surestimation est due à une surestimation des valeurs de J . Mais la raison principale est le désordre dans le sous-réseau B de telle sorte que d'autres configurations chimiques coexistent avec la configuration chimique PFN5, c'est ce que nous discuterons plus tard plus en détail.

La **Figure 5.4** montre les susceptibilités magnétiques molaires pour les échantillons fictifs de PFN ayant une configuration chimique unique. C'est-à-dire que chaque échantillon est un monocristal avec une cellule unitaire correspondant PFN0. . . 5. Les ions Fe^{3+} ($S = 5/2$) dans chaque échantillon interagissent via l'échange d'Heisenberg (5.2) avec les paramètres

calculés ci-dessus par la méthode $LSDA + U$. On voit que la réponse magnétique des échantillons est très différente malgré le nombre égal de spins dans une mole et le même ensemble de valeurs d'interaction entre eux. Notez différentes échelles pour les axes x, y dans **Figure 5.4 (a)** et **(b)**.

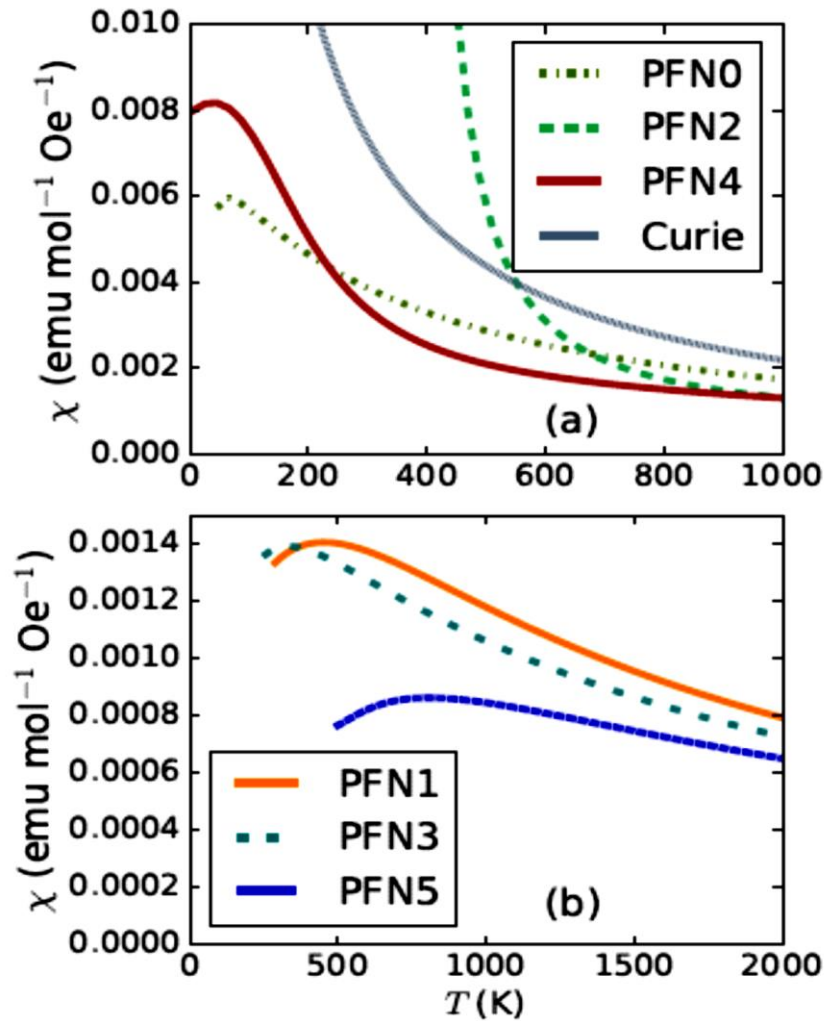


Figure 5.4. Dépendance à la température de la susceptibilité magnétique molaire calculée pour diverses configurations chimiques. Les approximantes de Padé sont utilisés pour un développement supérieur du dixième ordre de la température ; (a) : [4,4], [5,4], [5,5] pour PFN0, PFN2 et PFN4 respectivement ; (b) : [5,5] pour PFN1, PFN3, et PFN5. Dans tous les calculs, nous avons utilisé l'ensemble des valeurs d'interaction d'échange pour $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ ($J_1/k_B = 94.7 \text{ K}$, $J_2/k_B = 4.3 \text{ K}$, $J_4/k_B = 6.0 \text{ K}$). La loi de Curie pour les spins sans interaction est représentée sur le panneau (a) pour comparaison.



La réponse dépend à la fois du degré des interactions et d'un arrangement mutuel de spins ⁴¹. Dans les configurations PFN1, PFN2, PFN3 et PFN5, chaque ion Fe^{3+} a au moins un Fe voisin qui occupe la position du plus proche voisin dans le sous-réseau B. Leur interaction J_1 a la plus grande valeur dans le système. Donc, la réponse des configurations du PFN1, PFN3, et PFN5 est fortement supprimée par comparaison du même nombre de spins sans interaction. Ce dernier est donné par la loi de Curie [Premier terme de développement (5.4)]

$\chi_C = 0.5N_A g^2 \mu_B^2 c_1 / (k_B T)$ représentée sur la **Figure (5.4 a)**. En revanche, la susceptibilité de la configuration PFN2 diverge à $k_B T_{fe} / J_1 \approx 4$ indiquant un ordre ferrimagnétique des spins Fe en dessous de T_{fe} ^{9,21}.

Les configurations PFN0 et PFN4 contiennent des spins Fe, qui n'ont pas de plus proches voisins interagissant avec eux, avec J_1 . Leur susceptibilité est sensiblement plus grande que la susceptibilité des configurations PFN1, PFN3 et PFN5. On peut conclure que la forme typique de la susceptibilité de DP est due à l'existence de spins Fe interagissant faiblement avec le reste du réseau. En PFN et en PFT, l'ordre AFM se produit à $T_N \sim 150K$. Tous les spins Fe sont impliqués dans l'ordre selon les études de Mössbauer ¹⁶. Néanmoins, les spins interagissant faiblement qui montrent un champ de Weiss plus bas, possèdent la plus grande réponse sous un champ externe que les spins fortement couplés avec voisins. Ces spins faiblement interactifs apporteront une contribution importante à la susceptibilité magnétique à basse température dans PFN et PFT qui deviendra plus clair ci-dessous lorsque nous comparerons la susceptibilité avec l'expérimental.

5.3.3 Discussions

Une comparaison avec les courbes expérimentales $\chi(T)$ pour PFN et autres DP est compliquée en raison du désordre dans le sous-réseau B. Si nous supposons que le système est totalement désordonné, c'est-à-dire si les ions Fe et B' occupent aléatoirement les sites de sous-réseau B, nous avons $n_c = \binom{8}{4} = 70$ façons de répartir les ions Fe sur les 8 sommets du cube de notre super cellule de 40 atomes. Chaque configuration est équivalente à l'une de celle représentée sur la **Figure 5.2**, mais certaines configurations se rencontrent plus souvent que d'autres. On rencontrera 2 fois la configuration PFN0, 6 fois les configurations PFN1 et PFN5, 8 fois PFN2 et 24 fois les configurations PFN3 et PFN4. Nous essayons de modéliser $\chi(T)$ du système désordonné en faisant la moyenne des susceptibilités illustrées à la **Figure 5.4** avec les poids correspondant à la probabilité de rencontrer une configuration particulière :

$$\chi_{av}(T) = \sum_n w_n \chi_{PFN_n}(T), \quad (5.16)$$

où w_n est le poids de la nième configuration; $w_0 = 2/n_c, w_1 = w_5 = 6/n_c, w_2 = 8/n_c, w_3 = w_4 = 24/n_c$ et $\chi_{PFN_n}(T)$ est la susceptibilité du i-ème configuration illustrée à la **Figure 5.4**. Les données de la susceptibilité rapportées dans la réf. ⁹ sont représentées sur la **Figure 5.5** pour deux valeurs de mesure de champ, $H = 20$ Oe et $H = 5$ kOe. La quasi-coïncidence des quatre courbes (refroidi par champ et refroidi par champ nul pour chaque valeur de H) jusqu'à $T_{max} \approx 12$ K indique l'absence de régions super-paramagnétiques dans l'échantillon ⁹. Cela signifie que nous devons exclure la configuration PFN2 de l'Eq. (5.16), car elle introduit la divergence de $\chi_{av}(T)$. Plus précisément, les fragments de cette configuration donneraient une contribution super paramagnétique à $\chi_{av}(T)$ ^{9,21}.

La ligne pointillée (dashdotted line) sur la **Figure 5.5** représente $\chi_{av}(T)$ avec $w_2 = 0$ et $n_c = 62$. On voit qu'elle sous-estime la susceptibilité du PFN. Comme les résultats des calculs du LSDA+ U pour J_i dépendent de la valeur U choisie, nous pouvons supposer que nous avons surestimé les interactions magnétiques (c'est-à-dire sous-estimé U). Notre expérience montre que les ratios d'interactions calculés sont plus fiables que leurs valeurs absolues. Donc, nous pouvons améliorer l'accord avec l'expérience si nous remettons à l'échelle les valeurs d'interaction $J'_i = \kappa J_i$. Puis la susceptibilité changera selon la formule $\chi'(T) = \chi(T/\kappa)/\kappa$.

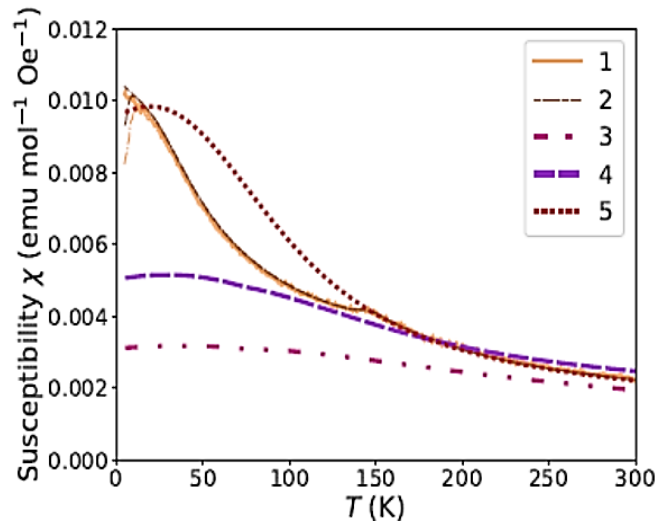


Figure 5.5. Comparaison de la susceptibilité expérimentale rapportée pour $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ dans Réf. ⁹ pour deux valeurs de mesure de champ, $H = 20$ Oe et $H = 5$ kOe (Courbes 1 et 2 respectivement) avec une calculée en utilisant les approximations décrites dans le texte. The dashdotted line 3 représente $\chi_{av}(T)$; The dashed line 4 montre $\chi_{av}(T/0.75)/0.75$; The dotted line 5 indique $0.6\chi_4(T/0.5)/0.5$.

La ligne en pointillés (dashed line) sur la **Figure 5.5** montre $\chi'_{av}(T)$ pour $\kappa = 0.75$. Elle est en accord avec les données expérimentales dans l'intervalle de température $100 \lesssim T \lesssim 300$ K. Évidemment, pour un meilleur accord à basse T , nous devrions utiliser un modèle de désordre, par ex. des super cellules plus grandes qui incluraient plus de configurations ayant des spins Fe interagissant faiblement.

La ligne pointillée (dotted line) dans la **Figure 5.5** montre que si l'on augmente le poids de la configuration PFN4 (une structure idéale d'un point de vue qu'elle représente mieux le désordre puisqu'elle contient tous types de spins Fe^{3+} , isolés et en regroupement), nous pouvons obtenir un meilleur accord avec l'expérience. Aussi la distribution des ions Fe et B' , peut ne pas être complètement aléatoire, de plus, elle peut dépendre des conditions de synthèse des échantillons ^{2,3}.

Une réduction des paramètres d'échange réduit également l'estimation ci-dessus de T_N de 564 K à 423 K. Mais c'est encore loin de la valeur expérimentale ce qui prouve que la configuration chimique PFN5 ne peut pas être la seule configuration chimique réalisée dans des échantillons réels de PFN. De l'autre part, comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, l'hypothèse d'une distribution totalement aléatoire des spins Fe sur les sites de sous-réseaux B donne également $T_N > 300$ K. Nous avons vu plus haut que les données de susceptibilité contredisent également à la fois la dominance de la configuration PFN5 et la distribution aléatoire. Les données probantes en faveur du poids accru des configurations avec des spins Fe faiblement interactifs. Cela peut être la raison pour laquelle T_N est réduit.

Notez que la structure magnétique à l'état fondamental PFN5b (**Figure 5.3**) a le vecteur d'ordre $AFMQ_5 = (2\pi/a)(1/2, 1/2, 1/4)$, qui est en désaccord avec la structure AFM de type G observée du PFN de vecteur d'ordre $Q_G = (2\pi/a)(1/2, 1/2, 1/2)$ ^{14, 16, 17}.

Dans la structure AFM de type G, les ions Fe du quatrième voisin séparés par une distance $2a$ doivent avoir des spins parallèles, comme dans la structure PFN5a également montrée sur la **Figure. 5.3**. Il est clair que l'alignement de spin antiparallèle dans les couches Fe adjacentes de la configuration PFN5b est dû au couplage AFM J_4 , mais il sera renversé en alignement parallèle si un certain pourcentage d'ions Fe remplace les ions Nb dans la couche intermédiaire.

