

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE  
N° :PhApp 01/2019



DOMAINE : Sciences de la matière  
FILIERE : Physique  
OPTION : Physique Appliquée

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par:

**ATTABI NOR ELHOUDA**

Intitulé

**Structure électronique des multiferroïques  
BiMO et ses oxydes**

Soutenu le 08 /07 /2019 devant le jury composé de:

<b>BOUSSENDEL A.elmadjid</b>	<b>Université de M'sila</b>	<b>Président</b>
<b>BAADJI Nadjib</b>	<b>Université de M'sila</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>SAIB Salima</b>	<b>Université de M'sila</b>	<b>Examineur</b>
<b>BENHAMIDA Mouhamed</b>	<b>Université de M'sila</b>	<b>Examineur</b>

**Année universitaire : 2018/2019**

# DEDICACE

*Je tiens à remercier a Allah le tout puissant qui nous a donné la force et  
la volonté de réaliser ce modeste travail que je dédie a :*

*Le premier et le dernier mot que la nature ma appris ,signe de tendresse :*

*Ma mère.*

*La bougie qui éclaircie mon chemin , source d'amour et de force :*

*Mon père.*

*Mes frères : saad , abd Elrezak , Ahmed , Walid.*

*Mes sœurs : Warda , Noura , saida , Zohra et les poussins de la famille*

*A ma grand mère (Saida)*

*Toute la famille ATTABI .*

*Toutes mes amies : Samia, Imane, Somia, Nawel, Abir, Assia, Leïla,  
zohra .*

**ATTABI NORELHOUDA**

**2018/2019**



# Remerciement

*Louange à Dieu tout puissant et clément qui m'a réussi de poursuivre mes études, et qui m'a offert la santé et la volonté pour réaliser ce modeste travail.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer toutes mes reconnaissances à mon encadreur Mr. "BAADJI Nadjib" qui m'a donné son avis, ses orientations, et ses conseils*

*Sur cet travail.*

*Je remercie vivement Mr. A. Boussendel, Mr. M. Benhmida, et Mme SAIB Salima Pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.*

*Je tiens à exprimer toute mes respectes surtout*

*Mes collègues de ma vie*

*Mes remerciement vont également à tous les profs*

*de département de physique.*

*je tiens aussi à remercier tous ceux qui*

*ont participé de loin ou de près pour l'élaboration de ce mémoire.*



# Table de matières

Remerciements.....	I
Table de matières.....	II
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>1 Notations de base</b>	
1.1 propriétés magnétique des matériaux.....	3
1.2 propriétés diélectrique des matériaux .....	9
1.3 les matériaux multiferroïques.....	14
<b>2 Théorie de la fonctionnelle de densité</b>	
2.1 Introduction.....	18
2.2 Equation de Schrödinger.....	18
2.3 L'Approximation Born-Oppenheimer.....	19
2.4 Approximation de Hartree.....	19
2.5 Approximation de Hartree -Fock.....	20
2.6 Modèle de Thomas-Fermi.....	22
2.7 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	23
2.8 pseudo-potentiel et Ondes planes .....	29
2.9 Quantum Espresso .....	33
<b>3 Résultats et discussions</b>	
3.1 Introduction.....	36
3.2 Détails des calculs.....	37
3.3 Propriétés électronique et magnétiques.....	37
<b>Conclusions</b> .....	46
<b>Références</b> .....	47

## Introduction générale :

Dans le domaine du stockage de l'information on a souvent besoin d'un système physique avec deux états distincts. Ils peuvent être deux états fondamentaux séparés par un gap d'énergie ou un état fondamental et un état excité dont on peut passer d'un état à l'autre par un stimulus externe. En plus, ces deux états doivent être distincts par une mesure d'une grandeur physique. Ces deux états représentent les états logiques 1 et 0. Ainsi on a utilisé les condensateurs avec les deux états chargés et vides. Les molécules avec des configurations différentes, le ferromagnétisme avec les deux états up et down et la ferroélectricité des composés avec des états  $^+P$ . L'application technologique impose certaines contraintes et montre bien les limites de chaque système. La charge des condensateurs subit au cours du temps des pertes de charge à cause des séparateurs et on a besoin d'utiliser des isolants avec un grand gap mais cela induit une utilisation des intensités du courant très élevées. Pour les systèmes utilisant le moment magnétique, ils ont l'avantage que leurs deux états d'un bit (fondamental et excité) sont stables (non volatile) mais l'écriture se fait par un champ magnétique, nécessitant des densités du courant très élevées (loi de Biot et Savart) et avec des lignes du champ démagnétisant peuvent affecter les autres bits, limitant ainsi la densité totale des bits par pouce carré. Pour le stockage avec de la ferroélectricité, l'avantage est que l'écriture se fait par un champ électrique, permettant l'obtention des densités très élevées des bits par pouce carré, mais l'écriture prend généralement du temps (lente). Le développement technologique a augmenté considérablement la densité de stockage et on touche à la limite permise théoriquement. Il fallait donc chercher d'autres éléments et pourquoi pas d'autres logiques autres que la logique binaire et la réponse peut se trouver dans des éléments regroupant plus qu'un mécanisme. Parmi ces éléments, les composés multiferroïques peuvent permettre de surpasser les problèmes associés à la ferroélectricité et le ferromagnétisme et présentent à un système à quatre états.

Dans ce mémoire on va étudier théoriquement une famille particulière des multiferroïques les pérovskites  $\text{BiMO}_3$  avec  $M=\text{Cr, Mn, Fe, Co ou Ni}$ , en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Pour cette étude on commence par les notions de base dans le premier chapitre. On exposera l'outil théorique et la théorie de la fonctionnelle de densité et on regroupe les résultats obtenus dans le chapitre trois pour terminer par des conclusions dans le dernier chapitre.

# CHAPITRE I

## Notions de base

Le ferromagnétisme est la propriété de la matière de développer une aimantation permanente à des températures finies et sans l'application d'un stimulus externe. Alors que la ferroélectricité est la capacité de la matière d'avoir une polarisation électrique à des températures finies et sans l'application d'un stimulus externe. L'application d'un champ magnétique pour un élément ferromagnétique conduit à l'alignement de l'aimantation parallèle au champ magnétique. Si on inverse la direction du champ l'aimantation change de direction. De même, l'application d'un champ électrique conduit lui aussi au changement de la direction de polarisation. Ces variations, de l'aimantation en fonction du champ magnétique et la polarisation en fonction du champ électrique, suivent un cycle d'hystérésis. Ces propriétés rendent les éléments ferroélectriques et ferromagnétiques d'une grande importance technologique. Cependant, chacune de ses propriétés à des avantages et des inconvénients et une combinaison de ses deux propriétés est très sollicitée et on parle d'un élément multiferroïque[1,2].

Dans ce premier chapitre nous exposerons les notions de base du magnétisme et de la ferroélectricité et nous définirons les matériaux multiferroïques et leurs propriétés.

## 1.1. Propriétés magnétiques des matériaux :

### 1.1.1. Définitions et ordres magnétique:

Le moment magnétique d'un atome ou d'union est donnée par :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{J} \quad (1.1)$$

Avec :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.2)$$

où  $\vec{L}$  est le moment angulaire orbitale et  $\vec{S}$  est le moment angulaire de spin; ainsi  $\vec{J}$  est le moment angulaire total.  $\gamma$  est appelé le facteur gyromagnétique. L'aimantation est définie comme la somme de tous les moments magnétiques par unité de volume[3]. Le comportement magnétique d'un matériau quelconque est caractérisé par sa réponse à un champ magnétique externe à travers la susceptibilité magnétique :

$$\vec{M} = \int \chi_{ij} d\vec{B}$$

**1.1.1.1 Diamagnétisme :**

Ce type de magnétisme est caractérisé par une susceptibilité relative négative  $\chi < 0$ , de faible amplitude. Le diamagnétisme est dû à un mouvement orbital des électrons, provoqué par le champ magnétique appliqué. Ce mouvement peut être assimilé à un courant microscopique dont le comportement serait comparable à celui d'un courant induit dans un solénoïde. En vertu de la loi de Lenz, le courant induit s'oppose au champ qui le produit, ce qui est en accord avec le fait que  $\chi$  est négatif. Les gaz rares, certains métaux, la plupart des métalloïdes et un grand nombre de composés organiques sont diamagnétiques. Leurs susceptibilités relatives, de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-6}$ .

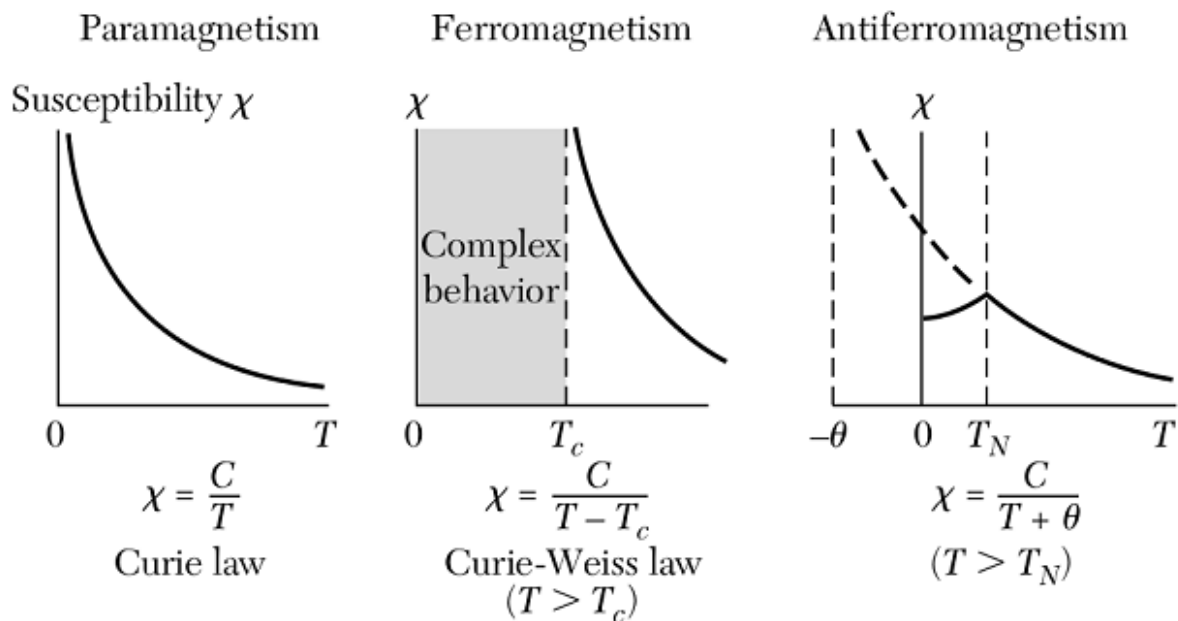
**1.1.1.2. Paramagnétisme :**

Le paramagnétisme est caractérisé par une susceptibilité relative positive, de faible amplitude, c'est-à-dire comprise entre  $10^{-7}$  et  $10^{-3}$ . Il se rencontre dans les substances dont les atomes possèdent un moment magnétique permanent, lorsque ces moments ne sont pas couplés les uns aux autres. Sous l'action d'un champ magnétique, ces moments tendent à s'aligner. Toutefois, la polarisation qui en résulte demeure très faible, car l'effet de l'agitation thermique qui oriente aléatoirement les moments magnétiques reste prépondérant. À quelques exceptions près telles que l'uranium et le titane, la susceptibilité relative suit la loi de Curie, c'est-à-dire qu'elle varie en raison inverse de la température absolue.

Sont paramagnétiques la plupart des gaz, certains métaux, en particulier les matériaux alcalins, quelques sels, les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de Curie.

**1.1.1.3. Anti ferromagnétisme :**

L'antiferromagnétisme se distingue par une variation de la susceptibilité en fonction de la température d'une allure très particulière (voir la figure 1.1 )



**Figure 1.1 :** variation de la susceptibilité en fonction de la température

Comme dans les matériaux paramagnétiques, les atomes portent un moment magnétique permanent, toutefois ces moments ne sont plus indépendants les uns des autres mais au contraire fortement liés. De cette interaction, qui porte le nom de couplage antiferromagnétique, résulte un arrangement antiparallèle des moments. Lorsque la température augmente, cet arrangement se dégrade. La diminution concomitante de l'effet de forces d'alignement rend plus sensible l'action d'un champ extérieur. Cela explique la décroissance de  $1/\chi$  en fonction de la température, jusqu'à une température  $T_N$  appelée température de Néel, à laquelle le couplage antiferromagnétique disparaît.

Au-delà de  $T_N$ , le comportement des matériaux antiferromagnétiques devient comparable à celui des matériaux paramagnétiques, mais en général l'extrapolation de  $1/\chi(T)$  ne passe pas par l'origine. Un assez grand nombre d'oxydes, de chlorures et autres composés des métaux de transition sont antiferromagnétiques.

