



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM  
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE ELECTRIQUE



N° D'ORDRE : D 243../2019

# THÈSE

Pour obtenir le diplôme de

## Doctorat en Sciences

Spécialité : **Génie Electrique**

Option : **Technologie et Propriétés du Solide**

**Modélisation des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des doubles pérovskites type  $A_2MnXO_6$**

Présentée et soutenue publiquement par

**Mr. Benbella DJELTI**

le : **22 / 07 / 2019**

**Devant le jury composé de :**

|                                 |            |            |                              |
|---------------------------------|------------|------------|------------------------------|
| <b>Mr. Hadj Adda BENTOUNES</b>  | Président  | Professeur | Université de Mostaganem     |
| <b>Mr. Boucif. ABBAR</b>        | Examineur  | Professeur | Université de Sidi-Bel Abbes |
| <b>Mr. Bachir. BOUHAFS</b>      | Examineur  | Professeur | Université de Sidi-Bel Abbes |
| <b>Mr. Bouabdella BOUADJEMI</b> | Examineur  | M.C.A      | Université de Mostaganem     |
| <b>Mr. Samir. BENTATA</b>       | Rapporteur | Professeur | Université de Mascara        |

**Année Universitaire : 2018 / 2019**

## Remerciements

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide (LTPS) à la Faculté des Sciences et de la Technologie de Mostaganem. Je tiens à remercier vivement, en premier lieu, le Professeur Samir BENTATA de m'avoir accueilli dans son groupe de recherche et d'accepté de m'encadrer, et surtout, pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Je remercie Monsieur Hadj Adda BENTOUNES Professeur à l'université Abdedhamid Ibn Badis de Mostaganem (UAHIBM) d'avoir accepté d'assurer la présidence du jury de cette thèse et Messieurs Boucif ABBAR et Bachir BOUHAFS professeurs à l'université de sidi-Belabes ainsi que Monsieur Bouabdellah BOUADJEMI Docteur à l'UAHIBM de nous avoir très honoré en acceptant d'examiner ce travail de recherche.

Je suis également reconnaissant envers notre collègue Dr. T. LANTRI qui a fait preuve à l'égard de l'ensemble des thésards d'une disponibilité sans égale pour partager, sans nul doute, les fruits de son ample expérience en Linux et Wien2k. Sans oublier de remercier également les anciens membres du laboratoire LTPS, notamment ; Pr Z. AZIZ actuellement notre chef d'équipe au LTPS, Dr. M. CHERID, Dr. M. REZAIGUIA et Dr. A. ZITOUNI pour les conseils et les aides précieuses qu'ils m'ont apporté.

J'adresse également un profond remerciement à notre collègue Dr. W. BENSTAALI et sa femme Dr. A. ABBAD qui n'ont cessé de prodiguer leur savoir-faire en traduction, soumission et suivi des articles pour la majorité des membres du laboratoire. Je leur en suis très reconnaissant.

Mes plus vifs remerciements vont à ma sœur qui m'a façonné, à ma femme pour son soutien sans faille et à mes enfants à qui cette thèse leur a pris de mon temps.

Enfin, à mes défunts parents, je dédie ce modeste travail.

**Résumé :** Dans ce travail de recherche, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des oxo-manganèse de structure pérovskite double ayant une formule générale  $A_2MnB'O_6$  avec ( $A = Sr$  ou  $Ba$ , et  $B' = W$  ou  $Re$ ). Cette étude est faite par la méthode des ondes planes linéairement augmentées sous un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par différentes approximations GGA, GGA+U et mBJ +(GGA+U). Les résultats d'optimisations ont montré que seul le composé  $Ba_2MnWO_6$  est stable dans un état antiferromagnétique (AFM), les autres, le sont dans un état ferrimagnétique (FiM). Les propriétés électroniques ont montré une polarisation de spin  $P=100\%$  au niveau de Fermi et révélé un caractère demi-métallique avec des demi-gap indirects de valeurs (2.1, 2.9 et 4.1 eV) pour les trois composés FiM respectivement ( $Sr_2MnReO_6$ ,  $Ba_2MnReO_6$  et  $Sr_2MnWO_6$ ) candidats à la spintronique. Un caractère métallique faible est obtenu pour le composé AFM. Les propriétés magnétiques ont montré que le moment magnétique total de (4  $\mu_B$ , 4  $\mu_B$  et 5  $\mu_B$ ) pour ces composés FiM est dû principalement aux atomes du manganèse Mn.

**Mots Clés :** Spintronique, pérovskite double, DFT, GGA, GGA+U, mBJ+(GGA+U) et Wien2k.

**Abstract:** In this research work, we studied the structural, electronic and magnetic properties of double perovskite manganese oxides with a general formula  $A_2MnB'O_6$  where ( $A = Sr$  or  $Ba$ , and  $B' = W$  or  $Re$ ). This study used the full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method in the framework of the density functional theory (DFT) implemented in the Wien2k code. The exchange and correlation potential was processed by different approximations GGA, GGA+U and mBJ+(GGA+U). Optimization results showed that the only the compound  $Ba_2MnWO_6$  is stable in the antiferromagnetic state (AFM), the others ones are stable in the ferrimagnetic state (FiM). The study of the electronic properties showed a  $P=100\%$  spin polarized at the Fermi level and revealed a half-metallic character with indirect half-gap valued at (2.1, 2.9 & 4.1 eV) for the three FiM compounds ( $Sr_2MnReO_6$ ,  $Ba_2MnReO_6$  &  $Sr_2MnWO_6$ ) which are spintronic's candidates. The AFM  $Ba_2MnWO_6$  was found weakly metallic. Finally, the magnetic properties have shown that the total magnetic moment values of (4, 4 & 5  $\mu_B$ ) are due mainly to the manganese atoms.

**Keywords:** Spintronic, double perovskite, DFT, GGA, GGA+U, mBJ+(GGA+U) and Wien2k.

**ملخص:** في هذا البحث، قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لأوكسيدات المنغنيز مزدوجة البيروفسكايت ذات الصيغة العامة  $A_2MnB'O_6$  حيث ( $A = Sr, Ba$ ) و ( $B' = W, Re$ ). إستخدمت هذه الدراسة طريقة الموجات المستوية المتزايدة خطياً مع الكمون الكلي (FP-LAPW) في إطار النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) المدمجة في برنامج Wien2k. تمت معالجة كمون التبادل و الترابط من خلال تقديرات تقريبية مختلفة مثل GGA و GGA+U و mBJ+(GGA+U). أظهرت نتائج التحسين أن المركبات  $Ba_2MnWO_6$  و  $Sr_2MnWO_6$  مستقرة في الطور المغناطيسي المضاد (AFM)، في حين أن المركبات  $Sr_2MnReO_6$  و  $Ba_2MnReO_6$  مستقرة في الطور الحديدي (FiM). أظهرت دراسة الخواص الإلكترونية استقطاباً كاملاً 100% عند مستوى فرمي (Fermi). وكشفت عن الطابع النصف معدني للمركبات  $Sr_2MnReO_6$  ،  $Ba_2MnReO_6$  و  $Sr_2MnWO_6$  مع وجود فجوة غير مباشرة. في حين أن المركب  $Ba_2MnWO_6$  أظهر طابعاً معدنياً. وأخيراً، أظهرت الخصائص المغناطيسية أن العزم المغناطيسي الإجمالي (4، 4 و 5 ميكرو بور) يرجع بشكل رئيسي إلى ذرات المنغنيز.

**الكلمات الرئيسية:** إلكترونيك السبين، البيروفسكايت المزدوج ، DFT ، GGA ، GGA+U ، mBJ+(GGA+U) و Wien2k

## TABLE DES MATIERES

### INTRODUCTION GENERALE

2

### CHAPITRE I : NOTIONS FONDAMENTALES ET DEFINITIONS

|  |    |
|--|----|
| I-1.Introduction   | 7  |
| I-2.Définition des méthodes de calculs ab-initio                           | 7  |
| I-3.Définition d'un solide   | 7  |
| I-4.Définition d'un solide cristallin                                      | 7  |
| I-5.Monocristal/polycristal  | 8  |
| I-6.Le triangle de KETELAAR  | 8  |
| I-7.Propriétés des cristaux métalliques                                    | 8  |
| I-8.Maille élémentaire   | 9  |
| I-9.Coordinence  | 9  |
| I-10.Réseaux de Bravais  | 9  |
| I-11.Structure cubique à faces centrées (cfc)                              | 11 |
| I-12.La mécanique quantique  | 12 |
| I-13.Le principe variationnel  | 12 |
| I-14.La corrélation  | 12 |
| I-15.Echange-corrélation   | 12 |
| I-16.Le principe d'exclusion de Pauli                                      | 12 |
| I-17.Règle de HUND et dégénérescence                                       | 13 |
| I-18.Électrons de valence, électrons de cœur, représentation de LEWIS      | 13 |
| I-19.Unités atomiques  | 14 |
| I-19.1Unité d'énergie « Rydberg »  | 15 |
| I-19.2Constantes physiques et grandeurs atomiques                          | 15 |
| I-20.État fondamental d'un système   | 16 |
| I-21.Etat quantique  | 16 |
| I-22.Fonction d'onde   | 17 |
| I-23.Notion d'orbitale   | 18 |
| I-24.Equation de Schrödinger   | 18 |
| I-24.1Equation de Schrödinger pour une seule particule                     | 20 |
| I-24.2Equation de Schrödinger pour une particule dans un état stationnaire | 20 |
| I-25.Atomes hydrogénéoïdes   | 21 |
| I-26.Le Spin d'une particule en général                                    | 21 |
| I-26.1Le spin de l'électron  | 22 |
| I-26.2Spinorbitales  | 23 |
| I-27.Indiscernabilité des électrons, déterminant de Slater                 | 23 |
| I-28.Le magnétisme   | 24 |
| I-28.1Le ferromagnétisme   | 25 |
| I-28.2L'antiferromagnétisme  | 25 |
| I-28.3Le ferrimagnétisme   | 26 |
| I-29.Domaine de Weiss  | 26 |
| I-30.Température de Curie  | 27 |
| I-31.Le moment angulaire en mécanique classique                            | 27 |
| I-32.Le moment magnétique en mécanique classique                           | 28 |

|  |    |
|--|----|
| I-33.Le moment magnétique de spin                                    | 29 |
| I-34.Moment magnétique intrinsèque d'un électron                     | 29 |
| I-35.Facteur de Landé  | 30 |
| I-36.Le magnéton de Bohr   | 30 |
| I-37.Moment magnétique d'un atome                                    | 32 |
| I-38.Densité électronique  | 32 |
| I-39.Théorie de la fonctionnelle                                     | 32 |
| I-40.Energie d'échange $E_{ex}$                                      | 33 |
| I-41.Matériau demi-métallique (Half-métallique)                      | 33 |
| I-42.Electronique de spin (la spintronique)                          | 33 |
| I-43.La magnétorésistance géante (GMR)                               | 34 |
| I-44.Les Capteurs à Magnéto-Impédance Géante (GMI )                  | 36 |
| I-45.Théorie du champ cristallin                                     | 36 |
| I-45.1La levée de dégénérescence                                     | 37 |
| I-45.2Effet d'une distorsion géométrique sur un complexe octaédrique | 38 |
| I-46.Conclusion  | 39 |
| <b>Bibliographie</b>   | 39 |

## Chapitre II : PHYSIQUE DES PEROVSKITES DOUBLES & REVUE DE LA LITTERATURE

|   |     |
|---|-----|
| <b>II- 1PRESENTATION GENERALE DE LA PEROVSKITE SIMPLE (PS)</b>                          | 41  |
| II- 1.1Structure cristalline de la PS   | 42  |
| II- 1.2Critère de stabilité de la PS : Facteur de tolérance                             | 43  |
| <b>II- 2LA PHYSIQUE DES OXYDES A STRUCTURE PEROVSKITE DOUBLE</b>                        | 50  |
| II- 2.1Structures des pérovskites doubles (DP)  | 45  |
| II- 2.2Diversité des composés pérovskites doubles $A_2BB'O_6$                           | 51  |
| II- 2.3L'ordre dans les composés pérovskites doubles $A_2BB'O_6$                        | 53  |
| II- 2.3.1Influence mutuelle entre les états d'oxydation des cations et structure        | 54  |
| II- 2.3.2Composés désordonnés   | 55  |
| II- 2.3.3Composés ordonnés type NaCl  | 550 |
| II- 2.4Stabilité de la structure Pérovskite double                                      | 56  |
| II- 2.4.1Ecart à la structure prototype   | 56  |
| II- 2.4.2Ionicité des liaisons cations-anions   | 60  |
| II- 2.4.3Effets de la température et de la pression sur la phase pérovskite $A_2BB'O_6$ | 60  |
| II- 2.5Propriétés électroniques des pérovskites doubles                                 | 61  |
| II- 2.5.1Structure électronique   | 61  |
| II- 2.5.2Propriétés de transport électrique   | 62  |
| II- 2.5.3Propriété de demi-métallicité  | 63  |
| II- 2.6Propriétés magnétiques des pérovskites doubles $A_2BB'O_6$                       | 63  |
| II- 2.6.1Le ferromagnétisme (FM) dans les ODPC :  | 64  |
| II- 2.6.2Antiferromagnétisme (AFM) dans les ODPC  | 64  |
| II- 2.6.3Le Ferimagnétisme (FiM) dans les ODPC  | 66  |
| <b>II- 3MOTIVATION DE LA THESE</b>  | 66  |
| <b>II- 4REVUE DE LA LITTERATURE</b>   | 67  |
| II- 4.1La pérovskite double ordonnée $Ba_2MnReO_6$ (BMRO):                              | 67  |
| II- 4.2La pérovskite double $Ba_2MnWO_6$ (BMWO) :                                       | 70  |
| II- 4.3La pérovskite double $Sr_2MnWO_6$ (SMWO) :                                       | 72  |

|   |    |
|---|----|
| <b>II- 4.4La pérovskite double Sr<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub> (SMRO) :</b> | 73 |
| <b>II- 5CONCLUSION</b>  | 73 |
| <b>II- 6BIBLIOGRAPHIE</b>   | 74 |

## Chapitre III : CALCUL AB-INITIO & CODE DE CALCUL WIEN2K

### (A) CALCUL AB-INITIO

|  |     |
|--|-----|
| <b>III-1 Introduction</b>  | 75  |
| <b>III-2Equation de Schrödinger pour un système multi-cores dans un potentiel cristallin</b> | 75  |
| <b>III-3Résolution classique de l'équation du Schrödinger</b>                                | 76  |
| III-3.1 Approximation des ions core  | 78  |
| III-3.2 Approximation de BORN-OPPENHEIMER 1927   | 78  |
| III-3.3 Approximation des électrons indépendants dite de HARTREE (1928)                      | 80  |
| III-3.4 Approximation de HARTREE-FOCK (1930)   | 81  |
| III-3.5 Conclusion sur la résolution par des méthodes traditionnelles :                      | 82  |
| <b>III-4Résolution de l'équation de Schrödinger par DFT</b>                                  | 82  |
| III-4.1 Fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)                        | 82  |
| III-4.2 Approximation Thomas-Fermi (1928)  | 82  |
| III-4.3 Approche de HOHENBERG-KOHN (1964)  | 83  |
| III-4.4 Approche de Kohn-Sham (1965)   | 85  |
| III-4.5 Résolution numérique des équations de Kohn-Sham                                      | 87  |
| <b>III-5Approximation de la densité locale (LDA)</b>   | 87  |
| III-5.1 Limites de l'approximation LDA   | 88  |
| III-5.2 Approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA) :                        | 89  |
| <b>III-6Approximation des gradients généralisés (GGA)</b>                                    | 90  |
| <b>III-7Emploi du terme de Hubbard</b>   | 90  |
| <b>III-8Les fonctionnelles hybrides</b>  | 91  |
| <b>III-9Approximation GW</b>   | 92  |
| <b>III-10Potentiel de Becke-Johnson (BJ) et sa modification (mBJ)</b>                        | 92  |
| <b>III-11Choix des bases et des potentiels</b>   | 94  |
| III-11.1 Théorème de Bloch   | 95  |
| III-11.2 Ondes planes (PW) et ondes planes augmentées (APW)                                  | 96  |
| III-11.3 Les méthodes tout électron (FP-LAPW)  | 97  |
| III-11.4 La méthode des pseudo-potentiels  | 97  |
| <b>(B) LE CODE DE CALCUL WIEN2k</b>  |     |
| <b>III-12Description du code Wien2k</b>  | 98  |
| <b>III-13Les bases du code Wien2k</b>  | 101 |
| III-13.1 Conditions aux limites périodiques  | 101 |
| III-13.2 Echantillonnage dans la première zone de BRILLOUIN                                  | 102 |
| III-13.3 Choix de l'énergie de coupure   | 103 |
| <b>III-14Calcul des propriétés d'un solide cristallin à l'aide de Wien2k</b>                 | 103 |

|   |     |
|---|-----|
| III-14.1 Optimisation géométrique           | 103 |
| III-14.2 Propriétés électroniques           | 105 |
| III-14.2.1 La densité d'états électroniques | 105 |
| III-14.2.2 La Structure de Bandes           | 105 |
| III-14.2.3 La densité de charge             | 105 |
| <b>III-15 Conclusion</b>                    | 106 |

## **BIBLIOGRAPHIE**

## **Chapitre IV : SIMULATION, RESULTATS ET DISCUSSIONS**

|   |     |
|---|-----|
| <b>IV-1 Introduction</b>                            | 112 |
| <b>IV-2 Le code Wien2K</b>                          | 112 |
| <b>IV-3 Le logiciel SPuDS</b>                       | 113 |
| <b>IV-4 Choix des matériaux étudiés</b>             | 113 |
| <b>IV-5 Structure cristalline</b>                   | 114 |
| <b>IV-6 Paramètres de calcul</b>                    | 116 |
| IV- 6.1 Les rayons des sphères atomiques            | 116 |
| IV- 6.2 Paramètre de coupure                        | 116 |
| IV- 6.3 Le nombre de points K                       | 117 |
| IV- 6.4 Etats de valence, de cœur et de semi-cœur   | 117 |
| IV- 6.5 Le paramètre (U) de couplage :              | 117 |
| IV- 6.6 Le paramètre (u) des positions des anions : | 118 |
| <b>IV-7 Les Propriétés Structurales</b>             | 118 |
| <b>IV-8 Les Propriétés Electroniques</b>            | 123 |
| IV- 8.1 Structure de bandes d'énergie               | 123 |
| IV- 8.2 Densité d'états électroniques (DOS)         | 131 |
| IV- 8.3 Densité de charge                           | 139 |
| <b>IV-9 Les Propriétés Magnétiques</b>              | 144 |
| <b>IV-10 Conclusion</b>                             | 146 |
| <b>IV-11 Bibliographie</b>                          | 147 |

## **ANNEXES**

# Introduction Générale

## Introduction Générale :

Les oxydes à structure cristalline pérovskite présentent des propriétés physiques et chimiques intéressantes. Ils sont connus il y a longtemps, la première description fut en 1839 d'un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane ( $\text{CaTiO}_3$ ). Depuis, plusieurs centaines de composés pérovskites ayant des formules simple  $\text{ABX}_3$  ou double  $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_6$  ont vu le jour par synthèse ou ont été découverts sous forme de minéraux. Le 'A' peut être un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare (lanthanide), le 'B' un métal de transition et le 'X' en général de l'oxygène, remplacé par fois par le soufre, le nitrogène, un halogène ou de l'hydroxyde.

Depuis la découverte pour la première fois, en 1993, de la magnétorésistance géante (**GMR**<sup>1</sup>) dans les couches minces d'oxydes de manganèse à des températures élevées, le nombre de chercheurs s'intéressant à ces oxydes a explosé. On connaît aujourd'hui plus de 2000 composés entre minéraux et cristaux synthétiques, la base de donnée de **RST**<sup>2</sup> [1] liste plus de 2600 composés. De plus, on connaît presque 600 combinaisons n'aboutissant pas à une structure pérovskite. Tout ceci ne représente que la partie visible de l'iceberg. Selon le postulat de Goldschmidt [2] décrivant les conditions géométriques dans lesquelles une pérovskite peut se former, il reste à découvrir environ 90 000 composés jusque-là inconnus, d'après F. MARINA [3].

Les composés à structure pérovskite **double** ont attiré plus, l'attention des chercheurs ces dernières décennies (La base de données de **PNAS**<sup>3</sup> [4] en présente 1277 contre 345 structures simples). L'intérêt porté à ces structures résulte dans la facilité de **diversifier** la nature des cations A, B et B' présents dans la structure ou de **combiner** différents cations au site A dans des proportions déterminées. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau, laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques (isolants, semi-conducteurs, conducteurs ioniques, spintronique, métalliques et supra-conducteurs) en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A, A', B et B' [5-7].

Ces composés fascinent à la fois les chimistes et les physiciens, et reste à nos jours un sujet important pour la science des matériaux pour des raisons non seulement d'études fondamentales, mais également pour des intérêts technologiques tant actuels que potentiels. Ces intérêts visent la

---

<sup>1</sup> GMR : acronyme de « Giant Magneto-resistance »

<sup>2</sup> RST : acronyme de « Royal Society of Chemistry »

<sup>3</sup> PNAS : acronyme de « Proceeding of the National Academy of Sciences of the USA »

conception et la fabrication d'une large gamme de dispositifs électroniques tels que les oscillateurs, les filtres, les capteurs, les actionneurs [8], les convertisseurs d'énergie [9], les éléments de stockage de données [6], ... etc.

Parmi ces pérovskites doubles, les ordonnées (ODP)<sup>4</sup> ont attiré plus de chercheurs à cause de leurs propriétés très intéressantes. La  $Sr_2FeMoO_6$  occupe la première place, particulièrement pour sa magnétorésistance colossale (CMR)<sup>5</sup> dans une large gamme de température ambiante. Elle est suivie par la  $Sr_2CrReO_6$  pour son caractère ferrimagnétique à température de Curie la plus haute et surtout pour sa magnétorésistance à effet tunnel (TMR)<sup>6</sup>. Ensuite, viendra la  $Sr_2FeWO_6$  pour sa magnétorésistance géante (GMR).

L'oxyde  $Ba_2MnWO_6$  de structure idéale cubique, comprend deux métaux de transition exotiques ; le Tungstène bivalent ( $W^{+6}$ ) aura dans le cristal une sous-couche (d) vide ( $5d^0$ ), et le manganèse hexavalent ( $Mn^{+2}$ ) gardera sa sous-couche (d) à moitié remplie ( $3d^5$ ). D'après les synthèses citées en littérature [10-17], ce matériau et ses semblables les plus proches sont estimés candidats à des propriétés intéressantes, mais par contre ils sont moins théoriquement étudiés.

Pour cela, durant notre travail de recherche dans le cadre de cette thèse, nous avons fait de nouvelles investigations sur ces matériaux d'isostructure  $A_2MnB'O_6$  (avec A= Sr ou Ba et B'=W ou Re). Nos calculs de premier principe ont été faits à l'aide de code *Wien2k*. Ils sont basés sur la méthode des ondes planes linéairement augmentées sous un potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans ce code. Nous avons traité le potentiel d'échange-corrélation (EC) par l'approximation du gradient généralisée de PERDEW-BURKE-ENZERHOF (GGA-PBE). Ensuite, nous avons introduit une correction en ajoutant un terme de HUBBARD (U) pour tenir compte de la forte corrélation régnant dans les orbitales (d) des éléments métaux de transition (Mn, W et Re). Enfin nous avons introduit le potentiel de BECKE-JOHNSON modifié (mBJ) sur l'approximation (GGA+U) afin d'améliorer la précision des calculs des propriétés, en particulier celle du Gap, et de se rapprocher le mieux possible des résultats expérimentaux.

Pour ces composés, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques ont été abordées dans cette étude. Le but était de développer une meilleure compréhension des effets, d'un côté,

<sup>4</sup> ODP : acronyme de « Ordered Double Perovskite »

<sup>5</sup> CMR : acronyme de « Colossal Magneto-Resistance »

<sup>6</sup> TMR : acronyme de « Tunneling Magneto-Resistance »

de la taille du cation du site A, et d'un autre côté, de la différence du nombre de spins non-appariés des cations des sites B et B', sur ces propriétés. Ce travail nous a permis de comparer les résultats d'un traitement par gradient généralisé (GGA) aux résultats expérimentaux d'une part, et d'autre part, aux résultats obtenus à l'aide de la densité locale (LDA) par d'autres chercheurs [18], [19]. Ainsi d'avoir une idée sur la méthode, la mieux adaptée pour l'étude des oxo-manganates à structure pérovskite double comprenant un métal de transition 5d en site B'. D'autre part de couvrir le besoin en données théoriques concernant les propriétés de ces oxydes tant demandées pour des applications spintronique.

Après cette présente introduction générale qui essaye de situer notre travail de recherche dans son contexte global, le reste de ce manuscrit de thèse est organisé comme suit :

- **Le premier chapitre** présente un ensemble de définitions et de notions de base nécessaires à la compréhension de la suite de ce mémoire.
- **Le deuxième chapitre** décrit un état d'art concernant les matériaux à structure pérovskite double. Il expose la diversité de ces composés et l'ordre s'y régnant. Il aborde les critères de stabilité, les distorsions de la structure ainsi que les différentes propriétés de ces matériaux. Ensuite, sous forme d'une revue de la littérature, il se focalise sur les caractéristiques des oxydes de manganèse étudiés.
- **Le troisième chapitre** est consacré à la présentation du cadre théorique de notre étude. Il explique les bases des différentes méthodes de calculs utilisées au cours de ce travail. Il détaille les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, ainsi que la méthode FP-LAPW. Il décrit, dans un deuxième volet, le code de calcul Wien2k qui nous a permis de simuler les différentes propriétés structurales, électroniques et magnétiques des quatre pérovskites doubles choisies.
- **Le quatrième chapitre** expose les principaux résultats obtenus accompagnés de leurs interprétations.
- Enfin, une **conclusion** générale résume l'essentiel des résultats de notre travail de recherche et projette quelques perspectives envisagées.
- Une **annexe** clôture ce manuscrit.

## Bibliographie :

- [1] «Data - Royal Society of Chemistry», [En ligne]. Available: [www.rsc.org/suppdata/c8/cc/c8cc09579e/c8cc09579e1.xlsx](http://www.rsc.org/suppdata/c8/cc/c8cc09579e/c8cc09579e1.xlsx).
- [2] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, Vol. 14, Issue 21, pp. 477-485, 1926.
- [3] F. R. Marina et F. Giustino, «The geometric blueprint of perovskites, Dataset\_S01», 7 May 2018. [En ligne]. Available: [https://www.pnas.org/highwire/filestream/807900/field\\_highwire\\_adjunct\\_files/1/pnas.1719179115.sd01.pdf](https://www.pnas.org/highwire/filestream/807900/field_highwire_adjunct_files/1/pnas.1719179115.sd01.pdf).
- [4] PNAS, «The geometric blueprint of perovskites», 7 May 2018. [En ligne]. Available: <https://www.pnas.org/content/suppl/2018/05/02/1719179115.DCSupplemental>.
- [5] W. Pickett et D. Singh, *Phys. Rev. B* 53, p. 1146, 1996.
- [6] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura et Y. Tokura, *Nature* 395, p. 677, 1998.
- [7] R. Cava, B. Batlogg, J. Krajewski, R. Farrow, L. Rupp, A. White, K. Short, W. Peck et T. Kometani, *Nature* 332, p. 814, 1988.
- [8] A. Bhalla, R. Guo et R. Roy, *Mater. Res. Innov.* 4, p. 3, 2000.
- [9] M. Green, A. Ho-Baillie et H. Snaith, *Nat. Photonics* 8, p. 506, 2014.
- [10] C. P. Khattak, D. E. Cox et F. F. Y. Wang, «Magnetic Ordering in Ba<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub>», *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 13, pp. 77-83, 1975.
- [11] C. P. Khattak, D. E. Cox et F. F. Y. Wang, «The Magnetic Structure of Ba<sub>2</sub>MnWO<sub>6</sub>», *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 17, pp. 323-325, 1976.
- [12] A. Azad, S. Ivanov, S.-G. Erikssona, J. Eriksena, H. Rundlöfd, R. Mathieue et P. Svedlindhe, «Synthesis, crystal structure, and magnetic characterization of the double perovskite Ba<sub>2</sub>MnWO<sub>6</sub>» *Materials Research Bulletin*, Vol. 36, p. 2215-2228, 2001.
- [13] A. Azad, S. Ivanov, S.-G. Eriksson, J. Eriksen, H. Rundlöf, R. Mathieu et P. Svedlindh, «Structural and magnetic properties of the double perovskite Sr<sub>2</sub>MnWO<sub>6</sub>», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 237, p. 124-134, 2001.
- [14] A. Azad et S.-G. Eriksson, «Formation of a cubic Sr<sub>2</sub>MnWO<sub>6</sub> phase at elevated temperature; a neutron powder diffraction study», *Solid State Communications*, Vol. 126, pp. 503-508, 2003.
- [15] G. Popov et M. Greenblatt, «Large effects of A-site average cation size on the properties of the double perovskite Ba<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnReO<sub>6</sub>: A d<sub>5</sub>-d<sub>1</sub> system», *Physical Review*, Vol. B 67, p. 024406, 2003.
- [16] G. Popov, M. Lobanov, E. V. Tsiper, M. Greenblatt, E. N. Caspi, A. Borissov, V. Kiryukhin et J. W. Lynn, «Crystallographic and magnetic structure of the Sr<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub> double perovskite», *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 16, pp. 135-145, 2004.
- [17] Y. Fujioka, J. Frantti et M. Kakihana, «Raman Scattering Studies of the Ba<sub>2</sub>MnWO<sub>6</sub> and Sr<sub>2</sub>MnWO<sub>6</sub> Double Perovskites», *J. Phys. Chem.*, Vol. B 110, pp. 777-783, 2006.
- [18] M. Saad et H. Musa, *Computational & Theoretical Chemistry*, Vol. 1074, pp. 107-111, 2015.
- [19] J. Cheng et Z. Q. Yang, «Electronic structures of double perovskites Ba<sub>2</sub>MnMO<sub>6</sub> (M = W and Re) from first-principles studies», *phys. stat. sol. (b)* 243, No. 6, pp. 1151-1158, 2006.

# **Chapitre I**

## **Notions Fondamentales et définitions**

**TABLE DES MATIERES DU CHAPITRE I**

|       |  |          |
|-------|--|----------|
| I-1.  | Introduction.....  | 7        |
| I-2.  | Définition des méthodes de calculs ab-initio.....                                      | <b>7</b> |
| I-3.  | Définition d'un solide .....   | 7        |
| I-4.  | Définition d'un solide cristallin.....   | 7        |
| I-5.  | Monocristal/polycristal.....   | 8        |
| I-6.  | Le triangle de KETELAAR.....   | 8        |
| I-7.  | Propriétés des cristaux métalliques .....  | 8        |
| I-8.  | Maille élémentaire :.....  | 9        |
| I-9.  | Coordinance.....   | 9        |
| I-10. | Réseaux de Bravais.....  | 9        |
| I-11. | Structure cubique à faces centrées (cfc).....  | 11       |
| I-12. | La mécanique quantique .....   | 12       |
| I-13. | Le principe variationnel.....  | 12       |
| I-14. | La corrélation.....  | 12       |
| I-15. | Echange-corrélation.....   | 12       |
| I-16. | Le principe d'exclusion de Pauli.....  | 12       |
| I-17. | Règle de HUND et dégénérescence .....  | 13       |
| I-18. | Électrons de valence, électrons de cœur, représentation de LEWIS .....                 | 13       |
| I-19. | Unités atomiques.....  | 14       |
|       | I-19.1    Unité d'énergie « Rydberg » .....  | 15       |
|       | I-19.2    Constantes physiques et grandeurs atomiques .....                            | 15       |
| I-20. | État fondamental d'un système .....  | 16       |
| I-21. | Etat quantique .....   | 16       |
| I-22. | Fonction d'onde .....  | 17       |
| I-23. | Notion d'orbitale.....   | 18       |
| I-24. | Equation de Schrödinger .....  | 18       |
|       | I-24.1    Equation de Schrödinger pour une seule particule .....                       | 19       |
|       | I-24.2    Equation de Schrödinger pour une particule dans un état stationnaire : ..... | 20       |
| I-25. | Atomes hydrogénoïdes .....   | 21       |
| I-26. | Le Spin d'une particule en général.....  | 21       |
|       | I-26.1    Le spin de l'électron .....  | 22       |
|       | I-26.2    Spinorbitales.....   | 23       |
| I-27. | Indiscernabilité des électrons, déterminant de Slater .....                            | 23       |
| I-28. | Le magnétisme : .....  | 24       |
|       | I-28.1    Le ferromagnétisme .....   | 24       |
|       | I-28.2    L'antiferromagnétisme .....  | 25       |
|       | I-28.3    Le ferrimagnétisme .....   | 25       |
| I-29. | Domaine de Weiss .....   | 26       |

|                            |   |           |
|----------------------------|---|-----------|
| I-30.                      | Température de Curie .....  | 26        |
| I-31.                      | Le moment angulaire en mécanique classique .....                    | 27        |
| I-32.                      | Le moment magnétique en mécanique classique .....                   | 27        |
| I-33.                      | Le moment magnétique de spin.....                                   | 28        |
| I-34.                      | Moment magnétique intrinsèque d'un électron.....                    | 29        |
| I-35.                      | Facteur de Landé.....   | 29        |
| I-36.                      | Le magnéton de Bohr .....   | 30        |
| I-37.                      | Moment magnétique d'un atome .....                                  | 31        |
| I-38.                      | Densité électronique .....  | 32        |
| I-39.                      | Théorie de la fonctionnelle .....                                   | 32        |
| I-40.                      | Energie d'échange $E_{ex}$ .....                                    | 32        |
| I-41.                      | Matériau demi-métallique (Half-métallique) .....                    | 33        |
| I-42.                      | Electronique de spin (la spintronique).....                         | 33        |
| I-43.                      | La magnétorésistance géante (GMR) .....                             | 34        |
| I-44.                      | Les Capteurs à Magnéto-Impédance Géante (GMI ) .....                | 35        |
| I-45.                      | Théorie du champ cristallin .....                                   | 36        |
| I-45.1                     | La levée de dégénérescence.....                                     | 36        |
| I-45.2                     | Effet d'une distorsion géométrique sur un complexe octaédrique..... | 37        |
| I-46.                      | Conclusion .....  | 38        |
| <b>Bibliographie</b> ..... |   | <b>39</b> |

## I-1. Introduction

Ce chapitre regroupe un ensemble de définitions, certains principes et différentes notions de base jugées nécessaires à la compréhension de la suite des chapitres de ce manuscrit.

## I-2. Définition des méthodes de calculs ab-initio

La définition du terme "ab-initio" est littéralement "à partir du début". Cela s'interprète dans le sens où l'on décrit un système en se basant uniquement sur les propriétés fondamentales de ses atomes sans aucun paramètre empirique. De façon simple, les seules entrées sont les nombres atomiques  $Z$ .

## I-3. Définition d'un solide

Un solide est un ensemble de noyaux, chargés positivement, et d'électrons. Ses propriétés sont conditionnées par sa structure, c'est-à-dire par la manière dont ses atomes, ses ions ou ses molécules sont arrangés. À l'échelle macroscopique, les propriétés d'un solide homogène sont identiques à elles-mêmes en tout point [1].

À l'échelle microscopique, sa structure est caractérisée par la répétition tridimensionnelle d'un motif toujours identique constitué d'atomes, d'ions ou de molécules

## I-4. Définition d'un solide cristallin

Un solide est dit cristallin (par opposition à un solide amorphe) lorsque l'arrangement de ses constituants est ordonné. A l'échelle microscopique, la répétition tridimensionnelle de son motif est triplement périodique (Figure I-1). Sa description théorique, tant dans un état d'équilibre que sous l'influence de perturbations externes, implique l'utilisation de la mécanique quantique appliquée aux mouvements des électrons comme à ceux des noyaux.

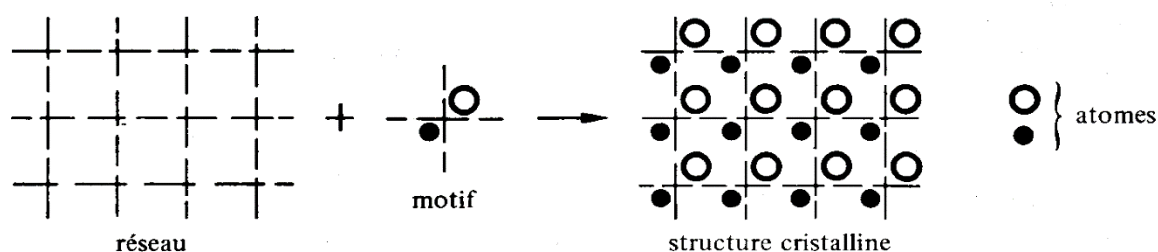


Figure I-1 : Exemple de structure cristalline à deux dimensions.

L'importance de la connaissance du milieu cristallin et de sa structure vient du fait que la quasi-totalité de la matière solide qui nous entoure est à l'état cristallisé.

Dans la majorité des cas, on sait, sans pouvoir vraiment le démontrer, que l'état de l'énergie minimale est cristallin [2].

### I-5. Monocristal/polycristal

Un échantillon cristallin dans lequel les vecteurs fondamentaux ont la même orientation partout est appelé monocristal. Dans le cas contraire, il s'agit d'un polycristal. Un polycristal est un assemblage de monocristaux qu'on appelle plus volontiers, dans ce cas, des grains.

### I-6. Le triangle de KETELAAR

Un moyen simple pour prévoir de quel type structural (ionique, métallique ou covalent) s'approche une liaison chimique, ou en général, une espèce chimique constituée de deux types d'atomes A et B est donné par le triangle de KETELAAR (Figure I-2). Les *solides ioniques* correspondent au cas où la différence d'électronégativité ( $\chi_A - \chi_B$ ) entre A et B est la plus grande, les *solides covalents*, aux cas où cette différence est la plus faible, les *métaux*, aux cas où A et B possèdent tous les deux une faible électronégativité. Ce diagramme indique clairement qu'il existe des régions du triangle dans lesquelles la cohésion des solides est assurée par des interactions de plusieurs types.

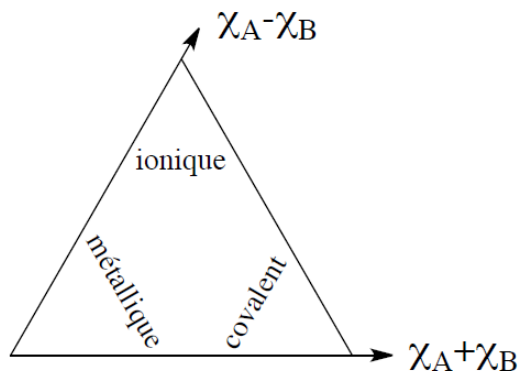


Figure I-2 : Triangle de KETELAAR

Les pérovskites possèdent, en général, des structures ioniques joignant un caractère covalent.