Pour quantifier cette dernière affirmation, nous allons considérer le modèle suivant : laissez les moments Fe être aux positions de la cellule PFN5 en couches avec la probabilité



$(1 - p)$ et avec la probabilité $0 < p < 1$ sur les couches intermédiaires. L'énergie de la super cellule représentée sur la **Figure 5.3** est alors :

$$E(Q) = 8 \frac{1}{2} \sum_{s, g_s} J_{g_s} (N_{g_s}^p - N_{g_s}^a), \quad (5.17)$$

où $N_{g_s}^{p(a)}$ est le nombre de voisins avec des spins parallèles (antiparallèle) à un spin Fe au vecteur position s dans la cellule ; g_s est le vecteur de liaison reliant les voisins. On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} E_G &\equiv E(Q_G) \\ &= -16J_1[(1-p)^2 + p(1-p) + p^2] + 16J_2[(1-p)^2 + 4p(1-p) + p^2] \\ &\quad - 16J_3(4p(1-p)) + 8J_4[(1-p)^2 + p^2] \end{aligned} \quad (5.18)$$

$$E_5 \equiv E(Q_G) = [(1-p)^2 + p^2] [-16J_1 + 16J_2 - 8J_4] \quad (5.19)$$

La condition de stabilité de la structure de type G est $E_5 - E_G > 0$, c'est-à-dire :

$$16p(1-p)(J_1 - 4J_2 + 4J_3) - 16J_4[(1-p)^2 + p^2] > 0. \quad (5.20)$$

Elle est remplie pour $p_1 < p < p_2$, où

$$p_{1,2} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{J_4}{J_1 - 4J_2 + 4J_3 + 2J_4}} \quad (5.21)$$

Pour le dominant $J_1 \gg J_{2,3,4}$ on a $p_1 \approx J_4/J_1$, $p_2 \approx 1 - J_4/J_1$.

5.3.4 Structure électronique

Les densités totales et partielles d'états (DOS) sont représentées sur la **Figure 5.6**, présentant clairement le caractère isolant avec une bande interdite d'environ 1,23 eV. Comme requis pour un état antiferromagnétique, les deux canaux de spins affichent un DOS total identique. Comme on pouvait s'y attendre, en raison du d^0 -ness, les états d- des Nb atomes se trouvent dans la bande de conduction. En particulier de la structure PFN5, la présence d'un arrangement Nb-O plan carré permet une optimisation de la liaison, et, par conséquent, une plus

grande largeur de bande Nb. De plus, la bande d de Nb n'est pas affectée par le paramètre Hubbard U , étant le plan Nb-O éloigné du plan Fe-O où la corrélation de Coulomb a lieu. Par conséquent, l'écart d'énergie se situe entre le maximum de la bande de valence de l'oxygène et le minimum de la bande de conduction Nb. La bande Pb $6p$ est vide, tandis que les états $6s$ sont entièrement occupés et interagissent, faiblement, avec les états O proches du maximum de la bande de valence.

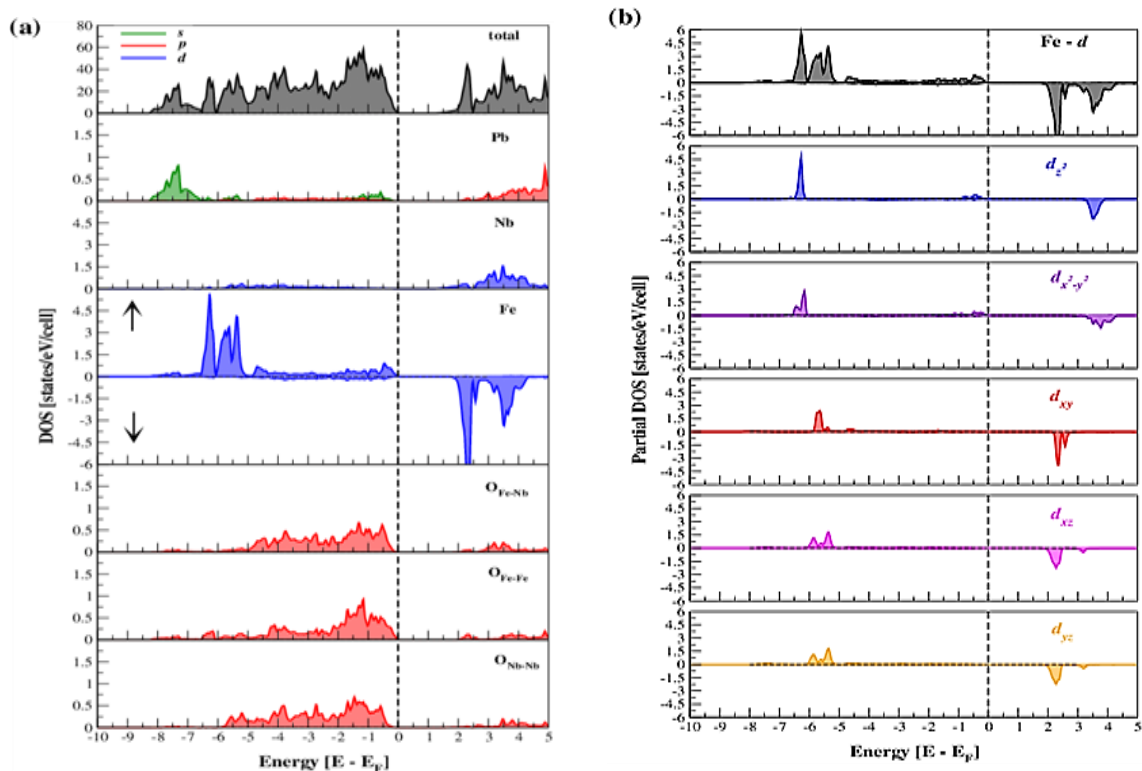


Figure. 5.6. **a-**(Couleur en ligne) Densité totale d'états résolus par spin (panneau supérieur) pour la structure PFN5b, $U=4eV$. D'autres panneaux montrent des densités représentatives d'états projetés sur les fonctions de base (un pour chaque sorte d'ions), qui contribuent au maximum à la densité totale d'état près du niveau de Fermi. **b-**Densité partielle polarisée en spin des états de Fe- d .

Les bandes étroites autour de l'énergie de Fermi proviennent principalement des états Fe $3d$ (avec une certaine hybridation de l'oxygène) et sont divisées (**Figure 5.6b**) en t_{2g} (constitué des orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) et e_g (constitué de $d_{x^2 - y^2}$ et d_{z^2} orbitales) états comme prévu à partir de leur coordination octaédrique.

Les ions d'oxygène ont trois positions non équivalentes dans cette configuration, respectivement Fe-O-Fe, Fe-O-Nb et Nb-O-Nb (voir **Figure 5.6a**). Ces trois arrangements



participent à la liaison chimique de manière considérablement différente. Le sommet de la bande de valence est formé par les états $2p$ des ions oxygène situés entre deux ions Fe. De plus, tous les niveaux d'énergie d'oxygène $2p$ dans la configuration PFN5 sont décalés les uns par rapport aux autres pour différents types d'oxygène (**Figure 5.6a**). Les ions d'oxygène dans l'environnement Fe-O-Fe ont les énergies les plus basses de leurs orbitales $2p$. Leur énergie augmente progressivement en remplaçant un ou deux atomes de Fe par Nb. Cela peut s'expliquer par les états de charge sensiblement différents des ions Fe^{3+} et Nb^{5+} dans ces composés.

5.4 Conclusion

Nous avons établi la hiérarchie suivante des interactions spin – spin dans le composé multiferroïque double pérovskite $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$: la plus grande valeur a l'interaction J_1 entre les spins séparés par l'arrête de la cellule primitive pérovskite et correspond au plus court chemin de super échange $Fe - O - Fe$. Sa valeur est de l'ordre de cent Kelvins, elle est comparable aux interactions $Fe - O - Fe$ dans les composés orthoferrite $RFeO_3$. L'interaction suivante est J_4 entre les quatrièmes voisins, c'est-à-dire l'interaction entre les spins séparés par deux fois la distance, correspondant au trajet $Fe - O - Nb - O - Fe$. Cette interaction est 15 fois plus petite que le premier. L'interaction du deuxième voisin J_2 a une valeur comparable mais est environ 30% plus petite. L'interaction du troisième voisin J_3 le long de la diagonale spatiale de la cellule pérovskite est négligeable. Une telle hiérarchie d'interactions explique l'existence de deux échelles d'énergie magnétique sensiblement différentes dans $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$: l'une est de l'ordre de centaines de Kelvin $J_1 S(S + 1)/k_B = 8.75 J_1/k_B$, et la seconde est de l'ordre des dizaines de Kelvin, $J_4 S(S + 1)/k_B = 8.75 J_4/k_B$. La première échelle d'énergie détermine la température de Néel, et la seconde est au même ordre que T_{max} .

La décroissance rapide de la valeur d'interaction avec la séparation de spin affecte les propriétés magnétiques de ce système désordonné. La réponse magnétique des spins connectés par les liaisons les plus courtes est fortement supprimée (à condition qu'ils ne forment pas de configurations ferrimagnétiques spécifiques) par rapport aux spins qui sont faiblement couplés aux autres. Les régions contenant les spins Fe faiblement couplés sont responsables de la croissance de la susceptibilité magnétique avec la diminution de la température.

Si nous considérons simplement les différences d'énergie entre différentes configurations chimiques assez élevées de l'ordre de plusieurs centaines de meV , soit plus de 1000 K, on pourrait conclure que seulement la configuration la plus basse, c'est-à-dire PFN5, doit être



réalisée. Mais c'est certainement faux et le désordre sur le sous-réseau B joue un rôle important à expliquer les données magnétiques. Probablement, la raison de ce désordre est que les grandes barrières énergétiques entre différentes configurations chimiques ne peuvent être surmontées pendant la croissance de l'échantillon. Une preuve indirecte de cette hypothèse est que la structure et les propriétés magnétiques de $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$ (PFS) dépendent des conditions de synthèse (température et heure) ³. En contrôlant la température et le temps de synthèse, les auteurs de Refs. ^{2,3} ont pu créer des échantillons de PFS ayant divers degrés de désordre et de démontrer une forte influence du désordre sur la valeur et la forme de la dépendance à la température de la susceptibilité magnétique. Nous pouvons également confirmer cette idée puisque en comparant les susceptibilités pour chaque configuration spéciale avec la courbe expérimentale aucune configuration ne correspond (voir les **Figures 5.4, 5.5**).

Toutefois, un mélange raisonnable entre les configurations conduit à un bon accord à au moins entre 100 et 300 K, de cette manière, nous fixant également la plage des paramètres J . Une autre indication est la température de Néel qui est beaucoup trop importante, de l'ordre de 400 K environ, et ceci ne serait que si la configuration la plus basse PFN5 de Fe faiblement couplé en couche est réalisée. En réalité, d'autres configurations se mélangent et réduisent la température de Néel à la valeur observée de 150 K. La structure magnétique AFM de type G observée ne peut être stabilisée que par un désordre lorsque les ions Fe occupent les positions Nb dans la configuration PFN5 avec la probabilité $J_4/J_1 < p < 1 - J_4/J_1$.



Références

- ¹ S. Vasala, M. Karppinen, *Prog. Solid State Chem.*, **43**, 1-36 (2015)
- ² I. P. Raevski, A. V. Pushkarev, S. I. Raevskaya, N. M. Olekhovich, Y. V. Radyush, S. P. Kubrin, H. Chen, C.-C. Chou, D. A. Sarychev, V. V. Titov, M. A. Malitskaya, *Ferroelectrics* **501**, 154-164 (2016).
- ³ Y. O. Zagorodniy, R. O. Kuzian, I. V. Kondakova, M. Maryško, V. Chlan, H. Štěpánková, N. M. Olekhovich, A. V. Pushkarev, Y. V. Radyush, I. P. Raevski, B. Zalar, V. V. Laguta, V. A. Stephanovich, *Phys. Rev. Materials* **2** 014401 (2018).
- ⁴ G. Smolenskii, V. A. Loffe, *Ferroelectric antiferromagnetics*, Communication No. 71. Grenoble: Colloque International du Magnetisme.
- ⁵ V. Bokov, I. Mylnikova, G. A. Smolenskii, *Sov. Phys. JETP* **15**, 447 (1962).
- ⁶ P. D. Battle, T. Gibb, A. Herod, S.-H. Kim, P. Munns, *J. Mater. Chem.*, **5**, 865–870 (1995).
- ⁷ P. D. Battle, T. Gibb, A. Herod, J. Hodges, *J. Mater. Chem.*, **5**, 75–78 (1995).
- ⁸ W. Kleemann, V. V. Shvartsman, P. Borisov, A. Kania, *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 257202 (2010).
- ⁹ V. V. Laguta, V. A. Stephanovich, M. Savinov, M. Marysko, R. O. Kuzian, I. V. Kondakova, N. M. Olekhovich, A. V. Pushkarev, Y. V. Radyush, I. P. Raevski, S. I. Raevskaya, S. A. Prosandeev, *New J. Phys.*, **16**, 113041 (2014).
- ¹⁰ M. Maryško, V. V. Laguta, I. P. Raevski, R. O. Kuzian, N. M. Olekhovich, A. V. Pushkarev, Y. V. Radyush, S. I. Raevskaya, V. V. Titov, S. P. Kubrin, *AIP Adv.* **7**, 056409 (2017).
- ¹¹ T. Kmjec, M. Adamec, D. Kubaniova, J. Plocek, M. Dopita, M. Cesnek, V. Chlan, J. Bednarcik, K. Zaveta, M. Marysko, J. Kohout, *J. Magn. Magn. Mater.*, **475**, 334–344 (2019).
- ¹² D. J. Breed, K. Gilijamse, J. W. E. Sterkenburg, A. R. Miedema, *J. Appl. Phys.* **41**, 1267–1268 (1970).
- ¹³ N. Kashima, K. Inoue, T. Wada, Y. Yamaguchi, *Appl. Phys. A* **74**, s805–s807 (2002).
- ¹⁴ S. A. Ivanov, R. Tellgren, H. Rundlof, N. W. Thomas, S. Ananta, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 2393 (2000).
- ¹⁵ G. M. Rotaru, B. Roessli, A. Amato, S. N. Gvasaliya, C. Mudry, S.G. Lushnikov, T.A. Shaplygina, *Phys. Rev. B* **79**, 184430 (2009).