#### 1.1.1.4. Ferrimagnétisme :

Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe d'oxydes appelés ferrites. Dans la structure cristalline de ces matériaux, on peut distinguer deux familles de sites A et B, occupés par des ions possédant des moments magnétiques  $m_A$  et  $m_B$  respectivement. Le nombre de sites A diffère du nombre de sites B et le plus souvent  $m_A$  diffère de  $m_B$ . Le fort couplage antiferromagnétique existant entre les sites A et B provoque donc une aimantation

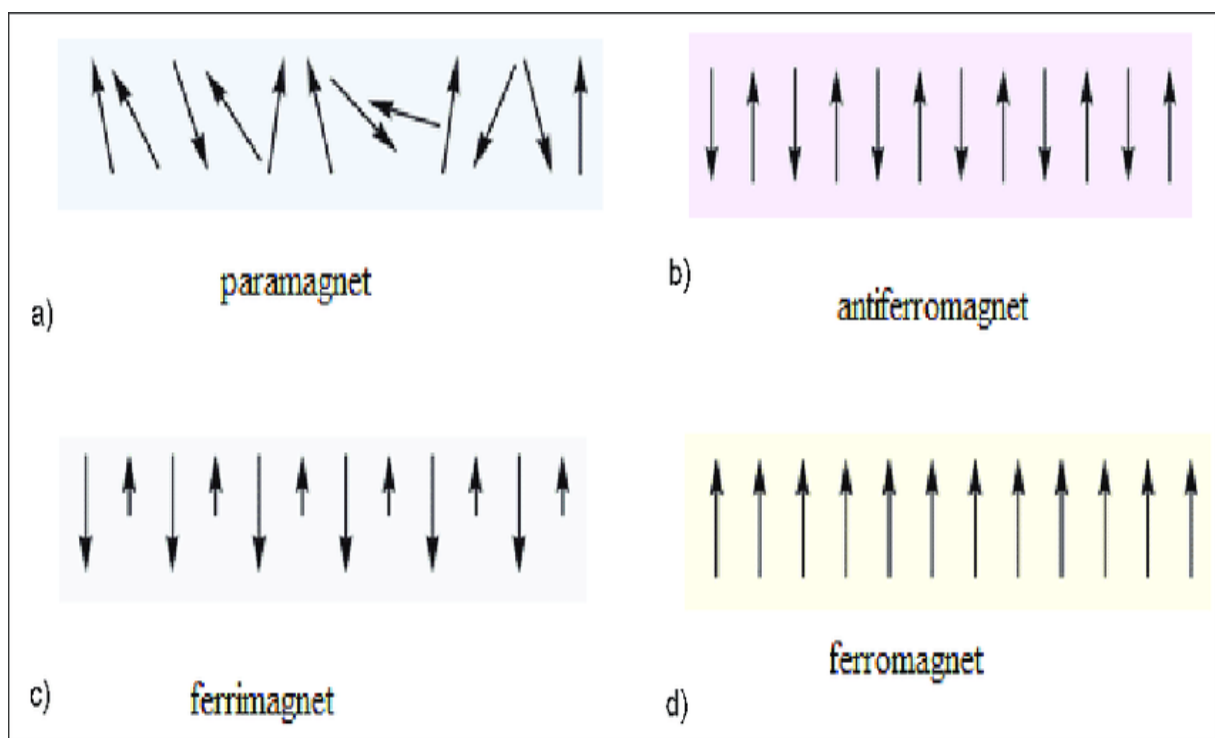
spontanée  $m_s$ , c'est-à-dire, une aimantation existant en l'absence d'un champ magnétique appliqué.

### 1.1.1.5. Ferromagnétisme :

Le ferromagnétisme est le type de magnétisme résultant de l'alignement de moments magnétiques permanents, ces moments étant orientés parallèlement les uns aux autres par une interaction mutuelle appelée couplage ferromagnétique. Les matériaux ferromagnétiques présentent donc également une aimantation spontanée. Ce qui a été dit pour les matériaux ferrimagnétiques, concernant le retour à une distribution aléatoire des moments magnétiques sous l'effet d'une élévation de température, s'applique également ici.

Les matériaux ferromagnétiques ont aussi une température de Curie  $T_C$ , au-dessus de laquelle ils deviennent paramagnétiques, leur susceptibilité suivant alors la loi de Curie-Weiss.

Le fer, le cobalt, le nickel et un certain nombre de leurs alliages sont ferromagnétiques. Quelques terres rares, et certains alliages de manganèse avec l'aluminium et le cuivre le sont aussi.

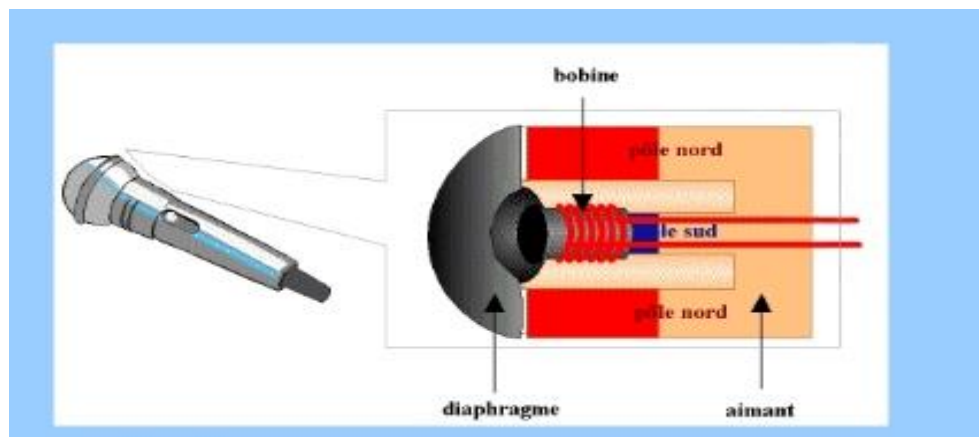


*Figure 1.2* : propriétés magnétiques des matériaux

### 1.1.2. Les Applications des matériaux magnétiques:

Le magnétisme s'implante aujourd'hui dans tous les domaines et s'invite dans la vie de tous les jours[4].

- Tous les moteurs électriques de petites tailles utilisent des aimants permanents (montres, jouets, rasoirs,)
- Dans l'automobile, les moteurs électriques sont tous à aimants sauf le démarreur.
- Sources de champ pour l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (**IRM**); est l'application la plus connue du grand public de la résonance magnétique nucléaire (**RMN**) en imagerie médicale.
- Actionneurs de type haut-parleurs.
- stockage magnétique sans perte (non volatile) : bandes magnétiques, disquettes, cartes bancaires, disques dur...etc.



*Figure 1.3* : Circuit magnétique de Haut-parleur



*Figure 1.4* : Carte de stockage



Machine IRM

**Figure 1.5:** Schéma d'une machine IRM



*Figure 1.6* : le disque dur

## 1.2. Propriétés diélectriques des matériaux :

### 1.2.1. Création d'une polarisation :

De part, la nature des atomes choisis et leur organisation en un réseau cristallin (force des liaisons chimiques, coordinence atomique), les électrons présents dans un milieu diélectrique ne peuvent pas se déplacer sur des grandes distances. Leurs déplacements à courte distance, ou ceux des noyaux atomiques, sous l'effet d'un champ électrique donnent lieu à différents types de polarisation :

- la polarisation électronique est due à une oscillation du barycentre des charges électroniques par rapport au noyau sous l'influence du champ électrique. Du fait de la faible masse des électrons, ces oscillations ont lieu à des fréquences très élevées, supérieures à  $10^{14}$ - $10^{16}$  Hz (correspondant à des longueurs d'onde comprise entre 3 et  $0,03\mu\text{m}$ ). La polarisation électronique est présente dans tous les diélectriques, sans exception. Cette contribution est prépondérante dans le domaine optique puisque c'est le seul domaine où la relation de Maxwell  $n = \sqrt{\epsilon_r}$  est vérifiée .

- la polarisation ionique (ou atomique) est créée lorsque les noyaux se déplacent les uns par rapport aux autres. L'inertie correspondante se manifestera pour des fréquences bien inférieures aux fréquences optiques. Typiquement, cette polarisabilité sera effective pour des fréquences de l'ordre de  $10^{13}$  Hz ( $\lambda=30\mu\text{m}$ ) soit dans le domaine de l'infrarouge. Ce type de polarisation est bien caractérisé par la spectroscopie vibrationnelle,

- la polarisation dipolaire (ou d'orientation ou polarisation de Debye) concerne les systèmes (cristaux, molécules) possédant des entités ayant un moment dipolaire permanent. La structure de ces entités est asymétrique: le centre de gravité des charges négatives ne coïncide pas avec celui des charges positives. Les temps de réponse seront très divers, selon la force des interactions entre les entités devant se réorienter. Ce type de polarisation s'observe dans le domaine des ondes radio.
- la polarisation interfaciale est due à l'accumulation de charges libres aux interfaces entre des milieux différents. Ce phénomène sera important dans les systèmes ayant une forte densité d'interfaces.

### 1.2.2. Expression de la polarisation :

Chaque type de polarisation apparaît dans un domaine de fréquence qui lui est propre. Lorsqu'un champ de fréquence variable  $f=\omega/2\pi$  est appliqué, la polarisation du matériau varie avec celui-ci. Quand la fréquence croît, le nombre de mécanismes participant à la polarisation dynamique du matériau diminue, les types de polarisations de fréquence plus faible ne pouvant s'établir.

Dans le régime linéaire la polarisation  $P$  et le déplacement électrique  $D$  est proportionnelle au champ appliqué  $E$  (s'il n'est pas trop important) :

$$D = \varepsilon_0 \times \chi_{ij} \times E + \varepsilon_0 EP = \varepsilon_0 \times \chi_{ij} \times E \quad (1.3)$$

où  $\chi_{ij}$  est le tenseur de susceptibilité électrique et  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide [5]

( $\varepsilon_0 \approx 8,854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ). Ce tenseur se réduit à un scalaire  $\chi$  pour des matériaux isotropes et homogènes (cas d'une céramique non orientée) et l'équation devient :

$$D = \varepsilon_r \times E \quad (1.4)$$

La permittivité diélectrique  $\varepsilon = (1 + \chi)\varepsilon_0 = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$  décrit la réponse du matériau donné à un champ électrique. Elle est liée aux mécanismes de polarisabilité des entités chimiques qui constituent le milieu diélectrique. C'est une grandeur tensorielle qui se réduit à un scalaire dans les milieux isotropes. L'équation (1.4) montre ainsi que la seule manière d'induire une polarisation électrique dans un diélectrique est d'appliquer un champ électrique. La permittivité diélectrique traduit la sensibilité d'un matériau soumis à un champ électrique.

Si on excite un matériau diélectrique par un champ électrique sinusoïdal  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{i\omega t}$ , les mécanismes de polarisation vont induire des déphasages  $\delta$  entre le champ appliqué et la polarisation qui dépendent de leur durée d'établissement et de relaxations propres:

$$\vec{P} = \vec{P}_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)} = \varepsilon(t) \vec{E} \quad (1.5)$$

La permittivité diélectrique dans l'espace des fréquences est la transformée de Fourier de la réponse diélectrique  $\varepsilon_r(t)$  :

$$\varepsilon_r(\omega) = \int_0^\infty \varepsilon_r(t) \times e^{i\omega t} dt = \varepsilon'_r(\omega) + i\varepsilon''_r(\omega) \quad (1.6)$$

Le rapport de  $\varepsilon''_r(\omega)$  par  $\varepsilon'_r(\omega)$  exprime un coefficient de pertes diélectriques (noté  $\text{tg}\delta$ , s'exprime en % qui est le rapport de l'énergie dissipée et de l'énergie électrique fournie).

### 1.2.2.1. Matériaux paraélectriques et ferroélectriques :

Il existe différentes classes de diélectriques polarisés par l'application d'une contrainte externe, comme la chaleur pour les pyroélectriques ou une contrainte mécanique pour les piézoélectriques. Les matériaux ferroélectriques possèdent des moments dipolaires permanents orientés de manière identique et qui peuvent être retournés par l'action du champ électrique. Pour observer cette propriété, le réseau cristallin du matériau est nécessairement non-centrosymétrique[5].

Si le champ électrique appliqué est alternatif, la polarisation décrit un cycle d'hystérésis. Le cycle permet d'accéder aux valeurs de polarisation à saturation (idéalement, égale à la polarisation spontanée), de polarisation rémanente  $P_r(\vec{E} = \vec{0})$  et la valeur du champ coercitif  $E_C$  (appliqué au cristal, il annule la polarisation). Au dessus d'une température critique  $T_C$ , appelée température de Curie, la polarisation spontanée disparaît: le matériau devient paraélectrique.

A l'état ferroélectrique, au moins deux états d'orientation de la polarisation s'établissent, formant des régions homogènes appelés domaines. Equivalents en énergie en l'absence de champ électrique, ces domaines sont séparés par une barrière énergétique qui se traduit physiquement par des parois. Ces interfaces élastiques qui séparent les régions possédant des

polarisations différentes n'interrompent pas le réseau cristallin. Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un matériau polycristallin, les domaines dont la direction de polarisation est voisine de celle du champ vont croître en volume au détriment des autres domaines moins favorablement orientés (analogie au ferromagnétisme). Le matériau est alors polarisé.