### I-7. Propriétés des cristaux métalliques

Les propriétés physico-chimiques de ces solides sont de natures variées :

- **Mécanique** : les métaux sont *ductiles* (aptitude au filage), *malléables* (aptitude à la déformation sans rupture) et *tenaces* (aptitude à résister mécaniquement aux déformations), leur masse volumique est comprise entre  $0,53 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^3$  (lithium) et  $22,6 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^3$  (osmium) mais fréquemment élevée : 80 % des métaux ont une masse volumique supérieure à  $5 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^3$ , les moins denses étant les métaux alcalins et alcalino-terreux ;

- **Optique** : les métaux sont des composés *opaques* au rayonnement électromagnétique visible et possèdent donc un grand pouvoir *réflecteur* (« éclat métallique ») ; tout simplement parce que leur structure de bandes d'énergies ne présente aucun gap entre la bande de valence et celle de conduction ;
- **Electrique** : les métaux présentent une grande *conductivité* électrique et thermique. Ils sont capables d'émettre des électrons par effet photoélectrique et thermoélectrique ;
- **Chimique** : les métaux sont des espèces possédant une énergie de première ionisation faible (inférieure en général à 5 eV), ce sont des *réducteurs*, donnant aisément des cations.

## I-8. Maille élémentaire

La maille élémentaire est définie comme étant la plus petite cellule du réseau à partir de laquelle, par simple translation selon les 3 axes, on peut reproduire le réseau. La maille élémentaire peut se limiter au motif, mais ce n'est pas toujours le cas. Elle existe sous plusieurs variantes :

- Maille primitive « P<sup>1</sup> », (ou « R » pour le système rhomboédrique (voir § I.9)) ;
- Maille centrée « I » ;
- Maille à bases centrées (C), (ou « B » pour le système monoclinique (§ I.9)) ;
- Maille à faces centrées « F » ;

Un réseau peut être défini par ses 3 vecteurs fondamentaux constituant une base  $\{\mathbf{a}_1=a, \mathbf{a}_2=b, \mathbf{a}_3=c\}$  construits sur 3 arêtes de la maille (figure ci-contre)

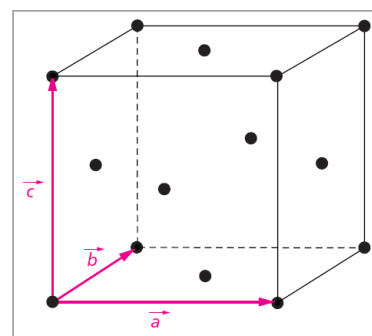


Figure I-3 : Maille cubique à faces centrées cfc.

## I-9. Coordinence

On appelle « *coordinence* » d'un atome dans un cristal, le nombre de ses premiers voisins. Quand tous les atomes d'un cristal ont la même coordinence, celle-ci est appelée coordinence du cristal.

## I-10. Réseaux de Bravais

Dans l'espace à trois dimensions, il existe 14 façons différentes de répartir périodiquement des points, de manière que chaque point aura le même nombre de premiers voisins (la même coordinence), situés aux mêmes distances, dans les mêmes directions. Les 14 réseaux spatiaux correspondants, sont

<sup>1</sup> Maille primitive c'est une maille simple qui n'a aucun nœud à l'intérieur ou sur les faces ou encore sur les arêtes. Dans le cas contraire, elle est dite multiple.

les réseaux de Bravais. Par regroupement des réseaux de Bravais possédant une même maille, on définit 7 systèmes cristallins (Figure I-4).

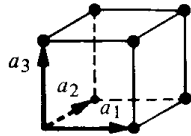
Systèmes cristallins

Réseaux de Bravais

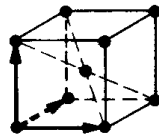
Cubique

$$a_1 = a_2 = a_3$$

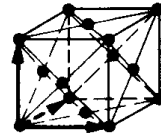
$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$$



Cubique simple (CS)



Cubique centré (CC)



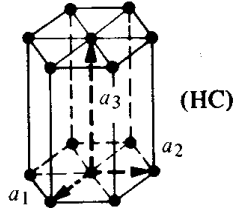
Cubique à faces centrées (CFC)

Hexagonal

$$a_1 = a_2 \neq a_3$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$$

$$\alpha_3 = 120^\circ$$

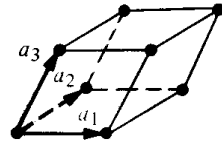


(HC)

Rhomboédrique

$$a_1 = a_2 = a_3$$

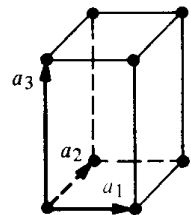
$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$$



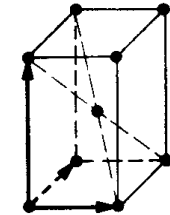
Tétraگونal ou quadratique

$$a_1 = a_2 \neq a_3$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$$



Tétraгон simple

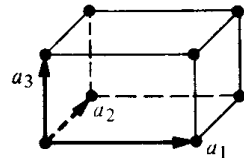


Tétraгон centré

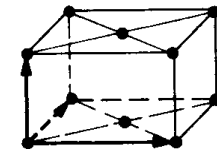
Orthorhombique

$$a_1 \neq a_2 \neq a_3$$

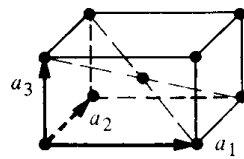
$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$$



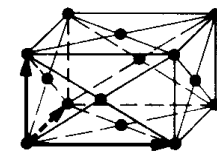
Orthorhombique simple



Orthorhombique à bases centrées



Orthorhombique centré

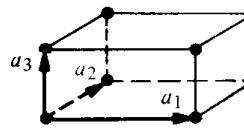


Orthorhombique à faces centrées

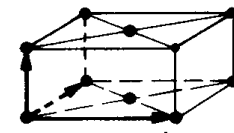
Monoclinique

$$a_1 \neq a_2 \neq a_3$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ \neq \alpha_3$$



Monoclinique simple



Monoclinique à bases centrées

Triclinique

$$a_1 \neq a_2 \neq a_3$$

$$\alpha \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$$

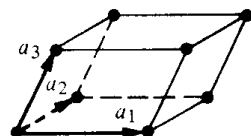


Figure I-4 : Les 7 systèmes cristallins et les 14 réseaux de Bravais.

## I-11. Structure cubique à faces centrées (cfc)

La structure cfc. résulte d'un empilement infini de plans A, B et C qui ne correspondent pas aux faces de la maille cubique, mais sont disposés selon les diagonales du cube (Figure I-5 ci-contre).

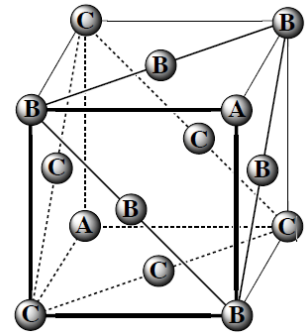


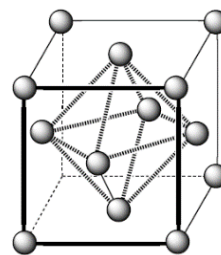
Figure I-5 : Plan A, B, C dans une maille cfc.

### Les caractéristiques d'une maille cfc. :

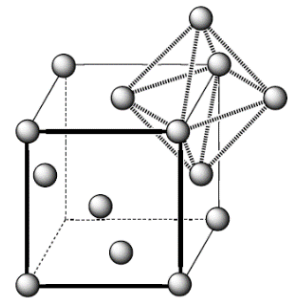
- **Population** : 4 atomes/maille ( $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2$ ), (figure I-6a).
- **Coordinnence** : 12,
- **Compacité** :  $\text{Volume\_atomes}/\text{Volume\_maille}$  ;  $C_{(cfc)} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.74$
- **Sites cristallographiques** : La maille cfc comporte deux types de sites : octaédriques et tétraédriques (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) :  
Les sites octaédriques sont positionnés au centre (1 site) et sur les arêtes de la maille (4 sites =  $12/4$ ).



(a)



(b)



(c)

Figure I-6 : Population et sites octaédriques dans la structure CFC.

(a) : Population d'une maille CFC (b) : Site octaédrique central, (c) : Site octaédrique latéral

- **Habitabilité** : définie par la valeur maximale ( $r_0$ ) du rayon d'une sphère que l'on peut placer au centre de la cavité (octaédrique ou tétraédrique) sans déformer la structure :

$$r_0 = \frac{a}{2} - r_{a(f.c.)} = \frac{2}{\sqrt{2}} r_{a(fc)} - r_{a(fc)} \approx 0.414 r_{a(fc)}$$

avec  $a$  = paramètre de maille, et  $r_{a(fc)}$  le rayon des atomes des faces.

Dans le cas des pérovskites, le site octaédrique central est occupé par un métal alcalino-terreux et le site octaédrique latéral par l'oxygène, ou généralement par un halogène. Le site tétraédrique n'est pas occupé.

## I-12. La mécanique quantique

La mécanique quantique est née entre 1925 et 1927 de la synthèse (dans laquelle Bohr joua un rôle important) de la mécanique matricielle (de Born, Heisenberg, et Jordan), de la mécanique ondulatoire (de de Broglie et surtout de Schrödinger) et de la théorie des transformations (Dirac, Jordan, Von Neumann). Elle étudie et décrit les phénomènes physiques fondamentaux à l'échelle atomique et subatomique. Parmi ses concepts ; la dualité onde-corpuscule, la superposition quantique, l'intrication et la non-localité.

## I-13. Le principe variationnel

Est un concept mathématique puissant, régulièrement utilisé en chimie théorique. Il stipule que si un système donné peut être décrit par un ensemble de paramètres représentant son état fondamental, c'est cet ensemble qui minimise son énergie totale.

Appliqué en mécanique quantique, il stipule qu'à toute fonction d'onde  $\phi$  différente de la fonction d'onde exacte  $\Psi$  du système, correspond une énergie calculée  $E_\phi$  de l'état fondamental supérieure à l'énergie exacte  $E_0$  du système à l'état fondamental. En se basant sur ce principe, il est possible de comparer différentes fonctions d'ondes  $\phi$  et de considérer comme "meilleure" celle qui correspond à l'énergie calculée la plus basse.

## I-14. La corrélation

On dit que deux événements sont corrélés si la probabilité de l'un est modifiée par la survenue de l'autre. Mathématiquement deux événements sont corrélés si la moyenne statistique de leur produit est différente du produit de leurs moyennes statistiques :

$$\langle A.B \rangle \neq \langle A \rangle . \langle B \rangle$$

## I-15. Echange-corrélation

La notion d'échange-corrélation entre deux électrons traduit le fait que leurs fonction d'onde respectives sont interdépendantes. Ceci est une conséquence directe du principe d'exclusion de Pauli.

## I-16. Le principe d'exclusion de Pauli

Dans le modèle quantique de l'atome, Les états des électrons étaient décrits par une fonction d'onde ( $\Psi_{n,l,m}$ ) découlant de l'équation de Schrödinger où ( $n$ ,  $l$ , et  $m$ ) sont les trois principaux nombres quantique. L'expérience de STERN-GERLACH (§ I-26.1), entre autres, a montré qu'il manquait un quatrième nombre ( $m_s = \mp \frac{1}{2}$ ) reflétant la propriété magnétique de l'électron, appelée (spin).

Le principe de Pauli stipule que deux particules à spin demi-entier d'un même atome ne peuvent

occuper le même état quantique. En particulier, deux électrons d'un même atome ne peuvent pas posséder les quatre mêmes nombres quantiques ( $n, l, m$  et  $m_s$ ) [3].

La conséquence de ce principe c'est qu'il n'y aura, au maximum, que deux électrons sur une orbitale atomique définie par les trois nombres quantiques ( $n, l, m$ ) et ces électrons sont de spins opposés.

### I-17. Règle de HUND et dégénérescence

Dans l'atome polyélectronique, l'énergie d'une orbitale dépend des nombres  $n$  et  $l$ . Ainsi pour un même nombre  $n$  et un même nombre  $l$ , l'énergie des deux orbitales est identique. Des cas de *dégénérescence* sont observés (existence de plusieurs orbitales associées à un seul niveau d'énergie) :

3 orbitales atomiques dans le cas du niveau  $P$ , 5 pour le niveau  $d$  et 7 pour le niveau  $f$ .

Dans le cas de l'existence d'un niveau d'énergie dégénéré, il se pose un problème de remplissage : comment répartir les électrons dans ces orbitales d'énergie similaire ? La règle de HUND permet de répondre à cette question.

Règle de HUND : quand un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour saturer ce niveau, l'état de plus basse énergie est obtenu en remplissant un maximum d'orbitales, les spins des électrons non appariés étant parallèles [3].

### I-18. Électrons de valence, électrons de cœur, représentation de LEWIS

Dans un atome polyélectronique, deux catégories d'électrons sont distinguées : les électrons de cœur (internes et peu engagés dans la réactivité chimique) et les électrons de valence (qui régissent la réactivité). Au sein d'une configuration électronique, les électrons de valence sont les électrons de nombre quantique ( $n$ ) le plus élevé auxquels sont ajoutés, le cas échéant, les électrons d'une sous-couche non saturée. Par opposition, tous les autres électrons sont qualifiés d'électrons de cœur.

Par exemple pour l'atome de carbone C ( $Z=6$ ) dont la configuration électronique s'écrit :  $1s^2 2s^2 2p^2$ , Il y a 4 électrons de valence (électrons  $2s$  et  $2p$ ) et 2 électrons de cœur (électrons  $1s$ ). Ainsi, pour le fer Fe ( $Z=26$ ), il y a 8 électrons de valence (2 électrons  $4s$  et 6 électrons  $3d$ ). Il y a par ailleurs 18 électrons de cœur (correspondant à la configuration électronique de l'argon) justifiant l'écriture simplifiée de sa configuration :  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ .

À partir de la configuration électronique relative aux électrons de valence et de la règle de HUND, la structure de LEWIS de différents atomes peut être retrouvée et justifiée. Ainsi l'atome d'oxygène ( $Z = 8$ ) possède une configuration électronique du type ( $1s^2 2s^2 2p^4$ ). Les électrons de valence se répartissent (suivant la règle de HUND) en un doublet d'électrons  $2s$ , un doublet d'électrons  $2p$  et deux électrons  $2p$  célibataires. Ceci correspond à l'écriture bien connue de la structure de LEWIS de l'atome d'oxygène (Figure I-7).

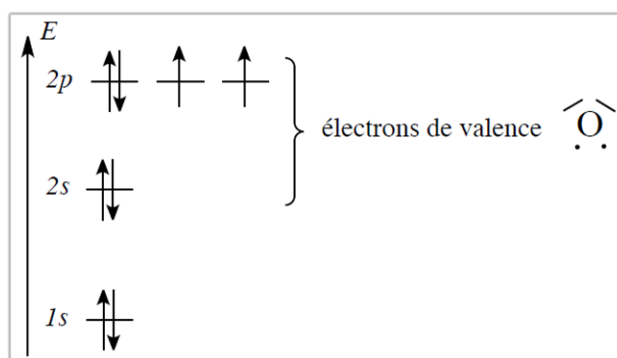


Figure I-7 : Configuration électronique et structure de LEWIS de l'oxygène

## I-19. Unités atomiques

Pour simplifier les calculs en chimie théorique et en physique quantique, notamment en physique atomique, un système d'unités atomiques (*ua*) très utile a été créé en considérant égal à 1 : la constante de Planck réduite ( $\hbar$ ), la masse de l'électron au repos ( $m_e$ ) et la constante de la loi de COULOMB multipliée par ( $e^2$ ) (où  $-e$  est la charge de l'électron).

$$\hbar = m_e = \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) = 1$$

On définit une **unité atomique de longueur** correspond au rayon de la première orbite électronique du modèle de BOHR de l'atome d'hydrogène. Elle porte le nom de NIELS BOHR, en hommage à sa contribution à l'avènement de la mécanique quantique :

$$1 \text{ Bohr} \triangleq a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m_e} = 52,9177 \text{ pm} = 0,529177 \text{ \AA}$$

ou encore :

$$1 \text{ Bohr} \triangleq a_0 = \frac{\hbar}{\alpha m_e c}$$

où ( $\alpha \triangleq \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar.c} \sim \frac{1}{137}$ ) est appelée constante de structure fine, ( $\hbar$ ) est la constante de Planck réduite et ( $c$ ) est la vitesse de la lumière dans le vide.

On définit aussi une **unité atomique d'énergie** (unité aussi appelée *Hartree* en l'honneur des HARTREE, père et fils, qui ont contribué de manière significative à l'avancement de la théorie de la structure électronique des atomes).

$$1 \text{ Hartree} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 4,359\,743\,82 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 27,211\,3961 \text{ eV}$$

ou encore :

$$1 \text{ Hartree} \triangleq E_H = \alpha^2 m_e c^2 = \frac{\alpha \cdot \hbar \cdot c}{a_0}$$

Il en résulte que  $\alpha \cdot c = 1 \text{ ua}$ , autrement dit, que la vitesse de la lumière dans le vide ( $c$ ) vaut environ  $137 \text{ ua}$  (de vitesse).

### I-19.1 Unité d'énergie « Rydberg »

L'unité d'énergie « Rydberg » est donnée par :  $1 R_y = \frac{1}{2} \text{Hartree} = 13,605\,693\,009 \text{ eV}$  et représente l'énergie d'ionisation d'un atome hydrogénoïde avec un noyau infiniment massif. Elle est liée à la constante « infinie » de Rydberg  $\mathcal{R}_\infty [m^{-1}]$  par le relation :  $1 R_y = hc \mathcal{R}_\infty$ .

où  $h$  est la constante de Planck et  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide.

L'unité d'énergie atomique ( $ua$ ) et la constante « infinie » de Rydberg  $\mathcal{R}_\infty$  sont également liées :

$$1 ua = 2 hc \mathcal{R}_\infty = 2 R_y$$

Avec :

$$\mathcal{R}_\infty \triangleq \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0 hc} = \frac{\alpha}{4\pi a_0} = 10\,973\,731,568\,508 \text{ m}^{-1}$$

### I-19.2 Constantes physiques et grandeurs atomiques

Il est utile de noter qu'il existe plusieurs sites Web qui offrent, entre autres, des convertisseurs à base d'applets Java permettant facilement la conversion entre ces unités atomiques, les plus complets sont la base de données (NIST<sup>2</sup>) de l'Institut National des Standards et Technologies [4], et le site UnitConverters.net/ de Maple Tech. International LLC [5].

**Tableau I.1 :** Liste de certaines constantes physiques et grandeurs atomiques les plus utilisées :

| Constantes physiques et grandeurs atomiques   | S.I.                                      | Unités atomiques |
|---|---|------------------|
| Rayon de la première orbite de Bohr .....   | $0,529167 \times 10^{-10}$ m              | 1                |
| Masse de l'électron .....   | $9,1091 \times 10^{-31}$ kg               | 1                |
| Masse du proton .....   | $1,6725 \times 10^{-27}$ kg               | 1836,1           |
| Durée d'une révolution sur la première orbite de Bohr .....                               | $15,19831 \times 10^{-17}$ s              | $2\pi$           |
| Fréquence de Rydberg .....  | $3,28984 \times 10^{15}$ s <sup>-1</sup>  | $\pi/4$          |
| Célérité d'un électron sur la première orbite de Bohr .....                               | $2,18767 \times 10^6$ m.s <sup>-1</sup>   | 1                |
| Célérité de la lumière .....  | $2,99792 \times 10^8$ m.s <sup>-1</sup>   | 137,037          |
| Force électrostatique entre le proton et un électron sur la première orbite de Bohr ..... | $8,2377 \times 10^{-8}$ N                 | 1                |
| Constante de Planck réduite .....   | $1,054571 \times 10^{-34}$ J.s            | 1                |
| Energie d'ionisation de l'hydrogène = 1/2 Hartree .....                                   | $2,1797 \times 10^{-18}$ J                | 0,5              |
| Charge de l'électron .....  | $-1,6021 \times 10^{-19}$ C               | -1               |
| Potentiel électrique sur la première orbite de Bohr .....                                 | 27,219 V                                  | 1                |
| Force du champ électrique sur la première orbite de Bohr .....                            | $5,1436 \times 10^{11}$ V.m <sup>-1</sup> | 1                |
| Magnéton de Bohr .....  | $9,274 \times 10^{24}$ A.m <sup>-2</sup>  | 1                |
| Champ magnétique sur le noyau dû au mouvement d'un électron sur l'orbite de Bohr .....    | $7,8640 \times 10^8$ A.m <sup>-1</sup>    | 1                |

## I-20. État fondamental d'un système

L'*état fondamental* d'un système est l'état de plus faible énergie qu'on désigne généralement par  $E_0$ . Dès lors, quelque-soit l'état d'un système, la valeur moyenne de son énergie est supérieure ou égale à l'énergie propre de cet état fondamental.

## I-21. Etat quantique

Dans la *mécanique newtonienne*, l'état d'une particule ponctuelle est défini à un instant  $t$  par la donnée de sa position  $r(t)$  et de son quantité de mouvement  $p(t)$ , ce qui détermine son évolution ultérieure, (i.e. sa trajectoire). En revanche, la notion de trajectoire disparaît dans le cadre quantique et

les notions de position et de quantité de mouvement, qui ne peuvent plus être déterminées simultanément, prennent un statut assez différent [6].

Pour un cas plus général, l'état d'un système en *mécanique classique*, est représenté par un ensemble de grandeurs physiques à partir duquel on peut déterminer toutes les propriétés du système concerné. Alors qu'en *mécanique quantique*, l'état d'un système est défini indépendamment des grandeurs physiques observables du moment qu'on ne peut pas les mesurer sans les perturber. Dans ce cas, l'état quantifie ce que l'on peut savoir d'un système quantique. Il permet de calculer les probabilités et les valeurs moyennes mesurées des observables (position, quantité de mouvement, ...etc.). Les états quantiques sont décrits mathématiquement par des vecteurs d'état dans un espace vectoriel des états  $\mathcal{E}$  complexe dit « **espace des états** » appelé aussi « **espace de Hilbert** » (de dimension infinie).

Une notation dédiée, concise et simple introduite par Dirac [7], dite notation **bra-ket** permet de représenter un état quantique sous la forme  $|\Psi(t)\rangle$ . L'évolution dans le temps de ce vecteur d'état est décrite par une fonction d'onde  $\Psi(t)$ , gouvernée par l'équation de Schrödinger.

## I-22. Fonction d'onde

La dualité onde-corpuscule de la lumière, introduite par Max Planck, était devenue très claire vers le début du siècle dernier. Dès 1905, on connaissait que la lumière pouvait se comporter selon les circonstances, soit comme une particule, le photon, soit comme une onde électromagnétique.

Le prince *Louis DE BROGLIE* proposa, dans sa thèse en 1924, de généraliser cette dualité à toutes les particules connues. Il a associé à toute particule d'énergie  $E$  et de quantité de mouvement  $\vec{p}$  une onde de pulsation  $\omega = E/\hbar$  ( $\hbar$  est la constante réduite de Planck) et de vecteur d'onde  $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ . La longueur d'onde correspondante, dite longueur d'onde de *DE BROGLIE*, est donc :

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (\text{I.1})$$

Cette fonction d'onde caractérise entièrement l'état de la particule à laquelle est associée (c'est-à-dire qu'elle contient toutes les informations qu'il est possible de connaître sur la particule).

La **fonction d'onde** est devenue, par la suite, un concept fondamental de la mécanique quantique. Elle correspond à la représentation de l'état quantique  $|\Psi(t)\rangle$  d'un système dans une base de dimension infinie [8], en général celle des positions  $|\mathbf{r}\rangle$ . Dans ce dernier cas, elle est notée  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ .

Une interprétation probabiliste de la notion de fonction d'onde a été développée dans les années 1925-1927 par Max BORN, Werner HEISENBERG et d'autres [9], et constitue *l'interprétation de Copenhague* de la mécanique quantique. Elle correspond à une amplitude de probabilité, de trouver une particule au voisinage de la position  $\vec{r}$ , c.à.d. entre  $\vec{r}$  et  $(\vec{r} + d\vec{r})$ , à l'instant  $t$ , qui est proportionnelle au carré du module de cette fonction d'onde  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \Psi^* \Psi d^3\vec{r}$ .

La particule devant nécessairement se trouver quelque part, alors sa fonction d'onde doit être normalisée de telle sorte que :

$$\int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (I.2)$$

## I-23. Notion d'orbitale

En toute rigueur, *l'orbitale* (abréviation de la *fonction orbitale*) désigne une *fonction d'onde monoélectronique* (exacte ou approchée), c'est-à-dire une fonction des coordonnées de position d'un *seul électron*. Une orbitale décrit donc les propriétés d'un électron dans un environnement donné. On parlera ainsi *d'orbitale atomique (OA)* ou *d'orbitale moléculaire (OM)* selon que l'électron se trouve dans un atome ou une molécule. Les orbitales atomiques sont les solutions  $\Psi(\mathbf{r})$  de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Leur module au carré donne la densité volumique de probabilité de présence de l'électron ou densité du nuage électronique. En pratique, l'orbitale désigne souvent le volume de localisation ou la représentation graphique de cette fonction sous la forme d'une isovaleur (isodensité)

## I-24. Equation de Schrödinger

Equation fondamentale en mécanique quantique. Elle décrit l'évolution dans le temps des particules massives *non relativistes* par un vecteur d'état  $|\Psi(\mathbf{t})\rangle$  dans un système quantique arbitraire. Elle remplit ainsi le même rôle que la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique. Elle a été établie sous sa forme primitive en 1925 par Erwin SCHRÖDINGER [10] et a été généralisée par Paul DIRAC quelques années plus tard (en 1928) [11]. Elle est équivalente à un problème aux valeurs propres dans la théorie des espaces de HILBERT [12].

A première vue, elle décrit des ondes de la matière au même titre que l'optique ou l'acoustique développés au XIXe siècle, mais le point délicat réside dans l'interprétation probabiliste, qui implique que cette équation ne sélectionne pas une « réalité » **unique**, mais décrit *l'évolution cohérente de plusieurs éventualités* (la **superposition** de plusieurs « réalités »). C'est la réduction du paquet d'ondes, au moment de la mesure, qui sélectionne de façon stochastique un résultat unique (une des « réalités » possibles) [13] [14].

Comme il a été mentionné ci-dessus, un *état quantique* est décrit par un *vecteur d'état* dans un espace de HILBERT. Toute grandeur physique (notée A), telle que l'énergie, la position du système, ... etc. est alors représentée par un *opérateur hermitien*<sup>3</sup> (noté  $\hat{A}$ ), appelé **observable**, agissant sur cet espace. Un

<sup>3</sup> Un opérateur  $u$  d'un espace hermitien  $E$  est dit *hermitien* si :

$$\forall (x, y) \in E^2, \langle u(x) | y \rangle = \langle x | u(y) \rangle$$

cas particulier important d'observable est l'opérateur associé à l'énergie totale du système ; le **hamiltonien**  $\hat{H}$ , lequel dépend en général du temps. Le vecteur d'état obéit alors à une solution de l'équation de Schrödinger [15] :

$$i \hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (\text{I.3})$$

où  $i$  est l'unité imaginaire (avec  $i^2 = -1$ ), et

$\hbar$  est la constante de DIRAC (ou constante de PLANCK réduite) :  $\hbar = h/2\pi$  (§ 1.19)

L'opérateur  $\hat{H}$  étant linéaire, l'équation de Schrödinger l'est également. Par suite si  $|\Psi_1\rangle$  et  $|\Psi_2\rangle$  sont deux vecteurs d'état, solutions de l'équation de Schrödinger, toute combinaison linéaire de  $|\Psi_1\rangle$  et  $|\Psi_2\rangle$  l'est aussi. Cette propriété des solutions de l'équation de Schrödinger constitue le **principe de superposition** [16].

Pour l'observable Energie totale d'un système, cette équation différentielle aux états et valeurs propres s'écrit dans une forme compacte :

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}, t) = E \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.4})$$

où  $\Psi$  une fonction propre (de l'Hamiltonien  $\hat{H}$ ) représente la fonction d'onde,

$E$  sa valeur propre, représente l'observable énergie totale du système,

$(\vec{r})$  représente la variable coordonnées (x, y et z) des électrons et des noyaux,

$(t)$  représente la variable temps.

En principe, la résolution de cette équation permet de déterminer **toutes les propriétés physiques** d'un système atomique constitué de noyaux et d'électrons. Cependant, à l'exception de quelques cas simples tel que l'atome d'hydrogène, les atomes hydrogénoïdes ( $\text{He}^{1+}$ ,  $\text{Li}^{2+}$ , ...) ou la molécule  $\text{H}_2^+$ , la résolution exacte (sans approximations) de cette équation reste **impossible**.

### I-24.1 Equation de Schrödinger pour une seule particule :

La fonction d'onde associée à une particule de masse  $m$  est la solution de l'équation de Schrödinger suivante :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.5})$$

où  $V(\vec{r}, t)$  est le potentiel ressenti par la particule (terminologie couramment utilisée en physique, mais il s'agit en fait d'une énergie potentielle),  
 et  $\vec{\nabla}^2 = \Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$  est l'opérateur **Laplacien**.

Dans le cas **classique**, l'état d'une particule est déterminé par les 6 paramètres caractérisant sa position et sa vitesse dont l'évolution dans le temps définit une trajectoire dans l'espace. En revanche, l'état d'une particule **quantique** est déterminé par une infinité de paramètres qui sont les valeurs de sa *fonction d'onde* aux divers points de l'espace. La notion de trajectoire classique doit être alors remplacée par la notion de **propagation de l'onde** associée à la particule.

### I-24.2 Equation de Schrödinger pour une particule dans un état stationnaire

Si le potentiel (scalaire) ressenti par la particule est indépendant du temps, c'est-à-dire  $V(\vec{r}, t) = V(\vec{r})$ , on montre qu'on peut séparer la fonction d'onde en variables d'espace et de temps sous la forme :

$$\psi(\vec{r}, t) = \Phi(\vec{r}) \cdot e^{-j\omega t} \quad (\text{I.6})$$

où la partie spatiale  $\Phi(\vec{r})$  vérifie l'équation:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \Phi(\vec{r}) = \hbar \omega \Phi(\vec{r}) \quad (\text{I.7})$$

et où la phase  $e^{-j\omega t}$  résume l'évolution temporelle de la fonction d'onde et ne joue aucun rôle dans le calcul des propriétés physiques.

Une telle fonction d'onde  $\Phi(\vec{r})$  est alors dite **solution stationnaire** de l'équation de Schrödinger. La densité de probabilité de présence  $|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\Phi(\vec{r})|^2$  est indépendante du temps. L'onde se propage avec une pulsation unique  $\omega$  qui doit vérifier l'équation (I.7). Un état stationnaire est donc un état d'énergie bien définie  $E = \hbar\omega$ .

L'hamiltonien de ce système simple est l'opérateur différentiel linéaire  $\hat{H}$  défini par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \quad (\text{I.8})$$

L'équation (I.7) peut donc s'écrire comme une équation aux valeurs propres, appelée **équation de Schrödinger indépendante du temps** :

$$\hat{H} \Phi(\vec{r}) = E \Phi(\vec{r}) \quad \text{ou encore} \quad \hat{H} |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle \quad (\text{I.9})$$

Les énergies possibles de la particule sont les valeurs propres de l'hamiltonien  $\hat{H}$  dont les fonctions  $\Phi(\vec{r})$  sont les fonctions propres (ou états propres  $|\Phi\rangle$ ).

## I-25. Atomes hydrogénéoïdes

On appelle *atomes hydrogénéoïdes* : des ions atomiques possédant, comme l'atome d'hydrogène, un seul électron ( $\text{He}^{1+}$ ,  $\text{Li}^{2+}$ , ...). Leurs hamiltonien ne diffère de celui de l'hydrogène que par le terme d'énergie potentielle qui est multiplié par le numéro atomique  $Z$  correspondant.

## I-26. Le Spin d'une particule en général

Le spin est une propriété **intrinsèque** des particules qui les caractérise tout comme leur masse et leur charge électrique. C'est une observable *quantique à valeurs discrètes* qui ne présente pas d'équivalent classique. Toutefois, il est souvent assimilé au moment cinétique d'un objet ou d'un astre en rotation sur lui-même. C'est une métaphore qui n'est pas vraiment juste (voir § I-26.1).

Quoique la notion théorique de spin a été introduite par Wolfgang PAULI en décembre 1924, la découverte de celui-ci ne fut qu'en septembre 1925 par Samuel GOUDSMIT et George UHLENBECK [17], [18]. Cette découverte a permis l'interprétation de beaucoup de phénomènes restaient incompréhensibles jusque-là ; notamment *L'effet Zeeman anomal*, la structure hyperfine des raies spectrales ou encore l'expérience de STERN et GERLACH (1922) [19].

Le spin est responsable du moment magnétique de spin, qui est utilisé comme quatrième nombre quantique  $m_s$  dans la description des états des électrons d'un atome. De façon générale, on dit qu'un objet possède un spin ( $S$ ) s'il est invariant sous une rotation d'angle  $2\pi/S$ . Sous le terme "Spin", on confond ensemble, les moments intrinsèques, cinétique et magnétique du spin.

Le nombre quantique de spin des particules fondamentales est compris entre 0 et 2 [4] :

- **Spin 0** : Le boson de **Higgs** et les noyaux atomiques composés d'un nombre paire de proton et de neutrons. Ils sont décrits par un champ scalaire (invariant pour une rotation d'angle quelconque).
- **Spin 1/2** : l'électron, le positron, les neutrinos, les quarks, et certain noyaux atomiques composés d'un nombre paire de proton et de neutrons.
- **Spin 1** : le photon, le gluon (vecteur de l'interaction forte), les bosons  $W^\pm$  et  $Z^0$  (vecteurs de l'interaction faible). Ils sont décrits par des champs vectoriels. Un vecteur est laissé invariant par une rotation d'un tour complet.
- **Spin 2** : le graviton, c'est le médiateur de l'interaction gravitationnelle. Il est décrit par un champ tensoriel de rang 2. Ses modes de polarisation sont laissés invariants par une rotation d'un demi-tour.

### I-26.1 Le spin de l'électron

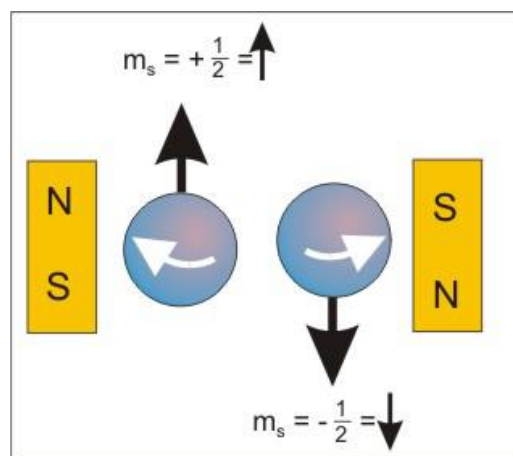
L'expérience de STERN & GERLACH (1922) a mis en évidence l'existence d'un moment magnétique intrinsèque de l'électron (qui est, à l'origine des propriétés magnétiques particulières de certains atomes). Ces chercheurs ont observé, en faisant passer dans un champ magnétique inhomogène un faisceau d'atomes d'argent (un nombre impair d'électrons), que ce faisceau se scindait en deux sous-faisceaux.

Pour interpréter ce phénomène, GOUDSMIT et UHLENBECK postulèrent en 1925 [20] que les électrons possèdent un moment magnétique propre pouvant prendre deux directions opposées. Suivant que ce moment magnétique est orienté dans le sens du champ magnétique ou dans le sens opposé, une force d'interaction de direction différente sépare le faisceau en deux : les électrons de moment parallèle au champ sont déviés dans un sens, ceux de moment magnétique antiparallèle dans le sens opposé.

Ce moment magnétique ( $m_s$ ) est appelé plus tard « spin », et cette expérience a montré qu'un électron ne possède donc que deux valeurs possibles du spin selon un axe (Figure I-8) :

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \text{ (en « haut » ou en « bas ») [21].}$$

Figure I-8 : moment magnétique (spin) d'un électron



Un électron donc, ou un fermion en général, de spin  $S = 1/2$  est invariant sous les rotations d'angle de  $360^\circ/S_z$ . Il est décrit par un champ de **spineurs**. Un spineur est une grandeur exotique qui change de signe (s'inverse) pour une rotation d'un tour ( $360^\circ$ ) (Figure I-9). Il faut donc effectuer deux tours ( $720^\circ$ ) pour qu'un spineur retourne à sa configuration d'origine. Une façon d'appréhender cette notion de spineur est le ruban de Möbius. La rotation d'un spineur correspond ainsi au glissement d'un vecteur vertical sur ce ruban de Möbius (Figure I-9b).

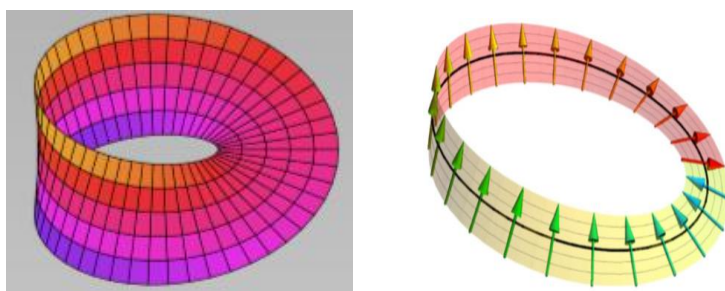


Figure I-9 : (a) Ruban de Möbius, (b) Inversion d'un vecteur suite à sa rotation d'un tour, sur ce ruban [Wikipédia]

### I-26.2 Spinorbitales

Une fonction multiélectronique doit tenir compte du spin des électrons. Chaque fonction mono-électronique d'un électron  $i$ , dont l'approximation orbitale est prise sous la forme d'un produit  $\psi$  de la fonction des coordonnées spatiales  $\phi$  de l'électron et d'une fonction de spin  $\sigma$ , constitue une *spinorbitale* :

$$\psi(i) = \sigma(i) \cdot \phi(i) \quad (\text{I.10})$$

La fonction  $\sigma$  est, soit  $\alpha$  soit  $\beta$ , selon que l'électron est dans un état  $m_s = +1/2$  ou  $m_s = -1/2$

### I-27. Indiscernabilité des électrons, déterminant de Slater

Une fonction d'onde multiélectronique doit satisfaire à la condition *d'indiscernabilité des particules*. Selon ce principe, on ne peut distinguer deux particules (e.g deux électrons d'un atome ou d'une molécule) appartenant à un même système. Il en résulte que si dans la fonction d'onde on permute les coordonnées  $r_i$  et  $r_j$  de deux particules, l'état physique du système doit être inchangé. En particulier, il doit donc correspondre en tout point à la même densité de probabilité. Ceci implique, en supposant une fonction  $\Psi$  réelle :

$$|\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_n)|^2 = |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_n)|^2 \quad (\text{I.11})$$

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_n) = \pm \Psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_n) \quad (\text{I.12})$$

Le signe (+ ou -) à retenir, dépend du type de particule :

- Pour les bosons (photons, noyau d'hélium, ...), de spin nul ou entier, c'est le signe (+).
- Pour les fermions (électron, proton, neutron, ...), de spin demi-entier, c'est le signe (-).

Dans le cas des électrons donc, la fonction d'onde doit changer de signe si on permute les coordonnées de deux électrons. On dit que cette fonction est *antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons*.