- ¹⁶ S. Chillal, M. Thede, F. J. Litterst, S. N. Gvasaliya, T. A. Shaplygina, S. G. Lushnikov, A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **87**, 220403 (2013).
- ¹⁷ S. Mattepanavar, S. Rayaprol, K. Singh, V. R. Reddy, B. Angadi, *J. Mater. Sci.*, **50**, 4980–4993 (2015).
- ¹⁸ N. Lampis, C. Franchini, G. Satta, A. Geddo-Lehmann, S. Massidda, *Phys. Rev. B* **69**, 064412 (2004).
- ¹⁹ I. P. Raevski, S. P. Kubrin, S. I. Raevskaya, D. A. Sarychev, S. A. *Phys. Rev. B* **85**, 224412 (2012).
- ²⁰ R.O. Kuzian, I. V. Kondakova, A. M. Daré, V. V. Laguta, *Phys. Rev. B* **89**, 024402 (2014).
- ²¹ R. O. Kuzian, V. V. Laguta, J. Richter, *Lieb-Mattis Phys. Rev. B* **90**, 134415 (2014).
- ²² P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
- ²³ W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).
- ²⁴ W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253–1266 (1999).
- ²⁵ G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* **64**, 195134 (2001).
- ²⁶ V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **48**, 16929–16934 (1993).
- ²⁷ P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, L. D. Marks, *J. Chem. Phys.*, **152**, 074101 (2020).
- ²⁸ H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976).
- ²⁹ N. Lampis, P. Sciau, A. G. Lehmann, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 3489–3500 (1999).
- ³⁰ V. Laguta, J. Rosa, L. Jastrabik, R. Blinc, P. Cevc, B. Zalar, M. Remskar, S. Raevskaya, I. Raevski, *Mater. Res. Bull.* **45**, 1720–1727 (2010).
- ³¹ H.-J. Schmidt, A. Lohmann, J. Richter, *Phys. Rev. B* **84**, 104443 (2011).
- ³² A. Lohmann, H.-J. Schmidt, J. Richter, *Phys. Rev. B* **89**, 014415 (2014).
- ³³ A. Lohmann, H.-J. Schmidt, J. Richter, Open-source HTE10 package available at <http://www.uni-magdeburg.de/jschulen/HTE10/> (2014).
- ³⁴ R. O. Kuzian, R. Klingeler, W. E. A. Lorenz, N. Wizent, S. Nishimoto, U. Nitzsche, H. Rosner, D. Milosavljevic, L. Hozoi, R. Yadav, J. Richter, A. Hauser, J. Geck, R. Hayn, V. Yushankhai, L. Siurakshina, C. Monney, T. Schmitt, J. Málek, G.



- Roth, J. Thar, T. Ito, H. Yamaguchi, M. Matsuda, S. Johnston, S.-L. Drechsler, *New J. of Phys.*, **20**, 058001 (2018).
- ³⁵ M. Matsuda, J. Ma, V. O. Garlea, T. Ito, H. Yamaguchi, K. Oka, S.-L. Drechsler, R. Yadav, L. Hozoi, H. Rosner, R. Schumann, R.O. Kuzian, S. Nishimoto, *Phys. Rev. B* **100**, 104415 (2019).
- ³⁶ C. Yasuda, S. Todo, K. Hukushima, F. Alet, M. Keller, M. Troyer, H. Takayama, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 217201 (2005).
- ³⁷ I. JuhászJunger, D. Ihle, J. Richter, *Phys. Rev. B* **80**, 064425 (2009).
- ³⁸ G. Gorodetsky, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 1745–1750 (1969).
- ³⁹ G. Rushbrooke, P. Wood, *Mol. Phys.* **6**, 409–421 (1963).
- ⁴⁰ G. Rushbrooke, P. Wood, On the Curie points and high temperature susceptibilities [org/10.1080/00268975800100321](https://doi.org/10.1080/00268975800100321).
- ⁴¹ R. O. Kuzian, J. Richter, M. D. Kuzmin, R. Hayn, *Phys. Rev. B* **93**, 214433 (2016).

Résultats et discussions

Partie II : Les composés complexes sans Plomb : $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ et $SrFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$

6.1 Introduction

Les pérovskites présentent plusieurs propriétés chimiques et physiques fondamentalement intéressantes ; ils peuvent avoir des structures électroniques allant de l'isolant au métallique, voire semi-métallique à conductivité électrique en spin polarisée ^{1,2}; ils peuvent montrer une supraconductivité ³; ils ont des ordres magnétiques allant de l'antiferromagnétique au ferri et ferromagnétique ⁴, mais peuvent également montrer une frustration magnétique sans ordre apparent à longue distance ^{5,6}.

Pour les doubles pérovskites $A_2BB'O_6$, la structure et le groupe spatial dépendent de l'ordre des cations du site B. Le type le plus courant de l'ordre des sites B est l'ordre de type NaCl, suivi par un nombre beaucoup plus petit de composés désordonnés.

La plupart des doubles pérovskites $A_2BB'O_6$, signalés avec un ordre magnétique se révèlent être AFM, et une sorte d'ordre AFM a été signalée pour plus de 200 composés. Un seul cation B (ou B') dans une pérovskite cubique idéale $A_2BB'O_6$, forme un réseau cubique à faces centrées (CFC), et peu de types courants d'ordres magnétiques sont trouvés pour un tel réseau de cations CFC lorsque les interactions magnétiques sont principalement AFM. Ce sont les ordres de type I, II et III, présentés sur la **Figure 6.1**. Lequel de ces ordres est préféré dépend des forces relatives des interactions NN et NNN entre les ions magnétiques. Le type I est favorisé lorsque les interactions NN sont plus fortes que les interactions NNN. Il en résulte que huit des douze cations NN sont ordonnés AFM, tandis que les cations NNN sont tous ordonnés FM. Le type II se trouve lorsque les interactions NN sont faibles par rapport aux interactions NNN, et les six cations NNN sont ordonnés AFM. L'ordre de type III est une forme intermédiaire lorsque les interactions NN sont relativement fortes, mais les interactions NNN sont toujours significatives. Ici, huit des douze cations NN sont ordonnés AFM, de manière similaire au type I, mais deux des six cations NNN sont ordonnés AFM. ⁷⁻¹²

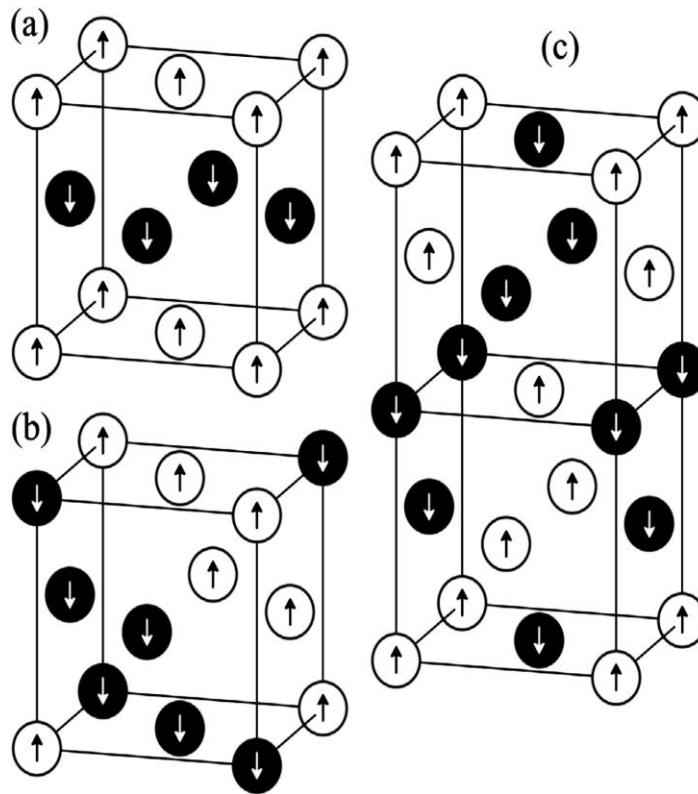


Figure 6.1. Ordres antiferromagnétiques courants trouvés dans les pérovskites $A_2BB'O_6$, : (a) type I, (b) type II and (c) type III.

Pour l'état AFM de type I avec des plans xy ordonnés FM qui sont décalés le long des axes z , les quatre couplages dans le plan sont frustrés tandis que huit couplages hors plan ne le sont pas. Cette frustration entraîne la suppression totale de l'état AFM dans le modèle de Heisenberg avec seulement un couplage NN¹³. Un faible couplage plus proche voisin NNN donne une stabilisation de l'état AFM avec un T_N réduit. Ces instabilités de la phase AFM sur le réseau FCC étaient connues il y a longtemps.¹⁴⁻¹⁶ En raison de frustrations, l'amplitude de la fluctuation de spin transverse devient très grande et l'état AFM est supprimé.

Dans le cas d'un seul cation paramagnétique dans le site B dans une double pérovskite $A_2BB'O_6$, les interactions de super échange ont lieu sur une distance relativement longue. Ce qui est intéressant, c'est que la force des interactions de $90^\circ B - O - (B') - O - B$ plus proche voisin (NN) et des interactions de $180^\circ B - O - B' - O - B$ second plus proche voisin (NNN) peuvent souvent être du même ordre et peuvent concurrencer.^{17, 18}



La frustration géométrique des interactions NN peut être détruite par les interactions NNN, mais les deux différentes interactions peuvent également être une cause de frustration.

Les interactions AFM NN et NNN favoriseraient des ordres magnétiques différents, et donc une frustration dans l'orientation du spin est attendue si les interactions sont comparables. ¹⁹

Il a été précédemment discuté que l'ordre AFM de type III se trouve lorsque les interactions NN ne sont que légèrement plus fortes que les interactions NNN. Il se peut que les composés trouvés à la limite de l'ordre de type II et de type III présentent un comportement frustré.

Cependant, il existe une dizaine de composés $A_2BB'O_6$ qui semblent être des verres de spin, avec plusieurs autres qui ont un comportement de type spin-glass. Un verre de spin est un système magnétique dans lequel les interactions entre les spins magnétiques sont "en conflit" les uns avec les autres, c'est-à-dire "frustré", en raison d'un désordre structural dans le solide. Le ferromagnétique ou antiferromagnétique conventionnel d'ordre à longue portée ne peut plus être établi, mais néanmoins avec diminution de la température un tel système peut encore présenter une "congélation" des spins pour produire un verre de spin dans lequel l'orientation des spins est aléatoire. ^{20, 21} Les spins glasses originales étaient des alliages métalliques dans lesquels la nature oscillatoire de l'interaction d'échange via les électrons de conduction (le RKKY) provoque une frustration magnétique. La première transition vitreuse de spin dans un isolant a été trouvée dans $Eu_xSr_{1-x}S$, où l'interaction de super échange ferromagnétique avec les plus proches voisins est en conflit avec l'interaction antiferromagnétique avec les seconds plus proches voisins. ²²

Les niobates et tantalates de pérovskite complexes sans plomb à base de Fe sont également signalés comme présentant un verre de spin à basse température avec $T_g \sim 25K$ ²³⁻²⁶ comme le PFN. ^{27, 28}

Dans ce chapitre, nous concentrons notre attention sur les propriétés magnétiques des deux composés Sr_2FeNbO_6 et Ba_2FeNbO_6 . Par exemple, la pérovskite magnétiquement diluée, Sr_2FeNbO_6 (SFN) s'est avérée ²³ être un verre de spin malgré le fait qu'il s'agit d'un réseau intrinsèquement non frustré avec uniquement des interactions antiferromagnétique. Ce composé est un isolant avec une distribution désordonnée des ions magnétiques Fe^{3+} et non magnétiques Nb^{5+} dans un site octaédrique unique, formant ainsi un réseau cubique simple dilué. Il ne montre aucune transition de phase magnétique au-dessus de 32,5 K, mais il se comporte comme un verre de spin en dessous de cette température.



Rodriguez *et al.* ²⁹ ont suggéré que l'ordre à courte portée (courte distance) de Fe^{3+} et Nb^{5+} était responsable du comportement magnétique observé et ont souligné que c'était la "première fois qu'une transition vitreuse de spin était identifiée dans un isolant ayant un réseau non frustré et uniquement des interactions antiferromagnétique. Cependant, les études ultérieures d'EXAFS et de Mössbauer n'ont pas réussi à "trouver de preuve d'un tel ordre.