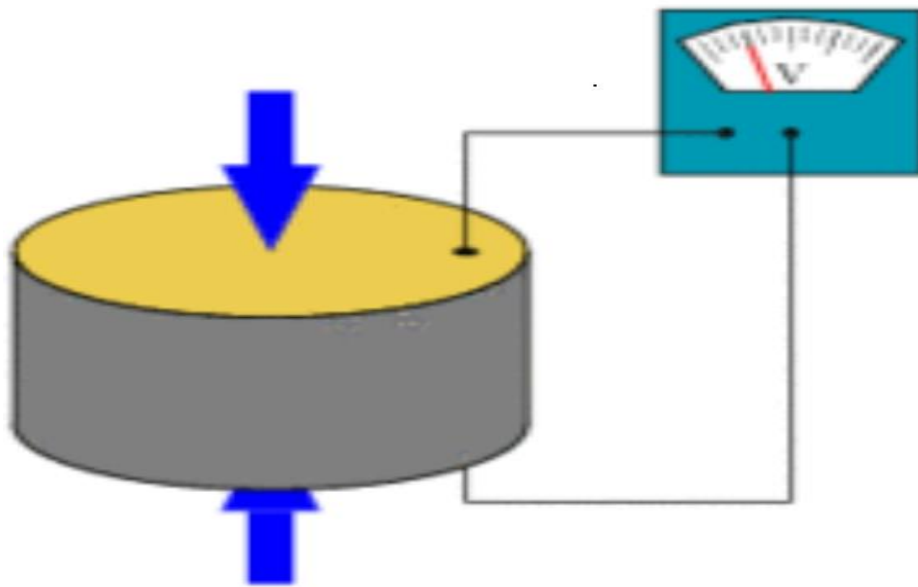
### 1.2.3. Les applications des matériaux diélectriques:

Les matériaux diélectriques occupent une place très importante dans le domaine d'ingénierie électrique, particulièrement en électrotechnique[5-6]. Ils sont largement utilisés dans la construction des câbles de transport et de distribution d'énergie à haute fréquence afin de séparer entre les pièces métalliques portées à des potentiels électriques différents.

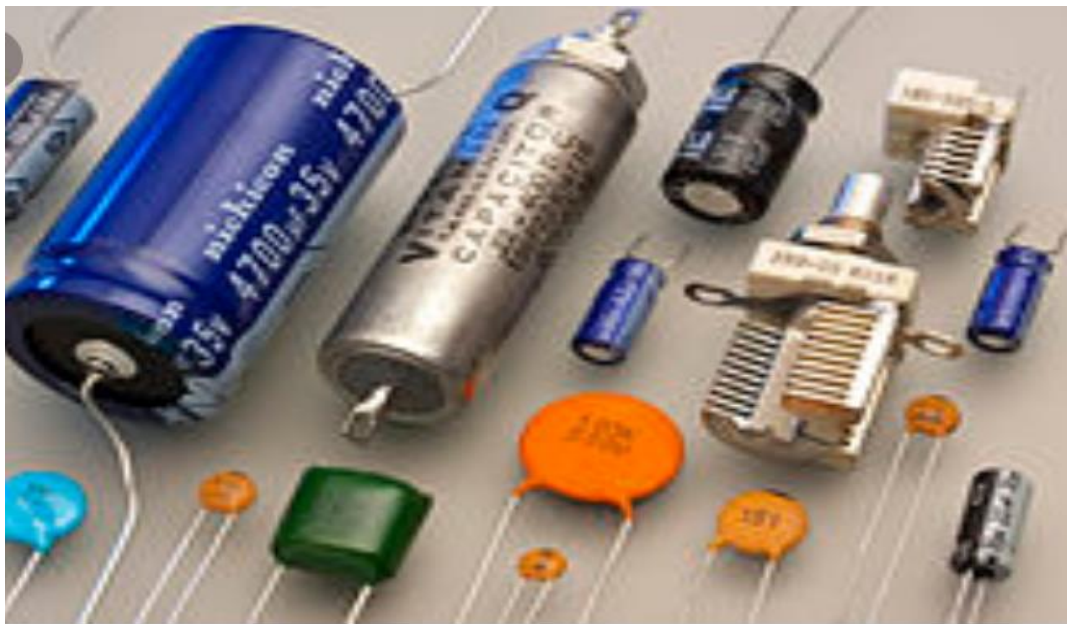
- Peut être utilisé dans les condensateurs pour les stockages d'énergie. Il est utilisé dans les matériaux photosensibles pour le stockage de charge dans les imprimantes laser et les photocopieuses.
- Il est utilisé pour l'actionnement mécanique, la piézoélectricité.
- le papier imprégné d'huile minérale sert à former l'isolation des transformateurs.
- le téflon, utilisé pour certaines pièces des disjoncteurs à haut tension... etc.



*Figure 1.7* :corde et filet diélectrique



*Figure 1.8* : matériau piézoélectrique



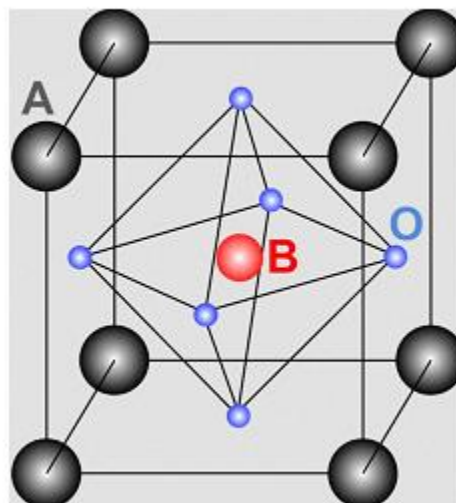
*Figure 1.9* : les condensateurs



*Figure 1.10* :carte de stockage

#### 1.2.4. Exemples de ferroélectriques :

Les plus connus de ces matériaux ont une structure pérovskite de formule générale  $ABO_3$ . La polarisation dans ces derniers provient d'un déplacement du cation (atome B) dans l'octaèdre d'oxygènes qui l'entoure. Cela crée un dipôle électrique et globalement sur la maille, puis sur le cristal, une polarisation électrique macroscopique. Notons que cette polarisation électrique macroscopique n'est possible que si la symétrie du cristal est non centrosymétrique. C'est à dire qu'il ne peut y avoir l'opération de symétrie d'inversion spatiale dans le groupe ponctuel.



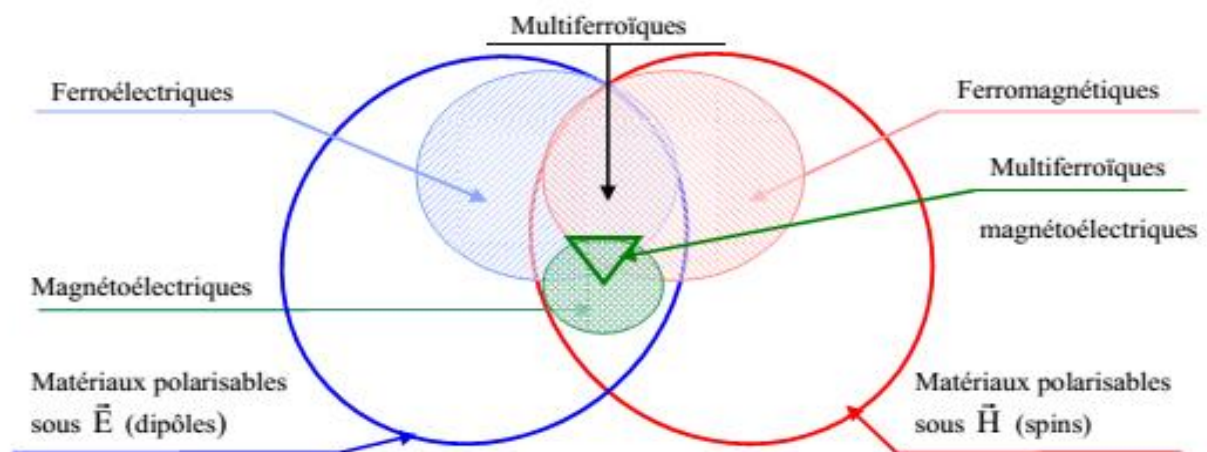
*Figure 1.11* :Structure d'un pérovskite  $ABO_3$

### 1.3. Les matériaux multiferroïques :

#### 1.3.1. Définition :

Nous considérons multiferroïque tout matériau présentant une coexistence d'au moins deux ordres ferroïques tels que la ferroélectricité, le ferromagnétisme, la ferrélasticité...etc.

Les multiferroïques les plus intéressants sont les matériaux présentant à la fois de la ferroélectricité et du ferromagnétisme (FE /FM), puisqu'ils présentent à la fois une polarisation et une aimantation spontanées. Ce genre de propriétés est d'un intérêt majeur pour les applications industrielles[7,8].



*Figure 1.12* : Les familles des matériaux pour sélectionner des multiferroïques

#### 1.3.2. Types de multiferroïques :

La coexistence de ces deux ordres n'est pas le seul point attrayant concernant les multiferroïques. La caractéristique intéressante est que ces deux ordres sont généralement couplés. Afin de mieux comprendre le ou les mécanismes qui régissent ce couplage, il faut tout d'abord identifier les différents types de multiferroïques. La classification pour ces matériaux se fait comme suit :

##### 1.3.2.1. Multiferroïques de Type I :

Dans ce premier type de matériaux multiferroïques, les ordres apparaissent à des températures différentes et sont généralement faiblement couplés car les paramètres d'ordre associés sont tous deux primaires.

**1.3.2.2. Multiferroïques de Type II :**

Dans ces matériaux la ferroélectricité n'apparaît qu'après une transition magnétique contrairement aux multiferroïques de Type I. Parmi les séries les plus étudiées :  $\text{RMnO}_3$  et  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . C'est suite à l'apparition de l'ordre magnétique que le caractère ferroélectrique apparaît.

Il existe très peu des matériaux Multiferroïques dans la nature. Dans notre travail nous avons choisi des matériaux appartenant à la famille des pérovskites  $\text{BiMO}_3$  (M= Cr , Mn , Fe , Co , Ni ) qui seront rappelés au 3<sup>ème</sup> chapitre.

# CHAPITRE II

## Théorie de la fonctionnelle de densité

## 2.1. Introduction :

Afin d'étudier les propriétés de la matière en générale et la matière condensée en particulier, le mouvement des constituants de la matière doit être étudié. Mais tout solide se compose d'un très grand nombre des particules en interaction (les électrons et les noyaux) et il serait difficile et même inutile d'étudier individuellement chaque électron et chaque noyau. Le point de départ pour la dynamique des particules non relativistes est l'équation de Schrödinger mais la difficulté liée à sa solution nous conduit à faire des approximations et adopter des approches pour décrire le dynamique et par conséquent les propriétés physiques. Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), Cette méthode fait partie des méthodes ab-initio (de premier principe) qui reposent entièrement sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique.

## 2.2. Equation de Schrödinger :

Selon la mécanique quantique, tout état stationnaire d'un système quantique est décrit par l'équation de Schrödinger indépendante du temps[9] :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.1)$$

Où  $E$  et  $|\Psi\rangle$  sont respectivement l'énergie totale et la fonction d'onde totale du système.  $H$  est l'Hamiltonien total du système qui tient compte de toutes les formes d'énergies mises en jeu dans le système :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (2.2)$$

Avec :  $T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \vec{\nabla}_i^2$  : terme d'énergie cinétique des électrons.

$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_k \vec{\nabla}_k^2$  : terme d'énergie cinétique des noyaux.

$V_{ee} = \frac{K_e^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  : terme d'interaction électrons-électrons.

$V_{en} = -k_e^2 \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$  : terme d'interaction électrons-noyaux.

$V_{nn} = \frac{K_e^2}{2} \sum_{K,L \neq K} \frac{Z_k Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|}$  : terme d'interaction noyaux- noyaux.

où les indices  $i, j$  et  $K, L$  se rapportent respectivement aux électrons et aux noyaux ;  $M_{K\ell}$  et  $Z_K$  représentent respectivement la masse et la charge du  $K^{\text{ème}}$  noyau ;  $m$  la masse d'électron ;  $k = 1/4\pi\epsilon_0$  : constante de Coulomb.

Dans la représentation spin-position, la fonction d'onde  $\Psi$  dépende des coordonnées de toutes les particules, c'est-à-dire :  $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \Psi(\vec{r}, \vec{R})$  par notation, où  $N$  : le nombre des électrons, et  $\mathcal{N}$  : le nombre des atomes.

### 2.3. L'Approximation Born-Oppenheimer :

Cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière. Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, on peut dire classiquement que leur mouvement est bien plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes.

L'équation de Schrödinger est résolue en deux étapes : tout d'abord, on résout l'équation électronique en posant les noyaux fixes puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons. L'approximation de Born-Oppenheimer[10] n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire quand la fonction d'onde  $\Psi$  ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux varient.

### 2.4. Approximation de Hartree :

En 1928, Hartree[11] a proposé une méthode, dans celle-ci, la fonction d'onde à  $N$  électrons  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron (mono-électroniques):

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_N(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (2.3)$$

Avec cette approximation, l'énergie totale du système :

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + V_{ee} + V_{en} | \Psi \rangle \quad (2.4)$$

$$E = \underbrace{\sum_i \left\langle \varphi_i(\vec{r}) \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 \right| \varphi_i(\vec{r}) \right\rangle}_T + \underbrace{\sum_i \langle \varphi_i(\vec{r}) | V_{ext}(\vec{r}) | \varphi_i(\vec{r}) \rangle}_{E_{ext}} + \underbrace{\frac{k_e^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \left\langle \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') \right\rangle}_{E_H} \quad (2.5)$$

avec:

$T = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$  : l'énergie cinétique totale des électrons.