On peut faire remarquer que cette antisymétrie n'est pas réalisée par un simple produit de deux fonctions mono-électroniques. Ainsi les produits  $\psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2)$  et  $\psi_1(r_2) \cdot \psi_2(r_1)$  ne sont liés en général par aucune relation si les fonctions  $\psi_1$  et  $\psi_2$  sont différentes et si les positions des électrons  $r_1$  et  $r_2$  sont différentes. Par contre, elle peut être réalisée (à un facteur de multiplication près) par une

combinaison  $\Psi(r_1, r_2) = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) - \psi_1(r_2) \cdot \psi_2(r_1)$ . Dans le cas général, d'un système à  $n$  fermions, la fonction d'onde vérifiant cette antisymétrie peut être écrite de manière commode sous la forme d'un **déterminant de Slater**, construit comme suit :

On place dans chaque colonne (par exemple), les  $n$  fonctions mono-électroniques  $\psi$ . On leur affecte l'électron 1 dans la première colonne, l'électron 2 dans la deuxième, ... etc.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_n) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(r_1) & \psi_n(r_2) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.13})$$

de la sorte, lorsqu'on échange les coordonnées de deux électrons, on échange deux colonnes du déterminant ce qui provoque le changement de son signe.

On remarque que si on affecte deux électrons à la même *spinorbitale*, par exemple  $\psi_1$ , la deuxième ligne est identique à la première et le déterminant est nul. Par conséquent, il n'existe pas de système dans lequel deux électrons soient décrits par la même *spinorbitale*. Si, donc, deux électrons ont la même fonction d'onde, ils doivent avoir des fonctions de spin  $\sigma(\mathbf{i})$  différentes. **Le principe d'antisymétrie est équivalent au principe d'exclusion de Pauli** (§ I-26).

## I-28. Le magnétisme

Les aimants permanents possèdent des moments magnétiques permanents à l'origine du *ferromagnétisme*. Cependant, rare sont les matériaux qui possèdent des moments permanents :

- Un matériau est dit **paramagnétique** s'il possède des électrons dont les spins ne sont pas appariés, c'est à dire des électrons célibataires. Il est attiré par un champ magnétique.
- Un matériau est dit **diamagnétique** si tous ses électrons sont appariés. Il est repoussé par un champ magnétique.
- Un matériau est dit **non-magnétique**, encore dit **amagnétique** s'il est affecté de façon négligeable par un champ magnétique .

### I-28.1 Le ferromagnétisme

Le **ferromagnétisme** désigne la capacité de certains corps de s'aimanter sous l'effet d'un champ magnétique extérieur et de garder une partie de cette aimantation par un phénomène d'hystérésis [23]. Ces corps sont soit de type *ferromagnétique* soit de type *ferrimagnétique*, de même que les matériaux

qui se trouvent attirés par eux de façon significative. Ils se distinguent des *paramagnétiques* qui ne conservent pas leur aimantation à champ nul. Seuls quelques substances se trouvent être *ferromagnétiques*. Les plus communes sont le **fer**, le **nickel**, le **cobalt** et la plupart de leurs **alliages**, certaines **terres rares**, et quelques **minéraux naturels**.

L'aimantation rémanente est due à un ordre à l'échelle microscopique (défini par l'interaction d'échange D'HEISENBERG) et par un ordre à l'échelle du matériau (**paroi de BLOCH, domaine de WEISS**) [24].

Ces substances ont une structure microscopique constituée de petits domaines à l'intérieur desquels tous les atomes ont les caractéristiques de dipôles magnétiques orientés spontanément dans la même direction (Figure I-10a). Sous l'action d'une excitation magnétique extérieure, ces domaines s'alignent dans la direction de ce champ, ce qui confère à l'ensemble du matériau une forte aimantation [22].

### I-28.2 L'antiferromagnétisme

Contrairement aux matériaux ferromagnétiques au sein desquels tous les moments sont parallèles, dans les matériaux *antiferromagnétiques* l'interaction d'échange entre les atomes voisins conduit à un alignement *antiparallèle* des moments magnétiques atomiques (Figure I-10b). L'aimantation totale résultante du matériau est alors nulle. Il en résulte que le matériau n'apparaît pas aimanté malgré l'ordre magnétique s'y régnant. Dans un cristal, plusieurs arrangements des moments sont possibles selon l'alignement des moments atomiques : parallèles (FM) ou antiparallèles (AFM), dans le même plan (intra-plan) ou entre les plans (inter-plans). On distinguera ainsi :

- L'ordre antiferromagnétique de type A (**AFM-A**) dû à l'association d'un couplage parallèle des spins au sein d'un même plan, avec un couplage antiparallèle entre deux plans.
- Inversement, l'ordre antiferromagnétique de type C (**AFM-C**) présente un couplage FM entre deux plans tandis que les atomes d'un même plan sont couplés de manière antiparallèle (AFM).
- Enfin, l'ordre antiferromagnétique de type G (**AFM-G**) est caractérisé par un couplage antiparallèle à la fois intra- et inter-planaire.

### I-28.3 Le ferrimagnétisme

Le *ferrimagnétisme* est une propriété magnétique de certains corps solides dans lesquels les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitudes différentes (Figure I-10c). Il en résulte une aimantation spontanée du matériau mais faible.

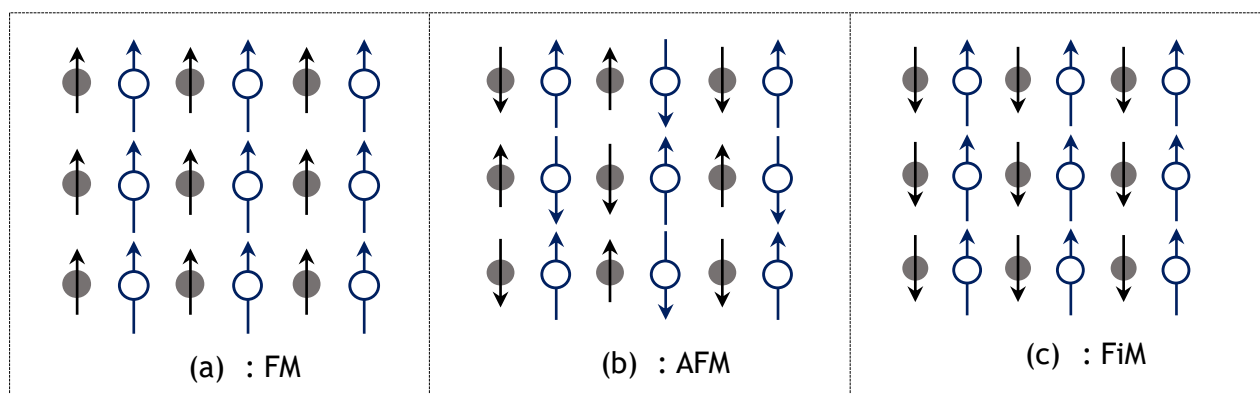


Figure I-10 : Orientation des moments magnétiques des atomes dans un matériau :  
(a) Ferromagnétique, (b) antiferromagnétique et (c) ferrimagnétique.

## I-29. Domaine de Weiss

Lorsqu'un matériau est *ferromagnétique* ou *ferrimagnétique*, il est divisé en domaines, appelés *domaines de Weiss*, à l'intérieur desquels l'orientation magnétique est identique. Chaque domaine se comporte alors comme un aimant (Figure I-11). Ces domaines sont séparés par des parois dites *parois de Bloch* [25].

- Ces domaines n'existent pas lorsque les dimensions du matériau sont très faibles (quelques nm). Dans ce cas le matériau est dit nanocristallin.
- Le déplacement de ces parois est responsable des phénomènes d'hystérésis.

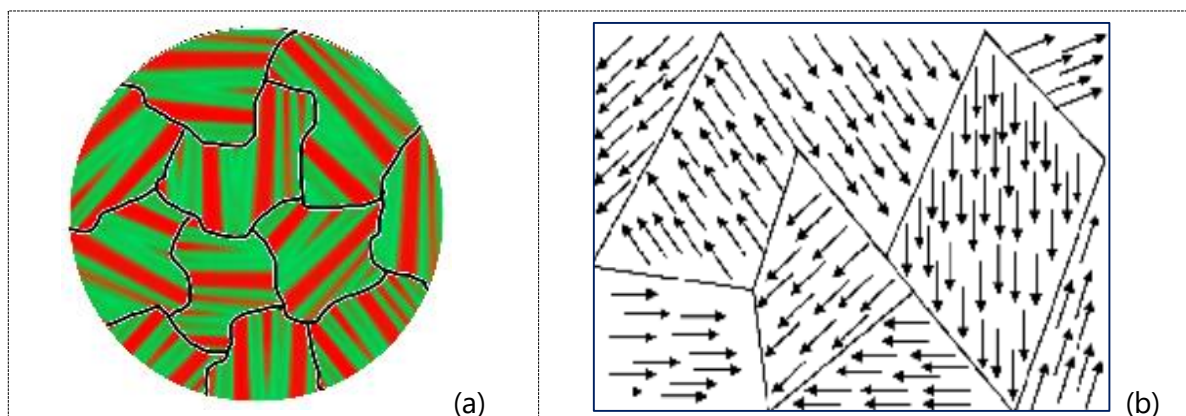


Figure I-11 : a) Grains cristallins d'un matériau ferromagnétique polycristallin, chacun divisé en plusieurs domaines parallèles à l'axe d'aimantation facile. (Wikipédia)  
b) Domaines de Weiss avec directions magnétiques différentes pour un grain cristallin.

## I-30. Température de Curie

La température de Curie (ou point de Curie) d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique est la température  $T_c$  à laquelle le matériau perd son aimantation permanente. Le matériau devient alors paramagnétique.

### I-31. Le moment angulaire en mécanique classique

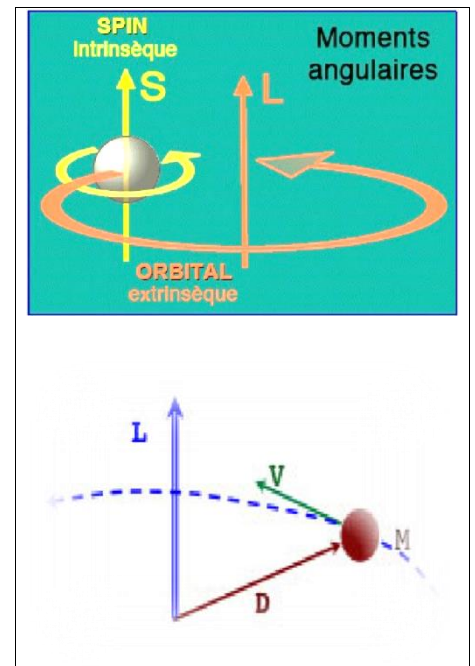
En prenant comme exemple le système solaire (Figure I-12) : La Terre tourne autour du soleil (*moment angulaire orbital*) mais elle tourne aussi sur elle-même (*moment angulaire intrinsèque*). Le moment angulaire total ( $\mathbf{J}$ ) est la somme des deux moments ; orbital ( $\mathbf{L}$ ) et intrinsèque ( $\mathbf{S}$ ) :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (\text{I.14})$$

En l'absence du moment de force, le moment angulaire en mécanique classique est conservé.

$$M_{\text{Total}} = M_{\text{Orbital}} + M_{\text{Intrinsèque}}$$

Figure I-12 : Moments angulaires en mécanique classique [Wikipédia].



Le moment angulaire orbital (ou Moment cinétique) est donné par :

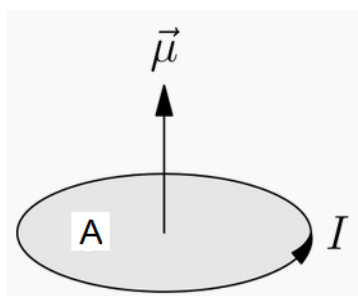
$$\vec{L} = \vec{D} \wedge \vec{P} \quad (\text{I.15})$$

où  $\mathbf{D}$  est la distance à l'axe de rotation, et  $\vec{P} = \mathbf{M} \cdot \vec{V}$  est la quantité de mouvement (Impulsion ou Moment linéaire).

En se basant sur la *Métaphore* donnée par le modèle de RUTHERFORD [26] : Un électron « tourne » autour du noyau (*moment angulaire orbital*) et « tourne » aussi sur lui-même (*moment angulaire intrinsèque = spin*). A cette échelle atomique, on ne peut mesurer ces moments angulaires qu'à travers les mesures des moments magnétiques.

### I-32. Le moment magnétique en mécanique classique (MC)

Le moment magnétique est une mesure de l'aimantation. Il se calcul comme suit :

Une boucle de courant circulaire

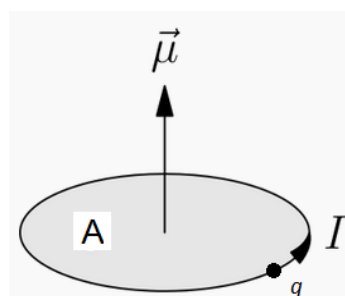
Moment magnétique orbital :

$$\mu_L = I \times A$$

où :

$I$  = Courant électrique et,

$A$  = Aire du disque formé par la boucle de courant.

Une charge en mouvement circulaire

Moment magnétique orbital :

$$\mu_L = (q/2m) \cdot L$$

où :

$q$  = Charge électrique,

$m$  = Masse de la particule,

$L$  = Moment angulaire orbital.

### I-33. Le moment magnétique de spin en MC

En physique, le *moment magnétique de spin* ( $\mu_s$ ) représente le moment magnétique associé au moment cinétique de spin ( $S$ ) d'une particule.

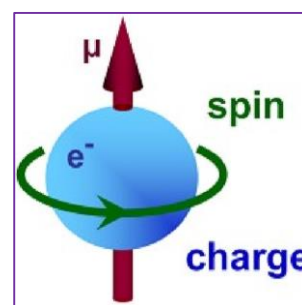


Figure I-13: Moment magnétique intrinsèque ( $\mu$ ) d'une boule chargée, en rotation

Le moment magnétique intrinsèque ( $\mu_s$ ) d'une **boule chargée** en rotation est donné par :

$$\vec{\mu}_s = g_s \frac{q}{2m} \vec{S} \quad (\text{I.16})$$

où  $q$  est la charge électrique de la boule,  $m$  sa masse et  $S$  son moment angulaire intrinsèque.

$g_s$  est un facteur de proportionnalité appelé « **facteur de Landé** » (§ I-35)

### I-34. Moment magnétique intrinsèque d'un électron

Les électrons ainsi que la plupart des autres particules élémentaires ont un moment magnétique intrinsèque, dont l'origine est purement quantique. Il est à l'origine de la plupart des propriétés magnétiques macroscopiques des matériaux.

Le moment magnétique de spin d'un électron est :

$$\vec{\mu}_S = g_S \frac{q}{2m} \vec{S} \cong -2 \frac{e}{2m_e} \vec{S} = -2 \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (\text{I.17})$$

où  $\vec{S}$  est le spin de l'électron, ( $e$ ) sa charge et  $m_e$  sa masse.

$\mu_B$  est le magnéton de Bohr (voir § 1-36),  $\hbar$  la constante de Planck réduite et

$g_S$  le facteur de Landé qui vaut environ (-2) dans le cas de l'électron.

On peut noter que pour l'électron,  $\vec{\mu}_S$  est de sens opposé au spin  $\vec{S}$ . Le moment magnétique est donc antiparallèle au spin.

En mécanique quantique, le moment angulaire intrinsèque ( $\mathbf{S}$ ) est quantifié : Le moment angulaire orbital est multiple de  $\hbar$  (Equation I.20) et par conséquent la métaphore de la boule tournante (§ I-31) est loin d'être correcte.

### I-35. Facteur de Landé

En mécanique quantique, le **facteur de Landé** est une grandeur physique sans dimension qui permet de relier le *moment magnétique* au *moment cinétique* d'un état quantique. Il est essentiellement utilisé dans le cas d'une particule de spin non nul. Il est ainsi nommé en l'honneur d'Alfred LANDE qui l'a introduit en 1921.

De façon général, au *moment cinétique orbital* ( $\vec{L}$ ) d'une particule de charge  $q$  et de masse  $m$  est associé un *moment magnétique orbital* ( $\vec{\mu}_L$ ), de même qu'au spin ( $\vec{S}$ ) d'une particule *fondamentale* de charge  $q$  et de masse  $m$ , est associé un *moment magnétique de spin* ( $\vec{\mu}_S$ ) [27] tels que :

$$\vec{\mu}_L = g_L \frac{q}{2m} \vec{L} \quad (\text{I.18})$$

$$\vec{\mu}_S = g_S \frac{q}{2m} \vec{S} \quad (\text{I.19})$$

où le facteur ( $q/2m$ ) est appelé rapport **gyromagnétique** [28] qui est le même que dans le cadre de la mécanique classique. ( $g_L$  et  $g_S$ ) sont des nombres sans dimension, appelés *facteurs de Landé* de la particule concernée.

Le nombre  $g_L = 1$ , tandis-que  $g_S$  varie selon la nature de la particule et on a approximativement :

- $g_S = -2$  pour l'électron et le muon,
- $g_S = 5,586$  pour le proton,
- $g_S = -3,826$  pour le neutron. <sup>(4)</sup>

### I-36. Le magnéton de Bohr :

Découvert en 1913 par le physicien roumain Ștefan PROCOPIU [29], Le *magnéton de Bohr* est une constante de proportionnalité apparaissant naturellement lors de la quantification des moments cinétiques atomiques. Elle relie le moment magnétique atomique  $\vec{\mu}_L$  au moment cinétique (ou angulaire)  $\vec{L}$  de l'électron de charge  $q_e$ .

Dans le cas de l'atome de Bohr, le moment cinétique  $\vec{L}$  est quantifié et vaut :

$$\|\vec{L}\| = n \cdot \hbar \quad (\text{I.20})$$

où  $\hbar$  est la constante de PLANCK réduite.

Le moment magnétique de l'électron, peut donc s'écrire :

$$\|\vec{\mu}_L\| = \frac{q_e}{2m_e} \|\vec{L}\| = n \cdot \frac{\hbar \cdot q_e}{2m_e} = n \cdot \mu_B \quad (\text{I.21})$$

Physiquement,  $\mu_B$  joue le rôle d'un **quantum** de flux magnétique qui correspond au plus petit moment magnétique associé à une particule.

Pour l'électron de charge ( $q_e = -e$ ), d'un spin ( $S = 1/2$ ) et un facteur de Landé ( $g_S = -2$ ), le quantum magnétique, appelé **magnéton de Bohr**, est donné par la relation :

$$\mu_B = \frac{\hbar \cdot e}{2m_e} \quad (\text{I.22})$$

Il constitue une unité naturelle pour l'expression du **moment magnétique dipolaire** de l'électron. Il est également utilisé pour calculer le moment magnétique des complexes de métaux de transition sur la base de la formule suivante :

---

<sup>(4)</sup> Bien que le neutron ait une charge  $q=0$ , on lui a attribué un facteur de Landé correspondant au moment magnétique de spin calculé pour la valeur  $q=e$ , afin de le comparer à ceux de l'électron et du proton

$$\mu = \mu_B \sqrt{n(n+2)} \quad (\text{I.23})$$

où  $n$  est le nombre d'électrons célibataires sur les orbitales  $d$  ( $d\text{-eg}$  et  $d\text{-t2g}$ ) appartenant à l'atome central du complexe.

Le magnéton de Bohr  $\mu_B$  vaut (voir § I-19) :

- dans le Système international d'unités :

$$\begin{aligned} \mu_B &= \frac{\hbar \cdot e}{2m_e} = 9,274\,009\,49(80) \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1} \text{ (ou A m}^2\text{)} \\ &= 5,788\,381\,755\,5(79) \times 10^{-5} \text{ eV T}^{-1} \end{aligned}$$

- dans le système CGS :

$$\begin{aligned} \mu_B &= \frac{\hbar \cdot e}{2c \cdot m_e} = 0,927 \times 10^{-20} \text{ erg G}^{-1} \\ &\text{(avec } c = \text{vitesse de la lumière dans le vide)} \end{aligned}$$

### I-37. Moment magnétique d'un atome

Dans un atome comportant plusieurs électrons, les moments cinétiques orbitaux (respectivement de spin) de chaque électron s'ajoutent pour constituer le moment cinétique orbital total de l'atome  $\vec{L}_t$  (respectivement son moment cinétique de spin total  $\vec{S}_t$ )

Le moment *cinétique total* de l'atome est donc :  $\vec{J} = \vec{L}_t + \vec{S}_t$  [30]. Le moment magnétique résultant est :

$$\mu_{\text{atome}} = g_J \cdot \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (\text{I.24})$$

où  $g_J$  est le facteur de Landé et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr. La composante de ce moment suivant l'axe  $z$  est alors [31]:

$$\mu_{\text{atome}}(z) = -g_J \cdot m \cdot \mu_B \quad (\text{I.25})$$

où  $m$  est le nombre quantique magnétique, qui peut prendre les  $(2J + 1)$  valeurs suivantes :

$$\{-J, -(J-1), \dots, 0, \dots, (J-1), J\}.$$

## I-38. Densité électronique

Les électrons ne peuvent être localisés, par contre la probabilité de leur présence dans un élément de volume ( $d\tau$ ) peut être estimée. C'est la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Elle représente le nombre d'électrons par élément de volume autour de la position ( $\mathbf{r}$ ). Mathématiquement, c'est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées ( $x, y, z$ ) de l'espace, qui s'annule à l'infini et vaut (N) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace. Son expression permet ainsi de connaître les régions où les électrons séjournent le plus souvent.

## I-39. Théorie de la fonctionnelle

Le terme mathématique fonctionnelle désigne une fonction qui prend en argument une autre fonction. Une fonctionnelle  $F \rightarrow F[f]$  est donc une fonction qui définit comment obtenir un nombre  $F[f]$  à partir de la fonction  $f$  dans son intégralité. Prenons par exemple le nombre d'électrons N d'un système ; il dépend de la densité électronique  $\rho$  qui est une fonction de la position. Il existe donc une fonctionnelle qui relie la densité de chaque système au nombre d'électrons correspondant. Dans ce cas, la fonctionnelle est très simple puisqu'il suffit juste d'intégrer la densité sur l'espace entier pour obtenir N.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)<sup>5</sup> se propose d'exprimer les propriétés électroniques des systèmes à partir de leur densité par le biais d'une fonctionnelle.

## I-40. Energie d'échange $E_{ex}$

On appelle *énergie d'échange*, l'énergie résultante de l'interaction de deux moments magnétiques dus aux moments cinétiques des spins électroniques. Cette interaction est de nature purement quantique. Elle correspond à l'énergie qu'il faut prélever ou ajouter, pour échanger le rôle (ou permuter entre) des électrons des 2 atomes voisins, dont les *fonction d'onde quantique se superposent*. Cette énergie dépend exponentiellement de la distance séparant ces moments, comme le font les fonctions d'onde de probabilité de présence. Elle dépend aussi de l'orientation relative des spins. A cause de cette diminution exponentielle avec la distance, seuls l'interaction avec les plus proches voisins (NN)<sup>6</sup> est prise en considération.

L'énergie d'échange passe par un minimum quand les moments magnétiques sont parallèles.

---

<sup>5</sup> DFT : acronyme de Density-Functional Theory

<sup>6</sup> NN : acronyme de "Nearest Neighbor"

## I-41. Matériau demi-métallique ( Half-metallic )

Dans un composé demi-métallique, un canal de spin est métallique, tandis que l'autre possède une bande interdite, et est isolant [32]. Dans un cas idéal, le transport des électrons est ainsi complètement polarisé. Une telle propriété est très utile et permet la fabrication de dispositifs spintronique.

## I-42. Electronique de spin (la spintronique)

L'électronique traditionnelle est basée sur l'utilisation des semi-conducteurs et repose sur une propriété essentielle de l'électron, sa *charge électrique* et par conséquent, le courant qu'elle produit en se déplaçant. La *spintronique* (ou électronique de spin), aussi connue sous le nom de *magnéto-électronique*, exploite une propriété supplémentaire de l'électron, son moment magnétique (ou « spin »). Cette nouvelle branche de l'électronique, au lieu d'être basée uniquement sur la charge des porteurs, elle fait intervenir l'état quantique de spin « up » ou « down » des porteurs sachant que la conduction dans certains matériaux magnétiques en dépende. Cette technologie émergente a ouvert les portes à des applications nouvelles, sans pour autant modifier totalement la technologie bien maîtrisée du silicium.

Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et exploiter l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux (Figure I-14). Cette influence, d'abord suggérée par MOTT en 1936 [33], a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement au début des années 70 [34], [35].

Les premières utilisations pratiques n'ont débuté qu'à la suite de la découverte du « *couplage d'échange* » antiferromagnétique entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche très fine non magnétique [36], et à la découverte de la magnétorésistance géante (voir § I-43) dans des multicouches Fe/Cr en 1988.

L'une des premières applications industrielles de la spintronique a été la réalisation d'un capteur de champ magnétique ultrasensible, conduisant à un nouveau type de tête de lecture dans les disques durs d'ordinateurs. Le premier dispositif utilisant la magnétorésistance géante a été commercialisé par IBM en 1997. Aujourd'hui, plus de 95 % des nouveaux disques durs ont des têtes de lecture qui fonctionnent sur le principe de la magnétorésistance géante.

La spintronique a de nombreuses d'autres applications potentielles. Par l'action d'un courant d'électrons de mêmes spins (un courant polarisé en spin), on peut produire un renversement d'aimantation dans un matériau ferromagnétique. Avec un microscope à effet tunnel, il est même possible de modifier le spin des atomes individuellement. A terme, la spintronique permettra de coder et de stocker l'information de manière beaucoup plus dense et compacte que l'électronique traditionnelle. L'ordinateur quantique en est un exemple.

La seule contrainte est que les phénomènes de l'électronique de spin n'apparaissent que pour des longueurs à une échelle caractéristique d'un ordre nanométrique ; par exemple, l'épaisseur des couches doit être inférieure au libre parcours moyen des électrons, d'où des épaisseurs souvent inférieures à 10 nm.

### I-43. La magnétorésistance géante (GMR)<sup>7</sup>

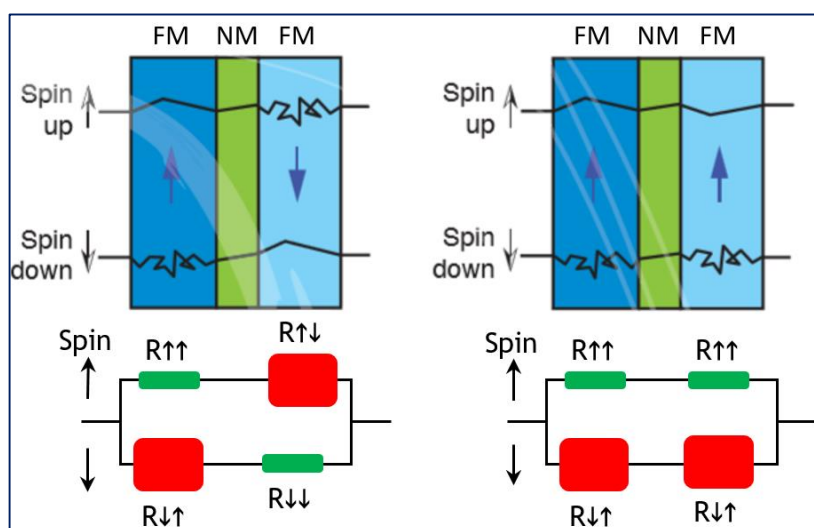
La *magnétorésistance* est la dépendance, sous l'effet d'un champ magnétique externe, de la résistance électrique d'un échantillon multicouches composé d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Numériquement, elle est exprimée par :

$$\delta R_H = \frac{R_H - R_0}{R_0} \quad (\text{I.26})$$

où  $R_H$  est la résistance de l'échantillon dans un champ magnétique  $H$ , et  $R_0$  est la résistance en l'absence d'un champ magnétique.

Le terme « *Magnétorésistance géante* » indique que la valeur de  $\delta R_H$  pour des structures multicouches est significativement supérieure à la magnétorésistance d'anisotropie, qui a typiquement une valeur de quelques pourcents [37], [38] et qui était déjà connu depuis les années 1960.

Figure I-14 : Principe de la magnétorésistance géante : en inversant l'aimantation d'une couche (bleu clair) par le biais d'un champ magnétique externe, on affecte la circulation des électrons de spin "up" et "down" et par conséquent la résistance du composant multicouche.



On peut expliquer le principe de la GMR en considérant que le spin de l'électron est une sorte de minuscule aimant qui peut s'orienter soit vers le haut, soit vers le bas (états "up" ou "down"). Dans un matériau aimanté (Figure I-14), le déplacement d'un électron va dépendre fortement de l'orientation de son spin par rapport à l'aimantation du matériau. Les électrons de spin parallèle à l'aimantation ont un

<sup>7</sup> GMR : Acronyme de « Giant Magneto-resistance »

déplacement facilité : le matériau est dit peu résistant ; à l'inverse, la résistance du matériau est augmentée pour des électrons de spin antiparallèle. En superposant des couches ultra-minces de matériaux ferromagnétiques (comme le Fer ou le Nickel) dont les aimantations individuelles peuvent être modifiées par un champ magnétique externe, on crée un composant dont la résistance varie avec l'intensité du champ magnétique ambiant (via l'orientation relative de l'aimantation des couches) : c'est le principe de la magnétorésistance géante, première application de la spintronique.

Le phénomène de la GMR a été découvert en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert FERT de l'Université de Paris Sud-Orsay, et celle de Peter GRÜNBERG du centre de recherche de Jülich en Allemagne [39], [40] qui ont partagé le prix Nobel de physique de 2007. En 1989, une autre équipe de chercheurs d'IBM menée par Stuart PARKIN a réalisé la même expérience sur des couches polycristallines, ouvrant ainsi la voie à des applications suffisamment peu chères, visant des applications commerciales.

Grâce à la maîtrise des techniques de superposition de couches minces de quelques nanomètres d'épaisseur, comme l'épitaxie par jets moléculaires qui permet la fabrication des couches avec une précision allant jusqu'au niveau atomique [41], l'augmentation de  $\delta_H$  a été rendue possible.

L'essor de la magnétorésistance géante a été suivi par celui de la magnétorésistance tunnel observée dans des jonctions tunnel magnétiques, qui sont très prometteuses au niveau des applications. On peut ainsi citer le nouveau type de mémoires magnétiques MRAM<sup>8</sup>. Celles-ci ont pour avantage, par rapport aux RAM dynamiques rapides de nos jours, d'être non volatiles et d'être insensibles aux radiations ionisantes. La non-volatilité de ces MRAM permet de se débarrasser de toute une circuiterie de rafraîchissement et d'améliorer les temps d'accès.

#### I-44. Les Capteurs à Magnéto-Impédance Géante (GMI)<sup>9</sup>

Une découverte récente d'un nouveau phénomène physique, la Magnéto-Impédance Géante (GMI), c'est-à-dire la modification importante de l'impédance d'un fil fin en matériau ferromagnétique amorphe lorsqu'il est soumis à un champ magnétique statique ou quasi-statique.

En effet, depuis sa découverte par PANINA et al. en 1994 [42], l'effet de la GMI n'a cessé d'attirer l'intérêt de la communauté scientifique internationale. Il a été notamment démontré que les capteurs à GMI offrent plusieurs avantages par rapport aux capteurs conventionnels ; l'avantage décisif étant la sensibilité (typiquement 100 fois supérieure à celle des magnétorésistances). Cet avantage, associé à un

---

<sup>8</sup> MRAM : acronyme de « Magnetic Random Access Memory »

<sup>9</sup> GIM : acronyme de « Giant Magneto-Impedance »

coût peu élevé, à une faible consommation ainsi qu'au faible encombrement et à une grande flexibilité, laisse penser que ces dispositifs auront un avenir certain dans la réalisation de magnétomètres et d'autres dispositifs exploitant l'effet magnétique comme les capteurs de grandeurs physiques (courant, position, ... etc.).

## I-45. Théorie du champ cristallin

La **théorie du champ cristallin** (« *crystal field theory* » en anglais) est une théorie qui décrit la structure électronique des complexes de métaux de transition. Ce modèle permet d'expliquer leurs propriétés magnétiques, de spin, d'enthalpies, d'hydratation ainsi que leurs couleurs. Cependant il n'explique pas leur mode de liaison. Cette théorie a été développée par les physiciens Hans BETHE et John Hasbrouck VAN VLECK dans les années 1930 [43]. Plus tard, elle fut combinée à la théorie des orbitales moléculaires pour donner naissance à la **théorie du champ de ligands**, plus complexe, qui décrit mieux la liaison métal-ligand au sein des complexes des métaux de transition.

### I-45.1 La levée de dégénérescence

Selon le modèle japonais de TANABE-SUGANO [44], le champ cristallin est la théorie selon laquelle les ligands entourant un métal constituent un ensemble de charges électrostatiques ponctuelles qui vont perturber la structure électronique de l'ion libre (Figure I-15).

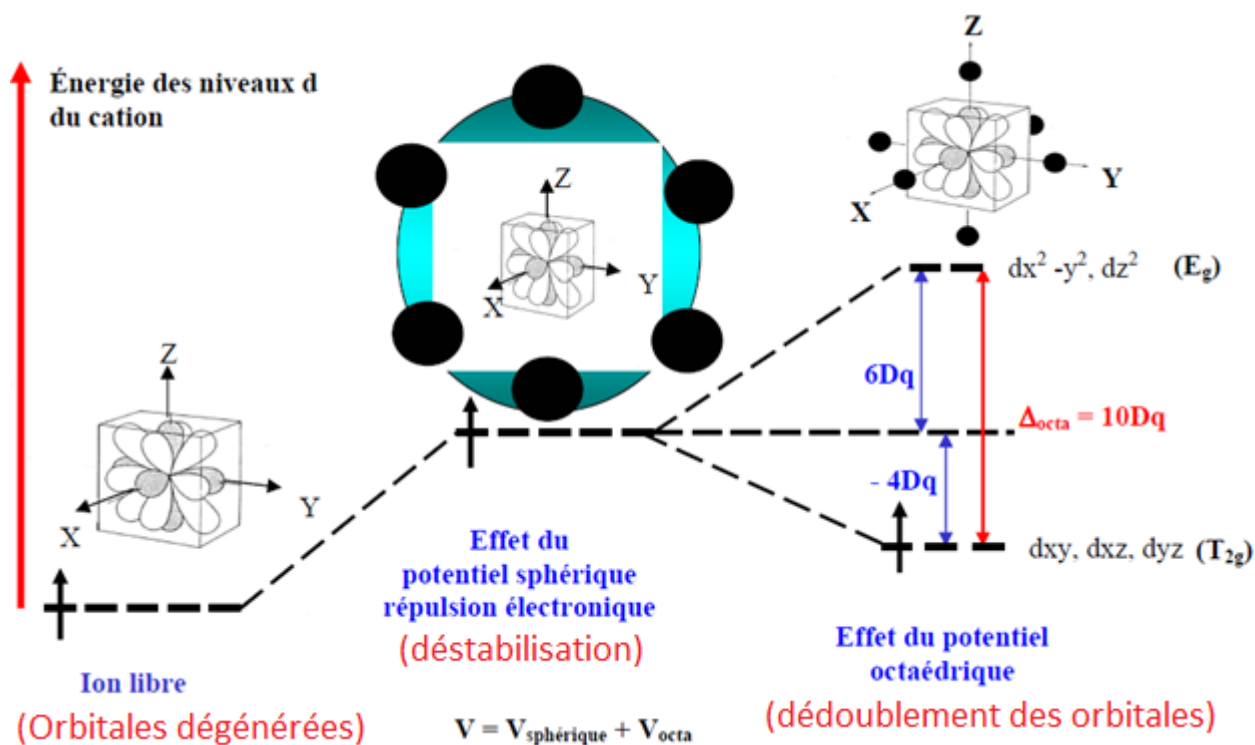
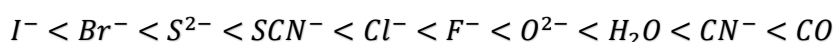


Figure I-15 : Levée de dégénérescence des orbitales  $d$  d'un ion de transition sous l'effet d'un potentiel octaédrique.

La force du champ cristallin dépend de plusieurs facteurs. Empiriquement l'importance de la nature du ligand a été établie et le classement des ligands par forces croissantes du champ est donné par la série spectrochimique suivante :



À nombre de coordination équivalent, les champs seront plus forts dans les matrices oxygénées que dans les matrices halogénées. Le degré d'oxydation du métal a aussi son importance. Plus le métal est chargé positivement plus son électronégativité augmente et plus les ligands vont s'en rapprocher. Le champ sera plus fort et la levée de dégénérescence des orbitales  $d$  d'un métal de transition augmentera. Enfin, la géométrie du site occupé par le cation métallique joue un rôle important, la Figure I-16 représente la levée de dégénérescence des orbitales  $d$  soumises à un champ de symétrie tétraédrique ( $\Delta_t$ ) et octaédrique ( $\Delta_o$ ).

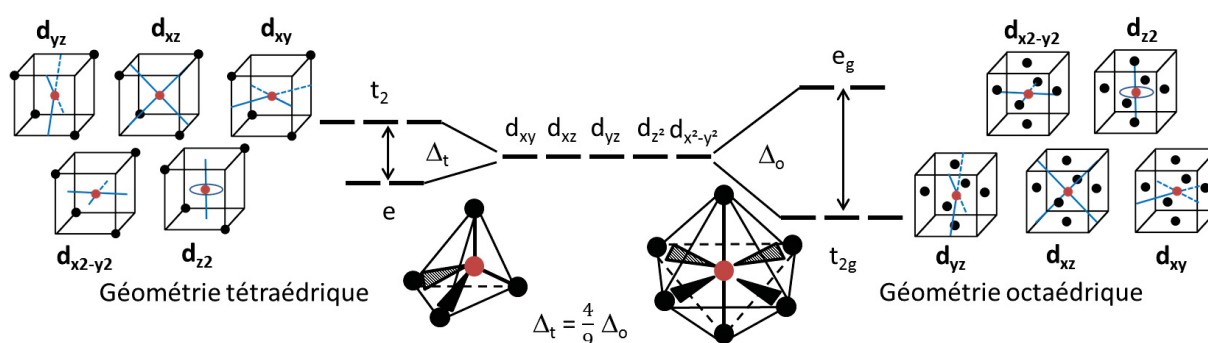


Figure I-16 : Levée de dégénérescence des orbitales  $d$  en symétrie tétraédrique et octaédrique.

Lorsque les orbitales ( $d$ ) ne pointent pas en direction des ligands, ce qui est le cas pour les orbitales  $dx_2-y_2$  et  $dz_2$  pour la géométrie tétraédrique, et  $dxy$ ,  $dyz$  et  $dxz$  pour la géométrie octaédrique, celles-ci sont stabilisées (avec  $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$ ). À l'inverse, les orbitales dont les lobes pointeront vers les ligands seront déstabilisées. Ces deux configurations engendrent une levée de dégénérescence des orbitales  $d$  en deux sous-groupes  $eg$  et  $t_2g$ .

### I-45.2 Effet d'une distorsion géométrique sur un complexe octaédrique

JAHN et TELLER ont annoncé que tout système moléculaire ayant un niveau d'énergie électronique dégénéré est instable et se déforme pour abaisser sa symétrie et lever cette dégénérescence [45].

Dans le cas des pérovskites doubles étudiées, la levée de dégénérescence des cinq orbitales  $d$  de chacun des deux atomes de métaux de transition ( $B$  et  $B'$ ) est due à l'abaissement de la symétrie entre un état formel de l'ion métallique libre considéré sans ligand (l'oxygène), donc de symétrie sphérique, et l'état complexé de symétrie octaédrique.