Battle *et al.* ²⁴ ont étudié la série de A_2FeMO_6 (A "Ca, Sr, Ba; M "Nb, Ta, Sb) par diffraction des rayons X sur poudre, susceptibilité magnétique et spectroscopie Mössbauer et ont discuté des données obtenues pour certains composés en termes de comportement de verre de spin. En plus, la plupart de ces composés présentent une grande valeur négative de la température de Curie-Weiss, ce qui révèle une interaction d'échange antiferromagnétique prédominante mais il n'y a pas de signature d'une transition AFM. ³⁰

D'autre part, S. Eitssayeam *et al.* ^{27, 28} ont signalé que le $Ba(FeNb)_{1/2}O_3$ (BFN) a une structure pérovskite partiellement désordonnée et c'est un isolant antiferromagnétique mais à une température de transition magnétique très basse $T_N = 25K$. De même, les mesures de diffraction des rayons X sur poudre et l'analyse de Rietveld, de Tezuka *et al.* ³¹, montrent que les cations Fe^{3+} et Nb^{5+} sur les sites aux six coordonnées de la structure pérovskite sont disposés au hasard pour Sr_2FeNbO_3 et certains d'entre eux s'ordonnent régulièrement pour Ba_2FeNbO_3 et pour les deux composés, ils montrent des maxima de susceptibilité magnétique à env. 25 K.

À certains égards, le comportement des deux composés semble être intermédiaire entre un véritable antiferromagnétique et un verre de spin. En fin, on remarque bien que pour ces composés, la température T_N est pratiquement identique à la température de congélation T_g .

Le but de ce chapitre est de faire une étude comparative afin de déterminer les différences dans les propriétés magnétiques des doubles pérovskites à base de Fe avec et sans plomb. Cette étude est basée toujours sur une discussion du scénario possible de l'environnement et de la structure magnétique au niveau microscopique de deux de ces composés sans plomb, le BFN et le SFN par des calculs de premiers principes.

Dans le présent chapitre, nous fournissons de même un ensemble complet de paramètres pour un hamiltonien d'Heisenberg qui décrit les interactions magnétiques dans ces composés.

6.2 Méthodes de calcul

6.2.1 Détails de calcul DFT

Notre calcul a été effectué toujours en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité et la méthode tout électron d'onde plane linéarisée augmentée à potentiel total (FP-LAPW) ³², dans l'approximation locale de la densité de spin plus la correction de Hubbard LSDA+*U*. Toutes ces fonctionnalités sont implémentées bien sûr dans le Code Wien2k.

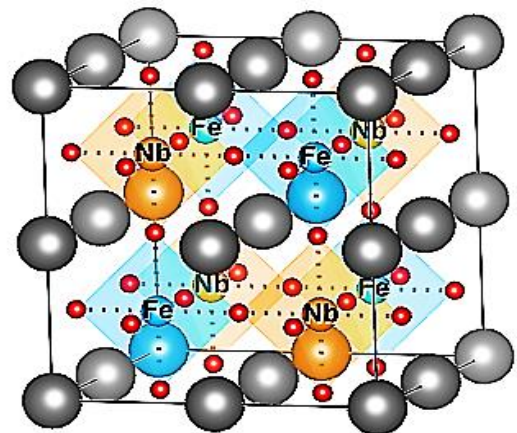
Les rayons de muffin-tin (RMT) sont choisis pour être égaux 2,5, 2,05, 2,0 et 1,45 les rayons de Bohr pour les atomes de (*Ba*, *Sr*), *Nb*, *Fe* et *O*, respectivement. Dans tous les calculs, nous avons utilisé $RMT \times K_{max} = 7$ et une grille K-points $4 \times 4 \times 4$ de Monkhorst-Pack. ³³ Les ions sont progressivement relaxés vers l'équilibre jusqu'à ce que les forces de Hellmann-Feynman soient inférieures à 0,5 *mRy* / Bohr.

Le BFN et le SFN chacun d'eux est une pérovskite cubique. Nous avons adopté dans nos calculs les valeurs expérimentales de la constante de réseau BFN ($a=4,06 \text{ \AA}$) et SFN ($a=3,98 \text{ \AA}$).

6.2.2 Structure et super cellules

Les six configurations chimiques possibles (AFN0... AFN5) ont été réalisées en utilisant une super cellule $2 \times 2 \times 2$ de 40 atomes contenant 8 cellules unitaires de pérovskite. Cette super cellule permet de définir les valeurs des interactions.

Figure 6.2. Vue Schématique de la structure du réseau $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ dans la configuration chimique NaCl la plus stable.



6.3 Résultats

6.3.1 Ordre cristallographique et propriétés magnétique

Sur la base des configurations chimiques et magnétiques (voir **Figure 5.2**), nous avons calculé les énergies totales de tous les arrangements possibles dans une super-cellule $2 \times 2 \times 2$. Les énergies obtenues dans ces calculs auto-cohérents dépendants du spin sont donnés dans la troisième colonne des **Tableaux 6.1**

Tableau 6.1.a. Les énergies (en meV) des configurations chimiques et magnétiques pour divers super cellules à 40 atomes, cinq types d'interactions d'échange sont pris en compte. Les valeurs $LSDA + U$ calculées sont données pour $U = 4 eV$ et après une relaxation des coordonnées de l'atome.

Configurations	$\langle \hat{H} \rangle - E_n$	$E - E_{0,a}$
$BFN0_{FM}$	$E_{0,FM} = (24J_2)S^2$	37
$BFN0_a$	$E_{0,a} = (-8J_2)S^2$	0
$BFN1_{FM}$	$E_{1,FM} = (4J_1 + 8J_2 + 16J_3)S^2$	873
$BFN1_a$	$E_{1,a} = (4J_1 - 8J_2 - 16J_3)S^2$	855
$BFN1_b$	$E_{1,b} = (-4J_1 - 8J_2 + 16J_3)S^2$	434
$BFN2_{FM}$	$E_{2,FM} = (6J_1 + 12J_2)S^2$	1098
$BFN2_a$	$E_{2,a} = (-2J_1 - 4J_2)S^2$	702
$BFN2_{fe}$	$E_{2,fe} = (-6J_1 + 12J_2)S^2$	539
$BFN3_{FM}$	$E_{3,FM} = (6J_1 + 8J_2 + 8J_3)S^2$	1170
$BFN3_a$	$E_{3,a} = (-6J_1 + 8J_2 + 8J_3)S^2$	587
$BFN4_{FM}$	$E_{4,FM} = (4J_1 + 12J_2 + 8J_3)S^2$	811
$BFN4_a$	$E_{4,a} = (-4J_1 - 4J_2 + 8J_3)S^2$	394
$BFN4_b$	$E_{4,b} = (-4J_1 - 8J_2)S^2$	593
$BFN4_c$	$E_{4,c} = (-4J_1 + 8J_2)S^2$	595
$BFN5_{FM}$	$E_{5,FM} = (8J_1 + 8J_2)S^2$	1486
$BFN5_a$	$E_{5,a} = (-8J_1 + 8J_2)S^2$	792



Tableau 6.1.b. Les énergies (en meV) des configurations chimiques et magnétiques pour divers super cellules à 40 atomes, cinq types d'interactions d'échange sont pris en compte. Les valeurs $LSDA + U$ calculées sont données pour $U = 4 eV$ et après une relaxation des coordonnées de l'atome.

Configurations	$\langle \hat{H} \rangle - E_n$	$E - E_{0,a}$
$SFN0_{FM}$	$E_{0,FM} = (24J_2)S^2$	47
$SFN0_a$	$E_{0,a} = (-8J_2)S^2$	0
$SFN1_{FM}$	$E_{1,FM} = (4J_1 + 8J_2 + 16J_3)S^2$	1067
$SFN1_a$	$E_{1,a} = (4J_1 - 8J_2 - 16J_3)S^2$	1045
$SFN1_b$	$E_{1,b} = (-4J_1 - 8J_2 + 16J_3)S^2$	563
$SFN2_{FM}$	$E_{2,FM} = (6J_1 + 12J_2)S^2$	1459
$SFN2_a$	$E_{2,a} = (-2J_1 - 4J_2)S^2$	485
$SFN2_{fe}$	$E_{2,fe} = (-6J_1 + 12J_2)S^2$	289
$SFN3_{FM}$	$E_{3,FM} = (6J_1 + 8J_2 + 8J_3)S^2$	1134
$SFN3_a$	$E_{3,a} = (-6J_1 + 8J_2 + 8J_3)S^2$	466
$SFN4_{FM}$	$E_{4,FM} = (4J_1 + 12J_2 + 8J_3)S^2$	830
$SFN4_a$	$E_{4,a} = (-4J_1 - 4J_2 + 8J_3)S^2$	352
$SFN4_b$	$E_{4,b} = (-4J_1 - 8J_2)S^2$	582
$SFN4_c$	$E_{4,c} = (-4J_1 + 8J_2)S^2$	583
$SFN5_{FM}$	$E_{5,FM} = (8J_1 + 8J_2)S^2$	1233
$SFN0_{FM}$	$E_{5,a} = (-8J_1 + 8J_2)S^2$	465

Pour les deux composés BFN et SFN, la configuration chimique la plus basse est BFN0a et SFN0a. Dans la configuration AFB0a, tous les spins sont couplés uniquement par l'échange deuxième plus proche voisin J_2 qui correspond à des sites séparés par la diagonale de la face. Le AFB0a est l'ordre antiferromagnétique de type I du réseau CFC.

Des calculs similaires ont été effectués pour la super cellule $4 \times 4 \times 4$. La configuration chimique AFB0 correspond à l'ordre de type NaCl, dans cet ordre, l'alternance des octaèdres de Fe et Nb est le long des trois directions cristallographiques, la cellule unitaire est alors doublée dans ces trois directions, ce qui donne un groupe spatial $Fm - 3m$. Quoique la structure cristalline est correctement décrite par la cellule $2 \times 2 \times 4$ deux fois plus grande, il convient de discuter sa structure magnétique en termes de cellule unitaire cubique de taille $4 \times 4 \times 4$.

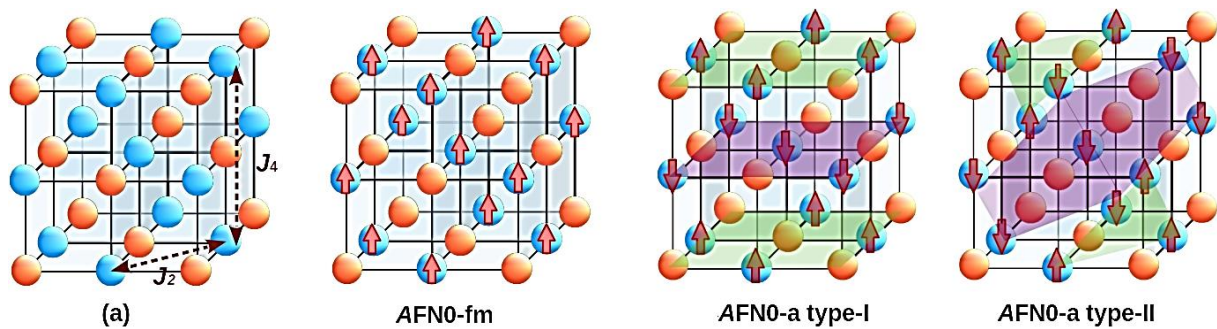


Figure 6.3. Différents états magnétiques pour la configuration chimique en NaCl de l'état fondamental AFB0 en super cellule à 80 atomes $4 \times 4 \times 4$ de $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (uniquement sites sous-réseau B sont affichés).

En plus du second plus proche voisin J_2 , apparait le quatrième plus proche voisin J_4 correspondants aux couplages, les plus proches (NN) et les seconds plus proches voisins (NNN) dans le réseau de spin CFC de la configuration AFB0. Le couplage J_4 pilote la phase cubique d'elpasolite qui a un réseau de bravais CFC, avec le paramètre de la cellule unitaire deux fois celui de la pérovskite.

Comme mentionné ci-dessus, nous avons utilisé une double super cellule $4 \times 4 \times 4$; cette super cellule de 80 atomes nous permet de trouver J_2 et J_4 (voir **Figure 6.2**) ; Les **Tableaux 6.2** affichent les énergies obtenues à partir de la configuration AFB0. Énergies totales des différentes configurations magnétiques sont calculées pour les coordonnées de noyau fixes.

Tableau 6.2.1. Les énergies (en meV) des configurations magnétiques BFNO pour super-cellule de 80 atomes, trois types d'interactions d'échange sont pris en compte. Les valeurs $LSDA + U$ sont calculées pour $U = 4 eV$ et la structure est relaxée dans l'état magnétique BFNO_b.

Configurations	$\langle \hat{H} \rangle - E_n$	$E - E_{0,a}$
BFNO _{FM} (isolant)	$E_{0,FM} = 8(6J_2 + 3J_4)S^2$	75,7
BFNO _a (type I)(isolant)	$E_{0,a} = 8(-2J_2 + 3J_4)S^2$	0
BFNO _b (type II)(isolant)	$E_{0,b} = 8(-3J_4)S^2$	-142.9

Tableau 6.2.2. Les énergies (en meV) des configurations magnétiques SFNO pour super-cellule de 80 atomes, trois types d'interactions d'échange sont pris en compte. Les valeurs $LSDA + U$ sont calculées pour $U = 4 eV$ et la structure est relaxée dans l'état magnétique SFNO_b.