$E_H = \langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle$  : l'énergie coulombienne entre les électrons (énergie de Hartree).

$E_{ext} = \langle \Psi | V_{en} | \Psi \rangle$  : l'énergie d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

$$\text{Où :} \quad V_{en} = -K_e^2 \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} = \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (2.6)$$

La méthode variationnelle basée sur la fonction d'onde, nous permet d'extraire l'équation de Schrödinger à un électron :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_r^2 + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \mathcal{E}_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.7)$$

où  $V_H(\vec{r})$  est le potentiel moyen représentant l'interaction coulombienne de l' $i^{\text{ème}}$  électron avec les autres électrons. Il s'appelle *le potentiel de Hartree* (terme locale).  $V_{ext}(\vec{r})$  est le potentiel extérieur de l' $i^{\text{ème}}$  électron dans le champ de tous les noyaux.

$$V_H(\vec{r}) = K_e^2 \sum_j \int |\varphi_j(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (2.8)$$

$$V_{ext}(\vec{r}) = -K_e^2 \sum_K \frac{Z_K}{|\vec{r} - \vec{R}_K|} \quad (2.9)$$

Bien que la fonction d'onde proposée par Hartree soit une solution de l'équation (2.7) de Schrödinger, elle ne tient pas en compte de la nature des électrons comme des *fermions*, et elle ne respecte pas aussi le *principe d'exclusion de Pauli*, parce qu'elle n'est pas *antisymétrique* par rapport à l'échange de deux particules quelconques.

Finalement, c'est plus facile de comprendre la méthode de Hartree-Fock[12] aussi bien que la théorie de la fonctionnelle de la densité par la formation des idées requises.

L'approximation de Hartree est une première étape.

## 2.5. Approximation de Hartree-Fock :

En 1930, Fock[12] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli et la nature fermionique des électrons. La fonction d'onde à  $N$  électrons donc doit être *antisymétrique*, et elle est remplacée par un déterminant de Slater des fonctions d'onde mono électroniques :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r}_N) & \varphi_2(\vec{r}_N) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est la constante de normalisation de cette fonction d'onde. L'énergie totale avec cette fonction d'onde est :  $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + V_{ee} + V_{en} | \Psi \rangle$

$$E = \underbrace{\sum_i \langle \varphi_i(\vec{r}) | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 | \varphi_i(\vec{r}) \rangle}_T + \underbrace{\frac{K_e^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \langle \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') \rangle}_{E_H} - \underbrace{\frac{K_e^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \langle \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | \varphi_j(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}') \rangle}_{E_x} \quad (2.11)$$

On note ici que  $\langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle = E_H + E_x$ , où  $E_x$  est dite : *énergie d'échange*. Les expressions des énergies :  $T, E_{ext}, E_H$ , et  $E_x$  sont :

$$T = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int |\nabla \varphi_i(\vec{r})|^2 d^3r \quad (2.12)$$

$$E_{ext} = \sum_i \int |\varphi_i(\vec{r})|^2 V_{ext}(\vec{r}) d^3r \quad (2.13)$$

$$E_H = \frac{K_e^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \iint |\varphi_i(\vec{r})|^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (2.14)$$

$$E_x = \sum_{i,j \neq i} \iint \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}) d^3r d^3r' \quad (2.15)$$

L'énergie de Hartree  $E_H$  est la contribution électrostatique des électrons à l'énergie totale. Le terme d'échange  $E_x$  rend compte du fait que des électrons de même spin ont tendance à s'éviter en raison du principe d'exclusion de Pauli, des électrons de spins opposés ne sentent pas cette interaction. Ceci a donc pour effet de faire décroître l'énergie totale puisque la répulsion électrostatique diminue.

Le principe variationnel permet d'obtenir les équations de Hartree-Fock à une particule :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.16)$$

Cette équation diffère de celle de Hartree d'un terme supplémentaire *non local*  $V_x(r)$  qui s'appelle : terme d'échange. Il corrige le défaut de l'approximation de Hartree, mais il complique considérablement les calculs. Il provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde. Son expression est donnée par :

$$V_x(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}) = -K_e^2 \sum_j \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}')\varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) d^3r' \quad (2.17)$$

Les deux termes  $V_H(\vec{r})$  et  $V_x(\vec{r})$  représentent un potentiel effectif subi par chaque électron de la part de tous les autres.

La résolution de l'équation (2.11) de Hartree-Fock reste encore un problème mathématique très difficile dans la mesure où elle nécessite une approche auto-cohérente.

En effet les fonctions propres sont fonction de l'hamiltonien qui est lui-même fonction des fonctions propres par ses composantes  $V_H(\vec{r})$  et  $V_x(\vec{r})$ .

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Mais elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. La méthode de Hartree-Fock reste malgré tout un point de repère indispensable.

## 2.6. Modèle de Thomas-Fermi :

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi (1927,1928) [13,14] avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique, et ne lui permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Le modèle de Thomas et Fermi consiste à traiter l'énergie cinétique basée sur le système d'un gaz homogène d'électrons libres (les fonctions d'ondes utilisées sont des fonctions d'ondes planes). L'expression de cette énergie sera :

$$T[\rho] = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d^3r \quad (2.18)$$

L'énergie de Thomas-Fermi en fonction de la densité est :

$$E_{TF}[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{ext}[\rho] \quad (2.19)$$

L'approximation de Thomas et Fermi est une approximation locale de la densité qui ne tient pas compte de la corrélation des électrons, car elle considère un gaz inhomogène comme étant localement homogène. Des améliorations ont été apportées à ce modèle en ajoutant d'autres effets tels que :

- L'effet d'échange introduit par Dirac[15] qui se traduit par l'addition d'un terme supplémentaire dans l'énergie de Thomas-Fermi (modèle de Thomas-Fermi-Dirac) :

$$E_{TFD}[\rho] = E_{TF}[\rho] - C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3r \quad (2.20)$$

- L'effet de corrélation proposé par Wigner[16] :

$$E_c[\rho] = -a \int \frac{\rho^{4/3}(\vec{r})}{b + \rho^{1/3}(\vec{r})} d^3r \quad (2.21)$$

Malgré ces améliorations, ce modèle qui est l'ancêtre de la DFT reste insuffisant.

## 2. 7. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde  $\psi$ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique ( $\rho$ ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable  $\rho$  définie dans l'espace physique  $R^3$  qui se substitue dès lors à l'espace de configurations à  $3N$  variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à  $N$  corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique ( $\rho$ ).

### 2.7.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur les deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn[17] :

- **Théorème 1 :**

Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(\vec{r})$ . Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien et à travers de cette hamiltonien, les propriétés du système 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 fondamentale:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (2.1)$$

### • Théorème 2

Le minimum de la fonctionnelle d'énergie totale  $E(\rho)$  du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ . Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel.

$$E_0 = E(\rho_0) = \min_{\rho} E(\rho) \quad (2.2)$$

Pour trouver  $\rho_0(\vec{r})$  correspondant à l'état fondamental, on doit minimiser  $E(\rho)$ , avec la condition  $\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$  :

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \{E(\rho) - \int \rho(\vec{r}) d^3r\} = 0 \quad (2.3)$$

### 2.7.2. Les équations de Kohn et Sham :

Le problème majeur pour traiter un système à  $N$  électrons provient de l'interaction entre les électrons. En fait, l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction est inconnue. Ce n'est qu'en 1965 que Kohn et Sham[18], en exploitant les propriétés du système d'électrons indépendants (sans interaction) qui admet une solution très simple, ont pu donner une forme générale et explicite pour  $F_{HK}[\rho]$ . Kohn et Sham ont proposés de remplacer le terme d'énergie cinétique du système réel de  $N$  électrons en interaction  $T[\rho]$ , par un terme  $T_s[\rho]$  d'un système fictif de  $N$  électrons indépendants, mais ayant la même densité que le système réel ( $\rho_s(r) = \rho(r)$ ).

Formellement :

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.4)$$

Comme on ne connaît pas l'expression de l'énergie cinétique d'électrons en interaction  $T[\rho]$ , Kohn et Sham ont proposés d'écrire :

$$T[\rho] = T_s[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) \quad (2.5)$$

où  $T_s[\rho]$  est l'énergie cinétique d'électrons sans interaction et de même densité.

On définit l'énergie de corrélation  $E_c[\rho]$ , la différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree-Fock :

$$E_c = E_{exacte} - E_{HF} \quad (2.6)$$

et comme l'approximation de Hartree-Fock est qualifiée de particules indépendantes, donc :

$$E_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (2.7)$$

Cette énergie provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de *self-interaction*, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

On a vu précédemment que :  $V_{ee}[\rho] = E_H[\rho] + E_x[\rho]$

alors :

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + \underbrace{E_x[\rho] + E_c[\rho]}_{E_{xc}} \quad (2.8)$$

Où  $E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$  : est le terme d'échange et de corrélation.

Finalement,  $F_{HK}[\rho]$  se sépare en trois parties :

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.9)$$

Le seul terme qui reste inconnu est le terme d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$ , qui n'est pas facile à calculer, mais qui comme on le vérifiera l'avantage d'être beaucoup plus petit devant les autres termes[19].

Ainsi l'énergie totale du système s'écrira :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{K_e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + E_{xc}[\rho] \quad (2.10)$$

En utilisant le principe variationnel, on obtient finalement *les équations de Kohn et Sham* pour un électron :

$$\left\{ \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V_{eff}^{KS}(\vec{r})}_{H_{KS}} \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.11)$$

$$V_{eff}^{KS}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.12)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.13)$$

Où :  $V_{eff}^{KS}(\vec{r})$  est le potentiel effectif de Kohn et Sham .

$$V_H(\vec{r}) = \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = K_e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' : \text{le potentiel de Hartree.}$$

$$V_{ext}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = -K_e^2 \sum_K \frac{Z_K}{|\vec{r}-\vec{R}_K|} : \text{le potentiel extérieur .}$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} : \text{le potentiel d'échange et de corrélation .}$$

$\varphi_i$  et  $\varepsilon_i$  sont appelés respectivement, orbitales et énergies de Kohn et Sham.

Les trois équations interdépendantes de Kohn et Sham doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental [19]. Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations.

### 2.7.3. Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation :

Comme il est décrit au dessus, la DFT est au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mise à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  reste inconnue. Seul la fonctionnelle du système d'un gaz uniforme d'électrons était bien connue. Il est donc nécessaire d'approximer cette fonctionnelle d'échange-corrélation. Deux types d'approximations locales existent : *l'approximation de la densité locale* (LDA) et *l'approximation du gradient généralisé* (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale [19].

**2.7.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :**

L'approximation de la densité locale LDA (local density approximation), est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron de Thomas et Fermi. Elle constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et corrélation. Elle énonce que la densité électronique d'un gaz d'électrons inhomogène est localement identique à celle d'un gaz uniforme (homogène) d'électrons de même densité. La fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$  est décrite comme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho]\rho(\vec{r})d^3r \quad (2.14)$$

où la fonction  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron de densité  $\rho(\vec{r})$  d'un gaz homogène d'électrons. Elle peut être décomposée en une contribution d'échange  $\varepsilon_x[\rho]$  et de corrélation  $\varepsilon_c[\rho]$  :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (2.15)$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans cette approximation est donnée par la formule de Dirac :

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\rho^{1/3} = -\frac{3}{4}\left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{1/3}\frac{1}{r_s} \quad (2.16)$$

La contribution de corrélation pour les hautes densités ( $r_s \rightarrow 0$ ), est donnée par différentes expressions et on donne ici la formule de Perdew et Zunger[20] :

$$\varepsilon_c(\rho) = c_0 \ln(r_s) - C_1 + C_2 r_s \ln(r_s) - C_3 r_s \dots \quad (2.17)$$

Avec :  $C_0=0.031091$  ,  $C_1=0.046644$  ,  $C_2=0.00664$  ,  $C_3=0.01043$  .

Et pour les faibles densités ( $r_s \rightarrow \infty$ ) ,elle est donnée par la formule de Vosko,Wilk et Nusair :

$$\varepsilon_c[\rho] = -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (2.18)$$

Avec :  $d_0=0.4335$  ,  $d_1=1.4408$

Les principales défaillances de l'approximation LDA sont d'une part, la tendance à surestimer l'énergie de liaison des systèmes stables et d'autre part, la sous-estimation de la bande interdite des systèmes cristallins.

### 2.7.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation de LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme[21] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3r \quad (2.19)$$

En pratique, les méthodes de GGA traitent séparément la partie d'échange et la partie de corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques.

Ces méthodes permettent d'améliorer dans de nombreux cas, des résultats de la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles, et des bandes interdites plus importants que la LDA [19].