- En symétrie sphérique, les 5 orbitales  $d$  (qui ne se différencient que par leur nombre quantique magnétique  $m$ ) sont dégénérées puisque l'énergie d'un atome polyélectronique ne dépend que des nombres quantiques principal  $n$  et secondaire  $l$ . Il en est tout autre pour une symétrie plus basse.
- En symétrie octaédrique, les cinq orbitales  $d$  se retrouvent dans deux niveaux ; le premier, appelé  $t_{2g}$  contenant les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ , et le second, appelé  $e_g$  contenant les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_z^2$ . Le niveau des orbitales  $t_{2g}$  est d'énergie inférieure par rapport au niveau des orbitales  $e_g$  car, conformément à l'hypothèse électrostatique, l'interaction suivant les axes, entre les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  ou  $d_z^2$  et les doublets d'électrons représentant les ligands est trop répulsive, ce qui n'est pas le cas pour les trois autres orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ .

## I-46. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons regroupé un ensemble de définitions (du solide jusqu'à la spintronique et la GMR), plusieurs principes et l'explication de certains phénomènes rencontrés dans les structures cristallines. Ces notions de base faciliteront grandement la compréhension de la suite de ce manuscrit. En commençant par le chapitre suivant qui donnera un état d'art sur les oxydes à structure pérovskite double. Il présentera d'abord, la structure pérovskite simple, puis la double, leurs stabilités structurelles, et leurs propriétés électroniques et magnétiques. Il se focalisera ensuite, sous forme d'une revue de la littérature, sur quatre pérovskites choisies comme candidats à nos investigations.

## Bibliographie

- [1] P. AVERBUCH, « Structure électronique des solides », Techniques de l'Ingénieur, ref. : A244v1, 1985.
- [2] M. BROUSSEAU, « Physique du solide : Propriétés électronique », Paris : Masson, 1992.
- [3] B. FOSSET, J.-B. BAUDIN et F. LAHITETE, « Chimie (tout-en-un) », Paris: DUNOD, (ISBN 978-2-10-070181-0), 2013.
- [4] «NIST,» [En ligne]. Available: <https://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html> .
- [5] «Maple Tech.,» [En ligne]. Available: <https://www.unitconverters.net/>
- [6] C. TEXIER, Mécanique Quantique : Cours et exercices corrigés, Paris: Dunod, (ISBN 978-2-10-056388-3), 2011.
- [7] P. DIRAC, « Les Principes de la Mécanique Quantique [The Principle of Quantum Mecanics] Traduction de la dernière édition révisée de 1967 », (ISBN 978-2-88074-800-5), 1930.
- [8] SHANKER, « Principle of quantum mecanics », New York: Plenum (ISBN 0-306-44790-8), 1994.
- [9] B.L. vander WAERDEN , H. RECHENBERG, « Quantum Mechanics (1925–1927) », DOI [https://doi.org/10.1007/978-3-642-61659-4\\_23](https://doi.org/10.1007/978-3-642-61659-4_23), Berlin: Springer, Heidelberg, 1985.
- [10] E. SCHRÖDINGER, « Quantization as an eigenvalue problem ». *Annalen der Physik*, 79(4) 361-376, 1926.
- [11] P.A.M. DIRAC, « The Quantum Theory of the Electron », Proc. R. Soc. Lond. Vol. 117, pp 610-624, (doi: 10.1098/rspa.1928.0023), 1928.
- [12] H. BREUER, « The teory of open quantum systems, Francesco: Petruccione » (ISBN 978-0-19-852063-4), 2002.
- [13] L. FRANCK, « Do you really understand quantum mecanics ? », *American journal of physics*, Vol. 69, pp 655-701, 2001.
- [14] L. FRANCK, « Comprenons-nous vraiment la mécanique quantique ? », Paris: CNRS, (ISBN 978-2-271-07232-0), 2011.
- [15] C. ASLANGUL, « Mécanique quantique, Fondement et premières applications », Tome1, Paris : De Boeck, 2007.
- [16] L. LANDAU et E. LIFCHITS, « Physique théorique Mécanique quantique », Tome 3, 4e édition, Moscou : Mir (ISBN 978-5-03-000641-3), 1989.
- [17] G. UHLENBECK et S. GOUDSMIT, « Spinning Electrons and the Structure of Spectra », *Nature*, Vol. 117, pp. 264-265, 1926.
- [18] J.-F. MINKO, « La conception bachelardine de la connaissance scientifique », *Connaissances et Savoirs*, 2011.
- [19] S. GOUDSMIT, « La découverte du spin de l'électron », *Journal de Physique*, 28 (1), pp. 123-128, 1967.
- [20] G. UHLENBECK et S. GOUDSMIT, *Naturwiss*, Vol. 13, pp 953, 1925.
- [21] Y. PELEG, R. PNINI, E. ZAARUR et E. HECHT, « Quantum Mecanics », 2e édition, USA: McGraw Hill (ISBN 978-0-07-162358-2), 2010.
- [22] J. P. PEREZ, R. CHARLES et R. FLECKINGER, « Electromagnétisme : Fondements et Applications », Liège: Dunod (ISBN 2-10-005574-7), 2001.
- [23] F. L.-R. LEPRINCE-RINGUET, «Matériaux ferromagnétiques usuels,» *Techniques de l'ingénieur*, 1994.
- [24] N. W. ASHCROFT, N. D. MERMIN, *Physique des solides*, Paris: EDP Sciences (ISBN:2-86883-577-5), 2002

- [25] P. BRISSONNEAU, « Les domaines magnétiques. Revue de Physique Appliquée, 1974, 9 (5), pp.783-792 », *Revue de Physique Appliquée, Vol. 9 (5)*, pp. 783-792, 1974.
- [26] A. SOMMERFELD, « La constitution de l'atome et les Raies Spectrales », Traduit de la troisième édition allemande par H. BELLENOT, Paris: Albert Blanchard, 1923.
- [27] X. OUDET, *Annales de la Fondation Louis de Broglie*, pp. Vol. 25, no 1, 2000.
- [28] J. ANDRE et J. MEYER, *Phys. Radium*, Vol. 12 (3), pp. pp. 303-304, 1951.
- [29] S. PROCOPIU, « Determining the Molecular Magnetic Moment by M. Planck's Quantum Theory », Bulletin scientifique de l'académie roumaine de sciences, Bucharest, 1913.
- [30] R. TILLEY, *Understanding Solids*, John Wiley and Sons, (ISBN 0-470-85275-5), 2004.
- [31] P. A. TIPLER et A. R. LIEWELLYN, *Modern Physics*, Macmillan (ISBN 0-7167-4345-0), 2002.
- [32] J. COEY et M. VENKATESAN, *J. Appl. Phys.*, Vol. 91, p. 8345, 2002.
- [33] N. F. MOTT, *Proc. Roy. A* 153, p. 699, 1936.
- [34] A. FERT et I. A. CAMPBELL, *J. Physique* 32, pp. C1-46, 1971.
- [35] B. LOEGEL et F. GAUTIER, *J. Phys. Chem. Sol.* 32, p. 2723, 1971.
- [36] P. GRÜNBERG et al., *Phys. Re. Lett.* 57, p. 2442., 1986.
- [37] C. CHAPPERT, A. FERT et F. V.-D. NGUYEN, « The emergence of spin electronics in data storage », *Nature Materials*. 6 (11), p. 813–823, 2007.
- [38] E. HIROTA, H. SAKAKIMA et K. INOMATA, « Giant Magneto-Resistance Devices », *Springer*, p. 23, 2002.
- [39] M. BAIBICH, J. BROTO, A. FERT, F. N. V. DAU, F. PETROFF, P. ETIENNE, G. CREUZET, A. FRIEDERICH et J. CHAZELAS, *Phys. Rev. Lett.* 61, p. 2472, 1988.
- [40] G. BINASH, P. GRÜNBERG, F. SAURENBACH et W. ZINN, *Phys. Rev. B* 39, p. 4828, 1989.
- [41] A. FERT, « Nobel Lecture : Origin, development, and future of spintronics », *Rev. Mod. Phys.* 80 (4), p. 1517, 2008.
- [42] L.V.PANINA, K.MOHRI, K. BUSHIDA et M. NODA, « Giant magneto-impedance (GMI) in amorphous wire, single layer film and sandwich film », *J. Appl. Phys.*, Vol. 76, p. 6198, 1994.
- [43] J. V. VLECK, « Theory Variation in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group », *Physical Review*, vol. 41, n°2, pp. p. 208-215, 1932.
- [44] Y. TANABE et S. SUGANO, « On the absorption spectra of complex ions I », *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 9, no 5, pp. 753-766, 1954.
- [45] JAHN et TELLER, *Proc. Soc.*, Vol. A161, p. 220, 1937.

## **Chapitre 2**

# **Physique des pérovskites doubles & Revue de la littérature**

## TABLE DES MATIERES DU CHAPITRE II

|              |  |           |
|--------------|--|-----------|
| <b>II- 1</b> | <b>Présentation générale de la pérovskite simple (PS).....</b>                       | <b>42</b> |
| II- 1.1      | Structure cristalline de la PS.....  | 42        |
| II- 1.2      | Critère de stabilité de la PS : Facteur de tolérance.....                            | 43        |
| <b>II- 2</b> | <b>La Physique des Oxydes à Structure Pérovskites Doubles .....</b>                  | <b>45</b> |
| II- 2.1      | Structures des pérovskites doubles (DP).....   | 45        |
| II- 2.2      | Diversité des composés pérovskites doubles $A_2BB'O_6$ .....                         | 46        |
| II- 2.3      | L'ordre dans les composés pérovskites doubles $A_2BB'O_6$ .....                      | 48        |
| II- 2.3.1    | Influence mutuelle entre structure et états d'oxydation des cations.....             | 48        |
| II- 2.3.2    | Composés désordonnés .....   | 50        |
| II- 2.3.3    | Composés ordonnés type NaCl.....   | 50        |
| II- 2.4      | Stabilité de la structure Pérovskite double.....                                     | 51        |
| II- 2.4.1    | Ecart à la structure prototype.....  | 51        |
| II- 2.4.2    | Ionicité des liaisons cations-anions.....  | 54        |
| II- 2.4.3    | Effets de la température et de la pression sur la phase pérovskite $A_2BB'O_6$ ..... | 55        |
| II- 2.5      | Propriétés électroniques des pérovskites doubles.....                                | 55        |
| II- 2.5.1    | Structure électronique.....  | 56        |
| II- 2.5.2    | Propriétés de transport électrique.....  | 56        |
| II- 2.5.3    | Propriété de demi-métallicité.....   | 57        |
| II- 2.6      | Propriétés magnétiques des pérovskites doubles $A_2BB'O_6$ .....                     | 57        |
| II- 2.6.1    | Le ferromagnétisme (FM) dans les ODPC :.....   | 58        |
| II- 2.6.2    | Antiferromagnétisme (AFM) dans les ODPC.....   | 59        |
| II- 2.6.3    | Le Ferrimagnétisme (FiM) dans les ODPC.....  | 60        |
| <b>II- 3</b> | <b>Motivation de cette Thèse.....</b>  | <b>61</b> |
| <b>II- 4</b> | <b>Revue de la Littérature.....</b>  | <b>62</b> |
| II- 4.1      | La pérovskite double ordonnée $Ba_2MnReO_6$ (BMRO) .....                             | 62        |
| II- 4.2      | La pérovskite double $Ba_2MnWO_6$ (BMW) .....  | 64        |
| II- 4.3      | La pérovskite double $Sr_2MnWO_6$ (SMWO) .....                                       | 66        |
| II- 4.4      | La pérovskite double $Sr_2MnReO_6$ (SMRO) .....                                      | 68        |
| <b>II- 5</b> | <b>Conclusion.....</b>   | <b>68</b> |
| <b>II- 6</b> | <b>Bibliographie.....</b>  | <b>69</b> |

## II- 1 PRESENTATION GENERALE DE LA PEROVSKITE SIMPLE (PS)

Avant de parler des composés de structure **pérovskite double**, une compréhension de base de la structure pérovskite simple est essentielle. La pérovskite, à l'origine, est un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule  $\text{CaTiO}_3$  provenant des montagnes de *l'Oural* en Russie et décrit pour la première fois en 1839 par le géologue Allemand *Gustav Rose* qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe ; le comte *LEV ALEKSEVICH von PEROVSKI*. Actuellement, Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins possédant une formule générale  $\text{ABX}_3$  où 'A' peut-être un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare (lanthanide), 'B' un métal de transition et 'X' en général de l'oxygène, remplacé par fois par le soufre, le nitrogène, un halogène ou de l'hydroxyde.

### II- 1.1 Structure cristalline de la PS

La structure idéale d'une pérovskite est une structure cubique, à faces centrées, de haute symétrie de paramètre de maille  $a_0$  ( $\sim 4\text{\AA}$ ) et appartenant au groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  (#221) [1], c'est le cas du titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ). Sa structure peut être décrite (Figure II.1a) comme un réseau cubique de cations  $\text{Ba}^{2+}$  aux sommets (site A), avec des anions  $\text{O}^{2-}$  placés au centre des faces et un cation  $\text{Ti}^{4+}$  occupant le site octaédrique (site B) au centre du cube.

Cette structure peut, également, être décrite (Figure II.1b) comme un réseau cubique d'octaèdres  $\text{TiO}_6$  reliés par les sommets, et entre lesquels s'intercalent les cations  $\text{Ba}^{2+}$  occupant les centres des cuboctaèdres.

Le site A, dans un environnement cuboctaédrique, de coordinance égale à douze, est relié aux douze anions d'oxygène les plus proches (Figure II.1c). Le site B, dans un environnement octaédrique, de coordinance six, est relié aux six anions d'oxygène les plus proches. L'oxygène, dans un environnement octaédrique, a comme voisins : quatre cations A et deux cations B, il est de coordinance 6.

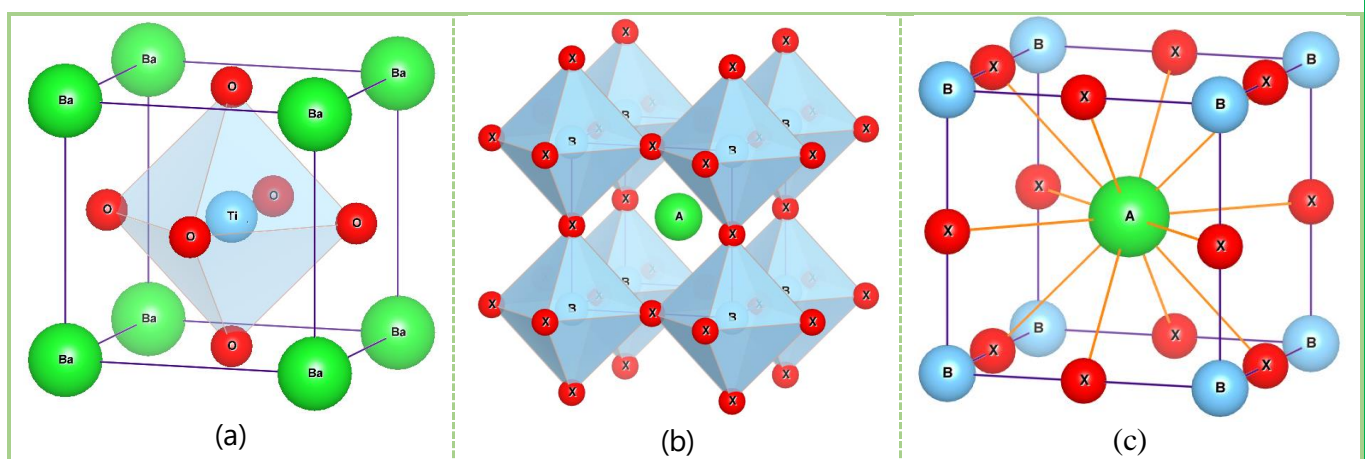


Figure II.1 : Structure d'une pérovskite idéale cubique  $\text{ABO}_3$  vue de deux façons différentes :  
 (a) Site A en origine (0,0,0) ; (b) Site B en origine (0,0,0) ; (c) Coordinance 12 du site A

Les pérovskites peuvent présenter une grande variété de symétries plus faibles parce qu'elles s'écartent souvent de cette structure cubique idéale. Cela est possible de plusieurs manières :

- Distorsion de l'ensemble de la maille, par exemple, un allongement dans une direction cristallographique particulière ;
- Décalage de l'ion **A** du centre du cuboctaèdre, ou de l'ion **B** du centre de l'octaèdre ;
- Rotation des octaèdres autour d'un axe (« *Tilting* » en anglais) ;
- Déformation des octaèdres.

## II- 1.2 Critère de stabilité de la PS : Facteur de tolérance

Dans la maille d'une pérovskite simple  $ABO_3$  de structure idéale, où les atomes se touchent les uns les autres, est cubique (groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ ), présentant des longueurs de liaisons A—O et B—O dans un rapport de  $\sqrt{2}$  (Figure II.2). La longueur de la liaison B—O est égale à  $a/2$  (où  $a$  désigne le paramètre de maille), tandis que la distance de la liaison A—O est  $a/\sqrt{2}$ , donnant lieu à l'égalité suivante, exprimée en termes de rayons ioniques :

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad \text{ou bien} \quad (r_A + r_O)/\sqrt{2} (r_B + r_O) = 1 \quad (2.1)$$

où  $r_i$  représente le rayon de l'ion ( $i$ ).

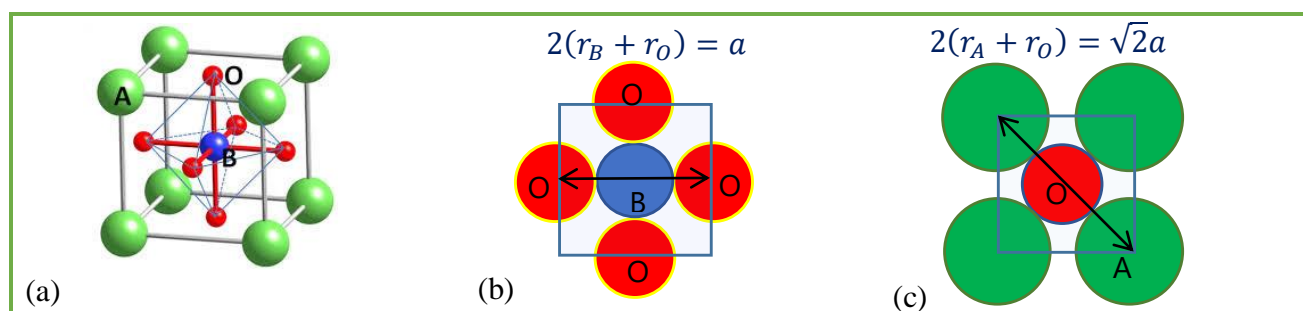


Figure II.2 : Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure pérovskite simple  
 a) Maille d'une pérovskite simple    b) Milieu de la maille cubique    c) Face de la maille cubique

Cette égalité n'est cependant pas exactement respectée pour tous les composés  $ABO_3$ . Le facteur de tolérance «  $t$  » introduit par V.M. GOLDSCHMIDT [2] mesure la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact des atomes et permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons des ions A, B et O ou bien en fonction des longueurs des liaisons  $d_{A-O}$  (entre A et O) et  $d_{B-O}$  (entre B et O) :

$$t_{ps} = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2}(r_B + r_o)} \quad , \quad t_{ps} = \frac{d_{A-o}}{\sqrt{2}(d_{B-o})} \quad (2.2)$$

Plus la valeur de  $t_{ps}$  s'éloigne de 1, plus la maille est déformée. Pour des valeurs faibles, dans une certaine limite, la structure de la pérovskite n'est plus cubique. Elle passe par des transitions de phases en essayant de compenser le déséquilibre de la taille des cations. Cette compensation se fait, en général, par une inclinaison des octaèdres  $BO_6$ . Pour des valeurs fortes de  $t_{ps}$ , l'inclinaison des octaèdres ne suffit pas pour compenser la déformation provoquée par l'inadéquation des tailles des ions. Diverses structures hexagonales sont formées au lieu d'une structure pérovskite [3].

Les études de GLAZER [4] ont abouti à 23 systèmes d'inclinaison possibles pour la pérovskite simple ainsi que des groupes d'espaces assignés pour ces inclinaisons. Plus tard, une analyse plus fine a réduit ce nombre de groupes spatiaux possibles à 15 [5] (Figure II.3). Parmi ces groupes, seulement six sont couramment observés pour des pérovskites à un seul cation au site A [6]. Se sont les systèmes d'inclinaison correspondant aux groupes d'espace : # (10, 14, 20, 21, 22 et 23).

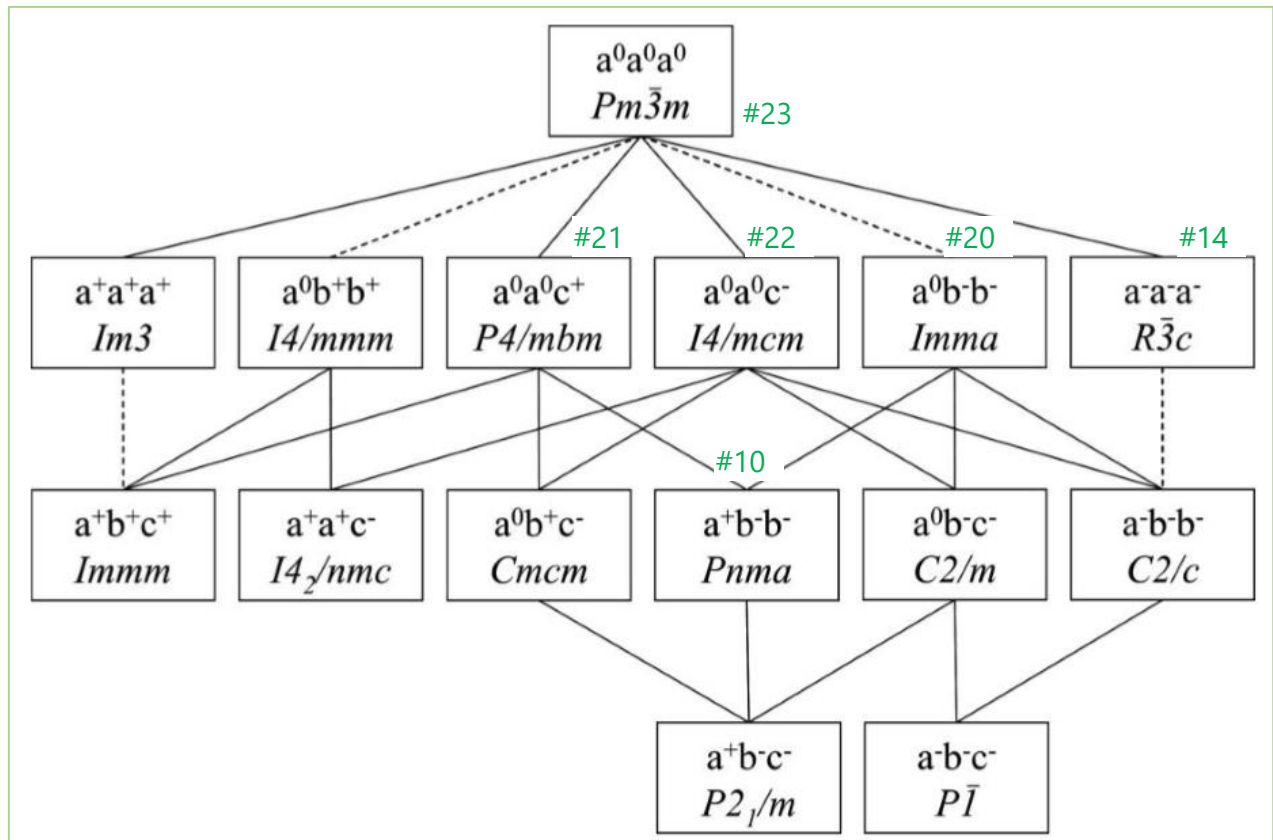


Figure II.3 : Les 15 groupes d'espace possibles pour une structure pérovskite simple.

## II- 2 LA PHYSIQUE DES OXYDES A STRUCTURE PEROVSKITE DOUBLE

### II- 2.1 Structures des pérovskites doubles (DP)

Les oxydes pérovskites doubles ordonnées ont été proposés pour la première fois par WARD et LONGO [7] en 1960. Ils sont composés de deux pérovskites simples ( $ABO_3$ ) et ( $A'B'O_3$ ) alternées sur les trois directions cristallographiques. Ils sont désignés par une formule générale ( $AA'BB'O_6$ ) où **A** et **A'** peuvent être des métaux alcalino-terreux ou des lanthanides, **B** et **B'** sont des métaux de transitions. Souvent **A** et **A'** représentent le même élément, et la double pérovskite est représentée dans ce cas par la formule générale ( $AB_{.5}B'_{.5}O_3$ ) ou plus communément ( $A_2BB'O_6$ ). Dans cette structure, sur les sites **B** de coordinance 6, se loge en alternance les deux métaux de transition entourés par des anions oxyde formant ainsi des octaèdres  $BO_6$  et  $B'O_6$  joints par les sommets, alors que le cation **A**, de coordinance 12, occupe le centre du cuboctaèdre formé par ces derniers (Figure II.4a). Elle peut être vue aussi comme une structure cubique de cations **A** à faces centrées par des anions  $O^{2-}$  dont le centre (site octaédrique) est occupé en alternance par les cations **B** et **B'** (Figure II.4b). Cette façon de représenter la structure correspond à la représentation de MILLER et LOVE [8].

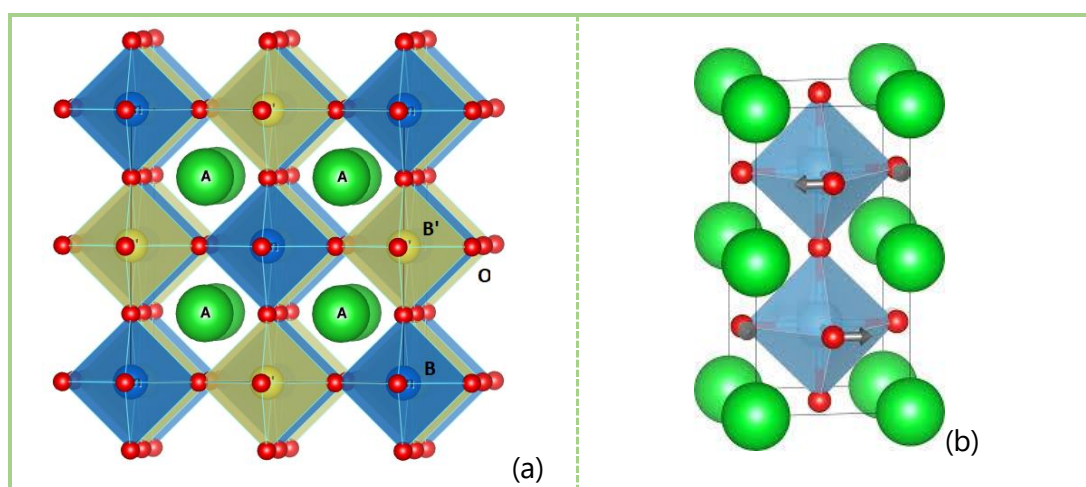


Figure II.4 : Représentation structurale d'une pérovskite double  $A_2MnB'O_6$  ;

- Vue sous forme d'un réseau d'octaèdres  $BO_6$  et  $B'O_6$  alternés dont les cavités cuboctaédriques sont occupées par des cations  $A^{2+}$ .
- Vue sous forme d'un réseau cubique de **A**, dont les faces sont occupées par l'oxygène et les centres (sites octaédriques) par **B** et **B'** en alternance (représentation de Miller & Love).

La disposition des cations **B** et **B'**, si elle n'est pas complètement aléatoire (cas des pérovskites dites non ordonnées), elle est en général ordonnée selon une alternance tridimensionnelle, formant une structure type NaCl (Figure II.5a). Parfois, ces cations forment un ordre **stratifié**, où ils ne s'alternent que dans une seule direction formant ainsi des couches  $BO_6/B'O_6/BO_6$  (Figure II.5b). D'autres situations rares, rencontrées uniquement dans les composés ayant le site **A** occupé par deux éléments

différents, où l'alternance des octaèdres se fait dans deux directions formant un ordre en colonnes (Figure II.5c) [9], [10]

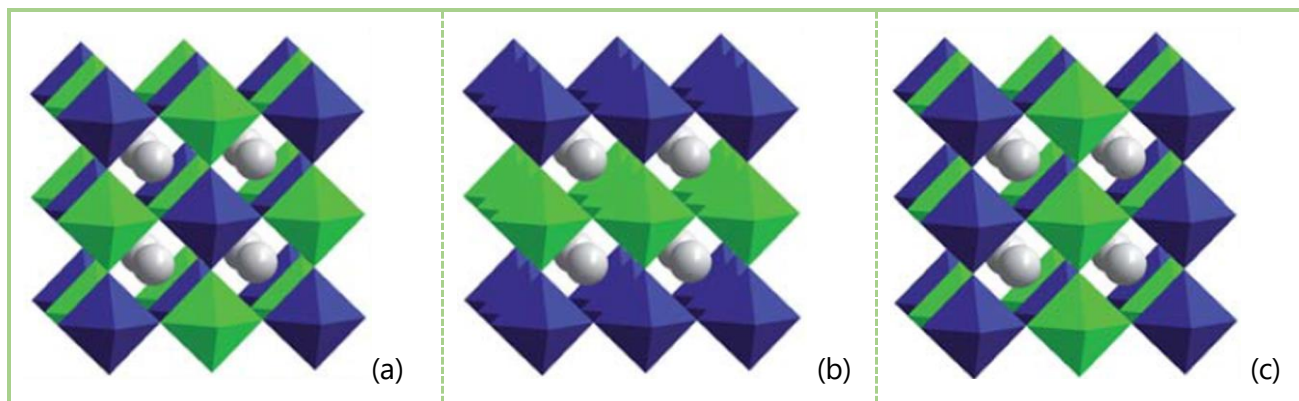


Figure II.5 : Différents arrangements des cations du site B dans les pérovskites  $A_2BB'O_6$  :  
De gauche à droite : (a) Type NaCl, (b) par couches alternées, (c) par colonnes.

La structure pérovskite double accepte dans les sites A et B des cations de différentes tailles, ce qui conduit à des composés de différentes symétries. La détermination correcte d'un système cristallin d'une pérovskite double se fait généralement à partir des paramètres de maille. Cependant, les distorsions structurales sont parfois faibles et les pérovskites  $A_2BB'O_6$ , en particulier avec  $A = \text{Sr}$ , peuvent avoir une pseudo-symétrie notable qui dépasse les limites de détection aux rayons X (XRD)<sup>1</sup>. Dans ce cas une analyse par diffraction des neutrons (ND)<sup>2</sup> peut être nécessaire pour une affectation structurale correcte [11]. Pour des cas plus difficiles, la diffraction électronique (ED)<sup>3</sup> peut déterminer la structure au niveau local [12]. BARNES et al [13] ont décrit un bon processus permettant une analyse précise de ces structures en combinant XRD et ND.

Il convient de noter que la structure cristalline et le groupe spatial n'ont été déterminés que seulement pour environ les 2/3 des composés  $A_2BB'O_6$  cités dans la littérature et parfois encore avec une divergence entre les auteurs [14], [15], [16].

## II- 2.2 Diversité des composés pérovskites doubles $A_2BB'O_6$

Actuellement, on compte approximativement 2000 composés pérovskites (simples et doubles confondus) entre minéraux et cristaux synthétiques rapportés dans la littérature. L'article de FILIP ET GIUSTINO [17] publié sur PNA<sup>4</sup> est accompagné d'un support d'informations comprenant six ensembles de données collectées à partir de la base de données ICSD<sup>5</sup> [11], de l'article de VASALA [18] et des

<sup>1</sup> XRD : Diffraction par rayons X (X-ray Diffraction en anglais)

<sup>2</sup> ND : Diffraction des neutrons (Neutron Diffraction en anglais)

<sup>3</sup> ED : Diffraction électronique (Electron Diffraction en anglais)

<sup>4</sup> PNAS : Proceeding of the National Academy of Sciences of United State of America

<sup>5</sup> ICSD : Inorganic Crystal Structure Database (UC San Diego)

travaux d'autres chercheurs. La première (Dataset S1) présente 345 pérovskites simples ( $ABX_3$ ) et 1277 pérovskites doubles ( $A_2BB'X_6$ ) connues. La (Dataset S2) énumère 592 composés qui ne sont ni pérovskites simples ni pérovskites doubles. La (Dataset S3) liste 77 composés qui peuvent cristalliser, selon les conditions de leur synthèse, soit en pérovskites soit en non pérovskites.

Le Tableau II.1 regroupe les différents oxydes de manganèse pouvant cristalliser dans une structure pérovskite double  $A_2MnB'O_6$  et ayant en site A les cations les plus communs ; le Calcium (Ca), le Strontium (Sr) et le Baryum (Ba).

Tableau II.1 : Les oxydes de Manganèse à structure pérovskite double type  $A_2MnB'O_6$  ( $A=Ca, Sr$  et  $Ba$ ).

| $z_{B'}$  | 22<br>Ti | 24<br>Cr | 27<br>Co | 40<br>Zr | 41<br>Nb | 42<br>Mo | 44<br>Ru | 51<br>Sb | 52<br>Te | 73<br>Ta | 74<br>W | 75<br>Re | 76<br>Os | 77<br>Ir | 92<br>U | 94<br>Pu |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|---------|----------|
| <b>Ca</b> |          |          |          |          | ☑        | ☑        | ☑        | ☑        | ☑        | ☑        | ☑       | ☑        | ☒        | ☑        |         |          |
| <b>Sr</b> | ☑        | ☐        | ☑        | ☑        | ☑        | ☑        | ☑        | ☑        | ☑        | ☑        | ☑       | ☑        | ☒        |          | ☑       |          |
| <b>Ba</b> | ☐        |          |          |          | ☑        | ☑        | ☐        | ☒        | ☑        | ☑        | ☑       | ☑        | ☐        | ☐        | ☑       | ☑        |

☑ : Structure pérovskite, ☐ : Structure Hexagonale, ☒ : Structure non pérovskite

On remarque que l'osmium (Os) ne cristallise pas en pérovskite ni avec Ca ni avec Sr. Même rejet pour l'antimoine (Sb) avec Ba. Le Titane (Ti), Le Rubidium (Ru), l'osmium (Os) et l'iridium (Ir) forment une structure hexagonale avec Ba. La même structure hexagonale est formée par le chrome (Cr) avec le Sr.

La plus part des composés pérovskites doubles type  $A_2BB'O_6$  (plus d'un millier) rapportés dans la littérature sont synthétisés sous une pression ambiante. Un certain nombre de nouveaux composés ont également été réalisés par synthèse haute pression (HP) [18].

La majorité (plus de 720) de ces composés  $A_2BB'O_6$  cités dans la littérature ont un cation bivalent au site A. Les cations bivalents  $A^{2+}$  les plus courants sont les éléments alcalino-terreux : Ca, Sr et Ba, suivis par un plus petit nombre de composés  $A=Pb$ , quant au  $A=Mn$ , le nombre de composés ne dépasse pas six. Pour les composés ayant un cation trivalent  $A^{3+}$ , plus de 200 cas sont rapportés dans la littérature, (La) est le cation le plus courant.

La prédominance des composés à cation A bivalent par rapport à ceux des cations A trivalent s'explique par le fait que la plupart des ions  $A^{3+}$  étant plutôt petits, ce qui limite la taille des cations du site B. D'autre part, le cation  $A^{2+}$  permet également une plus grande gamme de combinaisons d'états d'oxydation pour les deux cations B. En effet, dans le cas d'un cation  $A^{2+}$ , l'état global d'oxydation des cations des deux sites B est de huit  $(BB')^{8+}$ . Celui-ci peut être accompli par une combinaison de cations  $B^{4+}/B'^{4+}$ ,  $B^{3+}/B'^{5+}$ ,  $B^{2+}/B'^{6+}$  ou  $B^{1+}/B'^{7+}$ . Ainsi, des éléments ayant des états d'oxydation allant de 1 à 7 peuvent être insérés dans le site B d'une pérovskite  $(A^{2+})_2BB'O_6$ , couvrant ainsi, tous les cations du tableau périodique.

## II- 2.3 L'ordre dans les composés pérovskites doubles $A_2BB'O_6$

Ce qu'apporte, de plus, les composés pérovskites doubles  $A_2BB'O_6$  par rapport aux simples  $ABO_3$  est la possibilité d'ordonner les deux cations du site B. La différence de la valence et des rayons ioniques des cations (B) et (B') joue un rôle important dans la formation des structures ordonnées/désordonnées [19]. Cet ordre/désordre est d'un intérêt fondamental car il affecte toutes les propriétés physiques de ses composés. Citons l'exemple de la magnétorésistance et des propriétés demi-métalliques du composé  $Sr_2FeMoO_6$  qui sont fortement affectées par le degré d'ordre des cations du site B [20].

Il existe plus de 650 composés ayant le site B ordonné dans une structure type NaCl, environ 100 composés désordonnés et seulement 6 présentant un ordre stratifié. Le degré d'ordre/désordre des cations B peut être quantifié par un paramètre  $S$  approximé :

$$S = 2g_B - 1 \quad (2.3)$$

Où  $g_B$  est l'occupation du site B correctement par un cation de type site-B.

Les valeurs de  $S$  s'étalent sur une gamme de 0 à 1.  $S=1$  correspond à une pérovskite double complètement ordonnée, et  $S=0$  correspond à une, complètement désordonnée. Pour le même composé,  $S$  peut varier considérablement en raison de différentes conditions de synthèse, ce qui permet de contrôler l'ordre des cations de certains composés  $A_2BB'O_6$ .

WOODWARD [21] a suggéré de classer les pérovskites  $A_2BB'O_6$  en cinq catégories en fonction de la nature de l'arrangement de leurs cations:

1. Désordonnées (éventuellement avec ou sans ordre court),
2. Faiblement ordonnées,
3. Partiellement ordonnées,
4. Hautement ordonnées avec des limites antiphases (APB)<sup>6</sup>,
5. Hautement ordonnées sans APB.

### II- 2.3.1 Influence mutuelle entre structure et états d'oxydation des cations

Le cation du site A dans les pérovskites doubles est le plus souvent un ion à **valence unique**, tel qu'un élément alcalino-terreux. Les éléments du site B, par contre, peuvent souvent présenter plusieurs états d'oxydation. La différence entre les états d'oxydation de ces cations  $\Delta Z_B = |Z_B - Z_{B'}|$  est le principal facteur apportant de l'ordre pour les cations du site B dans ces composés contre l'entropie qui favorise

<sup>6</sup> APB : acronyme de « AntiPhase Boundary » : la limite antiphase (APB) est un défaut qui sépare deux domaines ordonnés avec des occupations de site inversées B et B'. Cela peut être considéré comme une accumulation de défauts AS à un endroit, entraînant la périodicité correcte de la phase ordonnée, mais dans l'ordre inverse.

le désordre [22]. Le Tableau II.2 résume l'influence de cette différence des états d'oxydation sur l'arrangement des cations du site B.