Configurations	$\langle \hat{H} \rangle - E_n$	$E - E_{0,a}$
SFNO _{FM} (isolant)	$E_{0,FM} = 8(6J_2 + 3J_4)S^2$	93.9
SFNO _a (type I)(isolant)	$E_{0,a} = 8(-2J_2 + 3J_4)S^2$	0
SFNO _b (typ II)(isolant)	$E_{0,b} = 8(-3J_4)S^2$	-156

En utilisant les formules des **Tableaux 6.2**, nous avons extrait les expressions suivantes des interactions magnétiques dans la configuration chimique AFB0

$$J_2 = (E_{0,FM} - E_{0,a})/64S^2 \quad (6.1)$$

$$J_4 = (E_{0,a} - E_{0,b})/48S^2 + 1/3J_2 \quad (6.2)$$

En remplaçant, les valeurs énergétiques des **Tableaux 6.2**, nous obtenons les valeurs présentées dans les deux premières lignes du **Tableau 6.3**.

Tableau 6.3. Valeurs des paramètres Super échange pour les configurations BFN0 et SFN0.

Configuration	J_2/k_B	J_4/k_B	J_4/J_2
BFN0	2.19	6.25	2.85
SFN0	2.72	6.95	2.55

Dans l'arrangement de type I (BFN0a et SFN0a), les deux tiers des paires de moments magnétiques des seconds plus proches voisins sont alignées de manière antiferromagnétique, tandis que les seconds plus proches voisins restants et tous les quatrièmes plus proches voisins sont couplés ferromagnétiquement. Dans la structure de type II (BFN0b et SFN0b), il y a un nombre égal de seconds plus proches voisins alignés ferromagnétiquement et antiferromagnétiquement, tandis que tous les quatrièmes plus proches voisins sont alignés de manière antiferromagnétique.

Le super échange entre les quatrième plus proches voisins Fe^{3+} a lieu via des chemins à $180^\circ Fe - O - Nb - O - Fe$ le long de $\langle 100 \rangle_{cub}$, tandis que les seconds plus proches voisins sont couplés via 90° super échange. Autres schémas d'ordre de spins, possibles pour le réseau CFC avec seulement les interactions J_2 et J_4 , par exemple, celles décrites par Hines et al.³⁴ ne seront pas pris en considération dans le présent travail.

6.3.2 Discussions

La hiérarchie des interactions spin – spin dans les deux composés double pérovskite sans Plomb $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ et $SrFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ montre que l'interaction des seconds plus proche voisin J_4 a une valeur comparable à l'interaction J_2 entre plus proches voisins, ce qui dicte qu'une frustration est attendue dans l'orientation de spins dans ces composés .

On sait que les systèmes de verre de spin ont deux constituants de base, c'est-à-dire la frustration et le désordre. Celles-ci correspondent à des compétitions entre différents termes dans l'hamiltonien, donc ils ne peuvent pas être satisfaits simultanément. Outre la nature frustrée des interactions, un comportement magnétique frustré peut également être causé par un désordre cationique du site B, qui peut entraîner une gamme de différentes interactions concurrentes²⁹, ce qui renforce l'existence d'un comportement de verre de spin dans la pérovskite totalement désordonnée $SrFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$. Ainsi, le désordre de la distribution



cationique⁵ empêche la formation d'un état antiferromagnétique à basse température, malgré la concentration élevée de cations magnétiques.

Tandis que le *BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃* est une pérovskite partiellement désordonnée, et les valeurs des interactions peuvent révéler un état d'ordre magnétique de type II puisque $J_4 > J_2$ mais en contrepartie, ces valeurs sont comparables, alors que ce type se trouve lorsque les interactions NN sont faibles par rapport aux interactions NNN. Ainsi, ces valeurs révèlent plutôt un état à la limite d'un ordre magnétique de type II.

En discutons de la nature de l'anomalie de basse température (T_N) dans les propriétés magnétiques de BFN. Comme mentionné ci-dessus, la principale caractéristique de la structure BFN est celle de type NaCl, où les ions Fe forment un réseau cubique à faces centrées (CFC), et ces ions Fe interagissent avec chacun autre via les constantes d'échange J_2 et J_4 . Selon les formules de champ moléculaire, la température de Néel, dans un tel réseau, pour une transition vers l'ordre antiferromagnétique dit de type II se produit à :

$$T_{Néel}^{type II} = \frac{2S(S+1)}{3k_B} (-3J_4)$$

Où $S=5/2$, On obtient pour BFN $T_{II} \approx 109.3K$. La valeur de la température de Néel calculée de cette phase est relativement élevée par rapport à la valeur expérimentale de 25 K. Une explication est que la valeur de J rapportée provient de calculs LSDA+U, qui donnent souvent une surestimation. En plus, comme déjà mentionnée dans le chapitre précédent, de notre surestimation des valeurs de J en sous-estimons U. La réduction du paramètre d'échange réduit l'estimation ci-dessus de T_N de 109.3 K à 54.6 K. Mais c'est encore loin de la valeur expérimentale. Elle peut être aussi attribuée à l'utilisation de formules de champ moléculaire en quelles les fluctuations du paramètre d'ordre sont négligées. Aussi l'influence possible d'un effet de taille sur la mesure de la température critique doit être prise en compte, en raison des petites dimensions des domaines ordonnés dans des échantillons réels.

En reprenant le PFN, dans cette double pérovskite complexe multiférronique, la spectroscopie μ SR et la diffraction neutronique ont toutes les deux montrés qu'une transition vers un état de verre de spin qui coexiste avec l'ordre antiferromagnétique à longue portée se produit dans la pérovskite *PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃* à $T_g \cong 20K$ ³⁵. De même, cette transition a été interprété comme la formation d'une phase de verre de spin par Kumar et al.³⁶.



Et à 9 K, il existe des preuves expérimentales d'une seconde transition magnétique^{37,38}, un état magnétique de type relaxeur semblable aussi à celui du verre de spin.

Le calcul dans le chapitre précédent a montré de même que $J_4 > J_2$ pour ce composé, le paramètre du super échange des seconds plus proches voisins J_4 calculé à la même valeur dans les deux variantes ordonnées PFN5 et PFN0, car il se réfère au même chemin d'échange linéaire $Fe - O - Nb - O - Fe$. Tandis que la valeur de J_2 peut-être tiré à partir du **Tableau 5.4** ($J_2/k_B = 2.10$) et ces valeurs indiquent qu'à basse température, la structure antiferromagnétique pour une hypothétique PFN de type elpasolite est aussi à la limite d'une structure magnétique de type II, les valeurs sont comparables, ce qui explique l'apparition de même dans ce composé d'un comportement similaire à un état de verre de spin à 20 K.

Tableau 6.3.2. Valeurs des paramètres Super échange pour la configuration PFN0.

Configuration	J_2/k_B	J_4/k_B	J_4/J_2
PFN0	2.10	6.03	2.87

Les valeurs identiques de la faible interaction de super échange à longue portée J_4 entre $Fe - O - Nb - O - Fe$ appuient la suggestion que cet ordre à courte portée de Fe^{3+} et Nb^{5+} au site B (SRO) (elpasolite-type clusters) qui est similaire au verre de spin est responsable du comportement magnétique observé dans les composés à base de Fe à la température $T_{max} = 25K$. De plus, des études récentes sur le comportement magnétique à basse température, d'un de ces composés appartenant à la famille des niobates le $CaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (CFN), en utilisant des sondes macroscopique et microscopique³⁹ ont suggéré la présence d'amas de spin AFM de taille $\sim 2nm$ responsables du gel CSG (Cluster Spin Glass) dans le CFN.

Aussi leurs études sur la diffusion des neutrons révèlent que la taille des amas de spin corrélés AFM augmente légèrement en abaissant la température, mais les corrélations AFM n'ont pas pu se développer à des échelles de grande longueur probablement en raison de la nature frustré des interactions de super échange dans le CFN.

Cependant, Battle et al.²⁴ ont déjà supposé à partir des données de susceptibilité magnétique que CFN et BFN sont similaires. Ce qui justifie dans une certaine mesure les valeurs trouvés et permet de soutenir l'explication de l'existence à basse température dans les composés à base de Fe d'une échelle d'énergie magnétique de l'ordre des dizaines de Kelvin, $J_4 S(S + 1)/k_B = 8.75 J_4/k_B$ qui est au même ordre que T_{max} .



Comme, il est intéressant de parler de la controverse sur l'origine exacte de la coexistence dans le PFN de la phase magnétique SG en dessous de $T_g \sim 10K$ et la phase AFM d'ordre à longue portée (LRO) ^{27, 28, 35}. Selon l'un de ces modèles basés sur les mesures macroscopie, la phase LRO AFM du PFN résulte des amas percolatifs infinis de spins Fe^{3+} tandis que le vitreux est une conséquence du gel des amas de taille finie isolés avec spin Fe^{3+} non compensé. ²⁷ Ce modèle implique que les phases SG et LRO AFM se produisent sur deux sous-réseaux séparés. Cependant, aucune preuve directe de la présence de telles hétérogénéités à l'échelle nanométrique n'a été présentée dans Réf. ²⁷ car elle nécessite des sondes microscopiques comme la diffusion neutronique et études de Mössbauer. ^{28, 35} Dans le deuxième modèle, qui s'appuie sur des mesures microscopiques (neutrons et techniques de Mössbauer), d'autre part, la phase SG est censée résulter du système sous-réseau LRO AFM lui-même en raison du gel de la composante transversale de spin d'une manière vitreuse. ²⁸

Ainsi, La hiérarchie d'interactions trouvée dans ces pérovskites complexes, nous permet en premier temps d'appuie la vérification dans la référence ³⁹ de l'origine de la phase SG due à un antiferromagnétique à l'échelle nanométrique d'amas de spin corrélés proposés dans la Réf. ²⁷ Cependant, la cohérence globale de l'état CG (Cluster Glass) dans le PFN reste énigmatique. Le CG n'aurait probablement aucune chance de se former à des températures aussi élevées que 10 K, si seulement le voisin le plus proche de l'interaction super échange via des liaisons $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ était disponible. L' O^{2-} classique médiatisant le super échange le long de $\langle 001 \rangle$ peut être amélioré dans le PFN par le super échange le long de $\langle 111 \rangle$ via les ions Pb^{2+} ⁴⁰, ce qui aide le sous-système CG infini pour fusionner et révéler de véritables propriétés vitreuses. Alors que, la hiérarchie d'interactions dans le PFN montre bien que cette interaction d'échange qui est du troisième voisin (J_3), le long de la diagonale spatiale de la cellule pérovskite est négligeable. Ceci, nous permet de soutenir plutôt l'idée du deuxième modèle que la phase SG en dessous de $T_g \sim 10K$ peut être complètement différente, elle peut bien résulter du système sous-réseau LRO AFM lui-même et ceci compte tenu de la faiblesse du signal magnétoélectrique rapporté en dessous de 10 K dans le PFN en plus du fait que tous les spins Fe sont impliqués dans la création de l'ordre AF et de cette phase SG. ²⁸ En fin, il convient de mentionner ici que l'étude de la transition SG en ordre ⁴¹⁻⁴⁴ et en désordre ^{5, 41, 45, 46} des doubles pérovskites continue d'attirer d'énormes attentions dans la littérature actuelle.

6.3.3 Structure électronique

Afin de discuter les propriétés électroniques de $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, sur la **Figure 6.4**, nous traçons les densités d'états totale et partielles telles que calculées dans LSDA+ U en utilisant la structure de l'ordre des cations dans l'antiferromagnétique de type II. Ces densités présentant clairement le caractère isolant avec une bande interdite d'environ 1,90 eV. Comme requis pour un état antiferromagnétique, les deux canaux de spins affichent une DOS totale identique. C'est simple d'observer que les états proches du niveau de Fermi sont formés par les orbitales Ba 5*p*, Fe 3*d* et O 2*p*. Les états *d*- des atomes de Nb se trouvent dans la bande de conduction, en raison du d^0 -ness.