### 2.7.4. La résolution des équations de Kohn et Sham :

En général, les équations de Kohn et Sham sont résolues en décomposant les orbitales de Kohn et Sham sur une base de fonctions  $\varphi_P$  sous forme d'une série de Fourier:

$$\varphi_m(\vec{r}) = \sum_{P=1}^P C_P^m \varphi_P(\vec{r}) \quad (2.20)$$

Les  $\varphi_m(\vec{r})$  appartient à un espace des fonctions de dimension infinie,  $P$  est par conséquent en principe infini ; mais dans la pratique on travaille avec une base limitée qui peut produire une fonction proche à  $\varphi_m(\vec{r})$ . Le problème devient alors un simple problème de diagonalisation, que l'on résout par des méthodes traditionnelles ou, par de nouvelles méthodes itératives :

$$\sum_{j=1}^P (H_{ij} - \varepsilon_m \delta_{ij}) \cdot C_j^m = 0 \quad (2.21)$$

Où  $H_{ij} = \langle \varphi_i | H_{KS} | \varphi_j \rangle$ : élément de la matrice de l'hamiltonien de Kohn et Sham  $H_{KS}$ . On note ici que quand la dimension  $P$  augmente, on aura meilleur approximation, mais la

difficulté sera augmentée (le temps consommé pour la diagonalisation augmente proportionnellement à  $N^3$ ). L'indice  $m$  représente les nombres quantiques  $(n, k)$ .

## 2.8. Pseudo-potentiel et Ondes planes :

Afin de résoudre l'équation de Kohn et Sham dans le cadre de la DFT, il faut choisir les implémentations de cette dernière qui sont utilisés pour décrire le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham (la nature de la base). Comme les matériaux concernés à l'étude dans ce mémoire sont des solides cristallins, donc des systèmes périodiques, nous avons utilisé la *base d'ondes planes* pour la fonction d'onde, car elle tire profit de la périodicité du cristal. Cette base est en général couplée à l'utilisation du pseudopotentiel. C'est la méthode du pseudo-potentiel *et ondes planes* (PP-PW)[22].

### 2.8.1. Les ondes Planes :

L'utilisation d'ondes planes pour décomposer les orbitales de Kohn et Sham mène à une forme particulièrement simple des équations aux valeurs propres de la matrice hamiltonienne (2.21) qui, après l'intégration sur  $r$ , s'écrivent :

$$\sum_{\vec{G}'} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{ext}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{\vec{k}+\vec{G}'}^n = \varepsilon_{\vec{k}}^n c_{\vec{k}+\vec{G}}^n \quad (2.22)$$

Dans cette forme, le terme d'énergie cinétique est diagonal, et les autres termes des différents potentiels sont calculés dans l'espace de Fourier. Ceci permet de les calculer au choix dans l'espace réel ou dans l'espace réciproque, selon la facilité des calculs respectifs; une simple transformée de Fourier permet alors de repasser dans l'autre espace. Les solutions de cette équation sont obtenues par la diagonalisation de la matrice hamiltonienne dont les éléments de matrice  $H_{\vec{k}+\vec{G}, \vec{k}+\vec{G}'}$  sont donnés dans la partie entre crochets. La taille de la matrice est déterminée par le nombre de vecteurs  $\vec{G}$  qui sont numériquement limités par une énergie de coupure  $E_{cutoff}$ .

La densité électronique s'écrit alors comme une double sommation sur tous les états  $(n, k)$  occupés développés sur la base des ondes planes :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \sum_{n, \vec{k}} C_{\vec{k}+\vec{G}}^n (C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n)^* e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\vec{r}} \quad (2.23)$$

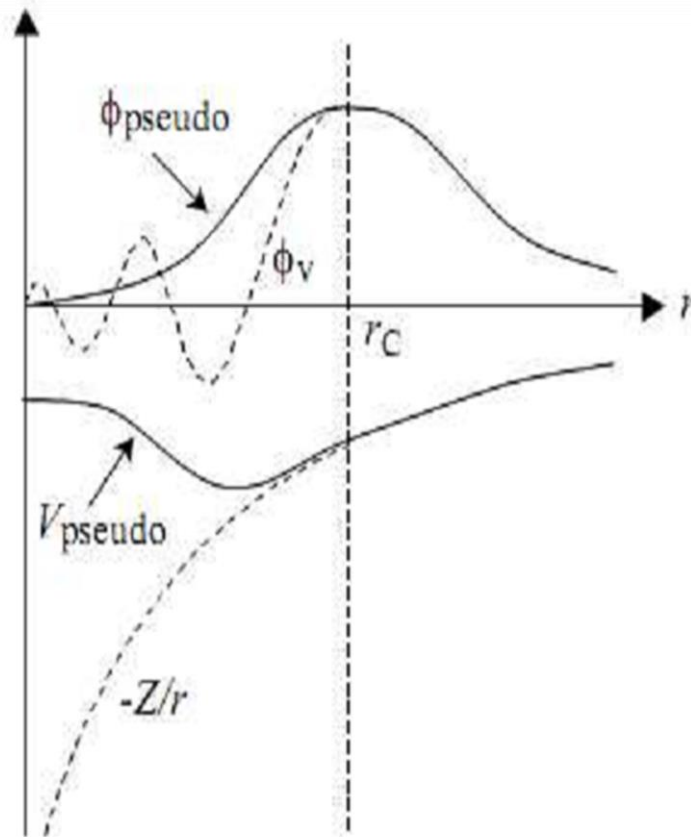
### **2.8.2. Le Pseudo-potentiel :**

#### **2.8.2.1. L'approximation du cœur gelé :**

Les propriétés physiques et chimiques d'un matériau sont déterminées par la nature des liaisons chimiques qui assurent sa cohésion. Ces liaisons sont formées principalement par les *électrons de valence* car ceux du cœur, localisées autour des noyaux sont presque inertes, car ils sont très peu sensibles au changement de l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques.

#### **2.8.2.2. Les méthodes des pseudopotentiels :**

La méthode des pseudopotentiels repose sur l'approximation du cœur gelé où l'idée principale est de geler les électrons de cœur et de ne traiter explicitement que les électrons de valence. Cette méthode donc remplace le potentiel effectif réel dans les équations de Kohn et Sham par un pseudopotentiel plus faible, qui représente le potentiel ressenti par les électrons de valence, et qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur. Cette méthode réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds. L'idée introduite par Fermi en 1934 est alors la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur qui présentent des fortes oscillations.



Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel. Les nœuds et les oscillations dues aux conditions d'orthonormalisation sont supprimés, ce qui permet de décrire les pseudo-fonctions d'onde avec un nombre réduit d'ondes planes.

### 2.8.2.3.. La formulation de Philips-Kleinman :

Cette première formulation des pseudopotentiels, est fondamentalement un remaniement de l'approche des ondes planes orthogonalisées (OPW) proposée par Herring en 1940[23].

Considérons l'équation de Kohn et Sham à résoudre de la forme :

$$(T + V)|\varphi_v\rangle = \varepsilon_v|\varphi_v\rangle \tag{2.24}$$

Dans la méthode de Philips et Kleinman[24], les fonctions d'onde de valence (à une particule) d'énergies  $\varepsilon_v$  sont données par :

$$|\varphi_v\rangle = (1 - \sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|)|\varphi_v^{ps}\rangle = |\varphi_v^{ps}\rangle - \sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|\varphi_v^{ps}\rangle \tag{2.25}$$

L'équation de Kohn et Sham devient :

$$(T + V) = (1 - \sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|)|\varphi_v^{ps}\rangle = \varepsilon_v[1 - \sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|]| \varphi_v^{ps}\rangle \tag{2.26}$$

Finalement l'équation de Schrödinger à résoudre selon Philips et Kleinman est :

$$(T + V^{ps})|\varphi_v^{ps}\rangle = \varepsilon_v|\varphi_v^{ps}\rangle \quad (2.27)$$

#### 2.8.2.4. Construction des pseudopotentiels :

Les méthodes de construction des pseudopotentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions : 1 les méthodes de conservation de la norme[25], 2 les méthodes de non-conservation de la norme (pseudopotentiel ultra-soft)[26]. Dans toutes ces méthodes, le pseudopotentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés :

**1-** il doit être *additif* : il doit pouvoir être obtenu à partir de calculs sur l'atome, et le potentiel total doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.

**2-** il doit avoir la plus grande *transférabilité* possible : c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents. La transférabilité du pseudopotentiel doit être vérifiée avant toute utilisation.

**3-** il doit avoir l'*efficacité* des calculs : c'est-à-dire la capacité du pseudopotentiel d'être évalué avec un effort de calcul minimal.

#### 1.Pseudopotentiel à norme conservée :

Pour ce type de pseudopotentiels, on résout l'équation de Schrödinger pour un seul atome isolé.

Les pseudopotentiels à norme conservée imposent les conditions suivantes[22,25] :

1. Les valeurs propres des pseudo-fonctions d'onde  $R_l^{ps}(\vec{r})$  et des fonctions d'onde réelles  $R_{n,l}(\vec{r})$  sont égales :

$$\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_{n,l} \quad (2.28)$$

2. Les fonctions d'onde réelles et pseudo sont égales au-delà du rayon de coupure choisi  $r_c$ :

$$R_l^{ps}(\vec{r}) = R_{n,l}(\vec{r}) \text{ pour } r > r_c \quad (2.29)$$

3. La pseudo-fonction d'onde ne possède pas de nœuds.

4. Les dérivées premières et les dérivées secondes de la pseudo- fonctions d'onde et de la fonction d'onde réelle doivent être égales en  $r=r_c$  ce qui permet d'obtenir un pseudopotentiel variant continûment.

5. Les orbitaux associés aux électrons de cœur et de valence ne se recouvrent pas. Il est possible donc de séparer les contributions des états de cœur et de valence dans tous les termes de l'énergie. En particulier, le terme d'échange-corrélation devient :

$$E_{xc}[\rho_c + \rho_v] = E_{xc}[\rho_c] + E_{xc}[\rho_v] \quad (2.30)$$

6. La *conservation de la norme* : c'est-à-dire, La densité de charge dans la région de cœur est la même pour les pseudo-fonctions d'onde et fonctions d'onde réelles pour chaque état de valence.

## 2. Pseudopotentiel ultra-soft (US-PP) :

Le pseudopotentiel ultra-soft est introduit par Vanderbilt en 1990 [26] pour traiter des cas où l'utilisation des pseudopotentiels à norme conservée est très coûteuse, comme par exemple dans le cas des métaux de transition ou des terres rares qui possèdent des orbitales de valence localisées, et donc nécessitent un nombre d'ondes planes important (l'énergie de coupure est plus grande).

Dans cette approche de Vanderbilt, la forme non-locale du pseudopotentiel est donnée sous la forme suivante :

$$V_{nloc}^{ps} = \sum_{nm,l} D_{nm}^0 |\beta_n^l\rangle \langle \beta_m^l| \quad (2.31)$$

La densité électronique qui tient compte le terme d'augmentation est écrite sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \left\{ |\varphi_i^{ps}(\vec{r})|^2 + \sum_{nm,l} Q_{nm}^l(\vec{r}) \langle \varphi_i^{ps} | \beta_n^l \rangle \langle \beta_m^l | \varphi_i^{ps} \rangle \right\} \quad (2.32)$$

La densité électronique se compose ainsi d'une partie non-localisée et nécessitant peu d'ondes planes (premier terme de l'équation), à laquelle s'ajoute, à travers les fonctions

$Q_{nm}^l(\vec{r}) = Q_{nm}^l(\vec{r} - \vec{R}_l)$  une contribution localisée et développée sur un grand nombre d'ondes planes.

**2.9. Quantum Espresso :**

QUANTUM ESPRESSO [27] est une suite intégrée de code informatique pour le calcul de structures électroniques et la modélisation de matériaux, basée sur la théorie de la densité fonctionnelle, les ondes planes et les pseudo-potentiels. L'acronyme ESPRESSO signifie open source Package pour la recherche en structure, simulation et optimisation électronique. Il est disponible gratuitement pour les chercheurs du monde entier. QUANTUM ESPRESSO s'appuie sur les codes de structure électronique récemment restructurés, qui ont été développés et testés par certains des auteurs originaux de nouveaux algorithmes de structure électronique et appliqués au cours des vingt dernières années par certains des plus grands groupes mondiaux de modélisation de matériaux .

# Chapitre III

# Résultats et discussions

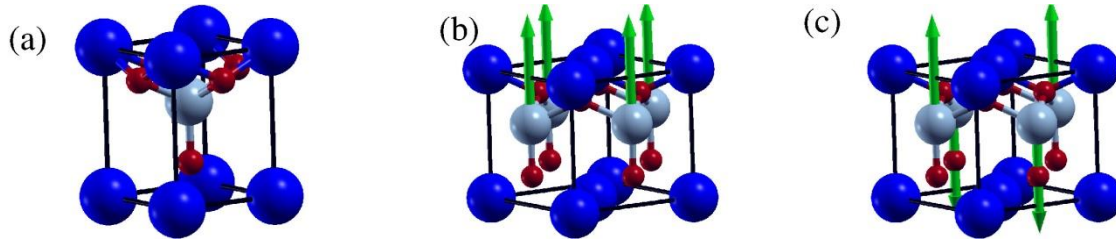
Au sien des composés multiferroïques les oxydes de type pérovskite et les oxydes apparentés sont souvent le sujet d'études approfondies. nous donnons ci-dessous un résumé de la structure cristalline et des propriétés physiques fondamentales des composés  $BiMO_3$  [28-30]. Nous allons se limiter à la structure tétragonale associée au  $BiCoO_3$  et remplacer le cobalt par soit le chrome, manganèse, fer ou Ni.