Tableau II.2 : Résumé des arrangements de cations trouvés dans différents composés  $A_2BB'O_6$ , (avec  $\Delta Z_B$  égale la différence entre les états d'oxydation des cations B et B') [18]

| $\Delta Z_B$ | Composé                    | Arrangement au niveau du site B   |
|--------------|----------------------------|---|
| 0            | $A_2^{2+}B^{4+}B'^{4+}O_6$ | Désordonnés si $\Delta r_B < 0.17\text{\AA}$ , ordonnés si supérieur              |
|              | $A_2^{3+}B^{3+}B'^{3+}O_6$ | Désordonnés   |
| 2            | $A_2^{1+}B^{4+}B'^{6+}O_6$ | Ordonnés  |
|              | $A_2^{2+}B^{3+}B'^{5+}O_6$ | Désordonnés, partiellement ordonnés ou ordonnés avec augmentation de $\Delta r_B$ |
|              | $A_2^{3+}B^{2+}B'^{4+}O_6$ | La plus part des composés au moins partiellement ordonnés                         |
| 4            | $A_2^{2+}B^{2+}B'^{6+}O_6$ | La plus part hautement ordonnés   |
|              | $A_2^{3+}B^{1+}B'^{5+}O_6$ | Ordonnés  |
| 6            | $A_2^{2+}B^{1+}B'^{7+}O_6$ | Ordonnés  |

De manière générale, lorsque  $\Delta Z_B < 2$ , les composés sont désordonnés et lorsque  $\Delta Z_B > 2$  les composés sont ordonnés [23], [10]. Ceci peut être expliqué simplement en considérant la répulsion électrostatique entre les cations du site B : lorsque  $\Delta Z_B$  est grand, placer deux cations B' fortement chargés proches l'un de l'autre sera énergétiquement défavorable par rapport à la disposition ordonnée où le cation B' est entouré seulement par les cations B moins chargés. Lorsque la différence entre les états d'oxydation des cations du site B est suffisamment importante, l'augmentation de la répulsion électrostatique surmonte l'effet de l'entropique et amène ces cations à s'ordonner [24]. En termes plus quantifiés, l'énergie de **Madelung** de l'ordre dans les pérovskites  $A_2BB'O_6$  augmente avec l'augmentation de la différence de charge [25].

D'un autre côté, la structure cristalline d'une pérovskite double peut influencer la combinaison des degrés d'oxydation de ses cations B et B'. Sachant que les différentes combinaisons d'états d'oxydation correspondent à différents facteurs de tolérance, ce qui peut affecter ces combinaisons même les plus stables [26]. Ceci offre une possibilité intéressante de pouvoir modifier la combinaison des états d'oxydation cationique du site B afin d'agir sur l'arrangement de ces cations et ainsi modifier les différentes propriétés.

Un exemple parmi les composés les plus étudiés est la série  $A_2FeMoO_6$  (avec A=Ca, Sr ou Ba). En général, avec un gros cation A (Ba) la balance des charges se rapproche davantage de  $(Fe^{2+}/Mo^{6+})$ , alors qu'un cation A plus petit (Ca) entraîne des états d'oxydation plus proches de  $(Fe^{3+}/Mo^{5+})$  [27]. Le rayon moyen du cation du site B est plus petit avec la combinaison de valence  $(Fe^{3+}/Mo^{5+})$  qu'avec

( $\text{Fe}^{2+}/\text{Mo}^{6+}$ ). Ainsi, un petit cation de site A favorise la plus petite combinaison ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Mo}^{5+}$ ) et un grand cation de site (A) déplace l'équilibre vers ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Mo}^{6+}$ ), afin d'améliorer le facteur de tolérance, c'est-à-dire pour réduire les déformations structurelles.

### II- 2.3.2 Composés désordonnés

Les pérovskites  $A_2BB'O_6$  désordonnées ne constituent que 13% de la totalité des pérovskites type  $A_2BB'O_6$ . Elles sont décrites par les mêmes groupes d'espace que les pérovskites simples (c.f. II- 1.2). Le système d'inclinaison le plus commun (les 2/3 de ces composés) est  $a^-b^+a^-$  ( $Pnma$ ) suivi de  $a^0a^0a^0$  ( $Pm\bar{3}m$ ) environ le 1/6. Quelques composés ont été rapportés avec les inclinaisons  $a^-a^-a^-$  ( $R\bar{3}c$ ) et  $a^0a^0c^-$  ( $I4/mcm$ ).

### II- 2.3.3 Composés ordonnés type NaCl

Les oxydes pérovskites doubles  $A_2BB'O_6$  ordonnées, au nombre de 656, constituent plus de 43% de la totalité des pérovskites citées dans la littérature. La structure idéale est cubique appartenant au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , avec un arrangement de type NaCl pour les cations des sites B. Des inclinaisons des octaèdres, de la même façon que pour les pérovskites simples, sont possibles. Woodward [28] en a déterminé 23 systèmes d'inclinaison. HOWARD et al. [29] et GATESHKI et al. [30] ont pu réduire ce nombre à 12 (Figure II.6). Pour les pérovskites  $A_2BB'O_6$ , avec un seul cation dans le site A, il ne reste que 7 systèmes [31]. Le plus courant (57%) est le  $P2_1/n$  ( $a^+b^-b^-$ ), suivi de 27% pour le  $Fm\bar{3}m$  ( $a^0a^0a^0$ ), viendra ensuite le  $I4/m$  ( $a^0a^0c^-$ ) avec 8%. Le  $I2/m$  ( $a^0b^-b^-$ ) et le  $R\bar{3}$  ( $a^-a^-a^-$ ) ne comptent que 3,5% chacun. En fin, deux composés uniquement sont cités pour le groupe  $I\bar{1}$  ( $a^-b^-c^-$ ).

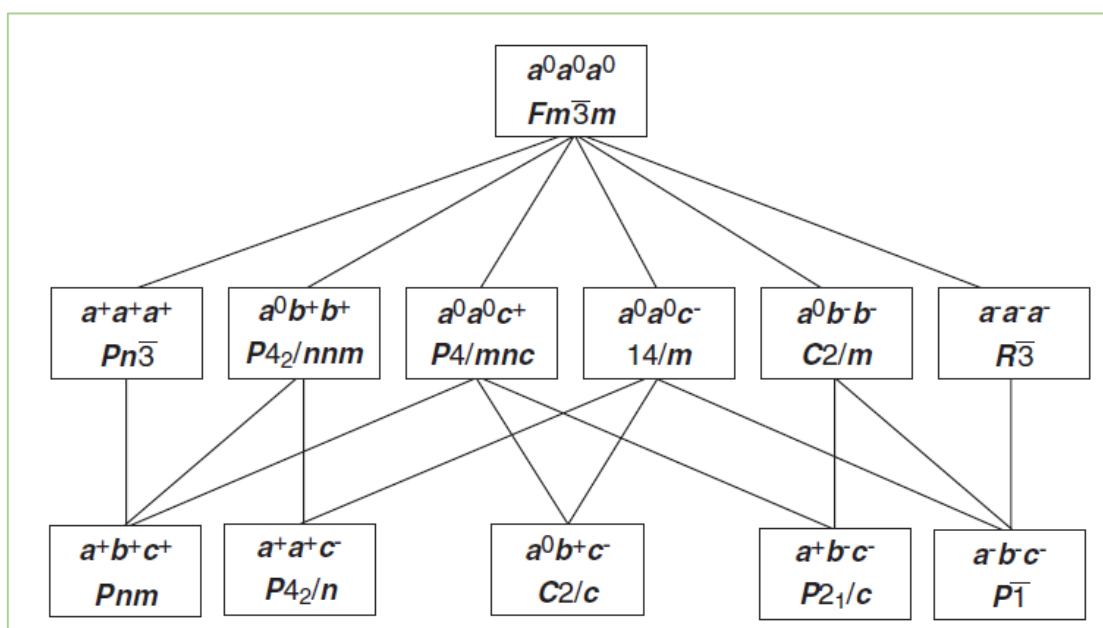


Figure II.6 : Les 12 groupes d'espace de symétrie possibles pour une structure pérovskite double ordonnée en site B [29]

## II- 2.4 Stabilité de la structure Pérovskite double

La stabilité de cette structure dépend essentiellement, en plus des facteurs externes comme la température et la pression, de deux facteurs intrinsèques : les rayons ioniques ainsi que la différence d'électronégativité entre les cations et l'anion (l'oxygène en général).

Pour former un oxyde de structure pérovskite double ordonnée, un triplet de cations ( $A^{k+}$ ,  $B^{m+}$   $B'^{n+}$ ) donné doit satisfaire à un certain nombre de spécifications. D'une part, la somme des nombres d'oxydation ( $k+m+n$ ) de ces cations doit être égale à +12 pour que la charge du composé soit globalement nulle, d'autre part, l'encombrement des ions dans la structure implique que les rayons ioniques des cations soient en accord avec la géométrie de la maille pérovskite.

En plus des dissymétries structurales, les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques

### II- 2.4.1 Ecart à la structure prototype

La structure *aristotype* de la pérovskite double appartient au groupe spatial  $Fm\bar{3}m$  (#225) avec une symétrie cubique (structure de *l'elpasolite* : minéral  $K_2NaAlF_6$ ). Cependant, en raison des différences dans la taille atomique des cations du site (A) et de l'espace cuboctaédrique entre les octaèdres, la structure subisse une inclinaison des octaèdres qui a pour but principal d'optimiser les liaisons cationiques du site A.

Les réseaux pérovskites sont des ensembles très compacts qui ne permettent pas l'occupation des espaces interstitiels. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites **A**, **B** ou **B'**. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue dans laquelle la symétrie est abaissée par rotation des octaèdres  $BO_6$  et  $B'O_6$  autour des axes cristallographiques de plus haute symétrie afin de diminuer les contraintes (Figure II.7). Ainsi, l'écart de la taille des cations par rapport au cas idéal est responsable de l'apparition des distorsions et influence directement la stabilité de la structure d'une pérovskite (simple ou double).

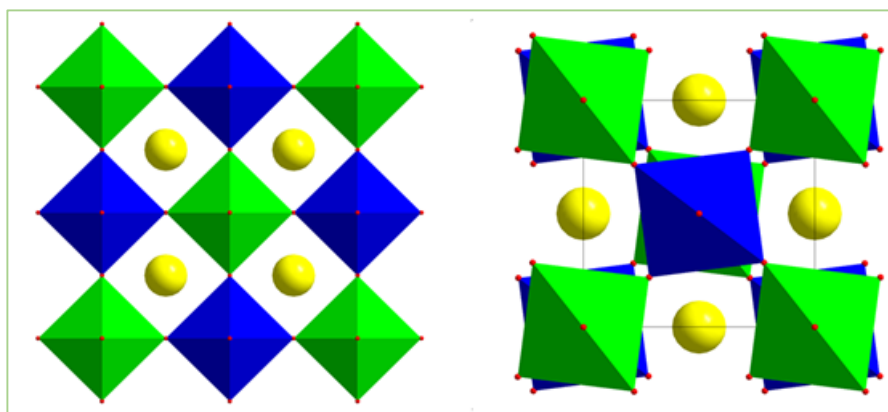


Figure II.7 : Illustration des octaèdres  $BO_6$  et  $B'O_6$  pour un arrangement type NaCl dans un cristal de structure pérovskite double. : à gauche : cubique, à droite : distordus de façon tétragonale [32].

Le facteur de tolérance de GOLDSCHMIDT (c.f. § II-1.2) permet de mesurer l'ampleur de ces distorsions. Pour les pérovskites doubles ordonnées  $A_2BB'O_6$  avec deux cations différents dans les sites B, ce facteur peut être facilement déduit de la relation (2.2) en remplaçant le rayon  $r_B$  du cation B par la moyenne  $\langle r_{BB'} \rangle$  des rayons des deux cations B et B' ou encore la longueur de la liaison  $d_{B-O}$  par la moyenne des longueurs des liaisons  $\langle d_{B-O}, d_{B'-O} \rangle$  ce qui donne :

$$t_{pd} = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} (\langle r_{BB'} \rangle + r_O)} \quad t_{pd} = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \langle d_{B-O}, d_{B'-O} \rangle} \quad (2.4)$$

où,  $\langle r_{BB'} \rangle$  désigne le rayon ionique moyen des cations B et B', et  $r_A$  et  $r_O$  les rayons ioniques du cation A et celui de l'anion d'oxygène respectivement.

Ce facteur mesure la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact des atomes et permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure en fonction des rayons des ions A, B, B' et O. La Figure II.8 représente, en fonction du facteur de tolérance, le nombre de composés stables en structure pérovskite double  $A_2BB'O_6$  [18].

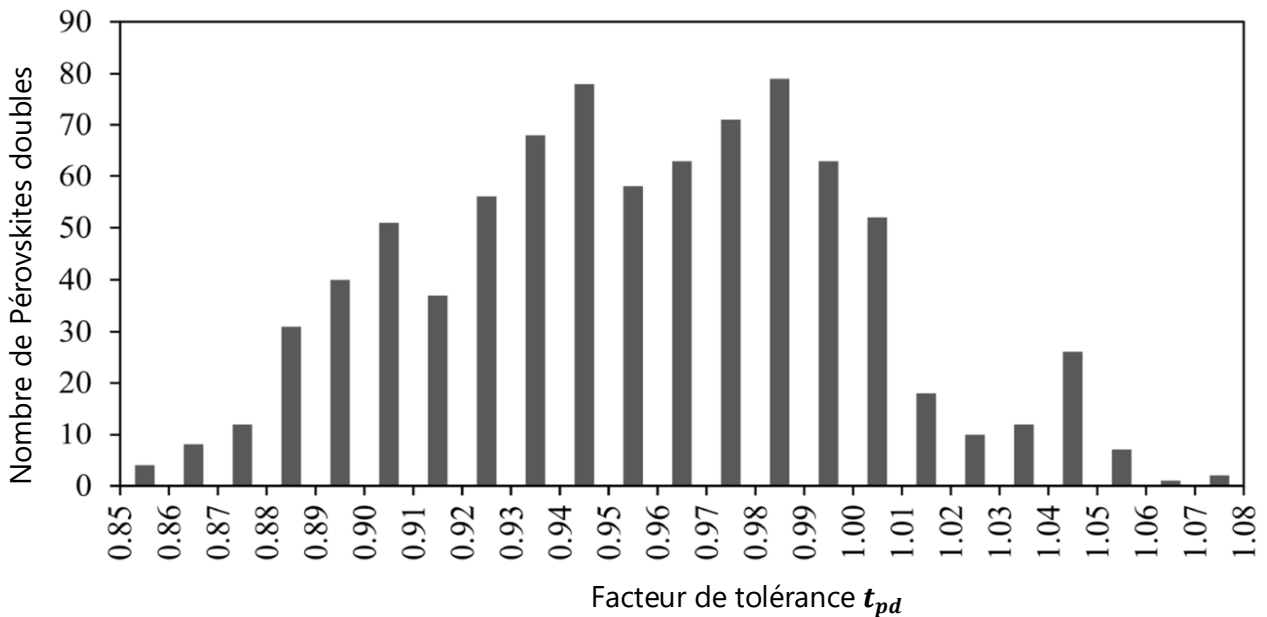
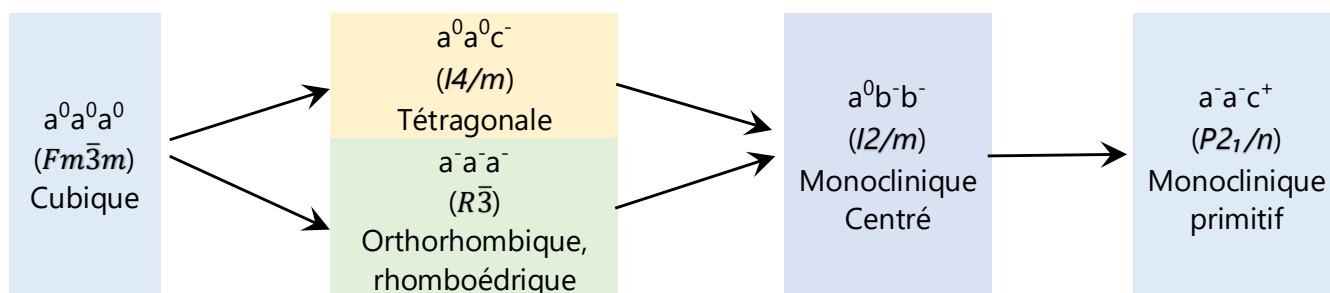


Figure II.8 : Nombre de composés  $A_2BB'O_6$  rapportés avec différentes valeurs du facteur de tolérance  $t_{pd}$  [18]

Expérimentalement, la structure pérovskite double est considérée comme stable dans l'intervalle  $0.88 \leq t_{pd} \leq 1.05$  quoiqu'on peut rencontrer certains composés pérovskites ayant un  $t_{pd}$  en dehors de cette plage (Figure II.8). Au-delà, c'est la structure hexagonale qui est prédominante, et en-deçà, c'est celle dite de type ilménite ( $FeTiO_3$ ). Ce facteur n'est toutefois qu'un indicateur géométrique et ne garantit en aucun cas qu'un composé, ayant un facteur de tolérance  $t_{pd}$  compris dans cet intervalle, adoptera, ou non, une structure pérovskite double.

Dans cette structure, la phase cubique est prédominante si  $t_{pd}$  est proche de l'unité ; généralement s'il est supérieur à 0.97. Avec un  $t_{pd}$  décroissant, cette structure change de phase en passant du système d'inclinaison  $a^0a^0a^0$  ( $Fm\bar{3}m$ ), vers soit  $a^0a^0c^-$  ( $I4/m$ ) soit  $a^-a^-a^-$  ( $R\bar{3}$ ), ensuite vers  $a^0b^-b^-$  ( $I2/m$ ) et enfin vers  $a^-a^-c^+$  ( $P2_1/n$ ) [15], [32], [33], [34] (Tableau II.3).

Tableau II.3 : Diagramme de transitions des ODPs en fonction d'un facteur  $t_{pd}$  décroissant



VASALA et KARPPINEN [18] ont représenté, en fonction de  $t_{pd}$ , le pourcentage des composés rapportés avec différents groupes d'espace pour toutes les pérovskites doubles ordonnées (ODP<sup>7</sup>)  $A_2BB'O_6$  d'arrangement de type NaCl (Figure II.9). Nous pouvons constater que la transition depuis un système d'inclinaison vers un autre n'est pas tout-à-fait franche, et qu'il existe beaucoup de chevauchements. On remarque aussi que près de 20% des ODPs ayant un  $t_{pd}$  de 0.87 (loin de l'unité) cristallisent dans une phase cubique.

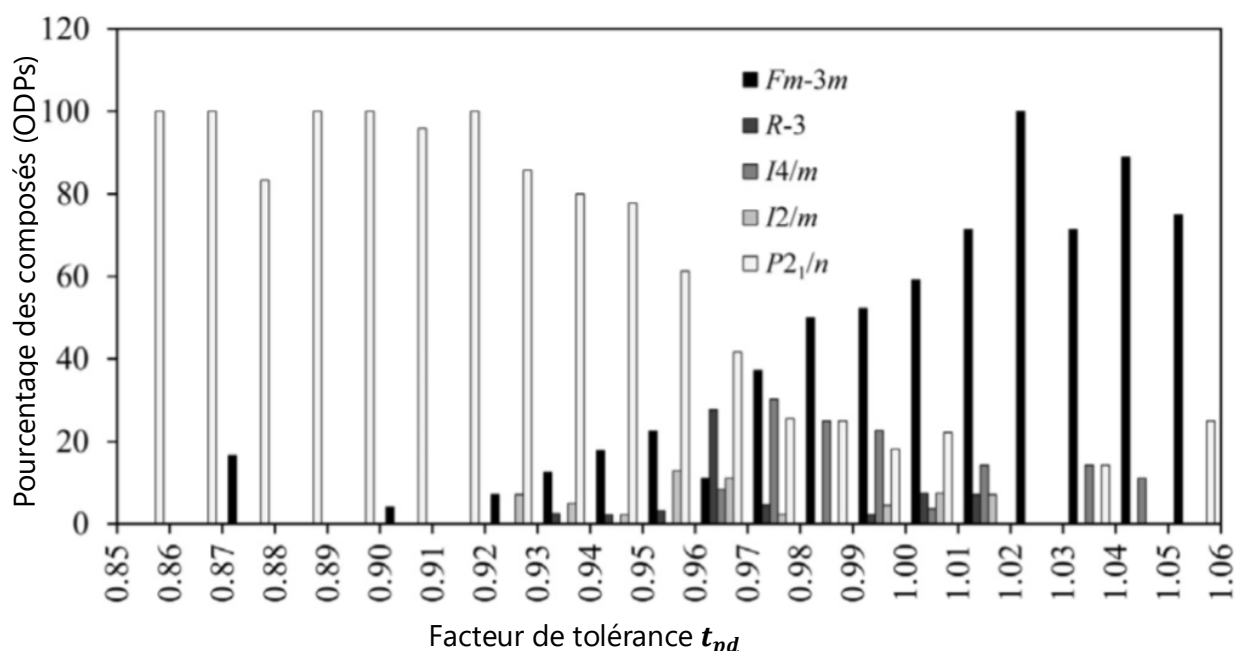


Figure II.9 : Pourcentages de composés  $A_2BB'O_6$  rapportés avec différents groupes d'espace en fonction du facteur de tolérance [18].

<sup>7</sup> ODP : acronyme de « Ordred Double Perovskites »

Une valeur de  $t_{pd}$  loin de l'unité, nous renseigne qu'une dilatation/compression et/ou une inclinaison des octaèdres  $\text{BO}_6$ ,  $\text{B}'\text{O}_6$  se sont produits afin de compenser le rapport non idéal entre les tailles des cations.

- En effet, lorsque  $t_{pd} < 1$ , le rayon du cation du site A est plus petit que l'idéal et la structure de la pérovskite compense le déséquilibre de la taille des cations par le changement des longueurs des liaisons ou par une inclinaison des octaèdres ou bien par les deux simultanément [35], [36], [37], [38].
- Avec  $t_{pd} \gg 1$ , le cation du site A est trop grand provoquant une déformation par décalage des cations B et B' de leurs positions idéales. Une telle déformation ne peut pas être compensée par une compression/dilatation et/ou par inclinaison octaédrique. Ceci conduit généralement à la formation d'une structure hexagonale au lieu d'une structure pérovskite.

### II- 2.4.2 Ionicité des liaisons cations-anions

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite double permet d'avoir un aperçu sur la stabilité de la structure [39]. Le caractère ionique d'un composé est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir des différences d'électronégativités :

$$\Delta E = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O} + \chi_{B'-O}}{3} \quad (2.5)$$

où  $\chi_{A-O}$ ,  $\chi_{B-O}$ , et  $\chi_{B'-O}$  sont les différences d'électronégativité entre, d'une part, les cations (A, B et B') et d'autre part les anions d'oxygènes associés.

Les structures pérovskites seront d'autant plus stables que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé.

Il est important de noter que les pérovskites ne sont pas parfaitement ioniques, mais leurs liaisons ont un certain caractère covalent non négligeable qui peut entrer en compétition avec le caractère ionique. La liaison B-O peut ainsi être affectée par un changement du cation du site A [40], [41]. Par exemple,  $\text{Ca}_2\text{MnWO}_6$  a des liaisons Mn-O plus longues que  $\text{Sr}_2\text{MnWO}_6$  car l'électronégativité plus élevée de Ca par rapport à Sr affaiblit la liaison Mn-O [42]. La covalence de la liaison B'-O peut également affecter la longueur de la liaison B-O. Par exemple, dans  $\text{Sr}_2\text{MnWO}_6$ , les liaisons Mn-O sont plus longues que dans  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$  en raison de la nature plus covalente de W par rapport à Mo [42]. Ainsi, il apparaît que le facteur de tolérance calculé à l'aide des valeurs tabulées des rayons ioniques peut ne pas toujours être très précis. Sachant que les longueurs correctes des liaisons ne sont pas connues à l'avance, l'utilisation de valeurs tabulées ne permet que de prédire la stabilité et les éventuelles distorsions structurelles d'un composé.

Outre l'inclinaison octaédrique, la distorsion des octaèdres  $\text{BO}_6$  due aux instabilités électroniques telles que l'effet JAHN-TELLER (observé beaucoup plus clairement dans les composés  $\text{Cu}^{2+}$  au site B) et le déplacement cationique dû aux distorsions ferroïques peuvent affecter la structure cristalline des pérovskites  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  [28].

### II- 2.4.3 Effets de la température et de la pression sur la phase pérovskite $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$

Les variables externes comme la température et la pression induisent des inclinaisons octaédriques de la même façon que celles créées par la disproportionnalité des cations dans les sites A et B de la structure pérovskite double. La littérature montre que la température est la variable la plus étudiée. Dans tous les cas étudiés, la température fait **diminuer** l'inclinaison octaédrique et par conséquent fait augmenter la symétrie cristalline. Les pérovskites de type  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  subissent une, deux, voir plus, de transitions de phase structurales lors de l'augmentation de leur température [43]. La transition vers une structure cubique ( $a^0a^0a^0$ ) est la plus fréquente. Pour les composés où  $\text{A}=(\text{Ca}, \text{Sr} \text{ et } \text{Ba})$ , la température de cette transition a tendance de diminuer avec un facteur de tolérance croissant car les composés ayant un  $t_{pd}$  plus élevé sont déjà plus proches de la structure idéale cubique.

Les composés avec  $\text{A}=\text{Sr}$  ont des températures de transition plus élevées que ceux avec  $\text{A}=\text{Ba}$ . Cela pourrait suggérer que ces derniers composés sont en fait plus symétriques que les premiers à la même valeur du facteur de tolérance. GATESHKI et al. [44] ont observé, qu'au sein de la même famille, la variation des températures de transition en fonction de  $t_{pd}$  est linéaire.

les effets de la pression sur la structure cristalline des pérovskites  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  ont été beaucoup moins étudiés comparativement aux effets de la température. En général, et en absence de l'effet JAHN-TELLER, la plupart des composés se déforment avec une pression croissante, indiquant que les polyèdres  $\text{AO}_{12}$  sont plus comprimés que les octaèdres  $\text{BO}_6$  [16], [45]

## II- 2.5 Propriétés électroniques des pérovskites doubles

Les propriétés électroniques des oxydes pérovskites sont largement gouvernées par les cations des sites B. Grâce à la diversité des cations occupant les deux sites B dans la structure des pérovskites doubles  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ , ces composés peuvent avoir une large gamme de propriétés telles que semi-conducteurs, métalliques, demi-métalliques, diélectriques, thermoélectriques et même supraconducteurs. Les propriétés électriques les plus intrigantes se trouvent souvent dans des matériaux contenant différents métaux de transition, et ce qui présente un intérêt particulier pour les pérovskites  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  est la possibilité de combiner entre les éléments 3d et 4d/5d au niveau des deux sites B.

### II- 2.5.1 Structure électronique

Les propriétés électriques d'un solide sont en gros régies par sa structure de bande, ainsi que par l'équilibre entre les interactions interatomiques (décrites par la largeur de bande électronique  $W$ ) et les interactions électron-électron intra-atomiques ( $U$ ).

Dans le cas d'une bande de conduction vide (par exemple dans les oxydes de métaux de transition à  $d^0$ ), les composés sont des isolants. Avec une bande de conduction partiellement occupée, les électrons sont localisés lorsque  $W < U$ , et ils peuvent être itinérants quand  $W > U$ .

La largeur de bande électronique d'une pérovskite  $A_2BB'O_6$  dépend en grande partie du chevauchement entre les orbitales de ses différents éléments, qui, lui-même, dépend fortement de la structure cristalline. La bande  $W$  peut être estimée à l'aide de deux paramètres : l'angle entre les liaisons et leurs longueurs [46], [47]. En général, cette bande est étroite dans les pérovskites ayant un métal de transition 3d sur le site B, en raison de la nature relativement contractée des orbitales 3d et du faible chevauchement correspondant avec les orbitales O(2p), en particulier dans les liaisons  $\pi$ . Pour la même raison, la répulsion inter-électronique dans les métaux 3d est souvent notable, donc on trouve souvent  $W < U$ . En revanche, les orbitales 4d/5d sont généralement plus étendues et, par conséquent, la largeur de bande est souvent plus importante dans les composés où le cation du site B est un métal de transition 4d/5d [48]. Dans ces composés, la délocalisation de spin est plus communément observée. Dans les pérovskites doubles ordonnées (ODPC)<sup>8</sup>, ce phénomène de délocalisation peut être inhibé partiellement par l'autre cation du site B'. Dans ces composés, en plus du chevauchement spatial, le chevauchement énergétique et la symétrie des orbitales des deux cations du site B et B' doivent également être pris en compte. Les ODPC avec B'=Ru sont à la limite entre un comportement électronique localisé et délocalisé [49], [50], [51], [52].

De façon générale, l'itinérance des électrons dans les ODPC ne devient possible que dans des cas relativement rares avec un bon chevauchement de l'énergie orbitale et des symétries correctes, et ces facteurs expliquent pourquoi peu de composés  $A_2BB'O_6$  ont un caractère métallique.

### II- 2.5.2 Propriétés de transport électrique

La plupart des pérovskites  $A_2BB'O_6$  sont des isolants ou des semi-conducteurs, avec environ 160 composés de ce type rapportés dans la littérature, sans compter ceux pour lesquels les propriétés de transport électronique n'ont pas été déterminées mais qui présentent une bande interdite importante ou une couleur claire indiquant le comportement isolant.

Très peu de pérovskites  $A_2BB'O_6$  sont rapportés métalliques. Six cas seulement sont nettement métalliques sans aucune ambiguïté. Dix autres composés supplémentaires affichant un comportement métallique à la limite des transitions métal-isolant (MIT)<sup>9</sup>. Cette rareté est due à ce que l'itinérance

<sup>8</sup> ODPC : Acronyme de « Ordered Double Perovskite Compounds »

<sup>9</sup> MIT : Acronyme de « Metal-Insulator Transitions »

électronique dans ces composés n'est possible que dans des cas relativement rares avec un bon chevauchement de l'énergie orbitale et des symétries correctes.

Les changements de températures peuvent aboutir à des MIT. La structure cristalline peut également conduire à des MIT, en raison des changements dans les chevauchements entre orbitales, citons l'exemple du  $Sr_2MnMoO_6$  qui est isolant alors que  $Ca_2MnMoO_6$  subit un MIT à 209K [53].

Il existe peu de composés semi-conducteurs, cités dans la littérature, avec des résistivités électriques plutôt faibles de l'ordre de ( $10^{-3}$  à  $10^{-4}$   $\Omega.cm$ ). Différents types de conductivité électrique ont été constatés dans les pérovskites semi-conductrices  $A_2BB'O_6$ . Généralement, la conduction se produit par sauts de petits « polarons<sup>10</sup> » excités thermiquement, mais on observe parfois une conduction par sauts à distance variable de Mott (VRH<sup>11</sup>) dans les composés désordonnés tel que  $Sr_2MnRuO_6$  [54]. Certains composés présentent les deux phénomènes à des températures différentes tel que  $Sr_2MnMoO_6$  [55].

### II- 2.5.3 Propriété de demi-métallicité

La demi-métallicité (c.f. § I.41) est la propriété la plus recherchée dans les ODPC, mais en même temps, peut-être la plus intrigante. La demi-métallicité est également un peu difficile à détecter expérimentalement. Elle est sensible au désordre des cations et au couplage spin-orbite SOC<sup>12</sup>. Les demi-métaux sont généralement des composés métalliques avec un moment de spin **entier** à  $= 0$  K [56]. Parmi les pérovskites  $A_2BB'O_6$  demi-métalliques connues, les composés  $A_2FeMoO_6$  (avec A = Ca, Sr, Ba) sont les plus étudiées. Ils se sont tous avérés demi-métalliques avec une conductivité métallique élevée et un comportement notable de magnétorésistance tunnel (TMR), même à température ambiante.

## II- 2.6 Propriétés magnétiques des pérovskites doubles $A_2BB'O_6$

Les propriétés magnétiques des oxydes dépendent du chevauchement orbitalaire spatial de leurs différents ions, qui lui-même dépend de la structure. Ce chevauchement créant des interactions **super-échanges** n'est pas le seul responsable de l'ordre magnétique, le saut des électrons, rappelant une interaction à **double échange** l'est aussi [57].

Les pérovskites doubles  $A_2BB'O_6$  permettent un large éventail de comportement magnétique du fait de la possibilité de combiner différents cations paramagnétiques sur les trois sites cationiques. Bien que beaucoup de ces composés soient antiferromagnétiques (AFM), comparés à de nombreux autres

<sup>10</sup> Polaron : Quasiparticule dans un cristal consistant en un électron libre accompagné à une distorsion associée au réseau cristallin, distorsion résultant de l'interaction de l'électron avec les ions ou les atomes constitutifs du réseau.

<sup>11</sup> VRH : Acronyme de « Variable-Range Hopping »

<sup>12</sup> SOC : Acronyme de « Spin Orbital Coupling »

oxydes, cette famille comporte relativement beaucoup de composés ferromagnétiques (FM) ou ferrimagnétiques (FiM), certains avec des températures de Curie  $T_c$  (c.f. § 1.30) très élevées.

- Dans le cas d'un seul cation paramagnétique sur le site B, les interactions de super-échange se font sur une distance relativement longue. Il a été remarqué que souvent les forces d'interactions entre les plus proches voisins (NN<sup>13</sup>) à 90° (B-O-B'-O-B) sont du même ordre que celles entre les suivants proches voisins (NNN<sup>14</sup>) à 180° (B-O-B'-O-B) et peuvent les concurrencer [58], [59]. Généralement, elles sont plus fortes dans le cas où les orbitales d-eg du cation B sont vides, et moins fortes si celles-ci sont à moitié remplies [60].
- Dans le cas de deux cations magnétiques sur le site B, le chevauchement énergétique des orbitales de ces deux cations est souvent médiocre. Ainsi, il pourrait être relativement fréquent que le super-échange à longue distance B-O-B'-O-B ou B'-O-B-O-B' (NNN) soit plus fort que l'interaction courte B-O-B' (NN) dans ces composés.
- Il est également possible d'avoir un cation paramagnétique sur le site A en même temps que sur un site B (eg. Mn<sub>2</sub>FeSbO<sub>6</sub>). Dans ce cas, il peut y avoir un couplage magnétique entre les sites A et B (Les spin de Mn et de Fe sont couplés) [61].
- Il est même possible d'avoir des ions paramagnétiques sur les trois sites cationiques (eg. Nd<sub>2</sub>MnNiO<sub>6</sub>) où règne un couplage magnétique entre les trois cations, même si celui entre les sites A et B est souvent plus faible (Mn et Ni sont alignés FM à 200K et Nd est aligné AFM au site B à 45K) [62], [63].

### II- 2.6.1 Le ferromagnétisme (FM) dans les ODPC :

Il y a, en général, très peu d'oxydes FM, car les interactions de super-échange favorisent généralement les orientations de spin antiparallèles (AFM ou FiM). Les règles de GOODENOUGH-KANAMORI [64], [65], [66] stipulent que le super-échange FM ne se produit qu'entre des cations possédant des combinaisons d'orbitales à moitié remplies/vides ou à moitié remplies/complètes. Ces combinaisons ne sont pas possibles dans les pérovskites simple et de ce fait l'alignement FM est rare dans ces composés sauf peut-être s'il est provoqué par des porteurs de charges itinérants [67], [68]. Tandis que bon nombre d'oxydes FM sont des pérovskites doubles ou des spinelles. La base (Dataset S1 [17]) comprend 30 composés dont la plupart sont de type  $R_2MnB'O_6$  (avec R : un radical, et B'=Co ou Ni) ; ici d-eg (Mn<sup>4+</sup>) est vide et d-eg (Co<sup>2+</sup>/Ni<sup>2+</sup>) est à moitié remplie.

<sup>13</sup> NN : Acronyme de « Nearest – Neighbor »

<sup>14</sup> NNN : Acronyme de « Next - Nearest – Neighbor »

## II- 2.6.2 Antiferromagnétisme (AFM) dans les ODPC

La plupart des pérovskites  $A_2BB'O_6$  présentées dans la littérature et signalant un ordre magnétique, se révèlent être des AFM, la base (Dataset S1) liste plus de 200 composés AFM.

Dans un ODPC de type  $A_2BB'O_6$  ayant une structure cubique idéale, chacun des cations du site B (B ou B') forme un réseau cubique à faces centrées CFC. Lorsque les interactions magnétiques régnant dans ce réseau CFC sont principalement AFM, la prédominance des forces relatives des interactions NN ou NNN favorise l'une ou l'autre configuration parmi les trois types d'ordre magnétiques les plus communs, montrés sur la Figure II.10 :

- 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 en mode AFM, tandis que les cations NNN sont ordonnés tous en FM.
- Le type II est rencontré lorsque les interactions NN sont faibles par rapport aux interactions NNN, et les six cations NNN sont ordonnés AFM.
- Le type III est une forme d'ordre intermédiaire entre les deux types précédents. Il apparaît lorsque les interactions NN sont relativement fortes, mais les interactions NNN sont encore 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 [69], [70], [71], [72], [73], [74].

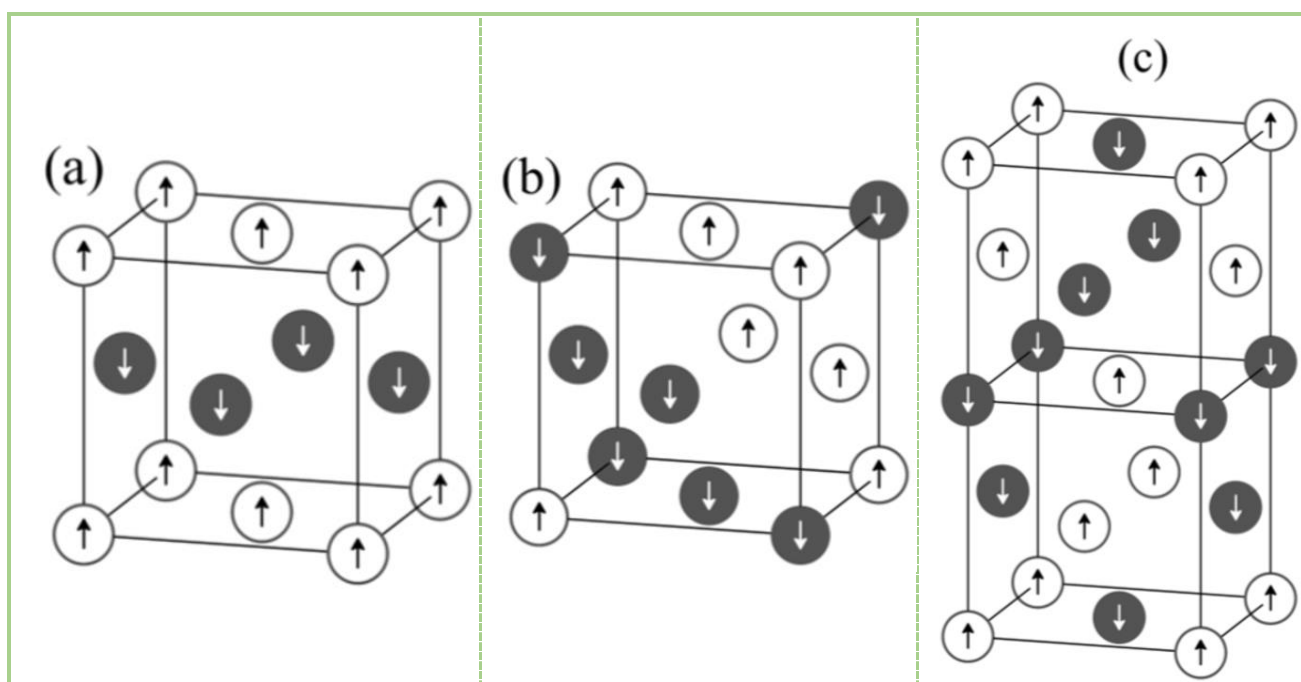


Figure II.10 : Les configurations antiferromagnétiques (AFM) communes dans les pérovskites  $A_2BB'O_6$ :  
(a) type I, (b) type II et (c) type III.