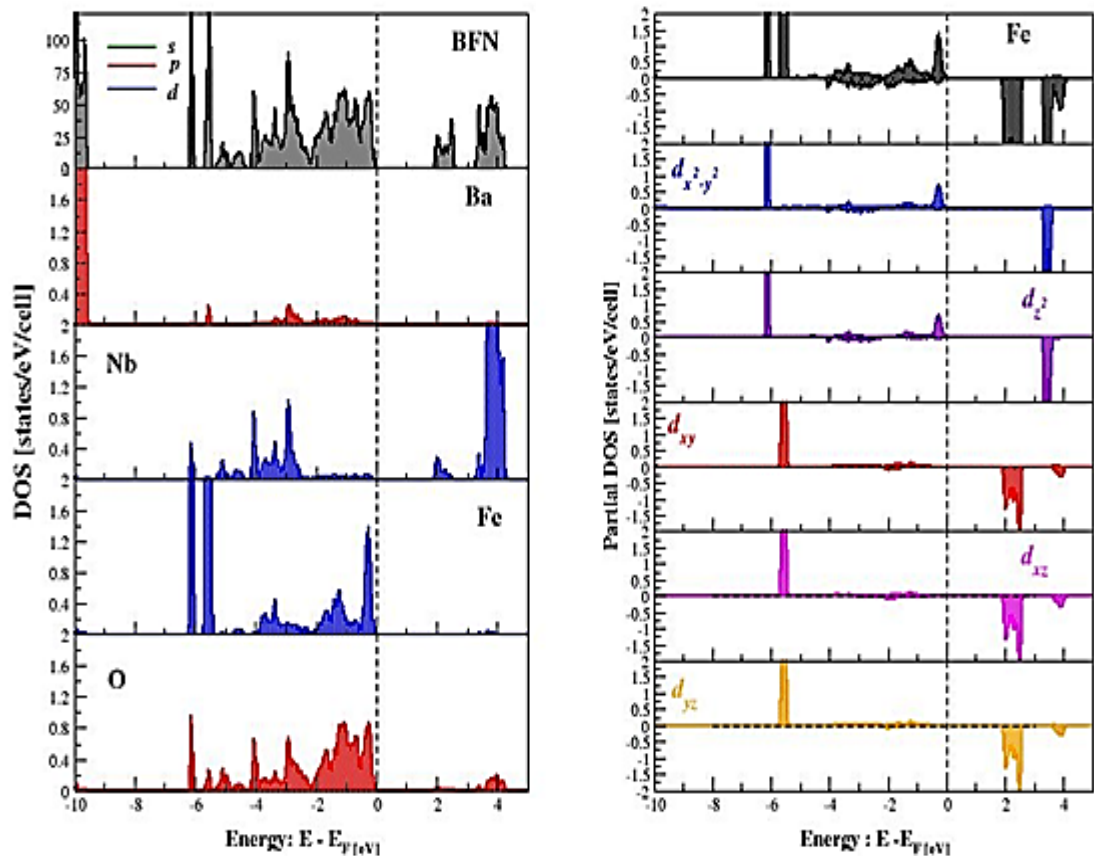


Figure. 6.4. a- (Couleur en ligne) Densité totale d'états résolus par spin (panneau supérieur) pour la structure BFN0b, $U=4$ eV. D'autres panneaux montrent des densités représentatives d'états projetés sur les fonctions de base (un pour chaque sorte d'ions), qui contribuent au maximum à la densité totale d'état près du niveau de Fermi. **b-** Densité partielle polarisée en spin des états de Fe-*d*.

Les bandes étroites autour de l'énergie de Fermi proviennent de même ici dans le BFN principalement des états Fe $3d$ (avec une certaine hybridation de l'oxygène) et sont divisées (**Figure 6.4b**) en t_{2g} (constitué des orbitales dxy , dyz , dxz) et e_g (constitué de $dx^2 - y^2$ et dz^2 orbitales) états comme prévu à partir de leur coordination octaédrique. Contrairement à la configuration PFN5 ordonnée, tous les atomes d'oxygène sont équivalents et sont positionnés entre les atomes de Fe et Nb.

6.4 Conclusion

La configuration chimique AFB0 peut être la seule configuration chimique réalisée dans des échantillons réels de BFN et SFN. Cette conclusion est basée sur le fait que cette configuration chimique qui représente le type le plus courant de l'ordre des sites B dans les doubles pérovskites possède l'énergie la plus basse parmi les énergies des structures ou configurations chimiques choisies. (Voir **Tableaux 6.1**). La nature frustrée des interactions dans ce type de réseau (CFC) en plus du désordre réduit la température critique de ces composés et empêche le développement d'un ordre AFM à longue portée. Comparé au PFN, la température de Néel qui aurait pu être beaucoup trop importante, de l'ordre de 400 K environ, comme déjà mentionné, si la configuration la plus basse PFN5 de Fe faiblement couplé en couche était la seule réalisée. Alors que selon le **Tableau 5.1**, d'autres configurations se mélangent et réduisent cette température à la valeur observée de 150 K.

De plus, la configuration AFN0 contient des spins Fe, qui n'ont pas de plus proches voisins interagissant avec eux, avec J_1 . Ainsi, la présence de courts chemins de super échange dans le PFN5 et son absence dans la structure AFN0 montre la corrélation existante entre la température de Néel et l'ordre cationique local dans le PFN.

Contrairement au PFN, les composés pérovskites sans plomb, $A(Fe_{0.5}M_{0.5})O_3$ avec les ions non magnétiques $A^{2+}(Ca, Ba, Sr)$ et $M^{5+}(Nb, Ta)$ n'affichent pas un ordre à longue portée ferroélectrique, bien que Nb^{5+} soit un ion ferroactif de type $4d^0$ ⁴⁷, ni de phase AFM, alors que la concentration de moments $3d Fe^{3+}$ au site B étant supérieur au seuil de percolation typique (d'un cubique simple antiferromagnétique d'Heisenberg $x_c = 0.307$ (Essam 1972)⁴⁸.



Cette différence peut aussi être attribuée à l'absence de paires isolées, $6s^2Pb^{2+}$, dans les composés sans plomb. ⁴⁰

De nombreux composés $A = Pb$ ont des transitions ferroélectriques au-dessus de la température ambiante, bien que la plupart soient antiferro-électriques. Donc, une combinaison appropriée de Pb et un cation B paramagnétique entraîne une multiferroïcité. ^{49, 50} De même, la paire d'électrons $6s^2$ peut améliorer la température de l'ordre magnétique. ⁴⁰



Références

- ¹ W. E. Pickett, D. J. Singh, Phys Rev B **53**, 1146 (1996).
- ² K-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura. Nature, **395**, 677 (1998).
- ³ R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp, A. E. White et al. Nature **332**, 814 (1988).
- ⁴ J. B. Goodenough, J. M. Longo, In: Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology, new series, group III: crystal and solid state physics. Magnetic and other properties of oxides and related compounds, part A, vol. 4. Berlin: Springer; 1970. P. 126.
- ⁵ P.D. Battle, T. C. Gibb, C. W. Jones, F. Studer, J. Solid State Chem, **78**, 281 (1989).
- ⁶ C. R. Wiebe, J. E. Greedan, P. P. Kyriakou, G. M. Luke, J. S. Gardner, A. Fukaya, et al., Phys Rev B **68**,134410 (2003).
- ⁷ P. D. Battle, J. B. Goodenough, R. Price, J. Solid State Chem., **46**, 234 (1983).
- ⁸ P. D. Battle, C. W. Jones, J. Solid State Chem., **78**, 108 (1989).
- ⁹ S. J. Makowski, J. A. Rodgers, P. F. Henry, J. P. Attfield, J-W. G. Bos, Chem. Mater., **21**, 264 (2008).
- ¹⁰ E. Rodríguez, M. L. Lopez, J. Campo, M. L. Veiga, C. Pico, J. Mater. Chem., **12**, 2798 (2002).
- ¹¹ L. Ortega-San Martin, J. P. Chapman, L. Lezama, J. Sanchez-Marcos, J. Rodríguez-Fernandez, M. I. Arriortua, et al. J. Mater. Chem., **15**, 183 (2005).
- ¹² P. D. Battle, W. J. Macklin, J. Solid State Chem., **52**, 138 (1984).
- ¹³ E. V. Kuz'min, S. G. Ovchinnikov, D. J. Singh, Phys Rev B **68**, 024409 (2003)
- ¹⁴ Y.Y. Li, Phys. Rev. **84**, 721 (1951).
- ¹⁵ J.M. Ziman, Proc. R. Soc. London, Ser. A **66**, 89 (1953).
- ¹⁶ D. ter Haar and M.E. Lines, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A **255**, 1 (1962).
- ¹⁷ G. P. Blasse, Res Rep, **20**, 327(1965).
- ¹⁸ Singh RP, V Tomy C. Phys Rev B 2008;78:24432.
- ¹⁹ S. Vasala, M. Karppinen, Progress in Solid State Chemistry **43**, 1-36 (2015).
- ²⁰ K. Binder and A. P. Young, Rev. Mod. Phys., **58**, 801 (1986).
- ²¹ D. Chowdhury, Spin Glasses and Other Frustrated Systems, World Scientific Publishing, Singapore, 1986.
- ²² H. Maletta and W. Felsch, Phys. Rev. B **20**, 1245 (1979).

- ²³ R. Rodríguez, A. Fernández, A. Isalgué, J. Rodríguez, A. Labrata, J. Tejada, and X. Obradors, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **18**, L401 (1985).
- ²⁴ P. D. Battle, T. C. Gibb, A. J. Herod, S.-H. Kim, and P. H. Munns, *J. Mater. Chem.*, **5**, 865 (1995).
- ²⁵ K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, and N. M. Masaki, *J. Solid State Chem.*, **154**, 591 (2000).
- ²⁶ M. Maryško, V. V. Laguta, I. P. Raevski, R. O. Kuzian, N. M. Olekhovich, A. V. Pushkarev, Y. V. Radyush, S. I. Raevskaya, V. V. Titov, and S. P. Kubrin, *AIP Adv.* **7**, 056409 (2017).
- ²⁷ W. Kleemann, V. V. Shvartsman, P. Borisov, and A. Kania, *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 257202 (2010).
- ²⁸ S. Chillal, M. Thede, F. J. Litterst, S. N. Gvasaliya, T. A. Shaplygina, S. G. Lushnikov, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **87**, 220403(R) (2013).
- ²⁹ T. C. Gibb, *J. Mater. Chem.*, **3**, 441 (1993).
- ³⁰ M. Marysko, V. V. Laguta, I. P. Raevski, R. O. Kuzian, N. M. Olekhovich, A. V. Pushkarev, Y. V. Radyush, S. I. Raevskaya, V. V. Titov, and S. P. Kubrin, *AIP Advances* **7**, 056409 (2017)
- ³¹ K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu and N. M. Masaki, *Journal of Solid State Chemistry* **154**, 591-597 (2000)
- ³² G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* **64**, 195134, (2001).
- ³³ H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976).
- ³⁴ R. I. Hines, N. L. Allan, G. S. Bell, and W. C. MacKrodt, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 7105 (1997).
- ³⁵ G. M. Rotaru, B. Roessli, A. Amato, S. N. Gvasaliya, C. Mudry, S. G. Lushnikov, and T. A. Shaplygina, *Phys. Rev. B* **79**, 184430 (2009).
- ³⁶ A. Kumar, R. S. Katiyar, C. Rinaldi, S. G. Lushnikov, and T. A. Shaplygina, *Applied Physics Letters* **93**, 232902 (2008).
- ³⁷ W. Brixel, Ph.D. thesis, Genève University (Suisse), 1987.
- ³⁸ W. Brixel, J.-P. Rivera, A. Steiner, and H. Schmid, *Ferroelectrics* **79**, 201 (1988).
- ³⁹ A. Kumar, A. Senyshyn, and D. Pandey, *Phys. Rev. B* **99**, 214425 (2019).
- ⁴⁰ I. P. Raevskiet et al., *Phys. Rev. B* **80**, 024108 (2009)
- ⁴¹ K. Naveen, M. Reehuis, P. Adler, P. Pattison, A. Hoser, T. K.Mandal, U. Arjun, P. K. Mukharjee, R. Nath, C. Felser, and A. K. Paul, *Phys. Rev. B* **98**, 224423 (2018).
- ⁴² M. A. de Vries, A. C. Mclaughlin, and J.-W. G. Bos, *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 177202 (2010).



- ⁴³ A. K. Azad, J. M. Wikberg, S.-G. Eriksson, A. Khan, P. Svedlindh, and J. T. S. Irvine, Phys. Rev. B **77**, 064418 (2008).
- ⁴⁴ C. R. Wiebe, J. E. Greedan, P. P. Kyriakou, G. M. Luke, J. S. Gardner, A. Fukaya, I. M. Gat-Malureanu, P. L. Russo, A. T. Savici, and Y. J. Uemura, Phys. Rev. B **68**, 134410 (2003).
- ⁴⁵ R. Pradheesh, H. S. Nair, G. R. Haripriya, A. Senyshyn, T. Chatterji, V. Sankaranarayanan, and K. Sethupathi, J. Phys.: Condens. Matter **29**, 095801 (2017).
- ⁴⁶ J. K. Murthy and A. Venimadhav, J. Appl. Phys. **113**, 163906 (2013).
- ⁴⁷ R. E. Cohen, Nature (London) **358**, 136 (1992).
- ⁴⁸ A. B. Harris, J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, 1671 (1974).
- ⁴⁹ L. G. Sevastynaova, E. V. Zubova, V. V. Gagulin, Y. N. Venevtsev, Russ J. Inorg. Chem., **24**, 1787 (1979).
- ⁵⁰ S. A. Ivanov, P. Nordblad, R. Mathieu, R. Tellgren, C. Ritter, Dalt. Trans., **39**, 11136 (2010).

Conclusion Générale

Nous avons étudié dans cette thèse le rôle du désordre sur les propriétés magnétiques du composé complexe $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ double pérovskite multiferroïque, cette étude a nécessité l'utilisation d'une méthode permettant le calcul des interactions à partir de système simplifié. Pour arriver à cette fin, nous avons utilisé un modèle chimique qui représente sa structure et pour son comportement un hamiltonien modèle.

Sur la base des calculs ab-initio, nous avons trouvé que le composé $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ a principalement un ordre à courte portée en couches (PFN5) et peut être décrit par le modèle d'Heisenberg $J_1 - J_2$ antiferromagnétique sur le réseau, qui est obtenu à partir du réseau cubique simple en supprimant la moitié de ses sites. Les chemins J_1 et J_2 sont les interactions primaires, qui apparaissent dans un réseau carré bidimensionnel dans le plan cristallographique ab (couches de pérovskite). L'interaction magnétique dominante est le super échange J_1 ($Fe - O - Fe$) entre les ions Fe^{3+} ($S = 5/2$) occupant des positions voisines les plus proches dans le sous-réseau B de la structure de pérovskite ABO_3 . L'interaction J_2 second-plus proche-voisin qui correspond aux sites séparés par la diagonale de la face de la cellule élémentaire pérovskite est beaucoup plus petite.