**Tableau 1** : Structure cristalline et paramètres de réseau pour le composé  $BiMO_3$

	$BiCrO_3$	$BiMnO_3$	$BiFeO_3$	$BiCoO_3$	$BiNiO_3$
Groupe d'espace	C2/c	C2/c	R3c	P4mm	P1
a, (Å)	9.4641(4)	9.5415(2)	5.58102(4)	3.71990(7)	5.3852(2)
b, (Å)	5.61263(8)	5.61263(8)	5.58102(4)	3.71990(7)	5.6498(2)
c, (Å)	9.8632(2)	9.8632(2)	13.8757(2)	4.71965(15)	7.7078(3)
$\alpha$ , (deg)	90	90	90	90	91.9529(10)
$\beta$ , (deg)	108.568(3)	110.6584(12)	90	90	89.8097(9)
$\gamma$ , (deg)	90	90	120	90	91.5411(9)

## 1.2. Détails des calculs :

Dans la structure cristalline  $\text{BiCoO}_3$  qui se cristallise dans une structure tétragonale avec un paramètre de réseau  $a=3.714\text{\AA}$  (7.01867 Bohr),  $c/a=1.26875$  (voir figure 1.1-a).



**Figure 3.1** : structure tétragonale de  $\text{BiMO}_3$  : cellule élémentaire chimique (a), cellule élémentaire magnétique configuration ferromagnétique (b) et antiferromagnétique (c).

Pour tenir en compte de la possibilité d'un couplage antiferromagnétique dans le plan on adopte une cellule magnétique double de la cellule chimique (figure.1.1-b et -c). on montrera que la structure électronique et la structure magnétique sont fortement liées, pour faire on a utilisé les détails de calcul suivants :

On utilise ;  $E_{\text{cutrho}}=640$  ,et les points K :  $8 \times 8 \times 8$

On a utilisé l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) avec la paramétrisation de Perdew et Zunger [20] pour le pseudo-potentiel de type norme conserving avec la paramétrisation de Trouiller-Martins [25] pour tous les éléments : Bi, O, Cr, Mn, Fe, Co et Ni.

## 1.3. propriétés électroniques et magnétiques :

Comme les métaux de transition (Fe,Co ,Cr ,Mn ,Ni ) sont généralement magnétiques on considère deux configurations magnétique :une configuration ferromagnétique ( FM) et une configuration antiferromagnétique (AFM). Le couplage antiferromagnétique est dans le plan XY par contre entre les plan on l'a considéré ferromagnétique. Il existe, bien sûr, d'autres configurations magnétiques mais elles ne seront traitées ici.

L'état magnétique fondamental est déterminé par l'énergie totale minimale de chacune des configurations magnétiques et les résultats sont montrés sur le tableau 2 qui représente  $\Delta E=E_{\text{AFM}}-E_{\text{F}}$ .

Le calcul de l'énergie total montre que les composés  $\text{BiCoO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$ , sont antiferromagnétique, tandis que les composés (  $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiNiO}_3$ ,  $\text{BiCrO}_3$  ) sont

ferromagnétique, à noter que pour le composé  $\text{BiNiO}_3$  la différence d'énergie entre la configuration antiferromagnétique et ferromagnétique presque égal zéro ( $\Delta E = 0.0094$ ) et par conséquent la configuration ferromagnétique n'est pas stable.

Le composé  $\text{BiCoO}_3$  a la configuration antiferromagnétique la plus stable avec une barrière d'énergie de l'ordre 0.32 meV.

**Tableau 2 :** Différence d'énergie entre les deux configurations ( AFM-FM ) en meV

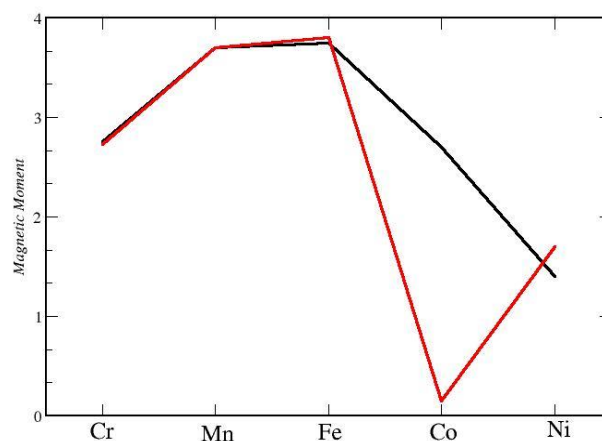
	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
$\Delta E$	-0.3261	0.0516	-0.0117	0.0238	0.0094

Si :  $\Delta E < 0$  : la configuration stable ,et antiferromagnétique et si  $\Delta E > 0$  : le composé est ferromagnétique .

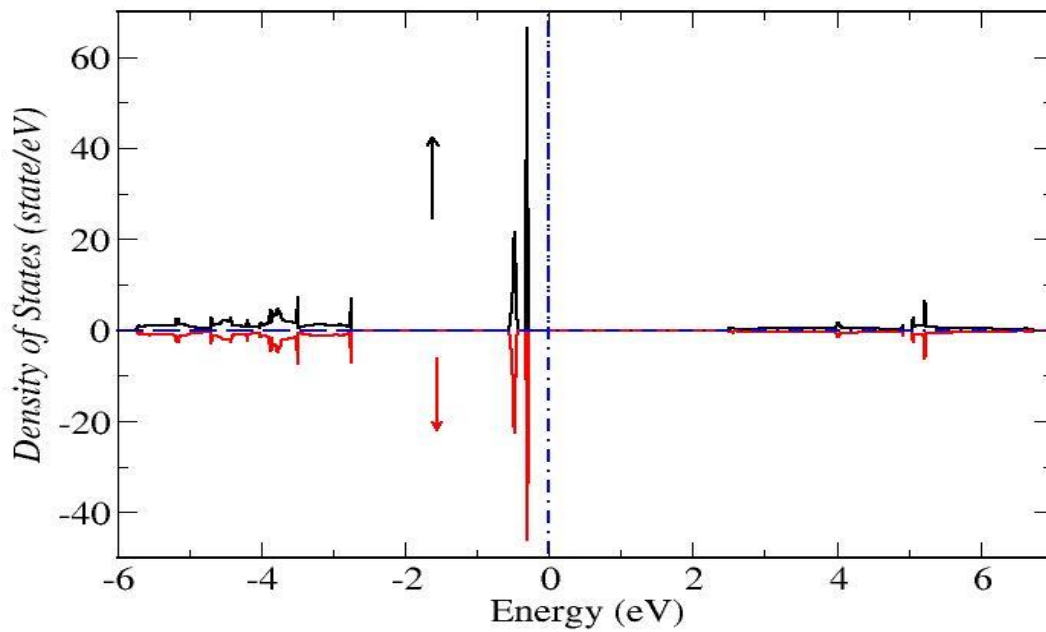
L'augmentation de Z (les électrons de valence ) de M (Co , Fe , Ni , Mn ,Cr ) conduit à une variation du moment magnétique par M il est clair que dans la configuration AFM le moment magnétique total est zéro.

Les moments magnétiques de l'atome de métal de transition M (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni) sont montrés sur la figure 3.2. A noter que les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles de McLeod *et al.* [30].

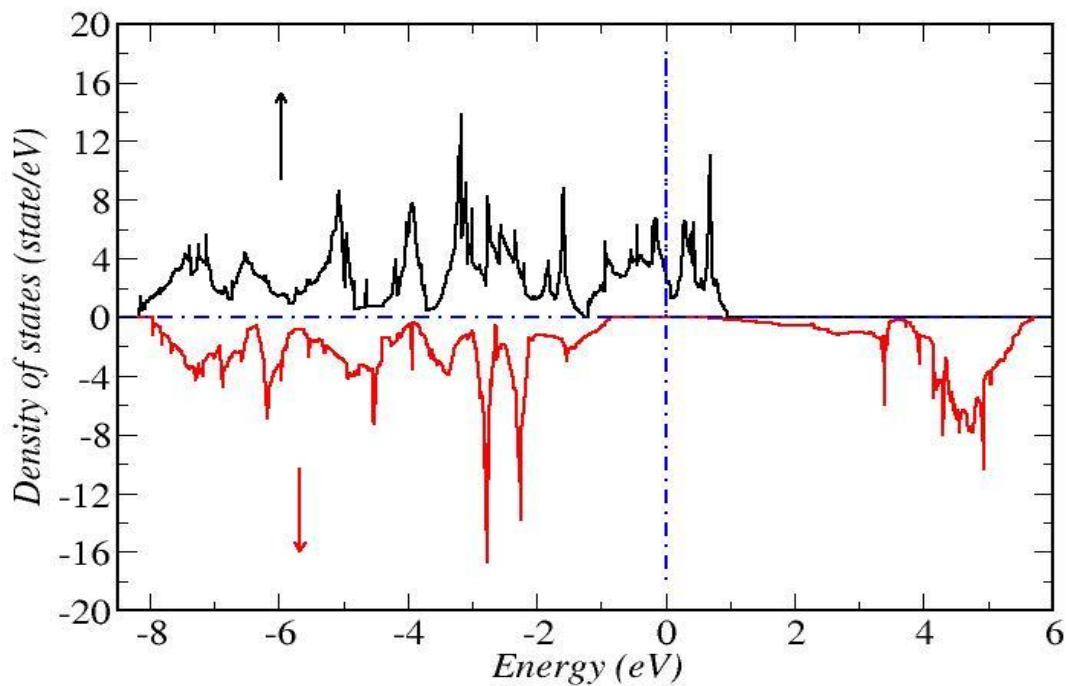
La configuration magnétique et la structure électronique sont largement liée et on présente la densité d'états de chacun de ces composés dans les configurations FM et AFM.



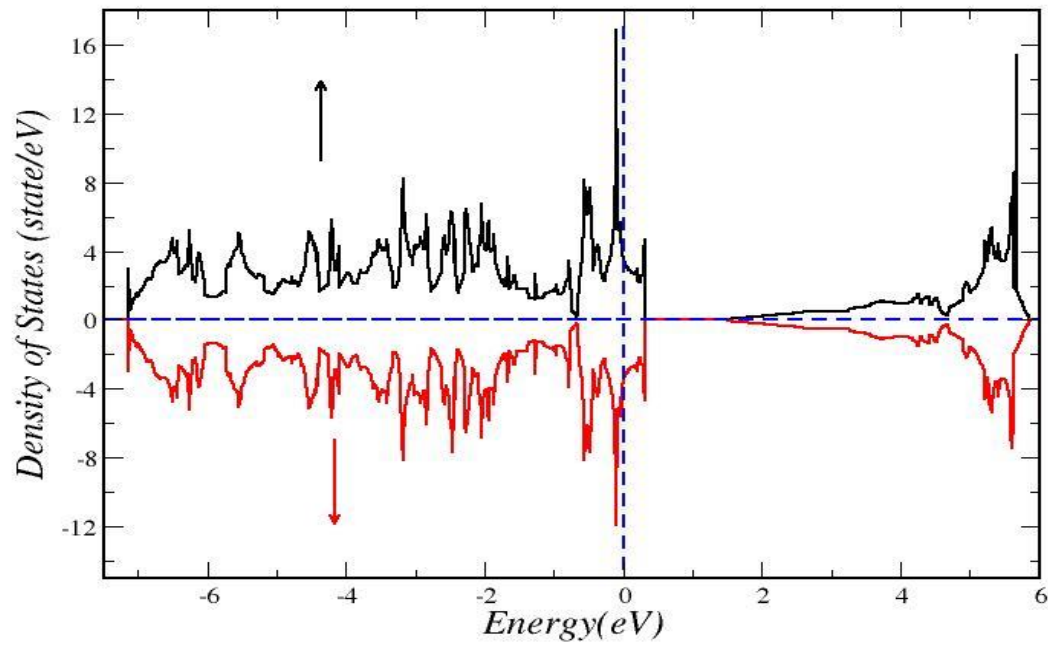
**Figure 3.2 :** Variation des moments magnétique par atome de métal de transition dans la configuration AFM (noire) et FM (rouge)



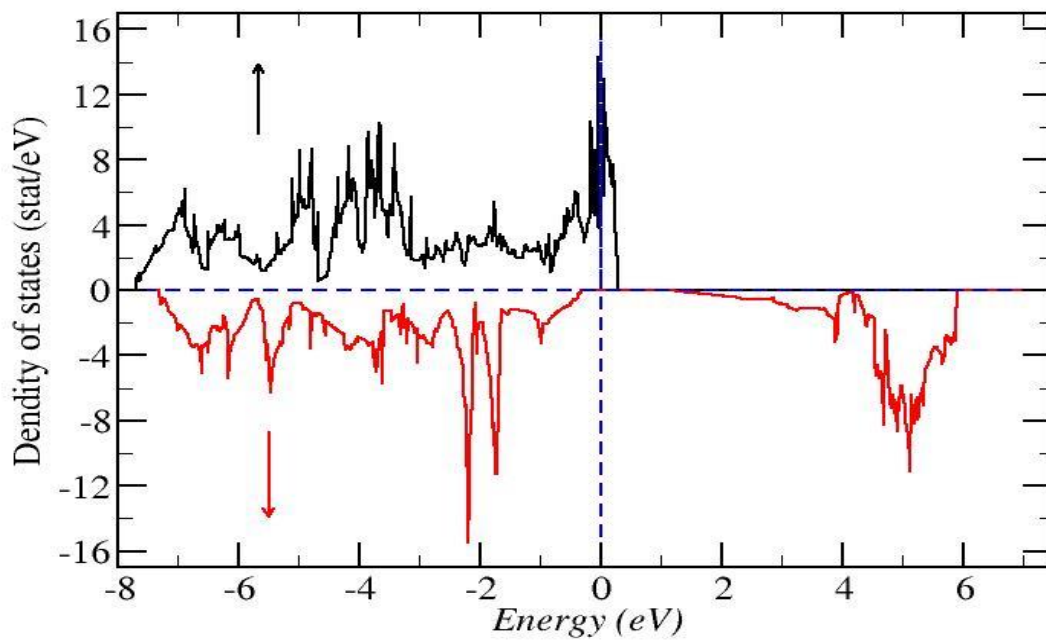
**Figure III.3 :** densité d'état total de  $\text{BiCrO}_3$  dans la configuration AFM .