BATTLE et al. [71] ont remarqué que la force des interactions NN devrait diminuer plus rapidement que celle des interactions NNN avec l'augmentation du volume unitaire de la cellule. Par exemple l'ordre magnétique du composé  $A_2LaRuO_6$  passe du type I au type III lorsque (A) occupé par (Ca) est remplacé par (Ba) indiquant que les interactions NN sont affaiblies relativement par rapport aux interactions NNN, mais que ces dernières restent significatives pour ne pas atteindre le type II. De même, l'ordre magnétique dans  $A_2MnTeO_6$  passe directement du type I au type II lorsque (A) passe de (Sr) à (Ba).

MAKOWSKI et al. [75] ont noté que l'ordre AFM de type (I) est courant dans les composés avec une combinaison d'un radical R et d'un élément 4d/5d, alors que le type (II) est commun si les deux cations du site B sont des métaux de transition (plus précisément l'un des cations sur le site B ; soit Mn, Fe, Co, Ni ou Cu).

### II- 2.6.3 Le Ferrimagnétisme (FiM) dans les ODP

Un ordre Ferrimagnétique règne dans un solide lorsque deux cations magnétiques avec des moments différents soient ordonnés en AFM. Contrairement à l'évidence, ce phénomène n'apparaît que chez 30 composés rapportés dans la littérature dont la plupart sont des matériaux demi-métalliques. Leur ordre magnétique n'est pas dû simplement aux interactions super-échange, mais aussi aux électrons itinérants.

Les composés  $A_2BB'O_6$  rapportés FiM peuvent être séparés en deux groupes afin de montrer l'effet du chevauchement énergétique de bandes et l'itinérance électronique sur les propriétés magnétiques :

- Les composés du premier groupe présentent un fort chevauchement orbitaire. Ils ont des valeurs relativement élevées de température de Curie TC (>300 K). Ce groupe est constitué de divers composés demi-métalliques ou semi-métalliques décrits dans (§ II- 2.5.3), de type  $A_2BB'O_6$  (avec B=Cr ou Fe et B'=Mo, Re ou Os) et  $Sr_2CrWO_6$ . Dans ces composés, TC atteint son maximum lorsque le facteur de tolérance  $t_{dp} \approx 1$  [76].
- Les composés du second groupe ont des valeurs faibles de TC (<200 K) et sont des isolants. Ce groupe est en grande partie composé de divers oxydes (avec B=Mn ou Ni et B'=Re ou U),  $A_2FeUO_6$  et  $Ca_2CrB'O_6$  (avec B'=Mo ou W).

Le désordre cationique du site B affecte également les propriétés magnétiques des composés FiM, et le cas le plus étudié est à nouveau  $Sr_2FeMoO_6$ . Ce désordre des cations fait diminuer de manière relativement linéaire l'aimantation à saturation  $M_s$  du composé [77], [78].

## II- 3 MOTIVATION DE CETTE THESE

En raison de la diversité des propriétés physico-chimiques de la structure pérovskite double, celle-ci a été étudiée de manière approfondie ces dernières décennies. L'intérêt porté à ces structures résulte dans la facilité de diversifier la nature des cations A, B et B' présentes dans la structure ou de combiner différents cations au site A dans des proportions déterminées. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau, laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques (isolants, semi-conducteurs, conducteurs ioniques, métalliques et supraconducteurs) en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A, A', B et B' [79], [80], [81].

Compte tenu des tendances actuelles en matière de recherche, les pérovskites doubles sont soulignées pour leurs excellentes propriétés demi-métalliques et leurs températures de Curie ( $T_c$ ) très élevées requises pour une magnétorésistance à température ambiante. Dans les pérovskites doubles, la structure cristalline, le degré d'ordre des cations B et la configuration électronique des métaux de transition jouent un rôle central et constituent un vaste domaine de recherche. Malgré des progrès significatifs dans la compréhension des propriétés électroniques et magnétiques des pérovskites doubles, la synthèse de nouveaux oxydes ayant des propriétés demi-métalliques et des températures de Curie plus élevées reste un défi de taille. Ces ODPC avec des  $T_c$  élevées sont potentiellement attractifs pour des applications spintronique. Il y a une recherche continue en quête de trouver de nouveaux composés ayant des  $T_c$  élevées et diverses stratégies sont également adoptées pour améliorer les  $T_c$  des composés déjà connus. Une telle tendance vers la hausse de  $T_c$  des composés de synthèse avec un nombre croissant d'électrons de valence totale des métaux de transition dans certains  $A_2BB'O_6$  (A=Ca, Sr, Ba), (B=Cr, Fe, Mn), (B'=Mo, W, Re, Os) a été démontrée récemment [82].

Dans cette optique de recherche, nous avons étudié par simulation les propriétés structurales, électronique et magnétique de l'oxyde de manganèse  $Ba_2MnWO_6$  (*BMWO*) de structure idéale (cubique  $Fm\bar{3}m$ ) dans une série  $A_2MnB'O_6$ . La *BMWO* est considérée comme un prototype des pérovskites doubles en raison de son degré élevé d'ordre en site B et constitue une bonne étude-de-cas permettant de comparer les calculs aux expériences. Ensuite, le **Ba** est remplacé par le **Sr** pour voir l'effet de la taille du cation A sur ses propriétés. D'autre part, pour voir l'effet du changement du nombre total d'électrons de valence dans le site B, le **W** est remplacé par le **Re**.

## II- 4 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Nous allons résumer, dans cette section, l'essentiel de ce que a été rapporté dans la littérature durant les dernières décennies à propos des oxydes pérovskites doubles  $A_2MnB'O_6$  (avec  $A=Ba$  ou  $Sr$  et  $B'=W$  ou  $Re$ ).

La pérovskite double la plus étudiée parmi les quatre que nous avons choisi est La BMRO (sept études dont une est théorique), suivie de la BMWO (six études dont deux sont théoriques), ensuite la SMWO (cinq études dont deux sont théoriques), et enfin la SMRO (deux études expérimentales).

### II- 4.1 La pérovskite double ordonnée $Ba_2MnReO_6$ (BMRO) :

D'après notre recherche bibliographique, La DP  $Ba_2MnReO_6$  a été préparée pour la première fois en 1960, par deux chercheurs Américains (WARD & LONGO) de l'université du CONNECTICUT [7]. Ils avaient remarqué que les cations B et B' peuvent être aléatoirement s'arrangés lorsqu'ils sont trivalents et pentavalents respectivement. Par contre ils sont parfaitement ordonnés lorsqu'ils sont bivalents et hexavalents respectivement. Ce dernier cas est idéal pour un super-échange entre cations paramagnétiques dans une structure cubique ( $B-O-B'=180^\circ$ ). Ils ont constaté aussi que les paires des cations (B, B') utilisées auparavant pour obtenir des ODPC contenaient à chaque fois des ions **diamagnétiques** hexavalents ou pentavalents. Ils ont essayé de préparer une série de composés contenant chacun des ions **paramagnétiques** de rhénium hexavalent  $A_2BREO_6$  (avec  $A=Ba$  ou  $Sr$ ,  $B=Mn$ ,  $Fe$  ou  $Co$ ). La température de Curie ( $T_c$ ) pour  $Ba_2MnReO_6$  était de  $(-137^\circ)$ . Le caractère magnétique de ce composé a été suggéré **FiM**.

En 1961, ces mêmes chercheurs ont publié, dans le même journal, la suite de leur travail [83]. Différentes méthodes de préparation ont été décrites. Des mesures par diffraction de Rayons X (XRD<sup>15</sup>) ont été faites. La structure du  $Ba_2MnReO_6$  est trouvée cubique (FCC) avec un paramètre de maille  $a=8.18 \text{ \AA}$ . L'état magnétique est reporté cette fois-ci **AFM-I**.

En 1962, ces deux chercheurs, en compagnie avec SLEIGHT, ont préparé et caractérisé un certain nombre de composés à base de rhénium et d'osmium de formule générale  $A_2BB'O_6$  ( $A=Ca$ ,  $Sr$  ou  $Ba$  ;  $B'=Re$  ou  $Os$  ; et B représente une variété de cations monovalents, divalents et trivalents) [84]. La XRD a montré que la structure de beaucoup de ces composés étaient du type pérovskite double ordonnée, mais pas la totalité. Ils étaient les premiers à noter que la plupart des tentatives de synthèse de DP à base d'osmium étaient sans succès (le cas de  $Mn$  avec  $Sr$  ou  $Ca$ ), à la limite, elles aboutissaient à des structures hexagonales (le cas de  $Mn$  avec  $Ba$ ), voir Tableau II.1.

Les paramètres de maille des structures **cubiques** ont été trouvés  $a=8.18 \text{ \AA}$  et  $a=8.01 \text{ \AA}$  pour BMRO et

<sup>15</sup> Acronyme de « X-Ray Diffraction »

SMRO respectivement, et celles de la structure orthorhombique pour la CMRO : ( $a=5.52$ ,  $b=5.55$  et  $c=7.82$ ) Å. Les moments magnétiques de saturation, à la température de l'hélium liquide (soit à 4.13 K), sont  $\mu(\text{BMRO})=0.58 \mu\text{B}$ ,  $\mu(\text{SMRO})=0.75 \mu\text{B}$ ,  $\mu(\text{CMRO})=0.23 \mu\text{B}$ .

En 1972, deux chercheurs américains (SLEIGHT & WEIHER) ont préparé et étudié jusqu'à 4,2°K, une série de cristaux de structure pérovskite double ordonnée  $\text{Ba}_2\text{BReO}_6$  (avec B=Mn, Fe, Co, Ni, Mg et Y) [85]. La structure commune était cubique. Le cristal contenant Mn a montré un ordre en site B supérieur à 95% et avait un paramètre de maille de 8.181 Å. Il a été révélé ferrimagnétique et semi-conducteur à faible énergie d'activation avec une température de Curie de  $T_c=105$  K. L'état FiM dans ces composés avec (B=Mn, Fe, Co ou Ni) laisse penser que les interactions de super-échange de type  $\pi$ , contrairement à l'ordinaire, sont plus fortes que celles de type  $\sigma$ . Pour la  $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$ , Le plus grand moment magnétique de 3.7  $\mu\text{B}$  a été mesuré à 4.2°K avec des difficultés à se saturer. Par extrapolation de (1/H) vers zéro, ils ont trouvé un moment de 3.91  $\mu\text{B}$  qui correspond à la combinaison ferrimagnétique de  $\text{Mn}^{+2}$ — $\text{Re}^{+6}$ . Cinq électrons de  $\text{Mn}^{+2}$ (H.S) moins un électron de  $\text{Re}^{+6}$  :

$$\left[ \sqrt{(n_1 - n_2)(n_1 - n_2 + 2)} \right]$$

En 1975, trois autres chercheurs américains (KHATTAK, COX ET WANG) ont préparé et étudié expérimentalement la pérovskite ordonnée  $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$  dans la plage de températures allant de 4.2 K à 300°K [86]. La structure de maille cubique à faces centrées a été confirmée avec un paramètre de maille légèrement inférieur, égale à 8.16 Å. Le caractère ferrimagnétique a aussi été confirmé, avec une température de Curie de 105°K et un moment de saturation de 3.9  $\mu\text{B}$ , ce qui est cohérent avec le couplage antiparallèle des spins de la combinaison  $\text{Mn}^{+2}$ — $\text{Re}^{+6}$ . Leur étude par diffraction de Neutrons a révélé un moment magnétique spontané, à 4.2°K, d'environ 4  $\mu\text{B}$ . Ils ont observé à 4.6°K, deux séries de pics magnétiques, la plus forte correspondant à un état ferrimagnétique et la plus faible caractérise un ordre antiferromagnétique du premier type, indiquant un léger basculement des moments dans les plans adjacents (001). Ils ont trouvé que le moment sur l'ion Mn était de 4.8  $\mu\text{B}$ , et celui sur l'ion Re était inférieur à 0.2  $\mu\text{B}$  en supposant un facteur de forme localisé des ions libres.

En 2003, POPOV, GREENBLATT ET CROFT de l'université de NEW-JERSEY ont préparé une série de matériaux de structure pérovskite double ordonnée en site B de formule générale  $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnReO}_6$  ( $x=0, 0.5, 1, 2$ ) [87]. La Diffraction XRD a montré une symétrie cubique pour tous les composés synthétisés. La spectroscopie d'absorption des rayons X a déterminé une oxydation ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Re}^{6+}$ ). En dessous de  $T_N=120$  K, ces composés étaient ferrimagnétiques. Le moment magnétique maximum a été obtenu pour ( $x=1/2$ ) pour lequel le facteur de tolérance est le plus proche de 1. L'ensemble de la série présentait un comportement semi-conducteur.  $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$  avait un champ coercitif inhabituellement élevé (2,6 T à 5 K).  $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$  présentait une grande magnéto-résistance positive (14% à 80 K, 5 T), tandis que les autres compositions étudiées présentaient une faible magnéto-résistance négative dans la plage des températures ( $T<140$  K). Les moments effectifs

paramagnétiques de tous les composés obtenus à partir de l'ajustement de Curie-Weiss dans la plage (120 ↔ 400) K sont dans la gamme  $\mu_{\text{eff}} = (4,61 \text{ } \leftrightarrow \text{ } 4,82) \mu\text{B}$  et très proches de la valeur du moment de spin calculée pour quatre électrons non appariés [ $4.90 \mu\text{B} = \sqrt{n(n+2)}$ , où  $n=4$ ]. Bien que dans la plage (400 ↔ 600) K ces moments paramagnétiques sont plus élevés (5.33 ↔ 5.44)  $\mu\text{B}$ , ils restent inférieurs à la valeur théorique de 6.16  $\mu\text{B}$ <sup>16</sup>.

En 2006, une étude théorique ab-initio (méthode LSDA+U) des composés  $\text{Ba}_2\text{MnB}'\text{O}_6$  (B'=W ou Re) a été faite par deux chinoises CHENG et YANG [88]. A l'état fondamental,  $\text{Ba}_2\text{MnWO}_6$  est trouvée AFM alors que  $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$  est trouvée FiM. Les deux composés ont été étudiés dans la phase cubique. Le paramètre de maille est trouvé  $a=8.1844 \text{ \AA}$  (8.1865  $\text{\AA}$ ) respectivement. Les atomes de Ba présentait un caractère ionique évident, tandis que de très fortes hybridations siégeaient entre les orbitales 3d(Mn) ↔ 2p(O) ↔ 5d(W/Re). Les états de valence des métaux de transition sont suggérés être  $\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5)$  &  $\text{W}^{6+}(\text{d}^0)$  pour le premier composé et  $\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5)$  &  $\text{Re}^{6+}(\text{d}^1)$  pour le second..

$\text{Ba}_2\text{MnWO}_6$  avait un caractère semi-conducteur, son moment magnétique local sur l'ion Mn est 4.42  $\mu\text{B}$ , proche du maximum 5.0  $\mu\text{B}$  obtenu par les règles de HUND. Le moment global est nul par alignement AFM des spins des atomes Mn.

Une structure de bande métallique a été obtenue pour  $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$  par LSDA et LSDA+U. Un caractère semi-conducteur est apparu lorsqu'un couplage spin-orbital (SOC) sur l'ion Re est pris en compte. Cette structure de bande semi-conductrice peut bien expliquer la courbe de résistivité en fonction de la température observée lors de l'expérience pour le  $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$  ferrimagnétique.

Le moment magnétique total du  $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$  varie  $\mu_{\text{tot}}=(3.39, 3.96, 3.87, 3.73) \mu\text{B}$  en fonction de U respectivement  $U=(0, 1, 3, 5)$ <sup>17</sup>.

## II- 4.2 La pérovskite double $\text{Ba}_2\text{MnWO}_6$ (BMW O) :

En 1976, les mêmes chercheurs américains (KHATTAK, COX ET WANG) ont préparé et étudié, par PND<sup>18</sup>, une nouvelle pérovskite double, très voisine de celle de 1975 ; la  $\text{Ba}_2\text{MnWO}_6$  [89]. Le degré d'ordre de Mn en site B était de  $S=0.98 \pm 0.02$ . Les mesures magnétiques dans une plage de températures allant de 4.2 à 300°K, ont révélé un caractère antiferromagnétique (AFM) avec une température de Néel de  $T_N=7.5 \pm 1^\circ\text{K}$ . A haute température, la constante de Curie-Weiss est estimé à  $T_c=36 \text{ K}$  et un moment effectif  $\mu_{\text{eff}}=5.4 \pm 0.2 \mu\text{B}$  par unité de formule. Le moment magnétique, perpendiculaire au plan [111] à 4.5°K, est de  $4.2 \pm 0.1 \mu\text{B}$  par ion Mn. Le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  a été confirmé à la température de 20°K avec un paramètre de maille de 8.19  $\text{\AA}$  et des positions internes (des ions d'oxygène)  $x=0.265 \pm 0.001$ . Les états de valence ont été suggérés d'être  $\text{Mn}^{+2}$  &  $\text{W}^{+6}$ .

<sup>16</sup> La valeur de 6.16  $\mu\text{B}$  ne correspond à aucune formule théorique !

<sup>17</sup> La valeur du  $\mu_{\text{tot}}$  trouvée pour  $U=0$ , peut être critiquée car elle ne s'aligne pas avec le reste des valeurs. De même, la valeur 4.57  $\mu\text{B}$  du moment magnétique total, en considérant le SOC, est trop élevée.

<sup>18</sup> PND : acronyme de « Powder Neutron Diffraction »

En 2001, une équipe suédoise présidée par AZAD (de BRUNEI) a préparé la double pérovskite  $Ba_2MnWO_6$  sous forme d'une poudre pure [90]. Celle-ci a été étudiée, à différentes températures, par des mesures au moyen des rayons X (XRD), de diffraction de neutrons (PND), de magnétisation et de susceptibilité par courant alternatif (ACS<sup>19</sup>). L'analyse par Rietveld des modèles de NPD a montré que l'échantillon est une pérovskite double ordonnée en site B avec une structure de type « *Elpasolite* ». À  $T=295$  K, la structure cristalline est cubique (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , avec  $a=8.1985$  Å). Les mesures d'aimantation et de ACS en fonction de la température ont montré que le composé est paramagnétique sous une température ambiante jusqu'à  $\sim 45$  K. Au plus faibles températures, jusqu'à 10 K, il présentait un état **ferromagnétique faible**, avec un moment spontané à 15 K correspondant à  $(M_{tot}=2.2 \cdot 10^{-3} \mu B)/Mn^{2+}$ . Au-dessous de 10 K, il devient **antiferromagnétique**. Cette seconde transition vers un état AFM, ayant toujours un moment magnétique spontané faible, est détectée à  $\sim 9$  K. Elle a été également confirmée par les mesures de PND effectuées à 4.2 K, montrant des pics correspondant à une structure **antiferromagnétique type-G**.

En 2004, La même équipe suédoise a étudié l'influence des cations du site A sur les propriétés structurales et magnétiques des pérovskites doubles de types  $Sr_{2-x}Ba_xMnWO_6$  et  $Ca_{2-x}Sr_xMnWO_6$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) [91]. La NPD a montré que tous les composés sont ordonnés sur le site B. Ils présentent une transition structurale du **monoclinique vers le cubique** en fonction de la composition et une transition de phase du **paramagnétique à l'antiferromagnétique** en fonction de la température. La symétrie de ces systèmes est d'autant plus élevée que leurs cations du site A sont grands. Elle augmente avec le facteur de tolérance ( $t_{dp}$ ), au contraire de la température de Néel ( $T_N$ ) qui diminue avec, de 16 K à 9 K.

En 2006, une équipe japonaise (FUJIOKA et al.) ont étudié, par spectroscopie de diffusion Raman (RSS<sup>20</sup>), les deux pérovskites doubles  $Ba_2MnWO_6$  et  $Sr_2MnWO_6$  dans la gamme des températures (80  $\leftrightarrow$  1200) K [92]. Leurs objectifs étaient de voir comment varie la symétrie de ces composés en fonction de la température, d'étudier l'ordre de Mn et W dans le site B et de déterminer le rôle des ions Mn dans la dynamique du réseau à travers la résonance de la diffusion Raman. La **BMWO** cristallise dans le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  et y reste pour la plage des température (80  $\leftrightarrow$  900) K (le paramètre de maille  $a$  n'a pas été précisé), tandis que **SMWO** est tétragonale ( $P4_2/n$ ) à la température ambiante et subit une transition de phase vers le cubique à des températures 670 K et 690 K selon la granularité de la poudre préparée avec des température de frittage correspondantes à 1073 K et 1273 K respectivement. La NPD a donné des paramètres de mailles à température ambiante de ( $a=8.0187$  Å,  $c=8.0206$  Å, and  $c/a \approx 1.0002$ ) pour l'échantillon fritté à 1273 K et ( $a=8.0157$  Å,  $c=8.0152$  Å, and  $c/a \approx 0.9999$ ) pour celui fritté à 1073 K.

<sup>19</sup> ACS : Acronyme de « Alternatif current susceptibility »

<sup>20</sup> RSS : Acronyme de « Raman scattering spectroscopy »

En 2008, Fujioka en collaboration avec deux finlandais (FRANTTI & NIEMINEN) ont étudié théoriquement l'ODCP  $Ba_2MnWO_6$  à l'aide de VASP<sup>21</sup> [93]. La GGA+U a été utilisé avec ajustement de la valeur de  $U=(0, 2, 3, 6)$  permettant de s'approcher de la structure de bande et des propriétés magnétique expérimentales. Pour les investigations en AFM, les mailles **cubique simple et orthorhombique** ont été utilisées en AFM-I et AFM-II respectivement. Les calculs ont montré que le composé est plus **stable en AFM-II** avec un paramètre de maille  $a=8.321 \text{ \AA}^{(22)}$ . Un caractère **isolant** a été trouvé pour toutes les valeurs de  $U$ . Il a été révélé que les bandes de valence sont principalement formées à partir d'états Mn(3d) et O(2p), tandis que les bandes de conduction sont dérivées d'états W(5d) et O(2p). Les bandes localisées composées d'états Mn(3d) sont situées dans la bande interdite.

En 2015, un saoudien MUSA SAAD [94] a étudié théoriquement, par DFT-LSDA+U, les composés à base de Mn de structure pérovskite double  $Ba_2MnB'O_6$  ( $B'=W, Re$  et  $Os$ )<sup>23</sup>. L'objectif était l'étude de l'influence de la substitution des cations (5d) en site B' sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Les facteurs de corrections ( $U$  et  $J$ ) ont été pris égaux à (4 eV, 0.9 eV) pour Mn, et (1 eV, 0.9 eV) pour B'. Le traitement s'est fait dans la phase cubique ( $Fm\bar{3}m$ ). Les paramètres de mailles ont été calculés par le logiciel SPuDS<sup>24</sup> [6],  $a=8.227 \text{ \AA}$  (8.291  $\text{\AA}$ ) pour BMWO (BMRO) respectivement. L'état fondamental du  $Ba_2MnWO_6$  est stabilisé en AFM<sup>25</sup> avec un caractère **semi-conducteur** ayant un gap  $E_g=2.05 \text{ eV}$ . Le moment magnétique de spin AFM de (Mn) est nul par LSDA, et égal à ( $M_{Mn} = 4.74 \mu B$ )- ( $M_{Mn} = 4.49 \mu B$ ) par LSDA+U.

Pour les deux autres composés, la LSDA+U a montré un état fondamental **FiM** avec un caractère demi-métallique (HM).

La TDOS( $\uparrow$ ) du **BMRO** montre un demi-gap ( $E_g=2.36 \text{ eV}$ ). Les moments de spin locaux pour B et B' en LSDA+U sont ( $M_{Mn} = 4.78 \mu B$ ) et ( $M_{Re} = -0.76 \mu B$ ), le moment magnétique total FiM est ( $M_{Total} = 4.01 \mu B$ ), très proche de la valeur expérimentale ( $M_{exp} = 3.91 \mu B$ ) [86], [87].

### II- 4.3 La pérovskite double $Sr_2MnWO_6$ (SMWO) :

En 1965, en quête de nouveaux matériaux de structure pérovskite, G. BLASSE, chercheur aux laboratoires de PHILIPS (NETHERLAND) a préparé et étudié par diffraction des rayons X (XRD), un ensemble de matériaux où figure la pérovskite double (SMWO) [95]. Il a constaté que sa structure est

<sup>21</sup> VASP : Acronyme de « Venna Ab-initio Simulation Package »

<sup>22</sup> Valeur supérieur à l'expérimental ! (La GGA est connue par sa sous-estimation des paramètres de maille)

<sup>23</sup> Nous faisons la remarque que l'Osmium ne peut former une DP avec le baryum et le manganèse mais aboutit à une simple structure hexagonale.

<sup>24</sup> SPuDS : Acronyme de « Structure Prediction Diagnostic Software »

<sup>25</sup> Sans précision sur le type I, II ou III.

**cubique** avec un paramètre de maille  $a=8.01 \text{ \AA}$ . Il a suggéré une bivalence pour l'ion Mn et une hexavalence pour l'ion W.

En 2001, une équipe suédoise présidée par A.K. AZAD a préparé ce matériau (**SMWO**) et étudié sa structure nucléaire et magnétique ainsi que ses propriétés magnétiques [96]. L'analyse Rietveld<sup>26</sup> aux températures  $T=(295, 40 \text{ et } 10) \text{ K}$ , a montré une structure **tétragonale** (groupe d'espace  $P4_2/n$ ,  $a=b=8.0119 \text{ \AA}$ ,  $c=8.0141 \text{ \AA}$  à 295 K). Des pics de diffraction magnétique sont apparus à 10 K dû à une configuration **AFM** des spins de Mn conduisant à un dédoublement tridimensionnel de la maille magnétique unitaire. Le moment magnétique total de  $Mn^{2+}$  est trouvé ( $M_{\text{Total}} = 2.27 \mu\text{B}$ ). La transition de l'état PM à l'état AFM est survenue à 13 K.

En 2002, une équipe espagnole (Munoz et al.) a préparé et étudié trois oxydes de Manganèse ( $Sr_2MnWO_6$ ,  $Sr_2MnMoO_6$  et  $Ca_2MnWO_6$ ) par NPD à haute résolution dans la plage des températures allant de 2 K à 70 K [42]. Ces chercheurs ont observé que ces pérovskites doubles cristallisent dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  (**monoclinique**). La  $Sr_2MnWO_6$  (**SMWO**) contenait 3% d'impuretés ( $SrWO_4$ ). Ils ont déduit que Mn est bivalent ( $Mn^{2+}$ ) et W est hexavalent ( $W^{6+}$ ). La structure magnétique a été étudiée par NPD dans la plage des températures ( $2 \text{ K} < T < 40 \text{ K}$ ). La **SMWO** présentait une structure magnétique colinéaire (sans précision s'il s'agit d'une FM, FiM ou AFM). Cette dernière est indexée par le vecteur de propagation  $k=(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  et la transition est apparue exactement à  $T_N=13.7 \text{ K}$ . Le moment magnétique de spin de Mn à 2.4 K est de ( $M_{Mn} = 4.54 \mu\text{B}$ ). La mesure des paramètres de maille, en dessous de  $T=10^\circ\text{K}$ , a donné les valeurs suivantes ( $a=5.6803 \text{ \AA}$ ,  $b=5.6723 \text{ \AA}$ ,  $c=8.0199 \text{ \AA}$ ,  $\text{Beta}=89.936 \text{ deg}$  et  $V=258.41 \text{ \AA}^3$ ).

En 2003, Azad et Eriksson [97] ont réétudié par NPD à haute température, la poudre de ce matériau aux températures de four, 295, 573, 773, et 973 K. Ils ont observé une transition à 973 K vers la structure **cubique**. L'analyse Rietveld a montré que la phase **tétragonale** (groupe d'espace  $P4_2/n$ ,  $a=b=8.0119 \text{ \AA}$ ,  $c=8.0141 \text{ \AA}$ ) à la température ambiante est maintenue jusqu'à 573 K. A 773 K, la symétrie tétragonale primitive change vers la **tétragonale centrée** (groupe d'espace  $I4/m$ ,  $a=5.6935 \text{ \AA}$ ,  $c=8.077 \text{ \AA}$ ) et finalement, à 973 K, devient **cubique à faces centrées** (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ,  $a=8.08648 \text{ \AA}$ ). Ces changements dans la symétrie structurale sont liés aux faibles distorsions des octaèdres du site B. La distribution de charge entre Mn et W est maintenue  $Mn^{2+}$ ,  $W^{6+}$ .

En 2018, nous avons étudié, par **simulation**, la pérovskite **SMWO** dans sa phase **cubique** à faces centrées [98]. Les méthodes GGA, GGA+U ( $U_{Mn}=4 \text{ eV}$ ,  $U_W=1 \text{ eV}$ ) et mBJ-GGA+U ont été utilisées. L'état magnétique a été trouvé **FiM**. La GGA a montré un caractère demi-métallique, avec un demi-gap = 1.02 eV, alors que la GGA+U a révélé un caractère **demi-métallique** avec un demi-gap indirect de 2.8 eV. Quant au mBJ, le caractère demi-métallique est préservé accompagné d'un élargissement du

<sup>26</sup> Rietveld : La méthode de « Hugo Rietveld » est une méthode d'analyse de diffractométrie de rayons X et de Neutrons sur poudre par simulation et ajustement sur le diffractogramme mesuré.

demi-gap vers 4.1 eV. Le moment magnétique total  $M_{\text{Total}}=5.0 \mu\text{B}$ , calculé par GGA+U et mBJ. L'étude élastique a montré que ce matériau est stable mécaniquement, qu'il possède une structure anisotrope fragile et stiffer.

#### II- 4.4 La pérovskite double $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$ (SMRO) :

Dans leur article de 2003 [87], POPOV, GREENBLATT ET CROFT (voir § II.4.1) ont mentionné que la XRD a montré une symétrie **cubique** pour tous les composés synthétisés de la série  $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnReO}_6$  ( $x=0, 0.5, 1, 2$ ). Les paramètres de maille de la SMRO ont été trouvés ( $a=8.0012\text{Å}$ ,  $u=0.2436$  pour  $\text{O}(u,0,0)$ ), le facteur de tolérance  $t_{dp}=0.9609$ , le facteur de désordre des cations ( $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Re}$ )  $S=0.72$ , le moment de spin sur Mn ( $M_{\text{Mn}}=5.44 \mu\text{B}$ ), le moment magnétique de saturation  $M_{\text{sat}} < 3.3 \mu\text{B}$ , son maximum est obtenu pour  $x=1/2$ , la température de transition de phase  $T=30 \text{K}$ , Un état magnétique **FiM** en dessous de  $T_C=120 \text{K}$  et un comportement **semi-conducteur** en dessous de cette température.

En 2004 [99], ils ont revu le composé **SMRO** dans un but de mieux voir l'effet du champ magnétique sur la structure magnétique du composé. Pour cela, ils ont utilisé la NPD à haute résolution. Celle-ci a montré, à la température ambiante (RT), une structure cristallographique de maille **monoclinique primitive** ( $P2_1/n$ , Système de Glazer  $a+b-b-$ ) au lieu d'une maille cubique ( $Fm\bar{3}m$ ). Les paramètres de maille à 8 K sont ( $a=5.65139 \text{Å}$ ,  $b=5.63780 \text{Å}$ ,  $c=7.9731 \text{Å}$ ,  $\text{Vol}=254.034 \text{Å}^3$ ). Ils ont conclu que la distorsion monoclinique produisait des interactions d'échange antisymétriques, conduisant à une structure magnétique **inclinaée**, pour laquelle ils ont proposé un modèle possible. Le moment magnétique sur Mn, ( $M_{\text{Mn}}=4.49 \mu\text{B}$ ) et sur Re, ( $M_{\text{Re}}=0.9 \mu\text{B}$ ). Aucune transition structurale n'a été observée lors du refroidissement ni lors de l'exposition à un champ magnétique externe.

## II- 5 CONCLUSION

A travers cette « revue de la littérature », nous avons rapporté que les matériaux que nous avons choisis sont tous synthétisables. Ils ont été étudiés expérimentalement par XRD et principalement par NPD. Les résultats de ces études ont été raffinées au fil du temps, parfois-même carrément rectifiées. Les auteurs ne sont pas toujours d'accord sur la structure cristalline et le groupe spatial des matériaux étudiés ainsi que de leurs états magnétiques. Une telle possibilité de divergence a été discutée dans le paragraphe (§ II-2.1).

Nous citons l'exemple de la  $\text{Sr}_2\text{MnWO}_6$  dont la structure a été reportée, d'abord, **cubique à faces centrées** (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (en 1965), puis **tétraogonale** dans groupe d'espace  $P4_2/n$  (en 2001), ensuite a été raffinée en **monoclinique** dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  (en 2002). Il a été révélé aussi, qu'en augmentant la température, cette structure peut transiter du tétraogonale primitif (à la température ambiante) vers le tétraogonale centré (mesuré à 773 K) puis vers le cubique à faces centrées

(mesuré à 973 K). Son état magnétique a été signalé parfois FiM, d'autres fois AFM.

Un autre exemple est la structure de la  $Sr_2MnReO_6$  qui a été mentionnée cubique (en 2003) puis rectifiée vers le monoclinique (en 2004). Un dernier exemple, si nous ne citons que ces trois, l'état magnétique de la  $B_2MnReO_6$  qui a été signalé FiM en (1960), puis raffiné en AFM (en 1961), ensuite reporté FiM (en 1972, 1975, et 2003) et aussi en 2006 par une étude théorique.

Les études théoriques, quant à elles, doivent être prises avec certaines précautions. Nous avons constaté certaines erreurs et nous les avons signalés dans les notes de bas de pages. Par exemple le  $Sr_2MnOsO_6$  qui a été étudié parmi les ODPs, alors qu'il ne cristallise pas-du-tout en structure pérovskite. Un autre exemple, les valeurs des paramètres de maille calculés avec la GGA, trouvées supérieures à celles de l'expérimental alors qu'il est connu que cette méthode sous-estime ce type paramètres.

A cause de ces divergences dans les résultats expérimentaux et la non précision parfois de ceux des calculs théoriques, nous avons jugé que de nouvelles investigations sont nécessaires pour une meilleure caractérisation de ces matériaux. Notre laboratoire n'étant pas équipé de matériel permettant la synthèse et les mesures sur ces matériaux de nanostructure, nous les avons étudiés par simulation. Avant d'en discuter les résultats dans le chapitre 4, nous allons présenter, d'abord dans le chapitre 3 suivant, le cadre théorique sur lequel s'est basée notre simulation.

## II- 6 BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. H. Mitchell, Ontario, Canada: Almaz Press Inc., 2002.
- [2] V. M. Goldschmidt, Geochemistry, Oxford : Oxford Univ. Press, 1958.
- [3] R. H. Mitchell, Perovskites : Modern and Ancient, Thunder Bay: Almaz Press Inc., 2000.
- [4] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, Vol. 28, pp. 3384-3392, 1972.
- [5] C. J. Howard et H. T. Stokes, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, Vol. 54, pp. 782-789, 1998.
- [6] M. Lufaso et P. Woodward, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, Vol. 57 (6), pp. 725-738, 2001.
- [7] R. Ward et J. Longo, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 82 (22), p. 5958-5958, 1960.
- [8] S. C. Miller et W. F. Love, "Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Co-representations of Magnetic Space Groups", Pruett: Boulder Col., 1967, p. 1967.
- [9] M. Anderson, K. Greenwood, G. Taylor et K. Poeppelmeier, *Prog. Solid State Chem.* Vol. 22, pp. 197-233, 1993.
- [10] G. King et P. Woodward, *J. Mater. Chem.* Vol. 20, pp. 5785, 2010.
- [11] sept 2018. [En ligne]. Available: <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/basic.xhtml>.
- [12] V. Ting, Y. Liu, R. Withers et E. Krausz, *J. Solid State Chem.* Vol. 177, p. 979, 2004.

- [13] M. L. P. W. P.W. Barnes, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, Vol. 62, p. 384, 2006.
- [14] Y. A. S. A. D. I. W.T. Fu, *J. Solid State Chem.* Vol. 181, p. 2523, 2008.
- [15] W. Fu, R. Götz et D. IJdo, *J. Solid State Chem.*, Vol. 183, p. 419, 2010.
- [16] M. Lufaso, R. Macquart, Y. Lee, T. Vogt et H. Loye, *J. Phys. Condens. Matter* Vol. 18, p. 8761, 2006.
- [17] M. R. Filip et F. Giustino, 7 May 2018. [En ligne]. Available: [https://www.pnas.org/highwire/filestream/807900/field\\_highwire\\_adjunct\\_files/1/pnas.1719179115.sd01.pdf](https://www.pnas.org/highwire/filestream/807900/field_highwire_adjunct_files/1/pnas.1719179115.sd01.pdf).
- [18] S. Vasala et M. Karppinen, *Progress in Solid State Chemistry*, p. doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001, 2014.
- [19] N. Benedek et C. Fennie, *J. Phys. Chem. C* 117, p. 13339, 2013.
- [20] D. Serrate, J. D. Teresa et M. Ibarra, *J. Phys. Condens. Matter* 19, p. 023201, 2007.
- [21] P. M. Woodward, "Structural Distortions, Phase Transitions, and Cation Ordering in the Perovskite and Tungsten Trioxide Structures", Oregon: Oregon State University, 1996.
- [22] J.-H. Choy, J.-H. Park, S.-T. Hong et D.-K. Kim, *J. Solid State Chem.*, Vol. 111, p. 370, 1994.
- [23] S. A. et Filippone, «Modified Goldschmidt tolerance factor calculator for ABX<sub>3</sub> compounds,» Janvier 2016. [En ligne]. Available: <https://jaramillo.mit.edu/modified-goldschmidt-tolerance-factor-calculator-abx3-compounds>.
- [24] E. Cussen et P. Battle, *J. Mater. Chem.* 13, p. 1210, 2003.
- [25] J. Choy, J. Park, S. Hong et D. Kim, *J. Solid State Chem.* 111, p. 370, 1994.
- [26] M. Wakeshima, D. Harada et Y. Hinatsu, *J. Mater. Chem.*, Vol. 10, p. 419, 2000.
- [27] N. Nguyen, F. Sriti, C. Martin, F. Bourée, J. Grenèche, A. Ducouret, F. Studer et B. Raveau, *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 14, p. 12629, 2002.
- [28] P. M. Woodward, *Acta Crystallogr. Section B: Struct. Sci.*, Vol. 53, p. 32, 1997.
- [29] C. Howard, B. Kennedy et P. Woodward, *acta Crystallogr. Section B: Struct. Sci.*, Vol. 59, p. 463, 2003.
- [30] M. Gateshki, J. Igartua et E. Hernández-Bocanegra, *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 15, p. 6199, 2003.
- [31] M. Lufaso, P. Barnes et P. Woodward, *acta crystallogr. section B: Struct. Sci.*, Vol. 62, p. 397, 2006.
- [32] W. Fu et D. IJdo, *J. Solid State Chem.*, Vol. 179, p. 1022, 2006.
- [33] Q. Zhou, P. Blanchard, B. Kennedy, E. Reynolds, Z. Zhang, W. Müller, J. Aitken, M. Avdeev, L.-Y. Jang et J. Kimpton, *Chem. Mater.*, Vol. 24, p. 2978, 2012.
- [34] Q. Zhou, T. Tan, B. Kennedy et J. Hester, *J. Solid State Chem.*, Vol. 206, p. 122, 2013.
- [35] B. Day, N. Bley, H. Jones, R. McCullough, H. Eng, S. Porter, P. Woodward et P. Barnes, *J. Solid State Chem.* 185, p. 107, 2012.
- [36] W. Fu, S. Akerboom et D. IJdo, *J. Solid State Chem.* 180, p. 1547, 2007.
- [37] P. Saines, B. Kennedy et M. Elcombe, *J. Solid State Chem.* 180, p. 401, 2007.
- [38] E. Reynolds, B. Kennedy, G. Thorogood, D. Gregg et J. Kimpton, *J. Nucl. Mater.* 433, p. 37, 2013.
- [39] L. Pauling, *The chemical bond*, vol. 152, Ithaca: Cornell University Press, 1967.
- [40] J.-H. Choy, S.-T. Hong et K.-S. Choi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92, p. 1051, 1996.
- [41] J.-H. Choy, J.-H. Park, S.-T. Hong et D.-K. Kim, *J. Solid State Chem.* 111, p. 370, 1994.