Ces couches sont magnétiquement corrélées les unes aux autres via des interactions J_4 plutôt faibles, qui contribuent aux arrangements entre les couches (l'ordre magnétique tridimensionnel (3D)). Cette interaction entre les quatrièmes voisins, c'est-à-dire l'interaction entre les spins séparés par deux fois la distance, correspondant au trajet Fe-O-Nb-O-Fe est 15 fois plus petite que la premier J_1 . J_4 a une valeur comparable à J_2 mais est environ 30% plus grande. Tandis que l'interaction du troisième voisin J_3 le long de la diagonale spatiale de la cellule pérovskite est négligeable.

Nos résultats montrent que les différences d'énergie de la DFT sont proches des résultats du modèle d'Heisenberg, qui signifie que les interactions d'échange J_i peuvent être considérées comme indépendantes de la configuration chimique et que le modèle utilisé, le modèle d'Heisenberg décrit bien la partie magnétique de l'énergie totale.

Cette vérification nous a donné la possibilité d'utiliser un seul ensemble de paramètres du modèle Heisenberg pour toutes les configurations chimiques, et par conséquent, pour le composé PFN désordonné.



Après le calcul des paramètres d'échange, nous avons commencé par modéliser les propriétés thermodynamiques qui le décrivent, et en premier lieu la température de Néel. En supposant que seule la configuration chimique en couche PFN5 la plus stable serait réalisée, l'estimation de cette température en utilisant une formule empirique était de $T_N = 564 K$ et cette valeur surestime considérablement la valeur expérimentale de $150 K$. D'une part, cette surestimation est due à une surestimation des valeurs de J . Mais la raison principale est le désordre dans le sous-réseau B de telle sorte que d'autres configurations chimiques coexistent avec la configuration chimique PFN5.

Ces valeurs ab-initio étaient ensuite utilisées pour construire une entrée pour les différentes configurations chimiques et de calculer la susceptibilité magnétique en fonction de la température $\chi(T)$ par développement à haute température (HTE).

Les valeurs d'énergie d'échange trouvés (c'est-à-dire $J/K_B \sim 100 K$) sont comparables aux températures de mesure qui sont de plusieurs centaines de Kelvins sous conditions normales de laboratoire (ce qui doit être utilisé dans notre cas) et dans ce cas la susceptibilité n'obéit pas à la loi de Curie-Weiss qui découle du développement du HTE de second ordre. Cela nous a amené à un HTE d'ordre dix, qui est critique pour les systèmes où l'échelle d'échange $JS(S+1)$ est égale ou supérieure à l'échelle d'énergie thermique.

Les résultats montrent que la réponse dépend à la fois du degré des interactions et d'un arrangement mutuel de spins. Les configurations ne contenant que des spins Fe, qui n'ont pas de plus proches voisins interagissant avec eux, avec J_1 , leur susceptibilité est sensiblement plus grande que la susceptibilité des configurations où chaque ion Fe^{3+} a au moins un Fe voisin qui occupe la position du plus proche voisin dans le sous-réseau B. Ce qui nous laisse conclure que la contribution importante à la susceptibilité magnétique à basse température dans le PFN est due essentiellement aux spins interagissant faiblement.

Pour plus de précision, nous avons essayé de comparer nos calculs de susceptibilité avec l'expérimental, bien sûr cette comparaison est compliquée en raison du désordre dans le sous-réseau B. L'accord avec l'expérience n'a pu être qu'en remettant à l'échelle les valeurs d'interaction $J'_i = \kappa J_i$. Pour ce faire, nous avons supposé que nous avons surestimé les interactions magnétiques (c'est-à-dire sous-estimé U). En plus notre expérience nous a montré que les ratios d'interactions calculés sont plus fiables que leurs valeurs absolues.

L'accord avec l'expérimental était pour $\kappa = 0.75$ dans l'intervalle de température $100 \lesssim T \lesssim 300 K$. Mais il s'est avéré que pour améliorer cet accord, il faut



utiliser des super cellules plus grandes qui incluraient plus de configurations ayant des spins Fe interagissant faiblement pour mieux modéliser le désordre.

Finalement, les données de susceptibilité contredisent à la fois la dominance de la configuration PFN5 et la distribution aléatoire. Les données probantes en faveur du poids accru des configurations avec des spins Fe qui interagissent faiblement. Cela peut également être la raison de la réduction de T_N .

Dans les composés pérovskites sans plomb BFN et SFN, l'ordre est principalement de type NaCl (AFB0), seules les interactions faibles du deuxième et du quatrième plus proche voisin, respectivement J_2 et J_4 , existent. J_4 de même a une valeur comparable à J_2 mais est environ 60% plus grande. La nature frustrée des interactions dans ce type de réseau réduit la température critique de ces composés et empêche le développement d'un ordre AFM à longue portée. la faible interaction de super échange à longue portée J_4 entre Fe-O-Nb-O-Fe correspondant à l'ordre à courte portée de Fe^{3+} et Nb^{5+} au site B (SRO) (elpasolite-type clusters) qui est similaire au verre de spin est responsable du comportement magnétique observé dans les composés à base de Fe à la température $T_{max} = 25K$. Ainsi, la hiérarchie d'interactions trouvée dans ces composés sans plomb nous permet de soutenir l'explication donnée dans le chapitre 5 pour le PFN de l'existence à basse température d'une échelle d'énergie magnétique de l'ordre des dizaines de Kelvin, $J_4 S(S + 1)/k_B = 8.75 J_4/k_B$ qui est au même ordre que T_{max} .

De manière plus générale, il semble nécessaire d'étendre l'étude que nous avons effectuée à d'autres composés double pérovskite à base de Fe, afin de déterminer si les conclusions tirées de ce travail peuvent être élargies à d'autres matériaux.

Appendice A:

Méthode numérique : Développement en sérié à haute température (HTE)

I-Introduction

Les systèmes magnétiques décrits par l'hamiltonien d'Heisenberg :

$$H = \sum_{\mu < \nu} J_{\mu\nu} S_{\mu} \cdot S_{\nu} \quad (1)$$

représentent un domaine actif de recherche théorique et expérimentale ¹. La description précise de ces systèmes quantiques à plusieurs corps est le but fondamental des investigations théoriques. La comparaison avec des études expérimentales nécessite généralement le calcul des propriétés physiques dépendantes de la température, telles que la susceptibilité χ et la chaleur spécifique C .

Le modèle d'Heisenberg est un modèle de base pour décrire les propriétés physiques des isolants magnétiques. Malgré sa simplicité, la thermodynamique du modèle est généralement inconnue.

Pour les systèmes de spin non frustré, la technique quantique de Monte Carlo (MC) est un outil approprié pour fournir des données précises, mais il n'est pas applicable en raison du problème de signe pour les modèles de spin quantique frustrés ². Pour les systèmes frustrés unidimensionnel (1D), l'approche de groupe de renormalisation de la matrice de densité ³ donne des résultats précis dans toute la plage de température. Pour un système de spin quantique frustré en dimension $D > 1$, les méthodes précises pour calculer les propriétés thermodynamiques sont notoirement rares. Résultats assez raisonnables pour des températures arbitraires T peuvent être obtenu, par exemple, par une technique de fonction Green du second ordre, voir, e. g. , Réf. ⁴⁻⁵. Cependant, l'application de cette méthode nécessite beaucoup d'expérience technique. Par conséquent, une approche simple mais universelle est souhaitable. Une méthode bien établie répondant à ce critère est le développement à haute température (HTE). Depuis souvent les résultats expérimentaux, e. g. , pour la susceptibilité, sont disponible dans une large plage de températures (y compris les températures dépassant l'échelle d'énergie fixée par la principale constante d'échange J , i. e. , pour $kT \gg |J|$), le HTE peut servir de méthode pour extraire les constantes d'échange du modèle d'Heisenberg à partir de données expérimentales.

Le développement à haute température (HTE) est une approche universelle simple pour calculer les quantités thermodynamique pour les systèmes magnétiques non frustrés comme frustrés .Pour les modèles d'Heisenberg, cette méthode a été introduite dans un premier article d'Opechowski ⁶, basé sur une méthode d'évaluation approximative de la fonction de partition. Dans les années 1950 et des années 1960, la méthode a été perfectionnée et a été largement appliquée à divers systèmes d'Heisenberg, voir, par exemple, Réf. ⁸⁻¹².

La méthode HTE est désormais bien établie et son application aux systèmes magnétiques est un outil de base en physique théorique, voir Réf. ¹³ et ¹⁴, et leurs références.

II. BREVE EXPLICATION DE LA MÉTHODE

Nous considérons le développement HTE de quantités extensives f , par exemple, susceptibilité χ ou chaleur spécifique C , de la forme :

$$f^\Sigma(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n^{\Sigma,f} \beta^n. \quad (2)$$

Ici β est l'inverse sans dimension de la température $\beta = \frac{J}{k_B T}$, où J est une énergie d'échange typique, et l'indice Σ indique la dépendance au système de spin Σ , qui est donnée par l'hamiltonien (1) et la valeur du nombre quantique de spin s .

Ici on cherche plutôt une extension HTE valable pour les systèmes Heisenberg arbitraires.

Fait intéressant, les coefficients $C_n^{\Sigma,f}$ dans (2) peuvent être écrits sous forme de produits scalaires entre deux vecteurs Q et p tel que le premier vecteur Q ne dépend que du système de spin mais pas sur s , et le second p ne dépend que de la quantité considérée f et le nombre quantique de spin s . L'ensemble d'indices de vecteurs p et Q peut être identifié avec des ensembles finis G_n^f de multi graphes, voir Réf. ¹⁶ pour les détails. Ainsi, le produit scalaire de Q et p est une somme sur des multi graphes $G \in G_n^f$,

$$C_n^{\Sigma,f} = \sum_{G \in G_n^f} Q^\Sigma(G) p^f(G) \quad (3)$$

Pour donner un exemple élémentaire, considérons $f = \chi$, la susceptibilité uniforme de champ nul . En simplifiant un peu la notation, on peut écrire :

$$\chi(\beta) = Q(G_0)p_0\beta + Q(G_1)p_1\beta^2 + [Q(G_2)p_2 + Q(G_3)p_3]\beta^3 + Q(\beta^4). \quad (4)$$

ici

$$p_0 = \frac{1}{3}r, \quad r = s(s+1), \quad (5)$$

$$p_1 = -\frac{2}{9}r^2, \quad p_2 = -\frac{1}{18}r^2, \quad p_3 = \frac{2}{27}r^3, \quad (6)$$

$$\mathcal{G}_0 = \bullet, \quad \mathcal{G}_1 = \bullet\text{---}\bullet, \quad \mathcal{G}_2 = \bullet\text{---}\bullet\text{---}\bullet, \quad \mathcal{G}_3 = \bullet\text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---}\bullet, \quad (7)$$

$$\mathcal{Q}(\mathcal{G}_0) = N \quad (\text{nombre de spins}), \quad (8)$$

$$\mathcal{Q}(\mathcal{G}_1) = \sum_{\mu < \nu} J_{\mu\nu}, \quad \mathcal{Q}(\mathcal{G}_2) = \sum_{\mu < \nu} J_{\mu\nu}^2, \quad \mathcal{Q}(\mathcal{G}_3) = \sum_{\lambda < \mu < \nu} J_{\lambda\mu} J_{\mu\nu} \quad (9)$$

Dans cet exemple, les $p^f(\mathcal{G})$ sont des polynômes dans la variable $r \equiv s(s+1)$ de la forme $p^f(\mathcal{G}) = \sum_{\nu=0}^n a^\nu r^\nu$, où n est l'ordre de HTE dans (3). Cela vaut, en général. Aussi, généralement, les $\mathcal{Q}^\Sigma(\mathcal{G})$ sont des polynômes dans les constantes de couplage $J_{\mu\nu}$ qui peuvent être calculé en considérant les différentes façons d'intégrrer le graphe \mathcal{G} dans le système de spin. Par exemple, chaque cartographie de trois chaînes $\bullet\text{---}\bullet\text{---}\bullet$ sur trois spins avec des nombres $\lambda < \mu < \nu$ donne lieu à un terme $J_{\lambda\mu} J_{\mu\nu}$ dans $\mathcal{Q}^\Sigma(\mathcal{G})$. La condition $\lambda < \mu < \nu$ garantit que différentes intégrations résultant des symétries de \mathcal{G} ne sont comptées qu'une seule fois. C'est aussi typique pour la situation générale.

Pour la détermination de $\mathcal{Q}^\Sigma(\mathcal{G})$, il existe des logiciels d'ordinateur. D'autre part, la méthode utilisée a déterminé les polynômes universels $p^f(\mathcal{G})$ pour $f = \chi, C$ et $\gamma(\mathcal{G}) \leq 10$, voir Réf. ¹⁵. a été expliquée en détail dans Réf. ¹⁶.

Les données auxiliaires cruciales sont les polynômes $p^{(t)}(\mathcal{G})(r)$ résultant des moments de l'hamiltonien de Heisenberg (1) via

$$\tilde{t}_n = Tr H^n = (2s+1)^n \sum_{\mathcal{G} \in \mathcal{G}_n^{(t)}} \mathcal{Q}^\Sigma(\mathcal{G}) p^{(t)}(\mathcal{G}). \quad (10)$$

Dans ce cas, on peut montrer que les polynômes sont de la forme $p^{(t)}(\mathcal{G}) = \sum_{\nu=g}^{\gamma} a^\nu r^\nu$

où $g = g(\mathcal{G})$ est le nombre de sommets de \mathcal{G} et $\gamma = \gamma(\mathcal{G})$ est le nombre d'arêtes.