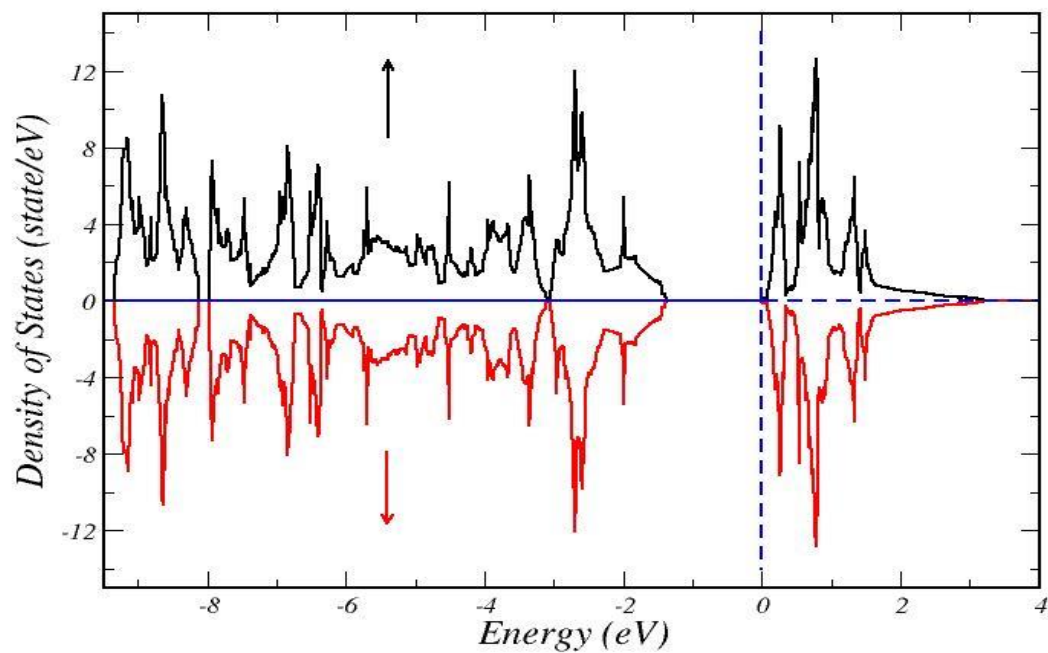
**Figure III.4 :** densité d'état total de  $\text{BiCrO}_3$  dans la configuration FM .



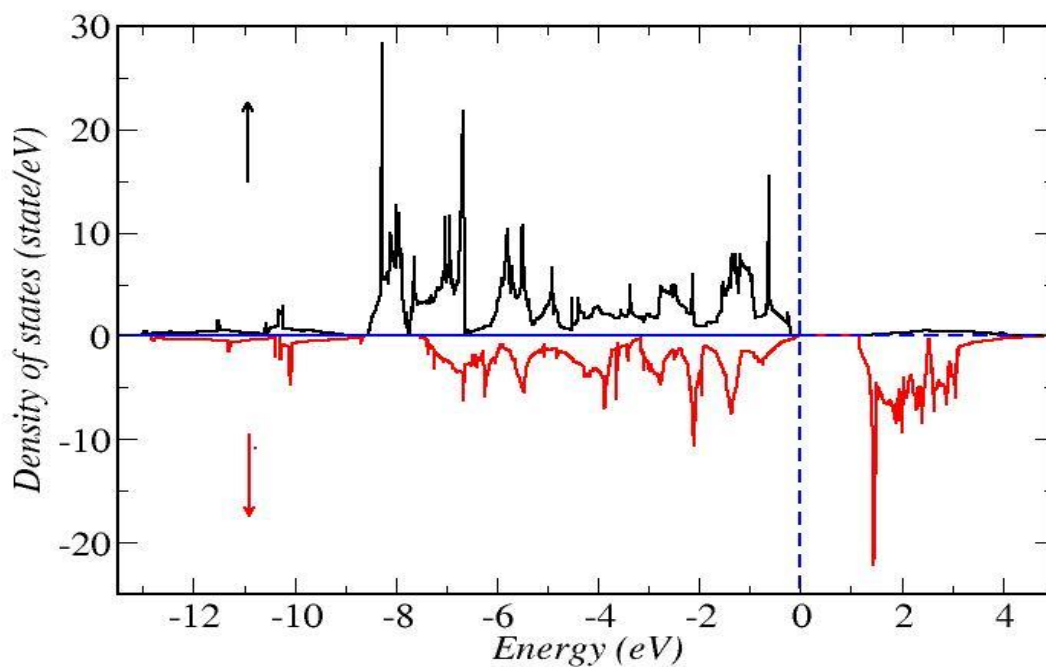
**Figure III.5 :** densité d'état total de  $\text{BiMnO}_3$  dans la configuration AFM .



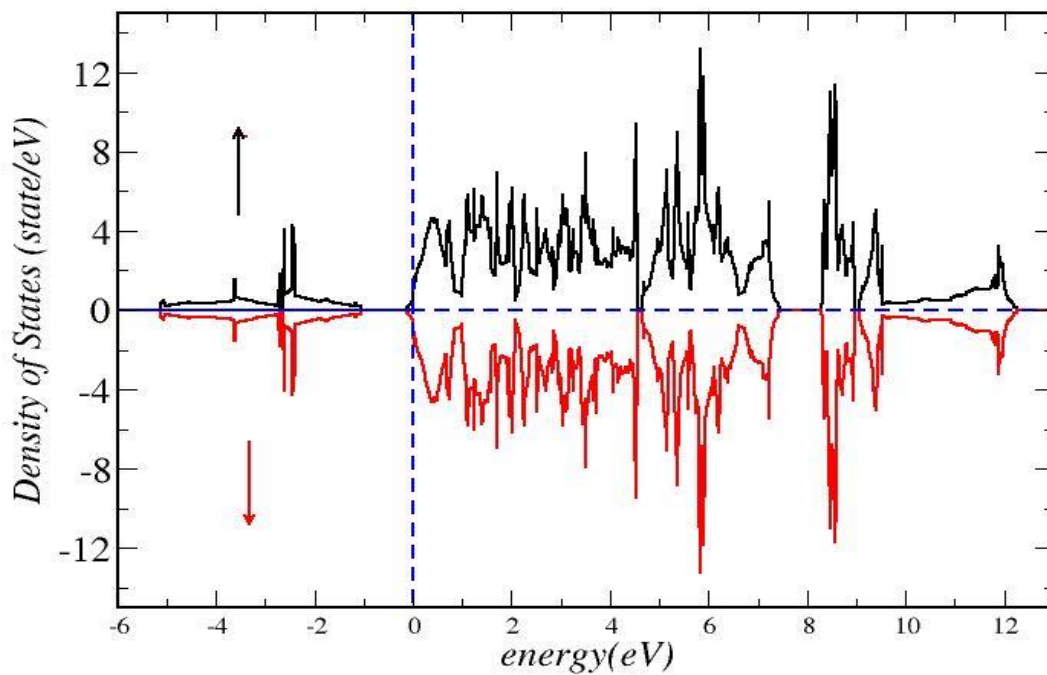
**Figure III.6 :** densité d'état total de  $\text{BiMnO}_3$  dans la configuration FM .



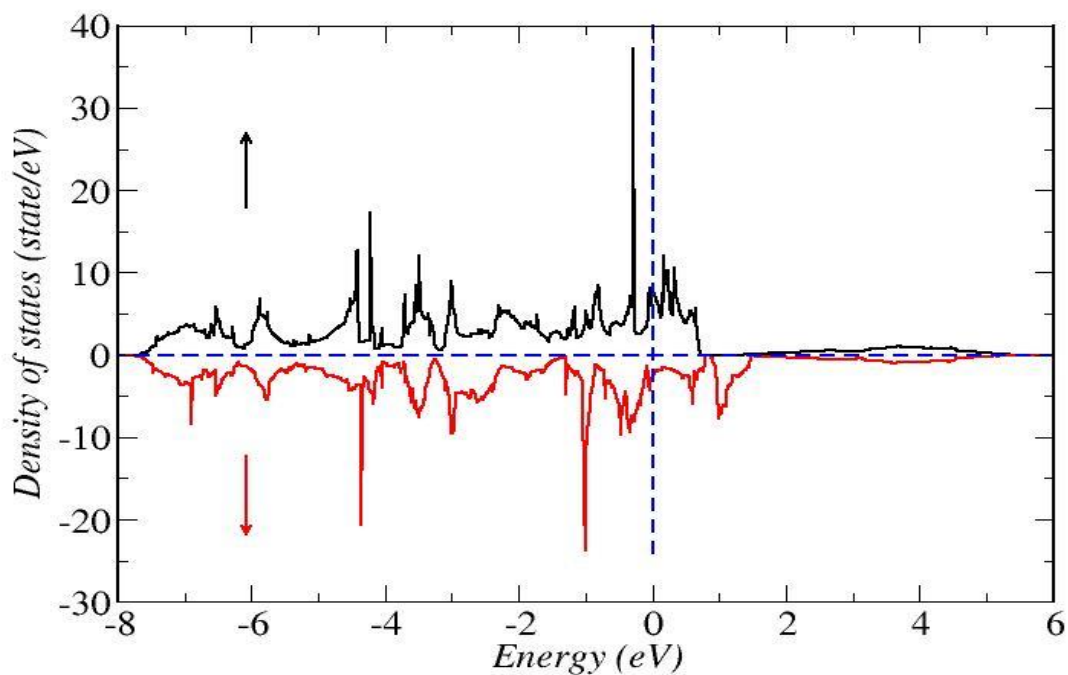
**Figure III.7** : densité d'état total de  $\text{BiFeO}_3$  dans la configuration AFM .



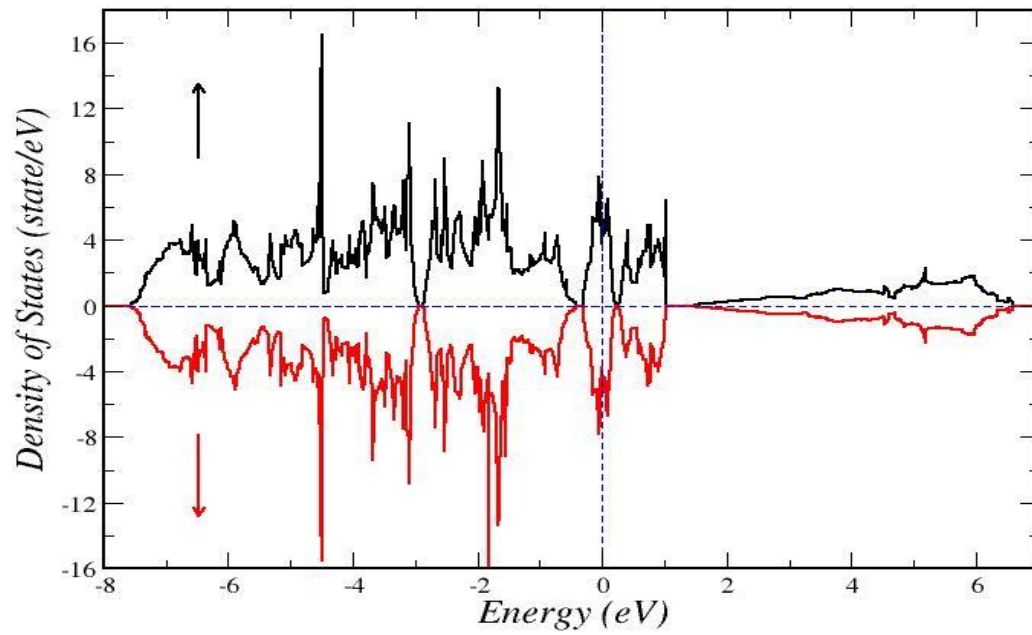
**Figure III.8** : densité d'état total de  $\text{BiFeO}_3$  dans la configuration FM .