- [42] A. Muñoz, J. Alonso, M. Casais, M. Martínez-Lope et M. Fernández-Díaz, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, p. 8817, 2002.
- [43] C. Wiebe, J. Greedan, P. Kyriakou, G. Luke, J. Gardner, A. Fukaya, I. GatMalureanu, P. Russo, A. Savici et Y. Uemura, *Phys. Rev., Vol. B* **68**, p. 134410, 2003.
- [44] M. Gateshki, J. Igartua et A. Faik, *J. Solid State Chem.* **180**, p. 2248, 2007.
- [45] M. Lufaso, W. Gemmill, S. Mugavero, Y. Lee, T. Vogt et H. Loye, *J. Solid State Chem.* **179**, p. 3556, 2006.
- [46] C. Ritter, M. Ibarra, L. Morellon, J. Blasco, J. García et J. D. Teresa, *J. Phys. Condens. Matter, Vol. 12*, p. 8295, 2000.
- [47] C. Bull, D. Gleeson et K. Knight, *J. Phys. Condens. Matter, Vol. 15*, p. 4927, 2003.
- [48] P. Woodward, J. Goldberger, M. Stoltzfus, H. Eng, R. Ricciardo, P. Santhosh, P. Karen et A. Moodenbaugh, *J. Am. Ceram. Soc., Vol. 91*, p. 1796, 2008.
- [49] P. Battle, J. Goodenough et R. Price, *J. Solid State Chem., Vol. 46*, p. 234, 1983.
- [50] P. Battle et C. Jones, *J. Solid State Chem., Vol. 78*, p. 108, 1989.
- [51] J.-C. Bernier et J. Grenet, *J. Solid State Chem., Vol. 54*, p. 245, 1984.
- [52] A. V. Powell, J. Gore et P. Battle, *J. Alloys Compd., Vol. 201*, p. 73, 1993.
- [53] A. Poddar, S. Das et A. Chattopadhyay, *J. Appl. Phys., Vol. 95*, p. 6261, 2004.
- [54] R. Alonso, M. Falabella et A. López-García, *Phys. B Condens. Matter, Vol. 389*, p. 111, 2007.
- [55] A. Poddar, S. Das et A. Chattopadhyay, *J. Appl. Phys., Vol. 95*, p. 6261, 2004.
- [56] J. Coey et M. Venkatesan, *J. Appl. Phys., Vol. 91*, p. 8345, 2002.
- [57] D. Serrate, J. D. Teresa et M. Ibarra, *J. Phys. Condens. Matter, Vol. 19*, p. 023201, 2007.
- [58] G. Blasse, *Philips Res. Reports, Vol. 20*, p. 327, 1965.
- [59] R. Singh et C. V. Tomy, *Phys. Rev., B Vol. 78*, p. 24432, 2008.
- [60] Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K.-I. Kobayashi et Y. Tokura, *Phys. Rev., Vol. B* **61**, p. 422, 2000.
- [61] A. D. Santos-García, C. Ritter, E. Solana-Madruga et R. Sáez-Puche, *J. Phys. Condens. Matter, Vol. 25*, p. 206004, 2013.
- [62] K. Asai, K. Fujiyoshi, N. Nishimori, Y. Satoh, Y. Kobayashi et M. Mizoguchi, *J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 67*, p. 4218, 1998.
- [63] J. Sánchez-Benítez, M. Martínez-Lope, J. Alonso et J. García-Muñoz, *J. Phys. Condens. Matter, Vol. 23*, p. 226001, 2011.
- [64] J. B. Goodenough, *Phys. Rev., Vol. 100 (2): doi:10.1103/PhysRev.100.564.*, p. 564, 1955.
- [65] J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids., Vol. 6 (2-3) doi:10.1016/0022-3697(58)90107-0*, p. 287, 1958.
- [66] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids., Vol. 10 (2-3): doi:10.1016/0022-3697(59)90061-7*, p. 87, 1959.
- [67] M. Uhl, S. Matar et B. Siberchicot, *J. Magn. Magn. Mater., Vol. 187*, p. 201, 1998.
- [68] G. Koster, L. Klein, W. Siemons, G. Rijnders, J. Dodge, C.-B. Eom, D. Blank et M. Beasley, *Rev. Mod. Phys., Vol. 84*, p. 253, 2012.
- [69] P. Battle, J. Goodenough et R. Price, *J. Solid State Chem., Vol. 46*, p. 234, 1983.
- [70] P. Battle et W. Macklin, *J. Solid State Chem., Vol. 52*, p. 138, 1984.

- [71] P. Battle et C. Jones, *J. Solid State Chem.*, Vol. 78, p. 108, 1989.
- [72] E. Rodríguez, M. López, J. Campo, M. Veiga et C. Pico, *J. Mater. Chem.*, Vol. 12, p. 2798, 2002.
- [73] L. O.-S. Martin, J. Chapman, L. Lezama, J. Sánchez-Marcos, J. R. Fernández, M. Arriortua et T. Rojo, *J. Mater. Chem.*, Vol. 15, p. 183, 2005.
- [74] S. Makowski, J. Rodgers, P. Henry, J. Attfield et J.-W. Bos, *Chem. Mater.*, Vol. 21, p. 264, 2008.
- [75] S. Makowski, J. Rodgers, P. Henry, J. Attfield et J.-W. Bos, *Chem. Mater.*, Vol. 21, p. 264, 2008.
- [76] J. Philip, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. Brandt, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal et D. Sarma, *Phys. Rev.*, Vol. B 68, p. 144431, 2003.
- [77] M. Karppinen, H. Yamauchi et A. V. N. (Ed.), *Frontiers in Magnetic Materials*, Berlin: Springer, 2005, p. 153–184.
- [78] L. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martinez et J. Fontcuberta, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, p. 781, 2001.
- [79] W. Pickett et D. Singh, *Phys. Rev. B* 53, p. 1146, 1996.
- [80] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura et Y. Tokura, *Nature* 395, p. 677, 1998.
- [81] R. Cava, B. Batlogg, J. Krajewski, R. Farrow, L. Rupp, A. White, K. Short, W. Peck et T. Kometani, *Nature* 332, p. 814, 1988.
- [82] T. Mandal, C. Felser, M. Greenblatt et J. Kübler, *Phys. Rev. B*, Vol. 78, p. 134431, 2008.
- [83] J. Longo et R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 83, pp. 2816-2818, 1961.
- [84] A. Sleight, J. Longo et A. Ward, *Inorg. Chem.*, Vol. 1, pp. 245-250, 1962.
- [85] A. W. Sleight et J. F. Weiher, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 33, pp. 679-687, 1972.
- [86] C. P. Khattak, D. E. Cox et F. F. Y. Wang, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 13, pp. 77-83, 1975.
- [87] G. Popov, M. Greenblatt et M. Croft, *Physical Review*, Vol. B 67, p. 024406, 2003.
- [88] J. Cheng et Z. Q. Yang, *phys. stat. sol. (b)* 243, No. 6, pp. 1151-1158, 2006.
- [89] C. P. Khattak, D. E. Cox et F. F. Y. Wang, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 17, pp. 323-325, 1976.
- [90] A. Azad, S. Ivanov, S.-G. Erikssona, J. Eriksena, H. Rundlöfd, R. Mathieu et P. Svedlindhe, *Materials Research Bulletin*, Vol. 36, p. 2215–2228, 2001.
- [91] A. K. Azad, S.-G. Eriksson, S. A. Ivanov, R. Mathieu Et P. Svedlindh, *Ferroelectrics*, Vol. 302:1, pp. 181-185, 2004.
- [92] Y. Fujioka, J. Frantti et M. Kakihana, *J. Phys. Chem.*, Vol. B 110, pp. 777-783, 2006.
- [93] Y. Fujioka, J. Frantti et R. M. Nieminen, *J. Phys. Chem.*, Vol. B 112, p. 6742–6746, 2008.
- [94] M. Musa-Saad, *Computational and Theoretical Chemistry*, Vol. 1074, pp. 107-111, 2015.
- [95] G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chim.*, Vol. 27, pp. 993-1003, 1965.
- [96] A. Azad, S. Ivanov, S.-G. Eriksson, J. Eriksen, H. Rundlöf, R. Mathieu et P. Svedlindh, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 237, p. 124–134, 2001.
- [97] A. Azad et S.-G. Eriksson, *Solid State Communications*, Vol. 126, pp. 503-508, 2003.
- [98] B. Djelti, S. Bentata, W. Benstaali, A. Abbad, W. Benosman, Y. Benmalem et S. Cherid, *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, vol. 124, p. 622, 2018.
- [99] G. Popov, M.V. Lobanov, E.V. Tsiper, M. Greenblatt, E.N. Caspi, A. Borissov, V. Kiryukhin, J.W. Lynn, *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 16 135-145, 2004

## **Chapitre 3**

# **CALCUL AB-INITIO ET CODE WIEN2K**

## TABLE DES MATIERES DU CHAPITRE III

|            |  |     |
|------------|--|-----|
|            | <b>(A) LE CALCUL AB-INITIO</b> .....   | 75  |
| III-1      | Introduction .....   | 75  |
| III-2      | Equation de Schrödinger pour un système multi-cores dans un potentiel cristallin ..... | 75  |
| III-3      | Résolution classique de l'équation du Schrödinger .....                                | 76  |
| III-3.1    | Approximation des ions core .....  | 78  |
| III-3.2    | Approximation de BORN-OPPENHEIMER 1927 .....   | 78  |
| III-3.3    | Approximation des électrons indépendants dite de HARTREE (1928) .....                  | 80  |
| III-3.4    | Approximation de HARTREE-FOCK (1930) .....   | 81  |
| III-3.5    | Conclusion sur la résolution par des méthodes traditionnelles : .....                  | 82  |
| III-4      | Résolution de l'équation de Schrödinger par DFT .....                                  | 82  |
| III-4.1    | Fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) .....                    | 82  |
| III-4.2    | Approximation THOMAS-FERMI (1928) .....  | 82  |
| III-4.3    | Approche de HOHENBERG-KOHN (1964) .....  | 83  |
| III-4.4    | Approche de Kohn-Sham (1965) .....   | 85  |
| III-4.5    | Résolution numérique des équations de Kohn-Sham .....                                  | 87  |
| III-5      | Approximation de la densité locale (LDA) .....   | 87  |
| III-5.1    | Limites de l'approximation LDA .....   | 88  |
| III-5.2    | Approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA) : .....                    | 89  |
| III-6      | Approximation des gradients généralisés (GGA) .....                                    | 90  |
| III-7      | Emploi du terme de HUBBARD .....   | 91  |
| III-8      | Les fonctionnelles hybrides .....  | 91  |
| III-9      | Approximation GW .....   | 92  |
| III-10     | Potentiel de BECKE-JOHNSON (BJ) et sa modification (mBJ) .....                         | 92  |
| III-11     | Choix des bases et des potentiels .....  | 95  |
| III-11.1   | Théorème de Bloch .....  | 96  |
| III-11.2   | Ondes planes (PW) et ondes planes augmentées (APW) .....                               | 96  |
| III-11.3   | Les méthodes tout électron (FP-LAPW) .....   | 97  |
| III-11.4   | La méthode des pseudo-potentiels .....   | 98  |
|            | <b>(B) LE CODE WIEN2K</b> .....  | 99  |
| III-12     | Description du code Wien2k .....   | 99  |
| III-13     | Les bases du code Wien2k .....   | 102 |
| III-13.1   | Conditions aux limites périodiques .....   | 102 |
| III-13.2   | Echantillonnage dans la première zone de BRILLOUIN .....                               | 103 |
| III-13.3   | Choix de l'énergie de coupure .....  | 104 |
| III-14     | Calcul des propriétés d'un solide cristallin à l'aide de Wien2k .....                  | 104 |
| III-14.1   | Optimisation géométrique .....   | 104 |
| III-14.2   | Propriétés électroniques .....   | 106 |
| III-14.2.1 | La densité d'état électronique .....   | 106 |
| III-14.2.2 | La Structure de Bandes .....   | 106 |
| III-14.2.3 | La densité de charges .....  | 107 |
| III-15     | Conclusion .....   | 107 |
|            | <b>(C) BIBLIOGRAPHIE</b> .....   | 99  |

## (A) LE CALCUL AB-INITIO

### III-1 Introduction

Les théories classiques basées sur des méthodes empiriques ou semi-empiriques ont fourni, dans le passé, une compréhension précieuse des propriétés et des phénomènes de matériaux. Cependant, à mesure que l'échelle des intérêts descend vers les nano-échelles, l'importance d'un traitement quantique augmente.

Les informations les plus fondamentales d'un cristal donné, par exemple les propriétés structurales, mécaniques, électriques, vibratoires, thermiques et optiques, sont liées à sa structure électronique, qui elle, peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger.

### III-2 Equation de Schrödinger pour un système multi-cores dans un potentiel cristallin

Le problème général d'un système multi-cores (de  $n$  électrons et  $N$  noyaux), peut être posé sous la forme d'une équation de Schrödinger résumant le mouvement de toutes les particules présentes dans ce système. Dans un processus stationnaire (c.f. § I-25.2), cette équation s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_{tot} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{tot} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.1)$$

dans laquelle :

- $\hat{H}_{tot}$  représente l'opérateur hamiltonien de l'énergie totale d'un système à plusieurs corps ;
- la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  est une fonction de toutes les coordonnées électroniques et nucléaires, indépendante du temps ;
- $E_{tot}$  représente l'énergie totale du système décrit par  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ ;
- $\vec{r} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$  : représente le vecteur « coordonnées » de l'ensemble des électrons et  $\vec{R} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$  le vecteur « coordonnées » de l'ensemble des noyaux.

Les propriétés d'un tel système sont définies par sa fonction d'onde  $\Psi$ , dont l'Hamiltonien total  $\hat{H}$  non relativiste (traitement non-relativiste de l'énergie cinétique) résulte uniquement des énergies cinétiques et des interactions électrostatiques : (électron-électron, électron-noyau, noyau-noyau).

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (3.2)$$

où

$$\hat{T}_e(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 \quad \text{Opérateur énergie cinétique des électrons} \quad (3.3a)$$

$$\hat{T}_N(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_I^N \nabla_I^2 \quad \text{Opérateur énergie cinétique des noyaux} \quad (3.3b)$$

$$\hat{V}_{ee}(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{Opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre électron et électron} \quad (3.3c)$$

$$\hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad \text{Opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne d'attraction entre noyau et électron} \quad (3.3d)$$

$$\hat{V}_{NN}(\vec{R}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad \text{Opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre noyau et noyau} \quad (3.3e)$$

Dans ces expressions :

- $M$  et  $m$  désignent respectivement les masses du noyau  $I$  et de l'électron  $i$ ,
- $\vec{R}_{IJ}$  et  $\vec{r}_{ij}$  représentent respectivement les positions nucléaires et électroniques,
- $Z_I$  et  $Z_J$  correspondent aux numéros atomiques des noyaux  $I$  et  $J$ ,
- Le produit  $4\pi\epsilon_0$  représente la permittivité du vide. ( $e$ ) est la charge de l'électron.

Dans le système des unités atomiques (c.f. § I-19), l'écriture simplifiée de l'hamiltonien devient alors :

$$\hat{H}_{tot} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2M} \sum_I^N \nabla_I^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.4)$$

L'équation (3.1), constituant un problème de N-corps, est impossible à résoudre sans approximations. Ceci-dit, notons d'abord que les termes  $\hat{T}_e(\vec{r})$  et  $\hat{V}_{ee}(\vec{r})$ , opérateurs désignant respectivement l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle électron-électron, sont **universels** ; indépendants du type du système à  $n$ -électrons étudié. Ainsi, en considérant que  $\hat{T}_N(\vec{R})$  est négligeable et que  $\hat{V}_{NN}(\vec{R})$  est presque constant (approximation adiabatique : (c.f. § III-3.2)), les informations spécifiques au système étudié (types d'atomes, leur positions...) sont confinées uniquement dans l'opérateur  $\hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R})$ .

### III-3 Résolution classique de l'équation du Schrödinger

Différentes approximations, universellement adoptées dans les méthodes **ab-initio**, permettent de résoudre cette fameuse équation. La première, est l'approximation de **BORN-OPPENHEIMER**, qui repose

sur le *découplage des dynamiques nucléaire et électronique* (c.f. § III-3.2). Cette approximation est incontournable, mais elle peut s'avérer sévère pour certains systèmes lorsque le couplage qu'on a négligé est très fort. Le mieux qu'on puisse faire dans un tel cas est de réintroduire ce couplage à posteriori.

A cause de la complexité des interactions *électron-électron*, cette approximation ne suffit cependant pas, à elle seule, pour permettre la résolution de l'équation de Schrödinger. C'est pourquoi, elle est toujours couplée à l'approximation de **HARTREE** (c.f. § III-3.3), qui considère les électrons comme indépendants (c.à.d. sans corrélation ; chacun d'entre eux évolue dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons) et celle de **HARTREE-FOCK** (c.f. § III-3.4), qui tient en compte de l'antisymétrie des fonctions d'ondes à travers le déterminant de **SLATER** (voir § I-27).

D'autres approximations sont ensuite utilisées dans le cadre de la **DFT**<sup>1</sup> pour définir le *potentiel d'échange-corrélation (XC<sup>2</sup>)* (§ I-14 et 15) dont la forme exacte reste inconnue. L'introduction du potentiel **XC** permet de rajouter, de manière approchée, les corrélations électroniques préalablement négligées dans le cadre de l'approximation de **HARTREE** et même dans celle de **HARTREE-FOCK**.

Certaines approximations du potentiel **XC** sont plus précises que d'autres selon le système étudié, et actuellement, plusieurs algorithmes sont disponibles, qui peuvent être utilisés selon la problématique et le matériau traité. Les approximations du potentiel **XC** les plus connues sont : L'approximation de la *densité locale (LDA)*<sup>3</sup> et celle du *gradient généralisé (GGA)*<sup>4</sup> (§ III.5 et 6).

Dans la LDA, l'énergie d'échange-corrélation, est calculée en considérant le système traité sous forme d'un gaz d'électrons *localement homogène*, et donc d'une *densité uniforme*. Cependant la GGA, tient en compte de l'*inhomogénéité* des systèmes et donc de la variation spatiale de la densité électronique. Les domaines d'applications de la LDA et de la GGA restent restreints aux états fondamentaux. Par contre, l'approximation (**GW**)<sup>5</sup>, basée sur la fonction de **GREEN G** et l'interaction coulombienne écrantée **W**, peut accéder aux états électroniques excités grâce à un paramètre de discontinuité du potentiel d'échange-corrélation, noté  $\Delta$ . L'approximation GW donne des résultats plus proches de ceux de l'expérience (notamment la largeur de la bande interdite « *gap* ») mais elle nécessite des moyens de calcul plus puissants. Afin de remédier à ce problème, une autre approche a été développée : le potentiel d'échange de **BECKE et JOHNSON (BJ)**, et sa modification (**mBJ**) qui sont des manières plus simples et moins coûteuses que la GW pour compenser la sous-estimation des énergies de gap produites par les approximations standards de la DFT telles que la LDA et la GGA.

---

<sup>1</sup> DFT : Acronyme de « *Density Functional Theory* » voir chapitre 1, section 40

<sup>2</sup> XC potential : Acronyme de « *Exchange-Correlation potential* »

<sup>3</sup> LDA : Acronyme de « *Local Density Approximation* »

<sup>4</sup> GGA : Acronyme de « *Generalized Gradient Approximation* »

<sup>5</sup> GW : Acronyme de « *Green's function and screened coulomb interaction* »

Nous allons appliquer cette série d'approximations à l'hamiltonien de Equation (3.4) jusqu'à arriver à décomposer l'équation de Schrödinger globale (3.1) sous la forme d'un système d'équations décrivant chacune l'état stationnaire d'un seul électron exprimé par l'équation (1.7).

### III-3.1 Approximation des ions core

Cette première approximation consiste à distinguer les électrons de valence de ceux des orbitales profondes. Celles-ci sont localisées près du noyau et forment avec lui une entité "ion" que l'on appellera (*ion core*). L'approximation revient donc à considérer dans les équations (3.3 et 3.4) que les indices  $I$  et  $J$  repèrent les "ions" (dans le cas du Mn par exemple, les noyaux plus les orbitales pleines  $1s^2$ ,  $2s^2$ ,  $2p^6$ ,  $3s^2$  et  $3p^6$ ), et que les indices  $i$  et  $j$  ne repèrent que seuls les électrons de valence (dans le cas du Mn par exemple, ceux des orbitales externes  $3d^5$  et  $4s^2$ ).

Pour respecter le langage ordinaire, désormais nous appellerons « noyaux » ces « ions core ».

### III-3.2 Approximation de BORN-OPPENHEIMER 1927

Les noyaux, beaucoup plus lourds que les électrons (1836 fois dans le cas de l'hydrogène), bougent beaucoup plus lentement que ces derniers (typiquement un noyau est 100 fois plus lent qu'un électron). **BORN et OPPENHEIMER** ont proposé un schéma qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Ils ont considéré que les électrons ajustent instantanément leurs trajectoires à celles des noyaux ; ou bien que, par rapport aux électrons les noyaux sont pratiquement immobiles. Par contre, les noyaux ne peuvent pas répondre au mouvement des électrons qui se déplacent très vite ; ils ne voient qu'un *potentiel moyen*.

Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux  $\hat{T}_N(\vec{R})$  peut être négligée dans un premier temps et leur énergie potentielle répulsive  $\hat{V}_{NN}(\vec{R})$  devient une constante. Celle-ci n'affecte pas la forme de la fonction d'onde du système, elle ajoute juste un décalage à son énergie qui devient:  $E = E_{tot} - \hat{V}_{NN}(\vec{R})$ .

Ce découplage de la *dynamique électronique et nucléaire* est connu sous le nom **d'approximation adiabatique** ou approximation de BORN-OPPENHEIMER (BO) [1] et permet de subdiviser le système en deux sous-systèmes appariés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux (Eq. 3.5). La fonction d'onde peut se mettre sous la forme :

$$\Psi \cong \Psi_{BO} = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_0) \cdot \Psi_N(\vec{R}) \quad (3.5)$$

où

- $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_0)$  est la fonction d'onde pour l'ensemble des électrons, dépendante de la *position d'équilibre* ( $\vec{R}_0$ ) des noyaux,
- $\Psi_N(\vec{R})$  est la fonction d'onde pour l'ensemble des noyaux « ions-core », indépendante de la position des électrons.

Et l'hamiltonien s'écrit comme la somme de trois termes :

$$\hat{H}_{tot} \cong \hat{H}_{BO} = \hat{H}_N(\vec{R}) + \hat{H}_e(\vec{r}, \vec{R}_0) + \hat{H}_{eN}(\vec{r}, \delta\vec{R}) \quad (3.6)$$

où

- $\hat{H}_N(\vec{R}) = \hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R})$  n'agit que sur les noyaux, (3.7)

- $\hat{H}_e(\vec{r}, \vec{R}_0) = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}_0)$  n'agit que sur les électrons, (3.8)

- et  $\hat{H}_{eN}(\vec{r}, \delta\vec{R})$  décrit l'effet, sur les électrons, du déplacement ( $\delta\vec{R} = \vec{R} - \vec{R}_0$ ) des noyaux autour de leur position d'équilibre. C'est l'interaction **électron-phonon** que l'on ne prend pas en compte dans le calcul de la structure de bande, mais qui peut être traitée comme une perturbation dans le calcul du transport.

Compte tenu de ces approximations, l'équation de Schrödinger se sépare en deux équations :

1. Une équation purement électronique :

$$\hat{H}_e(\vec{r}, \vec{R}_0) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_0) = E_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_0) \quad (3.9)$$

2. Une équation purement nucléaire :

$$\hat{H}_N(\vec{R}) \Psi_N(\vec{R}) = E_N \Psi_N(\vec{R}) \quad (3.10)$$

En considérant, dans l'équation (3.7), que  $\hat{T}_N$  est nul et  $\hat{V}_{NN}$  est constant, la position des noyaux devient alors juste un paramètre, et le problème revient à résoudre l'équation de Schrödinger purement électronique (3.9) dans le champ des noyaux supposés fixes. Explicitement, elle a la forme :

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{0I}|} \right] \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_0) = E_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_0) \quad (3.11)$$

qui peut être notée de manière allégée et d'une façon générale sous la forme :

$$\mathbf{H}\psi = [\mathbf{T} + \mathbf{U} + \mathbf{V}_{ext}]\psi = \mathbf{E}\psi \quad (3.12)$$

Cet Hamiltonien  $\mathbf{H} = \hat{H}_e(\vec{r}, \vec{R}_0)$  est composé de 3 opérateurs :

1.  $\mathbf{T} = \hat{T}_e(\vec{r})$  : L'énergie cinétique des électrons (somme de termes mono-électronique),
2.  $\mathbf{U} = \hat{V}_{ee}(\vec{r})$  : L'énergie de répulsion électron-électron (termes à 2-électrons)
3.  $\mathbf{V}_{ext} = \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}_0) + \mathbf{V}_0$  : L'énergie potentielle externe formée par l'énergie d'attraction électron-noyau (termes monoélectroniques) et celle apportée par un éventuel potentiel extérieur  $\mathbf{V}_0$ .

Ce résultat montre que les propriétés des cristaux, ou des matériaux en général, sont caractérisées essentiellement par le comportement des électrons de valence (les électrons de cœur restent fortement liés aux noyaux).

Grace à l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe. L'équation de Schrödinger n'admet pas de solutions analytiques sauf pour des cas très simples des atomes hydrogénoïdes (§ I-25). La difficulté à décrire les électrons en interaction oblige à passer par d'autres approximations pour résoudre ce problème.

### III-3.3 Approximation des électrons indépendants dite de HARTREE (1928)

Cette approximation est basée sur la *notion des électrons indépendants* (sans corrélations de positions ni de spins) [2], chaque électron évolue dans le champ électrostatique moyen ( $\Phi$ ) créée par les noyaux (ions core) et les autres électrons pairs du système. L'interaction coulombienne entre les électrons se voit donc incluse comme un effet moyen et le terme  $\hat{V}_{ee}$  figurant dans  $\hat{H}_e$  est négligé pour le calcul de la structure de bande et, peut-être traité éventuellement comme une perturbation (interaction électron-électron). Ainsi chaque électron interagit avec le cristal indépendamment des autres électrons. De ce fait, la fonction d'onde multiélectronique (à  $n$  électrons)  $\psi$  se ramène à un produit de  $n$  fonctions d'ondes  $\phi_i$  monoélectronique (à un seul électron):

$$\psi_{\text{approchée}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \cdot \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad (3.13)$$

Les électrons immergés dans ce potentiel électrostatique ont, en unités Hartree, une énergie potentielle  $V_H(\mathbf{r}) = -\Phi(\mathbf{r})$ , appelée communément le « potentiel de Hartree ». Par définition, le potentiel de Hartree satisfait également l'équation de Poisson :

$$\nabla_i^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi \rho(\vec{r}) = -4\pi \sum_{j \neq i}^N |\phi_j|^2 \quad (3.14)$$

La solution formelle de cette équation est donnée par :

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.15)$$

Ce qui signifie, simplement, que chaque élément de volume  $d\mathbf{r}'$  a une charge  $dQ = \rho(\mathbf{r}') \cdot d\mathbf{r}'$  qui génère un potentiel de Coulomb au point ( $\mathbf{r}$ ) donné par  $dQ / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ .

Puisque chaque électron ( $i$ ) de ce système ressent le potentiel de Hartree, sa fonction d'ondes est alors solution de l'équation de Schrödinger monoélectronique, suivante :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}} + V_H(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.16)$$

Où  $V_{ext}$  est le potentiel externe dû aux noyaux et  $V_H(\mathbf{r})$  le potentiel de Hartree représentant l'interaction coulombienne avec le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux.

Pour résoudre ce système d'équations différentielles, Hartree a introduit ce qu'il avait appelé méthode du champ auto-consistant (*Self Consistent Field, SCF*) comme moyen de résolution itérative : A partir des fonctions d'ondes individuelles  $\phi_i^{(1)}(\vec{r})$ , on calcule le potentiel effectif  $V_{eff}^{(1)}$ . On réinjecte, ensuite, ce dernier dans le système que l'on résout, ce qui nous donne une autre série d'orbitales  $\phi_i^{(2)}(\vec{r})$ . A leurs tours, ces orbitales nous donne un autre potentiel  $V_{eff}^{(2)}$ . On itère la procédure jusqu'à la convergence (l'obtention d'un potentiel  $V_{eff}^{(n)}$  identique à celui  $V_{eff}^{(n-1)}$  de l'étape précédente).

L'approximation de Hartree surestime nécessairement la répulsion coulombienne puisqu'elle néglige les corrélations. De plus, les électrons étant considérés sans spin, donc les solutions ne sont pas antisymétriques (voir § I.27) et ne vérifient pas le principe de PAULI (voir § I-16).

### III-3.4 Approximation de HARTREE-FOCK (1930)

En 1930, FOCK [3] a montré que les fonctions d'ondes, solutions des équations de HARTREE (3.16) ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux particules quelconques, et par conséquent ne vérifient pas le principe de Pauli. Il a proposé de corriger cet alias en ajoutant un terme supplémentaire de potentiel d'échange ( $V_X$ ) à l'équation de HARTREE. Il a ainsi obtenu ce qu'on appelle les équations de HARTREE-FOCK :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ext} + V_H(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) + V_X \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.17)$$

Où  $V_X \phi_i(\vec{r})$  est le terme non-local d'échange ajouté :

$$V_X \phi_i(\vec{r}) = - \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \cdot \phi_i^*(\vec{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j(\vec{r}) \quad (3.18)$$

Mais celui-ci compliquait considérablement les calculs. Alors, Fock remplaça la fonction d'onde globale  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  par un déterminant de SLATER (c.f. § I.27) des fonctions d'ondes monoélectroniques, qui est antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules.

Le système d'équations (3.17) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'ondes. Cette approximation de HARTREE-FOCK conduit à de bons résultats. Mais elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie. Elle ne tient pas compte des effets de **corrélations électroniques**. Le traitement des systèmes étendus, comme les solides, reste difficile. Une tentative de son amélioration en incluant des effets de corrélation la rendue extrêmement coûteuse en calcul en fonction du nombre d'électrons. Malgré tout, cette méthode de HARTREE-FOCK reste un point de repère indispensable.

### III-3.5 Conclusion sur la résolution par des méthodes traditionnelles :

A l'aide de ces approches de résolutions traditionnelles, il est possible d'obtenir, à la fin du calcul, la « fonction d'onde » de l'état fondamental du système (état le plus stable) qui décrit la probabilité de connaître les positions des électrons, ainsi que l'énergie de cet état. Malgré les approximations effectuées, ces calculs restent extrêmement complexes et moins précis pour la description des solides cristallins. De plus, les résultats étant obtenus sous formes de fonctions d'ondes, ils sont difficilement interprétables dans la vision traditionnelle.

## III-4 Résolution de l'équation de Schrödinger par DFT<sup>6</sup>

Une nouvelle approche, visant à exprimer l'énergie totale d'un système comme une **fonctionnelle de la densité électronique totale** (§ I-38) et non plus à partir des *fonctions d'ondes des électrons* (§ I-22), constitue une alternative intéressante pour pallier aux limites des méthodes traditionnelles. Bien que cette idée a été proposé à la fin des années 1920 par THOMAS, FERMI et DIRAC, il a fallu attendre 1964 pour qu'un formalisme théorique exacte appelé théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) (§ I.39) soit établi par HOHENBERG, KOHN et SHAM. Cette DFT a réduit le nombre de variables de  $3N$  à 3 variables uniquement (où  $N$  est le nombre total de particules dans le système).

### III-4.1 Fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur l'idée suggérée en 1928 par THOMAS et FERMI qui stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [4]. Ces auteurs ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

HOHENBERG et KOHN, en 1964 [5], ont repris la théorie de THOMAS-FERMI et ont montré qu'il existe une fonctionnelle  $E[\rho(\mathbf{r})]$  énergie en fonction de la densité associée à un principe variationnel, ce qui a permis d'instaurer les bases de la théorie de la fonctionnelle de densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de KOHN et SHAM qui ont proposé, en 1965 [6], une base (un set) d'équations monoélectroniques analogues aux équations de HARTREE-FOCK (3.17) à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

### III-4.2 Approximation THOMAS-FERMI (1928)

Peu après l'article original de SCHRÖDINGER, THOMAS [7] et FERMI [8] ont proposé en 1928, une méthode alternative de résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la seule densité électronique

---

<sup>6</sup> DFT : acronyme de « *Density functional theory* »

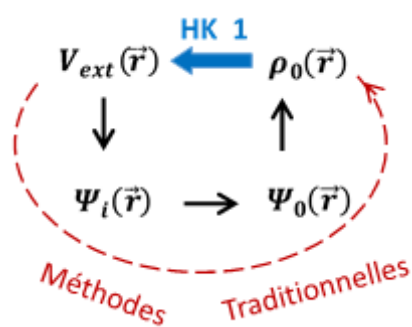
$\rho(\mathbf{r})$ . Cette méthode fait l'hypothèse que les mouvements des électrons sont décorrélés et que l'énergie cinétique (proportionnelle à  $\sqrt[3]{[\rho(\mathbf{r})]^5}$ ) peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats obtenus dans le cas des électrons libres. Un peu plus tard, DIRAC [9] a proposé de prendre en compte les effets d'échange en incorporant un terme venant de la densité d'énergie d'échange dans un *gaz homogène d'électrons*. Cette méthode a été appliquée avec succès dans le domaine de la physique des plasmas, malgré qu'elle était assez rudimentaire et n'autorisait pas l'étude des molécules.

### III-4.3 Approche de HOHENBERG-KOHN (1964)

L'approche développée par Pierre HOHENBERG et Walter KOHN a permis de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par THOMAS et FERMI par une théorie **exacte** d'un système à plusieurs corps. La reformulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur **deux théorèmes essentiels** qui furent énoncés et démontrés par HOHENBERG et KOHN dans leur article de 1964 [5].

**Premier Théorème HK :** « Pour tout système polyélectronique en interaction placé dans un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ , ce potentiel est déterminé de façon unique, à une constante additive près, par la densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$  de l'état fondamental ».

Dans les méthodes *traditionnelles* de résolution de l'équation de Schrödinger, la connaissance du potentiel externe  $V_{ext}$  permettait de déterminer les différents états électroniques (les fonctions d'ondes  $\Psi_i$ ) ainsi que l'état fondamental  $\Psi_0$  et la densité électronique qui lui est associée  $\rho_0$ . Le premier théorème HK, vient fermer la boucle (fig. III.1) en permettant de retrouver  $V_{ext}$  à partir de  $\rho_0$ .



Grace à ce théorème, finalement, toutes les propriétés d'un système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique ( $\rho_0$ ) de son état fondamental.

Figure III. 1 : Fermeture de la boucle de résolution traditionnelle de l'équation de Schrödinger grâce au premier théorème de Hohenberg et Kohn.

**Second Théorème HK :** « Il est possible de définir une fonctionnelle universelle  $E_{HK}[\rho(\vec{r})]$  qui permet de déduire l'énergie totale du système à partir de sa densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . De plus, l'énergie exacte de l'état fondamental est le minimum global de  $E_{HK}[\rho(\vec{r})]$ , et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$  ».

Cette propriété est aussi connue sous le nom de « *principe variationnel de HOHENBERG et KOHN* ».

Ce second théorème stipule que l'énergie apparait comme une fonctionnelle de la densité, et que, pour un potentiel extérieur donné, la densité qui minimise cette fonctionnelle est exactement la densité de l'état fondamental considéré à 0 K pour lequel aucun électron ne se trouve dans un état excité.

On peut donc définir une **fonctionnelle universelle** de la densité électronique  $F_{HK}[\rho]$  (la même pour tout système électronique et indépendante du potentiel externe) dite **fonctionnelle de HOHENBERG-KOHN** :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (3.19)$$

Où  $T[\rho(\vec{r})]$  représente la fonctionnelle de l'énergie cinétique du système électronique, et  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  la fonctionnelle concernant le terme d'interaction électron-électrons.

L'énergie totale devient :

$$E \equiv E_{HK}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (3.20)$$

Remarque : Les théorèmes de HOHENBERG et KOHN ont été énoncés pour des systèmes non polarisés en spin, mais leur extension à des systèmes polarisés en spin est immédiate : l'énergie et les propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de *spin up* et *spin down* :

$$E \equiv E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (3.21)$$

**En conclusion**, avec ces deux théorèmes proposés par HOHENBERG et KOHN, le problème posé par la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique est déplacé. Au lieu de chercher à obtenir une bonne approximation sur la fonction d'onde de l'état fondamental du système, on cherche à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité, sans se préoccuper de la fonction d'onde, contrairement à la méthode de HARTREE-FOCK pour laquelle la connaissance initiale de la fonction d'onde du système est nécessaire pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques.

Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, on peut déduire  $V_{ext}(\vec{r})$  et déterminer l'opérateur hamiltonien et à travers cet opérateur, toutes les propriétés de l'état fondamental du système, en particulier son énergie et donc toutes les grandeurs dérivées associées peuvent être calculées.

Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle  $E_{HK}[\rho]$  et en particulier l'expression de l'énergie cinétique  $T[\rho]$ . En effet, il n'est pas possible, pour un système multiélectronique en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique. Fort heureusement, qu'on sait très bien l'écrire, en l'absence d'interaction, sur une base d'états monoélectroniques  $\{\Psi_{e_i}\}$  notés  $\{\psi\}$ .

### III-4.4 Approche de Kohn-Sham (1965)

Le mouvement des électrons ou des fermions en général, c'est-à-dire la partie cinétique de leur énergie, au contraire à celui des bosons, est particulièrement difficile à décrire à partir de leur densité, à cause des différents états à considérer afin de respecter le principe de Pauli.

Walter KOHN et Lu SHAM ont pensé en 1965 [6] à contourner le problème en remplaçant le système à N-électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un système auxiliaire dont l'énergie cinétique est calculable explicitement. Pour cela, ils ont imaginé un système modèle de N-fermions **sans interactions**, évoluant dans un potentiel effectif qui permet de garantir que le système présente, à l'état fondamental, la même densité que le système réel d'électrons. Ces fermions possèdent le même spin que les électrons et respectent le principe d'exclusion de Pauli. Cependant, en éliminant l'interaction, chaque fermion peut être traité indépendamment, ce qui permet de se ramener à un problème à un **seul corps**. L'énergie cinétique de ce système fictif diffère de celle du système réel, mais a l'avantage de pouvoir s'exprimer directement à partir d'orbitales,  $\phi_i(\mathbf{r})$ , dites de KOHN-SHAM, que l'on peut directement relier à la densité. L'énergie cinétique de ce système fictif est :

$$T_{KS} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2 d\vec{r} \quad (3.22)$$

Elle peut être calculée exactement. En revanche, les orbitales de KOHN-SHAM n'ont pas de signification physique, et seule la somme de leurs carrés est reliée, en tout point, à la densité électronique du système par :

$$\rho_{KS}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.23)$$

Cette idée permet d'exprimer la fonctionnelle énergie totale de HOHENBERG et KOHN (3.20) par l'expression suivante :

$$E_{KS}[\rho] = T_{KS}[\rho] + V_{KS}[\rho] \quad (3.24)$$

Où  $T_{KS}[\rho]$  est la fonctionnelle énergie cinétique des fermions **sans interaction**, et  $V_{KS}[\rho]$  la fonctionnelle potentiel effectif dans lequel ces fermions se déplacent.