Ces polynômes ont été essentiellement déterminés numériquement en calculant $Tr H^n$ et $\mathcal{Q}^\Sigma(\mathcal{G})$, pour un nombre approprié de systèmes de spin choisis au hasard, puis résoudre le système linéaire d'équations (10) pour $p^{(t)}(\mathcal{G})$. Cela doit être répété pour différentes valeurs de $s = 1/2, 1, 3/2, \dots$, afin d'estimer les coefficients rationnels des polynômes $p^{(t)}(\mathcal{G})(r)$, $r = s(s+1)$.

De $p^{(t)}(\mathcal{G})$, on déduit les «Moments magnétiques» :

$$\tilde{\mu}_n \equiv Tr(S_3^2 H^n) = (2s+1)^n \sum_{\mathcal{G} \in \mathcal{G}_n^{(m)}} \mathcal{Q}^\Sigma(\mathcal{G}) p^{(m)}(\mathcal{G}). \quad (11)$$

et, à partir de $\tilde{\xi}_n$ et $\tilde{\mu}_n$, la série HTE pour $C(\beta)$ et $\chi(\beta)$. Dans cette dernière étape, les produits de $Q^\Sigma(\mathcal{G})$ se produiront ainsi que contributions de graphes déconnectés. Afin d'obtenir des quantités manifestement importantes, ces diverses conditions doivent être annulées au moyen de certaines «règles de produit» de la forme

$$Q^\Sigma(\mathcal{G}_\mu)Q^\Sigma(\mathcal{G}_\nu) = \sum_\lambda C_{\mu\nu}^\lambda Q^\Sigma(\mathcal{G}_\lambda) \quad (12)$$

Tous les calculs décrits dans cette section impliquent un nombre total de 7355 graphiques. Surtout, ces étapes menant des moments de la série HTE ont été réalisés avec l'aide du système d'algèbre informatique MATHEMATICA 8.0.¹⁷

Références

- ¹ C. Lhuillier and G. Misguich, in *High Magnetic Fields: Applications in Condensed Matter Physics and Spectroscopy*, edited by C. Berthier, L. P. Lévy, and G. Martinez, Lecture Notes in Physics Vol. 595 (Springer, Berlin, 2001), pp. 161–190; G. Misguich and C. Lhuillier, in *Frustrated Spin Systems*, edited by H. T. Diep (World Scientific, Singapore, 2005), pp. 229–306; J. Richter, J. Schulenburg, and A. Honecker, in *Quantum Magnetism*, edited by U. Schollwöck, J. Richter, D. J. J. Farnell, and R. F. Bishop, Lecture Notes in Physics Vol. 645 (Springer, Berlin, 2004), pp. 85–153; *Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory*, edited by C. Lacroix, P. Mendels, and F. Mila (Springer, Berlin, 2011).
- ² M. Troyer and U.-J. Wiese, Phys. Rev. Lett. **94**, 170201 (2005).
- ³ U. Schollwöck, Rev. Mod. Phys. **77**, 259 (2005); Ann.Phys. (NY) **326**, 96 (2011).
- ⁴ P. Froebrich and P.J. Kuntz, Physics Reports **432**, 223 (2006).
- ⁵ D. Schmalfuß, J. Richter, and D. Ihle, Phys. Rev. B **72**, 224405 (2005).
- ⁶ M. Hantel, J. Richter, D. Ihle, and S.-L. Drechsler, Phys. Rev. B **81**, 174421 (2010).
- ⁷ W. Opechowski, Physica **4**, 181 (1937).
- ⁸ G. S. Rushbrooke and P. J. Wood, Proc. Phys. Soc., London, Sect. A **68**, 1161 (1955).
- ⁹ P. J. Wood and G. S. Rushbrooke, Proc. Phys. Soc., London, Sect. A **70**, 765 (1957).
- ¹⁰ G. S. Rushbrooke and P. J. Wood, Mol. Phys. **1**, 257 (1958).
- ¹¹ P. J. Wood and N. W. Dalton, Phys. Rev. **159**, 384 (1967).
- ¹² N. W. Dalton and D. E. Rimmer, Phys. Lett. **29A**, 611 (1969).
- ¹³ G. S. Rushbrooke, G. A. Baker, Jr., and P. J. Wood, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and M. S. Green (Academic, London, 1974), Vol. 3, p. 245.
- ¹⁴ J. Oitmaa, C. J. Hamer, and W. H. Zheng, *Series Expansion Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006).
- ¹⁵ See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.89.014415> for five files: (i) manual.pdf, (ii) HTE10.tar.gz, (iii) Supplemental Material 1.nb, (iv) Supplemental Material 2.nb, and (v) Supplemental Material 3.nb. (i) contains a manual on how to use the code; (ii) contains the code itself; (iii)–(v) contain three MATHEMATICA 8.0.1 files containing the coefficients of the HTE of the moments, the specific heat, and the zero-field uniform susceptibility for general Heisenberg Hamiltonians up to tenth order.
- ¹⁶ H.-J. Schmidt, A. Lohmann, and J. Richter, Phys. Rev. B **84**, 104443 (2011).
- ¹⁷ Andre Lohmann, Heinz-Jürgen Schmidt, and Johannes Richter, Phys. Rev. B **89**, 014415 (2014)

**Tenth-order high-temperature expansion for the susceptibility and the specific heat of spin- s Heisenberg models with arbitrary exchange patterns:
Application to pyrochlore and kagome magnets
Phys. Rev. B **89**, 014415 (2014)**

Brief explanation how to explicitly get the HTE series for concrete Heisenberg models using the provided C++ program

Authors: Andre Lohmann¹, Heinz-Jürgen Schmidt² and Johannes Richter¹
email: johannes.richter@physik.uni-magdeburg.de

¹Institut für Theoretische Physik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, PF 4120, D - 39016 Magdeburg, Germany

²Universität Osnabrück, Fachbereich Physik, Barbarastr. 7, D - 49069 Osnabrück, Germany

We encoded our HTE algorithm in a C++ program which allows to get explicitly the HTE series for concrete Heisenberg models. The code can be downloaded and freely used, e.g., on a state-of-the-art personal computer. To use the program the knowledge of C++ programming is not required. Let us briefly illustrate how to use the program.

1. General information

The C++ program calculates the coefficients of the HTE series of the susceptibility χ up to 10th order, the internal energy U up to 9th order and the specific heat C up to 10th order for a general Heisenberg model with up to four different exchange parameters labeled by j_1, j_2, j_3, j_4 . There are two output modes. In the first one analytical expressions for the coefficients of the HTE as polynomials of j_1, j_2, j_3 and j_4 are obtained. In the second one the temperature dependence of χ, U and C for specific values of j_1, j_2, j_3 and j_4 are calculated numerically. Except the 'raw' HTE data in the output file also the Padé approximants (Padé [4,6], [5,5], [6,4] for $\chi(T)$ and $C(T)$, Padé [4,5], [5,4] for $U(T)$) for the HTE series are given. To use the second mode the `-g` parameter must be set.

The first step is to compile the C++ source code. There is a **Makefile** included in the package designed for a LINUX computer with a gnu-C++ compiler (version 4.5 or higher, C++11 Language Features are needed) to create an executable file **hte10** just by running 'make' in the directory with the source code files. By using the program on a computer with another operating system the compilation has to be adapted accordingly.

Before running the executable file you have to write a definition file defining your concrete Heisenberg system you want to investigate. This file contains the non-zero exchange integrals in the interaction matrix of the considered Heisenberg system, i.e. information on the interacting spin pairs (i, j) as well as the corresponding exchange parameters J_{ij} . Note that finite systems also can be considered, thus allowing the comparison with exact diagonalization data. Then the set of interacting spin pairs (i, j) is per se finite. In case you want to consider infinite lattice systems in principle this set is also infinite, but a finite-lattice representative can be used to calculate the HTE series. However, this finite-lattice representative must be large enough to avoid boundary effects. Since the 10th order terms contain lattice paths along the J_{ij} bonds with up to 10 steps the representative must allow more than 10 steps for any combination of exchange paths without reaching the boundaries when starting from a unit cell located in the center of the finite-lattice representative (which we will call *central unit cell* in what follows). Note that a unit cell here means the magnetic unit cell matching to the symmetry of the exchange matrix. When using a finite-lattice representative with periodic boundary conditions, of course, any unit cell can serve as the central unit cell. The definition file has to be copied to that directory which contains the HTE code and the corresponding executable file **hte10**. Below we give more detailed information on the definition file. Moreover, some examples for definition files are also included in this package, see below.

2. Structure of the definition file

In the program package three examples for a definition file are included, namely (i) the square lattice J_1 - J_2 model (definition file 'square.def'), (ii) the pyrochlore-lattice Heisenberg model (definition file 'pyrochlore.def'), and (iii) the Heisenberg model on the kagome lattice (definition file 'kagome.def'). The first two examples are discussed in H.-J. Schmidt, A. Lohmann, and J. Richter, *Eighth-order high-temperature expansion for general Heisenberg Hamiltonians*, Phys. Rev. B **84**, 104443 (2011). The kagome as well as again the pyrochlore lattices are discussed in A. Lohmann, H.-J. Schmidt and J. Richter, *Tenth-order high-temperature expansion for the susceptibility and the specific heat of spin- s Heisenberg models with arbitrary exchange patterns: Application to pyrochlore and kagome magnets* Phys. Rev. B **89**, 014415 (2014). The definition file shall contain information on the number of sites in the system (respectively on the corresponding finite-lattice representative), the

number of non-zero exchange bonds, the number of sites in the unit cell, the labels of the spins (site numbers) in the central unit cell, and the exchange matrix itself.

The following lines show a simple example of a definition file for an elementary square with nearest-neighbor exchange j_1 and next nearest-neighbor exchange j_2 .

```
# 4-spin-system
# with 2 different exchange parameters j1 (NN) and j2 (diagonal NNN)
#
# 0 1
# *----*
# | \ / |
# | / \ |
# *----*
# 3 2
#
# Number of sites | Number of bonds | Number of sites in the unit cell
4 6 1
# site in the central unit cell (for this example: any site)
0
# Bond s1 s2 J
0 0 1 j1
1 0 2 j2
2 0 3 j1
3 1 2 j1
4 1 3 j2
5 2 3 j1
# end of file
```

At the beginning of the file an arbitrary number of comment lines (starting with #) are allowed to describe the system. In the line below the comment line

```
# Number of sites | Number of bonds | Number of sites in the unit cell
```

the total number of sites, the number of bonds and the number of sites in the unit cell are given. Next the numbers of the different sites in the central unit cell have to be given (one site per line), in the above example it is site 0 (because of the symmetry it could be any site). However, for the kagome lattice with three sites per unit cell in the definition file 'kagome.def' it reads for example

```
# site numbers in the central unit cell
```

```
0
2
4
```

This means that the sites in the central unit cell carry the numbers 0, 2 and 4. Below a further comment line

```
# Bond s1 s2 J
```

all bonds are listed, for example a particular line may read:

```
2 0 3 j1
```

Here is the

1st column: number of the bond, here bond number 2

2nd column: number of the first spin of the bond number 2, here 0

3rd column: number of the second spin of the bond number 2, here 3

4th column: symbol for the bond strength between spins 0 and 3, here j_1 .

3. Start of the program, input and output parameters

The following line and the table show how to run the executable file as well as all parameters of the program and its explanations.

```
./hte10 -i def [-mt] [-s spin] [-o out] [-d] [-g] [-tm Tm] [-dt dT] [-j1 J1] [-j2 J2] [-j3 J3]
[-j4 J4]
```

parameter	description	default value
def	name of the definition file	-
spin	spin length of the Heisenberg system, i.e. for $s=3/2$, set 1.5	0.5

out	name of the output file	out.dat
-mt	use of multi threads	not set
-d	detailed results for every graph are given in out.dat	not set
-g	susceptibility and specific heat for the temperature interval 0...Tm in steps of dT are calculated	not set
Tm	-	100
dT	-	0.05
J1,J2,J3,J4	set the bonds 'Jn' to the specified value if -g is set	0

Note that there is a special option to consider classical unit vector spins replacing [-s spin] by [-cl]. Typically it takes only a few seconds to get the result. For 3D models it may take a few minutes or in exceptional cases some hours. To be more specific we give two examples how to start the executable file.

Example (i)

```
./hte10 -i kagome.def -s 2.0 -o kagome_s_2.0.out
```

Here in the output file 'kagome_s_2.0.out' the coefficients of the HTE series as analytical expressions in j_1 for the kagome lattice (definition file 'kagome.def') are given. The data in 'kagome_s_2.0.out' correspond to Eqs. (B1) and (B1) in Phys. Rev. B **89**, 014415 (2014) by setting $s = 2$.

Example (ii)

```
./hte10 -i square.def -s 0.5 -o data_square_s_0.5.out -j1 1 -j2 0.4 -g -tm 50 -dt 0.01
```

Here in the output file 'data_square_s_0.5.out' numerical data for the HTE series (raw data and Padé approximants) for the temperature dependence of the susceptibility, the internal energy and the specific heat for specific values of j_1 and j_2 (i.e. $J_1 = 1$, $J_2 = 0.4$) are given for the square lattice J_1 - J_2 model (definition file 'square.def').