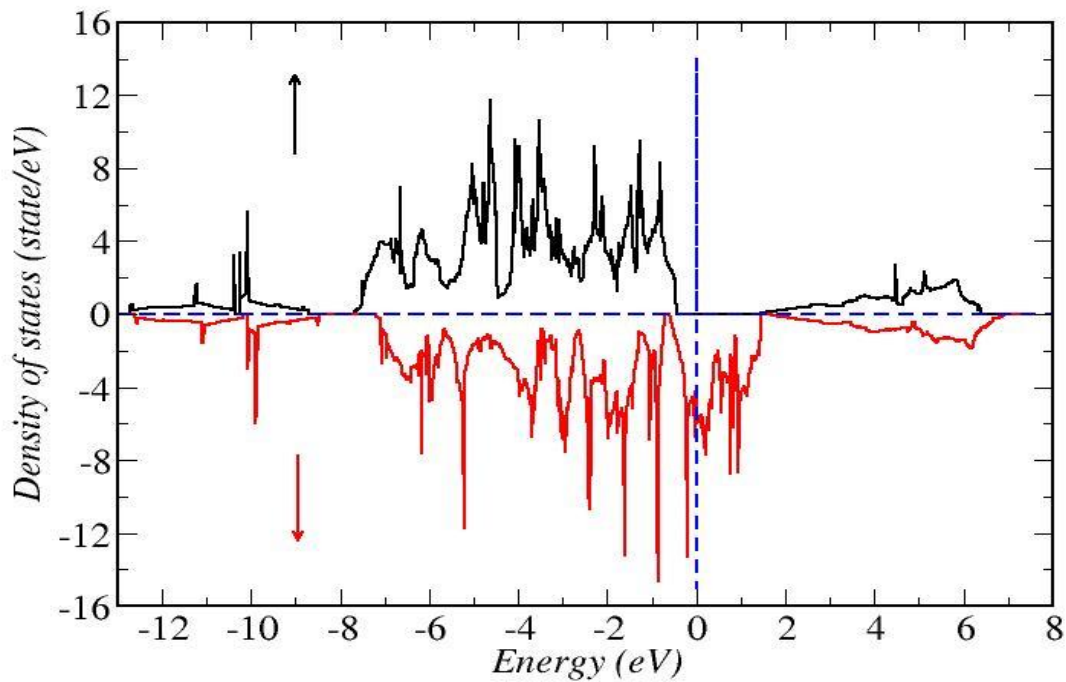
**Figure III.9** : densité d'état total de  $\text{BiCoO}_3$  dans la configuration AFM .



**Figure III.10** : densité d'état total de  $\text{BiCoO}_3$  dans la configuration FM .



**Figure III.11** : densité d'état total de BiNiO<sub>3</sub> dans la configuration AFM.



**Figure III.12** : densité d'état total de BiNiO<sub>3</sub> dans la configuration FM.

Les densités d'états des composés  $\text{BiMO}_3$  ( $M=\text{Cr, Mn, Fe, Co et Ni}$ ) sont présentées sur les figures III.3-III.12. On constate que pour  $\text{BiCrO}_3$  on passe d'un demi-métal, où l'un des spins présente un gap d'énergie au voisinage de niveau de Fermi, vers un isolant, les spins ont un gap séparant les états occupés et les états vides, si on change la configuration magnétique d'une configuration ferromagnétique à une configuration antiferromagnétique. Pour  $\text{BiMnO}_3$  on passe d'un demi-métal vers un conducteur, les deux bandes pour le spin up et down passe par le niveau de Fermi (il n'y a pas de gap), si on change la configuration magnétique d'une configuration antiferromagnétique à une configuration ferromagnétique. Le  $\text{BiFeO}_3$  lui reste toujours un isolant (semi-conducteur) par contre le  $\text{BiCoO}_3$  passe d'un métal vers un isolant en passant d'une interaction ferromagnétique vers une interactions antiferromagnétique. Finalement le  $\text{BiNiO}_3$  passe d'un demi-métal vers un conducteur en faisant le même changement. A noter que dans la configuration ferromagnétique, tous les composés  $\text{BiMO}_3$  présentent un décalage entre la densité d'état up et down. Ceci dû au couplage d'échange qui se manifeste comme un champ magnétique externe poussant les états de spin up vers des énergies plus basses et des états de spin down vers des énergies plus hautes.

Pour déterminer la nature du gap (direct ou indirect ) il faut tracer la structure des bandes d'énergie selon les axes de haut symétrie choisi en la zone de Brillouin, chose qui n'est pas présentée ici.

Finalement, on calcule la polarisation électrique pour les composés possédants un gap (pour les deux spins) en utilisant la théorie moderne de polarisation[31,32] en utilisant le formalisme de la phase de Berry[33]. La brisure de la symétrie par inversion et le caractère isolant, des composés  $\text{BiFeO}_3$  dans les deux configurations magnétiques FM et AFM ainsi que le composé  $\text{BiCoO}_3$  dans la configuration AFM, permet à ces éléments de développer une polarisation instantanée et les valeurs calculées sont montrées sur le tableau suivant

**Tableau 3 :** Polarisation calculée pour  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{BiCoO}_3$  en  $\text{C/m}^2$ .

	$\text{BiCoO}_3$	$\text{BiFeO}_3$
AFM	$P=-0.2651 (\text{c/m}^2)$	$P= -0.1247904 (\text{c/m}^2)$
FM		$P= -0.3137 (\text{c/m}^2)$

La façon de calculer la polarisation en utilisant la phase de berry est un peut difficile (voir l'article de berry ).

BiFeO<sub>3</sub> dans la configuration FM dans la structure tétragonale possède la polarisation plus importante de 0.31 (C/m<sup>2</sup>) on compare par AFM et le BiCoO<sub>3</sub>.

En conclusion, les composés étudiés dans ce travail montrent que le BiFeO<sub>3</sub> et BiCoO<sub>3</sub> peuvent être considérés comme des composés multiferroïques. Malheureusement ces deux composés présentent un ordre antiferromagnétique à l'état fondamental et ordre ferroélectrique.

## Conclusions

---

Dans ce travail de master on a utilisé la théorie de la fonctionnelle de densité pour étudier les pérovskites multiferroïques à base Bi,  $\text{BiMO}_3$  avec  $M=\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$  dans une structure tétragonale. On a, en particulier, étudié les propriétés magnétique de ces composés en considérant deux configurations ferromagnétique (ou les spins sont alignés parallèlement) et une configuration antiferromagnétique dans le plan (les spins sont alignés antiparallèlement). On a montré que les composés  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{BiCoO}_3$  présentent une configuration antiferromagnétique à l'état fondamental et les autres assument une configuration ferromagnétique. La structure tétragonale considérée dans cette étude ne possède pas une symétrie par inversion : une condition nécessaire pour développer une polarisation électrique. Il fallait en plus que ces composés soient semi-conducteurs ou isolants. La densité d'état calculés pour chacun de ces composés et dans les deux configurations montre ces composés peuvent être isolant, demi-métal ou conducteur ça dépend de  $M$  et de la configuration magnétique. Le composés  $\text{BiFeO}_3$  est un isolant dans les deux configurations FM et AFM tandis que le  $\text{BiCoO}_3$  est un isolant dans la configuration AFM et métallique dans la configuration FM. La nature semi-conductrice ou isolante permet aux composés  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{BiCoO}_3$  d'avoir une polarisation électrique. Cette polarisation est plus importante pour le  $\text{BiFeO}_3$  dans la configuration FM.

En conclusion, les composés  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{BiCoO}_3$  sont des composés multiferroïques, possédants un ordre magnétique et un ordre électrique. Il nous cependant d'exploiter d'autres configurations magnétiques et d'autres géometries.

## Références

---

### Références

- [1] Junling Wang “*Multiferroic Materials: Properties, Techniques, and Applications*” 1st Ed. CRC Press (2016)
- [2] Manfred Fiebig, Thomas Lottermoser, Dennis Meier & Morgan Trassin “*The evolution of multiferroics*” Nature Reviews Materials **1**, 16046 (2016)
- [3] Amikam Aharoni “Introduction to the Theory of Ferromagnetism” Clarendon Press, (2000).
- [4] Hanmin Jin and Terunobu Miyazaki “New Developments in Ferromagnetism Research” edited by V. N. Murray, nova science publisher inc. (2006).
- [5] Andrew Martin William Glass and Malcolm E. Lines “Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials” Clarendon Press, (1979).
- [6] N. A. Spaldin & R. Ramesh “Advances in magnetoelectric multiferroics” Nature Materials **18**, 203 (2019).
- [7] “*Multiferroics march on*” Nature Materials **18**, 187 (2019).
- [8] “Multiferroics: Fundamentals and Applications” Edited by Dennis Meier, Andres Cano and Morgan Trassin de Gruyter (2019).
- [9] Schrödinger, Erwin (*December 1926*). "An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules" (PDF). *Phys. Rev.* **28** (6): 1049–1070.
- [10] M Born and J R Oppenheimer “*On the Quantum Theory of Molecules*”, Ann. Physik **84**, 457 (1927).
- [11] D. R. Hartree, “*The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field*”. Math. Proc. Camb. Philos. Soc. **24**, 111(1928).
- [12] V. A. Fock, “*Näherungs methode zur Lösung des quanten mechanischen Mehrkörper problems*”. Z. Phys. **61** (1): 126 (1930) & Hartree, D. R.; Hartree, W. (1935). “*Self-consistent field, with exchange, for beryllium*”. Proc. Royal Soc. Lond. A. **150** (869), 9 (1930).
- [13] L. H. Thomas, “*The calculation of atomic fields*”. Proc. Camb. Phil. Soc. **23** (5): 542–548(1927).
- [14] Enrico Fermi, “*Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo*”. Rend. Accad. Naz. Lincei. **6**: 602 (1927).
- [15] P. A. M. Dirac, “*Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom*” Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 376 (1930).
- [16] E. P. Wigner, “*On the Interaction of Electrons in Metals*” Phys. Rev. **46** 1002 (1934).

## Références

---

- [17] Hohenberg, Pierre; Walter, Kohn "*Inhomogeneous electron gas*". Phys. Rev. **136** (3B), B864 (1964).
- [18] Kohn, Walter; Sham, Lu Jeu "*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*". Phys. Rev. **140** (4A): A1133 (1965).
- [19] Robert G. Parr and Weitao Yang, "*Density-Functional Theory of Atoms and Molecules.*" Oxford University Press (1994).
- [20] J. P. Perdew and A. Zunger "*Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*". Phys. Rev. B. **23** (10) 5048 (1981).
- [21] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof "*Generalized Gradient Approximation Made Simple*" Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
- [22] For a review, see, M. L. Cohen and V. Heine, in Solid State Physics, edited by H. E. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic, New York, 1970), Vol. **24**, p.38 ; and V. Heine and D. Weaire, *ibid.*, p.249.
- [23] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [24] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
- [25] N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991). *ibid.*, N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev B **43**, 8861 (1991).
- [26] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [27] P. Giannozzi, et al. "*QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*" J. Phys.: Condens. Matter **21**, 395502 (2009). and <https://www.quantum-espresso.org/>
- [28] Hongbo Liu & Xue Yang "*A brief review on perovskite multiferroics*" Ferroelectrics **507**, 69 (2017).
- [29] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe "*First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>*" Phys. Rev. B **71**, 014113 (2005).
- [30] J. A. McLeod, Z. V. Pchelkina, L. D. Finkelstein, E. Z. Kurmaev, R. G. Wilks, A. Moewes, I. V. Solovyev, A. A. Belik, and E. Takayama-Muromachi "*Electronic structure of BiMO<sub>3</sub> multiferroics and related oxides*", Phys. Rev. B **81**, 144103 (2010).

## Références

---

- [31] R. D. King-Smith, D. Vanderbilt “*Theory of polarization of crystalline solids*”, Phys. Rev. B **47**, 1651 (1993)
- [32] R. Resta: “*Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: The geometric phase approach*”, Rev. Mod. Phys. **66**, 899 (1994)
- [33] M.V.Berry, Proc. Poy. Soc., A, **392**, 45 (1984).

## ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية الالكترونية و المغناطيسية للمواد ذات البنية الرباعية (Tétragonale)  $\text{BiMO}_3$  (  $M = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$  ) بإحدى طرق المبدأ الأول (ab-initio) الذي يعتمد على نظرية دالية الكثافة الوظيفية (DFT) مرفقا بتقريبات الكمون الزائف والأمواج المستوية (PP-PW) من خلال حساباتنا تبين أنه البنية الالكترونية مرتبطة ارتباطا وثيقا بالبنية المغناطيسية وان كل من الكوبالت (Co) والحديد (Fe) ذات خاصية حديدية المنغطة- مضادة (AFM) وتمتلك عزم كهربائي، أما باقي المركبات فلا تمتلك عزم كهربائي كونها ناقلة.

## الكلمات المفتاحية :

AFM ,FM ,  $\text{BiMO}_3$  ، الخصائص الالكترونية، الخصائص المغناطيسية، نظرية دالية الكثافة.

## résumé :

Dans ce travail on va étudier les propriétés structurales ,électroniques , et magnétiques des matériaux tétragonale de type  $\text{BiMO}_3$  ( $M= \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$  ), avec des méthodes de premier principes (ab-initio ) basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ,à travers les méthodes des ondes planes et le pseudo-potential (PP-PW).

Nos calculs montrent que la structure électronique est étroitement liée a la structure magnétique et que les deux composés  $\text{BiCoO}_3$  et  $\text{BiFeO}_3$  ont la propriété antiferromagnétique et ont un moment électrique , et les autres composés ne possédant pas un moment électrique puisqu'ils sont des conducteurs .

## Les mots clés:

AFM ,FM ,  $\text{BiMO}_3$  , les propriétés électroniques , propriétés magnétiques , DFT.