Pour garantir une égale densité entre le système réel et le modèle (système fictif), le potentiel effectif doit être choisi comme suit :

$$V_{eff} = V_{KS} = V_{ext} + V_{ee} + (T - T_{KS}) \quad (3.25)$$

Cette reformulation permet de définir un hamiltonien monoélectronique et d'écrire les équations de KOHN-SHAM monoélectroniques pouvant être résolues numériquement :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_{KS}(\vec{r}_i) = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right] \quad (3.26)$$

Cet hamiltonien présente, pour solution, un déterminant de Slater  $\Psi_S$  (c.f. § 1-27). Les orbitales moléculaires dans ce déterminant sont obtenues après résolution de l'équation :

$$\hat{h}_{KS}(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.27)$$

Ces orbitales, à leur tour, permettent de déterminer la valeur de la fonctionnelle d'énergie cinétique sans interaction  $T_{KS}[\rho]$  de l'équation (3.22) et la densité  $\rho_{KS}(\vec{r})$  de l'équation (3.23). Cette densité est la même que celle du système multiélectronique d'origine.

Le potentiel effectif monoélectronique apparaissant dans l'équation (3.27) peut être exprimé de manière détaillée par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_{KS}(\vec{r}) \cdot \rho_{KS}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{XC}[\rho_{KS}(\vec{r})] \quad (3.28)$$

Où  $\vec{r}$  et  $\vec{r}'$  sont les positions de deux électrons, et  $|\vec{r} - \vec{r}'|$  la distance les séparant.

Ce potentiel effectif peut être, aussi, écrit sous une forme contractée selon l'équation :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.29)$$

Où  $V_{ext}$  est le potentiel externe crée par les noyaux, le deuxième terme exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons ( $V_{ee}$ ) et est également appelé potentiel de Hartree ( $V_H$ ). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation et contient, en plus, les corrections à l'énergie cinétique ( $T - T_{KS}$ ).

Le potentiel de l'équation (3.29) dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des fermions indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité, ... etc. Cette approche conduit donc à un traitement dit « **self-consistent field (SCF)** » (ou méthode du champs auto-cohérent) : En partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, du potentiel et des fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

### III-4.5 Résolution numérique des équations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn-Sham qui représentent un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques peuvent être résolues numériquement selon un processus itératif, de manière auto-cohérente (Figure III. 2 ci-contre).

On initialise le cycle auto-cohérent par une valeur de densité arbitraire de départ  $\rho_{\text{init}}$  permettant de calculer les différentes fonctionnelles de densité. Ceci permet de trouver la valeur du potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$  à l'aide de l'équation (3.29). On résout ensuite le système d'équations mono-électronique (3.27).

Les solutions ( $\phi_i$ ) permettent d'obtenir une nouvelle valeur de la densité  $\rho_{\text{KS}}$ . Le cycle de traitement est répété jusqu'à la convergence des différentes grandeurs calculées.

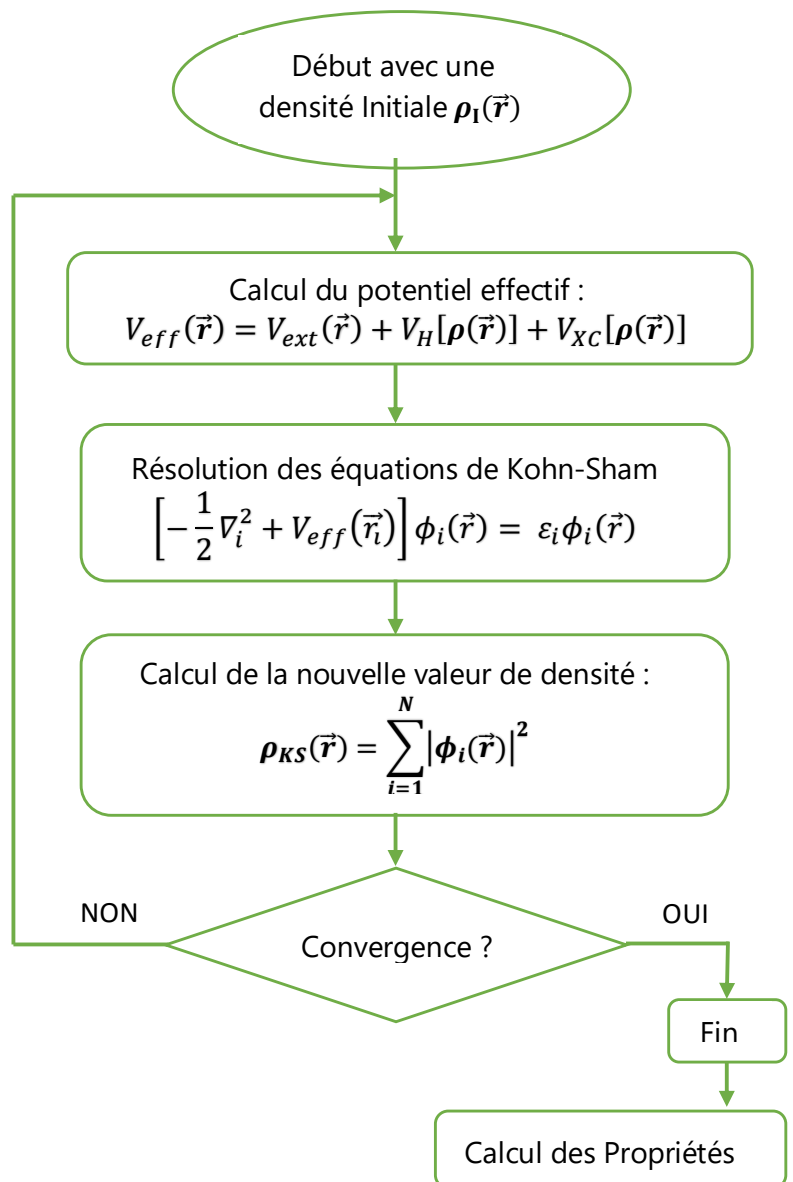


Figure III. 2 : Schéma décrivant le processus itératif (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham

### III-5 Approximation de la densité locale (LDA)<sup>7</sup>

KOHN et SHAM ont fait remarquer dans leur article de 1965 [6] que les solides peuvent souvent être considérés comme proches de la limite d'un gaz homogène d'électrons pour lequel *les effets d'échange et de corrélation sont locaux*. D'où vient l'idée forte de considérer cette énergie d'échange et de corrélation, dans un solide, comme une quantité **quasi locale**, dépendant faiblement des variations de la densité électronique. Il en résulte qu'à chaque point ( $\mathbf{r}$ ), auquel correspond une densité  $\rho(\vec{r})$ , règne

<sup>7</sup> LDA : acronyme de « Local Density Approximation »

un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité. Alors l'énergie d'échange et de corrélation totale  $E_{xc}$  (Traitée comme la somme de deux contributions, d'échange  $E_x$  et de corrélation  $E_c$ ) dans un volume  $\Omega$  peut être exprimée en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule  $\varepsilon_{xc}$  sous forme d'une fonctionnelle de densité :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) \cdot \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] \cdot d^3r \quad (3.30)$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange-corrélation devient :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}}{\partial \rho} \quad (3.31)$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation peut être divisée en une contribution d'échange plus une autre de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{hom}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{hom}[\rho(\vec{r})] \quad (3.32)$$

La contribution d'échange est déterminée analytiquement pour un gaz homogène par [10]:

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int_{\Omega} d^3\vec{r} (\rho(\vec{r}))^{\frac{4}{3}} \quad (3.33a)$$

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \rho^{\frac{4}{3}} \cdot \Omega \quad (3.3b)$$

Où  $E_x^{LDA}$  représente l'énergie d'échange totale dans un volume  $\Omega$ .

La contribution de corrélation a d'abord été estimée par Wigner [11], puis corrigée ensuite par simulation de type Monte-Carlo quantique par des auteurs comme CEPERLEY [12] et plus récemment BECCA et SORELLA [13]. La recherche de fonctions analytiques se rapprochant le plus possible de ces résultats conduit à l'élaboration de diverses fonctionnelles au succès plus ou moins grand.

### III-5.1 Limites de l'approximation LDA

Étant donné que les systèmes réels sont loin du modèle d'un gaz électronique homogène, l'approximation LDA ne fonctionne assez bien que là où la densité de charge varie lentement ; le cas des systèmes covalents et des métaux simples.

Dans de nombreux cas, elle permet d'obtenir une précision équivalente, voir même, meilleure que l'approximation de Hartree-Fock. Son succès est dû en grande partie à l'annulation mutuelle des erreurs commises sur l'estimation de  $E_{xc}$  du moment où la LDA surestime généralement la contribution  $E_x$  et au même temps sous-estime la contribution  $E_c$ .

Les inconvénients typiques de l'approximation LDA sont :

- La sous-estimation des paramètres de maille et des longueurs de liaisons, par conséquent la surestimation de l'énergie cohésive et du module de compressibilité des solides.
- Sous-estime les moments magnétiques orbital et de spin.
- Calcule les écarts entre bande d'énergie avec erreur pouvant atteindre (- 50%).
- Décrit mal les métaux de transition ou en général, les systèmes fortement corrélés (forte localisation des électrons sur des bandes étroites d et f) tels que les oxydes de métaux de transition.

### III-5.2 Approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA<sup>8</sup>) :

La généralisation de la LDA est étendue à la LSDA pour prendre en charge les systèmes présentant une aimantation polarisée. Pour ces systèmes, la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  peut-être décomposée en deux densités de spin : haut et bas (Eq. 3.34) [14],[15] et une nouvelle variable peut-être définie : la densité d'aimantation  $m(\vec{r})$  (Eq. 3.35) [16].

L'énergie d'échange-corrélation, et par conséquent l'énergie totale deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin (Eqs. (3.36) et (3.37))

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (3.34)$$

$$m(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (3.35)$$

$$E = E[\rho, m] = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (3.36)$$

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) \cdot \epsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \cdot d^3r \quad (3.37)$$

ici  $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$  est la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'équation de KOHN et SHAM (3.27) pour les deux canaux de spin s'écrit :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}^{\uparrow}(\vec{r}_i) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i^{\uparrow} \phi_i(\vec{r}) \quad (3.38a)$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}^{\downarrow}(\vec{r}_i) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i^{\downarrow} \phi_i(\vec{r}) \quad (3.38b)$$

Au sein du potentiel effectif de l'équation (3.38), seule la contribution d'échange-corrélation dépend du spin. En revanche, les autres termes d'énergie coulombienne demeurent des fonctionnelles de la densité totale. On écrit alors :

<sup>8</sup> LSDA : acronyme de « *Local Spin Density Approximation* »

$$V_{eff}^{\uparrow}(\vec{r}_i) = V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H[\rho(\vec{r})] + \frac{\delta E_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})}{\delta \rho^{\uparrow}(\vec{r}_i)} \quad (3.39a)$$

$$V_{eff}^{\downarrow}(\vec{r}_i) = V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H[\rho(\vec{r})] + \frac{\delta E_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})}{\delta \rho^{\downarrow}(\vec{r}_i)} \quad (3.39b)$$

### III-6 Approximation des gradients généralisés (GGA)<sup>9</sup>

Dans le but de prendre en considération l'inhomogénéité de la densité électronique des systèmes réels et d'améliorer ainsi l'estimation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, certains auteurs ont eu l'idée de prendre en considération non seulement la densité locale au sein d'une unité de volume mais aussi sa variation, estimée à partir des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  mais aussi du gradient de celle-ci  $\nabla\rho(\vec{r})$ :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) \cdot \{ \varepsilon_X^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_C^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \} \cdot d^3r \quad (3.40)$$

Les fonctionnelles GGA sont construites selon deux procédures différentes. L'une est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux comme les fonctionnelles d'échange notées B (Becke88) [17], PW (Perdew-Wang) [18] ou bien encore mPW (Modified Perdew-Wang) [19]. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (elles sont plus rationnelles), comme les fonctionnelles d'échange P (Perdew86) [20] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [21].

Dans le cadre des méthodes GGA, la dérivée première de la densité est introduite comme une variable dans la fonctionnelle décrivant l'échange-corrélation. L'extension des méthodes GGA est alors de permettre que ce terme dépende de dérivées de la densité électronique de plus haut ordre. Le Laplacien devient alors le terme de second ordre. On parle alors de méthode **meta-GGA**.

Par rapport à l'approximation LSDA, l'approximation GGA peut améliorer la précision sur la valeur de l'énergie totale [21], [22], les énergies d'atomisation [22],[23],[24], les énergies de barrière ou les écarts d'énergie entre différentes bandes [25],[26]. Elle apporte également une correction sur les liaisons chimiques qu'elle a tendance à rendre plus faibles et dont elle augmente leurs longueurs [27]. Cette correction est cependant parfois surestimée par rapport à l'approximation LSDA [28]. Comme attendu, l'approximation GGA donne des résultats relativement meilleurs pour des matériaux présentant des variations spatiales de la densité électronique ; c'est notamment le cas des **oxydes de métaux de transition, dont les pérovskites font partie**, et qui possèdent des électrons très localisés.

Bien que l'approximation GGA et ses différentes variantes aient largement montré leur efficacité de calculs (magnétisme dans les métaux, cohésion, propriétés électroniques de surface de métaux et

<sup>9</sup> GGA : Acronyme de « *Generalized Gradient Approximation* »

de semi-conducteurs, ...), elles ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants. Elles échouent toujours à déterminer les largeurs de bandes interdites. La sous-estimation du gap peut atteindre 50% par rapport aux données expérimentales [29],[30],[31].

### III-7 Emploi du terme de HUBBARD

Au sein des systèmes présentant des électrons *d* ou *f* fortement localisés, l'interaction coulombienne de répulsion est telle que les approximations LDA et GGA seules ne suffisent pas à traiter correctement ces effets de corrélation. Ce qui mène parfois à une description erronée des propriétés électroniques du système. Par exemple, un matériau reconnu expérimentalement comme semi-conducteur peut être prédit comme métallique, d'après les calculs théoriques. Dans ce cas, il convient d'ajouter un terme de correction *U*, dit terme de HUBBARD [32], au potentiel effectif de l'atome considéré : on parle alors de LDA+*U* ou de GGA+*U*.

Différentes voies sont possibles pour inclure ce terme au formalisme de la DFT, menant toutes à des résultats similaires. Parmi celles-ci, l'approche décrite par DUDAREV *et al.* [33] fait intervenir un potentiel d'Hubbard *effectif*,  $U_{eff}$ , qui est la différence entre deux termes : le paramètre d'Hubbard *U*, et l'interaction d'échange *J*.

$$U_{eff} = U - J \quad (3.41)$$

Ces paramètres seront directement intégrés dans l'expression de l'Hamiltonien. Des études systématiques ont été réalisées afin d'établir, pour chacun des éléments de la classification périodique, le couple (*U*, *J*) donnant la description la plus précise des propriétés de l'atome concerné [32]. Ceci dit, pour le même atome, ces paramètres changent d'un matériau à un autre selon sa composition chimique.

### III-8 Les fonctionnelles hybrides

L'emploi de la LDA(+*U*) ou de la GGA(+*U*) dans le cadre de la DFT permet une description étonnamment précise de la plupart des solides et molécules. Cependant, elles génèrent encore quelques erreurs significatives notamment lors du calcul de l'énergie fondamentale de petites molécules et le calcul du gap énergétique des systèmes étendus.

Afin de compenser ces failles, une nouvelle génération de fonctionnelles a été récemment élaborée. Dans ces modèles, la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation fait appel à la fois à des termes issus des méthodes Hartree-Fock et à d'autres, issus du formalisme de la DFT (LDA ou GGA), d'où leur appellation de *fonctionnelles hybrides*.

Actuellement, les fonctionnelles hybrides les plus courantes sont PBE0, HSE03 et B3LYP [31], [34], [35], [36]. Selon la proportion de termes HF/DFT utilisés pour générer une fonctionnelle, celle-ci sera plus ou moins adaptée au calcul d'une propriété précise [37]. Par exemple, les fonctionnelles PBE0 et

HSE03 permettent un meilleur calcul des propriétés structurales, alors que **B3LYP** donne des résultats encore moins précis que ceux obtenus avec la fonctionnelle GGA couramment utilisée [38].

L'emploi de telles fonctionnelles en lieu et en place de la GGA ou de la LDA permet de se rapprocher encore des données expérimentales connues, telles que les paramètres de maille ou encore le gap énergétique de certains systèmes [37]. De manière générale, les fonctionnelles hybrides sont particulièrement **efficaces** pour la description des **molécules** et des **matériaux isolants**, **mais pas pour les systèmes métalliques**. Leur *inconvenient majeur* est que de tels calculs sont généralement plus gourmands en ressources informatiques que pour les fonctionnelles classiques, du fait de l'incorporation de termes de Hartree-Fock.

### III-9 Approximation GW

En 1965, Lars HEDIN [39] a proposé un système d'équations qui mène à la self-énergie<sup>10</sup> électronique exacte. Ces équations sont basées sur deux outils fondamentaux, qui sont les fonctions de Green  $G^{11}$  et l'interaction coulombienne écrantée  $W$  (*Green's function G and screened Coulomb interaction W*). En complément de son système d'équations auto-cohérentes, HEDIN a proposé une approximation sur la self-énergie exacte, dite **approximation GW**. Cette approximation a été publiée par HYBERTSEN et LOUIE [40], ainsi que par GODBY, SCHLÜTER et SHAM [41] et a, depuis lors, montré sa grande qualité dans la description de la structure électronique des systèmes excités par des quasi-particules.

Par exemple, les mesures optiques impliquent des excitations du système sans ajouter ou extraire des électrons. Plutôt, le processus implique deux quasi-particules qui sont l'électron et son trou qui s'attirent entre eux en formant un exciton. Les énergies des quasi-particules sont les solutions de l'équation effective de Schrödinger (celle qui correspond au modèle des électrons indépendants).

A la différence de la DFT, l'approximation GW permet d'accéder aux propriétés excitées du système, et la fonction de Green  $G$  permet d'extraire l'ensemble des observables du système. L'approximation GW a particulièrement fait ses preuves dans le calcul des gaps d'une très large gamme de matériaux. Elle permet une amélioration quasi-systématique des gaps calculés en DFT.

### III-10 Potentiel de BECKE-JOHNSON (BJ) et sa modification (mBJ)<sup>12</sup>

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par BECKE et JOHNSON [42], a été publiée plus tard par TRAN et BLAHA [43]. Il s'agit du potentiel mBJ (dit aussi le potentiel TB : *Tran-Blaha*) qui a été implémenté dans le code ab-initio Wien2k [44] à partir de la version 2k.

<sup>10</sup> La self énergie d'une particule désigne sa capacité de former une paire électron-trou (quasiparticule) et de l'absorber par la suite. Elle décrit les effets non local et dynamique d'échange-corrélation

<sup>11</sup> Une fonction de Green d'une particule étant uniquement fonction de deux variables d'espace et deux variables de temps

<sup>12</sup> mBJ : acronyme de « *modified Becke Johnson Potential* »

TRAN et BLAHA [45] ont testé le potentiel d'échange proposé par BECKE et JOHNSON (BJ) et qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.à.d. le potentiel effectif optimisé (OEP)<sup>13</sup>. Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, TRAN et BLAHA [43] ont introduit une simple modification du potentiel (BJ) original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [31], [35], [46] et la méthode GW [47], [48], [49].

Ce potentiel modifié une seconde fois par KOLLER, TRAN et BLAHA [50] (TB-mBJ) a la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(\mathbf{r}) = c \cdot V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(\mathbf{r})}{\rho_\sigma(\mathbf{r})}} \quad (3.42)$$

où

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\phi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.43)$$

est la densité des électrons pour un spin donné  $\sigma = (\mp \frac{1}{2})$ , et

$$t_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla \phi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \quad (3.44)$$

est la densité de l'énergie cinétique, et

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = - \frac{1}{b_\sigma(\mathbf{r})} \left( 1 - e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_\sigma(\mathbf{r}) \cdot e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} \right) \quad (3.45)$$

est le potentiel de BECKE-ROUSSEL (BR) [51] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

Le terme  $x_\sigma$  dans l'équation (3.45) est déterminé à partir de  $\rho_\sigma(\mathbf{r})$ ,  $\nabla \rho_\sigma(\mathbf{r})$ ,  $\nabla^2 \rho_\sigma(\mathbf{r})$  et  $t_\sigma(\mathbf{r})$  ; tandis que le terme  $b_\sigma(\mathbf{r})$  est calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(\mathbf{r}) = \left[ \frac{x_\sigma^3(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\mathbf{r})}}{8\pi \rho_\sigma(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.46)$$

Dans l'équation (3.42), (c) a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\nabla \rho(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r})$  [43] :

<sup>13</sup> OEP : acronyme de « *Optimized Effective Potential* »

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3\mathbf{r}' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.47)$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables ( $\alpha = -0.012$  (sans dimension) et  $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$ ) et  $\Omega_{cell}$  est le volume de la maille unitaire.

L'équation (3.42) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA pour une densité d'électrons constante (quel que soit la valeur du paramètre  $c$ ) :

$$V_x^{LDA} [\rho(\mathbf{r})] = - \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot (2\rho_\sigma(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}} \quad (3.48)$$

Cette expression est très attrayante car, pour obtenir le potentiel d'échange au point  $\mathbf{r}$ , il suffit de connaître la densité au même point,  $\rho(\mathbf{r})$ . L'expression du potentiel de corrélation est légèrement plus compliquée mais, dans ce cas aussi, seule la densité locale est nécessaire. C'est-à-dire que le potentiel de corrélation à un point donné est déterminé par la densité au même point.

En plus, le potentiel BR,  $V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$  est pris égal au potentiel de Slater,  $V_{x,\sigma}^{Slater}(\mathbf{r})$  qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [52] :  $V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) \approx V_{x,\sigma}^{Slater}(\mathbf{r})$ . Il en résulte que le potentiel BR se réduit à (3/2) du potentiel  $V_x^{LDA}$ , et le second terme de l'équation (3.42) (sans le terme (3c-2)) se réduit en  $(-\frac{1}{2}V_x^{LDA})$  puisque

$$t_\sigma = \left( \frac{3}{20} \right) \cdot (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \cdot (2\rho_\sigma)^{\frac{5}{3}} \quad (3.49)$$

pour une densité constante.

Pour  $c=1$ , le potentiel BJ original est reproduit. En variant  $c$  pour un matériau donné, il a été constaté [43] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à  $c$ . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps,  $c_{opt}$  (la valeur de  $c$  qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de [1.1 à 1.3] alors que pour les solides d'un gap plus large,  $c_{opt}$  est plus grand (sa valeur varie de [1.4 à 1.7]).

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (HSE<sup>14</sup>) [53], TRAN et BLAHA [43] ont utilisé l'équation (3.42) pour ajuster la valeur de  $c$  par rapport à la valeur de  $c_{opt}$ . Cette équation (3.42) est considérée donc comme étant une sorte de *potentiel hybride* dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par  $c$ .

<sup>14</sup> HSE : acronyme de « Screened Hybrid Functional »

### III-11 Choix des bases et des potentiels

Au sein du système d'équations de Kohn et Sham (3.27), le terme d'échange-corrélation peut être établi selon des approximations du genre (LDA, GGA) précédemment décrites. Il reste à définir la partie restante du potentiel effectif du système. Sachant qu'il est possible de traiter séparément les états électroniques de valence et ceux de cœur (voir § III.3.2 : Approximation de Born-Oppenheimer), plusieurs choix sont possibles.

On distingue ainsi deux catégories de potentiels : les potentiels « *tout-électron* » et les « *pseudo-potentiels* ».

- Un potentiel tout-électron peut être total (FP : « Full Potential »), dans le sens où il contient tous les électrons du système sans la moindre approximation, ou de type Muffin-Tin (MF), lorsqu'on suppose que le potentiel est sphérique dans chaque atome du cristal et constant dans la région entre ces atomes (Figure III. 3).
- Dans le cas d'un pseudo-potentiel, seuls les électrons de valence seront traités explicitement lors du calcul, les autres états de cœur étant figés à l'intérieur d'un potentiel constant. Le choix d'un potentiel adapté au type de calcul envisagé conditionne l'exactitude des résultats.



Figure III. 3 : Potentiel cristallin dans la SrTiO<sub>3</sub> : (a) potentiel total et (b) potentiel muffin-tin. [54]

A l'instar du choix du potentiel, le choix de la « *base des fonctions d'onde* » est essentiel, car il détermine l'efficacité du calcul en fonction des propriétés que l'on souhaite étudier. Différentes méthodes faisant appel à différents types de bases ont été établies selon le formalisme de la DFT. Quelle que soit la méthode utilisée, leur *point commun* est la résolution de manière auto-cohérente des équations de Kohn et Sham.

Dans un cristal où règne un potentiel périodique  $V(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = V(\mathbf{r})$  (avec  $\mathbf{a}$  : périodicité du cristal), les solutions des équations de Kohn et Sham ont la forme des ondes de Bloch [55].

### III-11.1 Théorème de Bloch

Soit  $V(\mathbf{x})$  un potentiel de périodicité  $\mathbf{x}_0$ , c.-à-d. tel que  $V(\mathbf{x} + \mathbf{x}_0) = V(\mathbf{x})$ , alors, il existe une base de solutions de l'équation de Schrödinger de la forme :

$$\psi(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \cdot \mathbf{u}_{\vec{\mathbf{k}}}(\mathbf{x}) \quad (3.50)$$

Où  $\mathbf{u}_{\vec{\mathbf{k}}}(\mathbf{x})$  est une fonction de période  $\mathbf{x}_0$ , c.-à-d.  $\mathbf{u}_{\vec{\mathbf{k}}}(\mathbf{x} + \mathbf{x}_0) = \mathbf{u}_{\vec{\mathbf{k}}}(\mathbf{x})$  où l'indice  $\vec{\mathbf{k}}$  permet de différencier les différents états propres correspondants à une même énergie  $E_{\mathbf{k}}$ .

Ces fonctions d'ondes sont appelées les fonctions d'ondes de Bloch.

De même que pour les potentiels, on distingue deux grandes classes de méthodes au sein de la DFT : Les méthodes tout-électron et les approches pseudo-potentiels. Parmi les méthodes tout-électron, nous présenterons celle des ondes planes (PW)<sup>15</sup> et des ondes planes augmentées (APW)<sup>16</sup> puis nous décrirons la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)<sup>17</sup>.

### III-11.2 Ondes planes (PW) et ondes planes augmentées (APW)

Une onde plane stationnaire est une onde spatialement périodique appartenant à l'espace réel, sa périodicité étant définie pour tout vecteur d'onde  $\vec{\mathbf{K}}$  de l'espace réciproque.

$$f(\vec{\mathbf{r}}) = C_{\vec{\mathbf{K}}} \cdot e^{i\vec{\mathbf{K}}\cdot\vec{\mathbf{r}}} \quad (3.51)$$

Où  $C_{\vec{\mathbf{K}}}$  est l'amplitude complexe de l'onde.

Le choix d'une base constituée d'ondes planes peut s'avérer judicieux, en majeure partie, grâce à la simplicité de ces fonctions qui ne nécessitent aucune supposition sur la forme de la fonction d'onde finale. La mise en équation du système sera beaucoup plus simple que dans le cas d'un ensemble de bases localisées autour des atomes.

En 1937, Slater [56] proposa d'améliorer ce modèle en divisant l'espace en deux régions : des sphères sans chevauchements « **Muffin-Tin** » de rayon  $R\alpha$  autour des atomes et une zone **interstitielle** entre les atomes (Figure III. 4), et de traiter séparément ces deux régions.

<sup>15</sup> PW : acronyme de « *Plane Waves* »

<sup>16</sup> APW : acronyme de « *Augmented Plane Waves* »

<sup>17</sup> LAPW : acronyme de « *Linearized Augmented Plane Waves* »

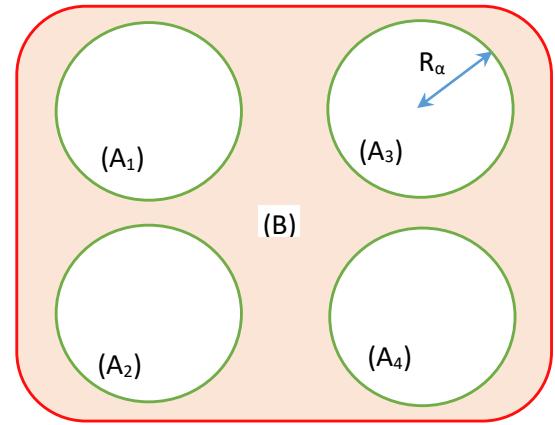


Figure III. 4 : Subdivision de la maille élémentaire en sphères atomiques (A<sub>i</sub>) et en région interstitielle (B)

Dans les régions proches du noyau ( $r < R_\alpha$ ), l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isolé, le potentiel est de symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des **fonctions radiales** représentant les solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger. Tandis qu'entre les sphères ( $r > R_\alpha$ ), les électrons sont plus ou moins « libres », leur potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées pour leurs descriptions sont des **ondes planes**.

Les fonctions d'ondes qui possèdent à la fois l'enveloppe d'une onde plane dans la région interstitielle et l'enveloppe radiale dans la partie sphérique sont alors appelées **ondes planes augmentées** (APW) :

$$\begin{cases} \psi(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} \cdot Y_{lm}(\vec{r}) \cdot U_l(\vec{r}, E_l) , & \text{pour } r < R_\alpha \\ \psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_K C_{\vec{K}} \cdot e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} , & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (3.52)$$

Où  $\psi(\vec{r})$  est la fonction d'onde,  $\Omega$  le volume de la maille unitaire,  $Y_{lm}$  les **harmoniques sphériques**,  $A_{lm}$  les coefficients de leur développement et  $U_l(\vec{r}, E_l)$  est la solution radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left[ -\frac{\partial}{\partial \vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] \cdot \vec{r} \cdot U_l(\vec{r}, E_l) = 0 \quad (3.53)$$

### III-11.3 Les méthodes tout électron (FP-LAPW)

Les méthodes LAPW sont une amélioration des méthodes APW. Les fonctions de base utilisées dans la région interstitielle sont toujours des ondes planes, mais cette fois-ci, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(\vec{r}, E_l)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$  par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ . Les fonctions  $U_l(\vec{r}, E_l)$  sont définies exactement comme dans la méthode APW et les fonctions  $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$  doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\left[ -\frac{\partial}{\partial \vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] \cdot \vec{r} \cdot \dot{U}_l(\vec{r}, E_l) = \vec{r} \cdot U_l(\vec{r}, E_l) \quad (3.54)$$

La fonction d'onde s'écrit ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} \cdot U_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm} \cdot \dot{U}_l(\vec{r}, E_l)] \cdot Y_{lm}(\vec{r}), \quad \text{pour } r < R_\alpha \\ \psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} \cdot e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}, \quad \text{pour } r > R_\alpha \end{array} \right. \quad (3.55)$$

Cette linéarisation des méthodes APW améliore la convergence des calculs et fournit des résultats de meilleure qualité. Dans le cadre des méthodes « FP-LAPW », on associera à cette base de fonctions APW linéarisées, un potentiel tout électron total (FP : « Full Potential »). Cette méthode (implémentée dans le code Wien2k) est actuellement la plus précise, bien que très lourde à manipuler. Un moyen d'alléger le traitement de telles fonctions est de distinguer les électrons de cœur de ceux de valence, et de ne traiter que ceux qui participent effectivement aux liaisons. Cette idée a donné naissance aux pseudo-potentiels.

### III-11.4 La méthode des pseudo-potentiels

Au sein d'un solide ou d'une molécule, seuls les électrons de valence participent à la liaison chimique et donc aux différentes propriétés qui en découlent. On peut donc choisir de ne pas traiter individuellement les électrons de cœur, mais de les remplacer ensemble par un potentiel effectif, appelé **pseudo-potentiel**. La construction d'un pseudo-potentiel se fait à partir d'un atome isolé pour lequel est imposé que les énergies propres obtenues avec le pseudo-potentiel soient égales aux énergies atomiques réelles. Par la suite, les fonctions d'ondes des électrons de cœur seront définies sur la base de ces résultats au lieu d'être calculées. Ceci permet de simplifier le problème et de réduire considérablement les temps de calcul. Un gain d'autant plus profitable lorsque le système contient des atomes lourds.

Cependant, leur simplicité formelle a un prix : il a été observé que les éléments de la première ligne, certains métaux de transition et les terres-rares sont coûteux en ressources informatiques lorsqu'ils sont étudiés à l'aide de pseudo-potentiels standard à norme conservée [57]. De nombreuses tentatives ont été faites afin de générer des pseudo-potentiels plus doux (dans le sens où peu d'ondes planes sont nécessaires) et transférables, c'est-à-dire qu'il peut être utilisé de la même manière, quel que soit l'environnement dans lequel l'élément se trouve (molécule, cluster, solide, surface, isolant, métal...).

L'une des approches les plus avancées est le principe des pseudo-potentiels **ultra-doux (US-PP)** présentés par VANDERBILT [58], pour lesquels un très faible nombre d'ondes planes a été utilisé. Mais son succès est partiellement freiné par la difficulté à construire de tels pseudo-potentiels. En effet, trop de paramètres (plusieurs rayons de coupure) doivent être choisis, et restreindre le nombre d'ondes planes au sein du pseudo-potentiel implique qu'il ne sera adapté que pour un environnement spécifique [59].

Bien souvent, des tests extensifs sont donc nécessaires pour obtenir un US-PP hautement précis et transférable. Malgré cela, l'association d'une base à ondes planes avec l'approximation du pseudo-potential demeure parmi les techniques les plus efficaces en matière de modélisation des matériaux [16].

## (B) LE CODE DE CALCUL WIEN2k

### III-12 Description du code Wien2k

Le code WIEN2k [60] tout comme ses prédécesseurs WIEN95 et WIEN97 [61] est un ensemble de sous-programmes indépendants qui sont reliés entre eux via des scripts C-SHELL. Ils sont développés en FORTRAN90 par BLAHA, SCHWARZ, MADSEN et leurs collaborateurs [62] de l'université de Vienne (AUTRICHE).

Il bénéficie d'améliorations et de mise à jours continues jusqu'à la version la plus récente WIEN2k-2019. Ce code a fait ses preuves en permettant le traitement, avec succès, de différents systèmes organiques et inorganiques. Sa procédure de calcul ab-initio se fait en quatre étapes majeures comme le montre la Figure III. 5 ci-contre :

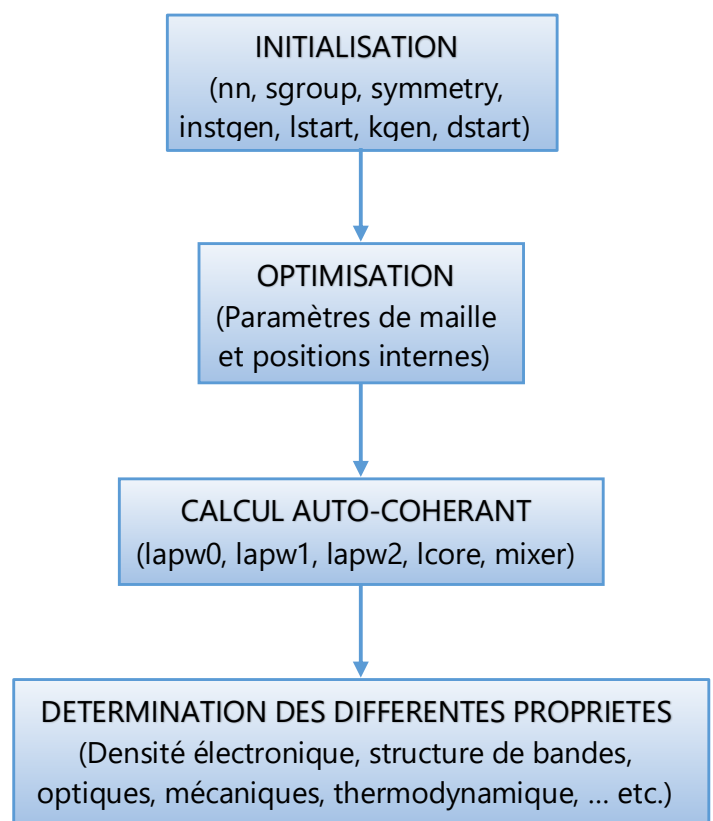


Figure III. 5 : Les étapes de calcul ab-initio à l'aide du code WIEN2k

**Dans la première étape**, l'initialisation consiste à générer la densité électronique de départ, à partir d'un calcul atomique. Différentes opérations sont alors effectuées grâce à l'ensemble de sous-programmes suivant :

- **NN** fournit les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes afin de déterminer les rayons atomiques des sphères Muffin-Tin.
- **SGROUP** détermine le groupe d'espace de la structure.

- **SYMMETRY** permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **INSTKGEN** permet de spécifier la polarisation en spin de chaque atome.
- **LSTART** permet de générer les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques seront traitées dans le calcul de la structure de bandes (états de cœur ou de valence).
- **KGEN** génère une maille de points  $k$  dans la zone de Brillouin (BZ)
- **DSTART** génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (self-consistent, noté SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**.

Dans une deuxième étape, les paramètres de maille de la structure sont optimisés par minimisation de l'énergie totale. D'abord, la structure initiale subit des contraintes de pression/dépression un certain nombre de fois, générant à chaque fois une structure à volume différent. Ensuite, l'énergie de l'état fondamentale de chaque structure est recherchée par un calcul auto-cohérent. Le minimum, après ajustement (« fitting ») de la courbe (énergies en fonction des volumes) pointe vers la structure la plus stable énergétiquement.

Dans une troisième étape, L'énergie, la densité électronique et les moments magnétiques de l'état fondamental de la structure la plus stable (obtenue dans l'étape précédente) sont calculées au cours d'un cycle SCF. Ce cycle est initialisé puis répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc...) soit atteint. Un second ensemble de sous programmes est alors utilisé dans cette étape :

- **LAPW0** génère le potentiel de Poisson à partir de la densité
- **LAPW1** calcule les bandes de valences, leurs valeurs propres et leurs vecteurs propres.
- **LAPW2** calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- **LCORE** calcule les états et les densités de cœur.
- **MIXER** génère la nouvelle valeur de la densité en combinant, dans une certaine proportion, celle du cycle courant (i) avec celle du cycle précédent (i-1).

Pour des spins polarisés, les sous-programmes LAPW1, LAPW2 et LCORE sont exécutés deux fois, une pour chaque spin ( $\uparrow$  et  $\downarrow$ ).

Dans la dernière étape, une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés caractéristiques de l'état fondamental ; comme la densité de charge, la densité d'états, la structure de bandes ou les propriétés mécaniques, optiques, thermodynamiques, thermoélectriques, ... etc. sont alors déterminées.

La Figure III. 6 , suivante, détaille la procédure de calcul sous le code WIEN2k.

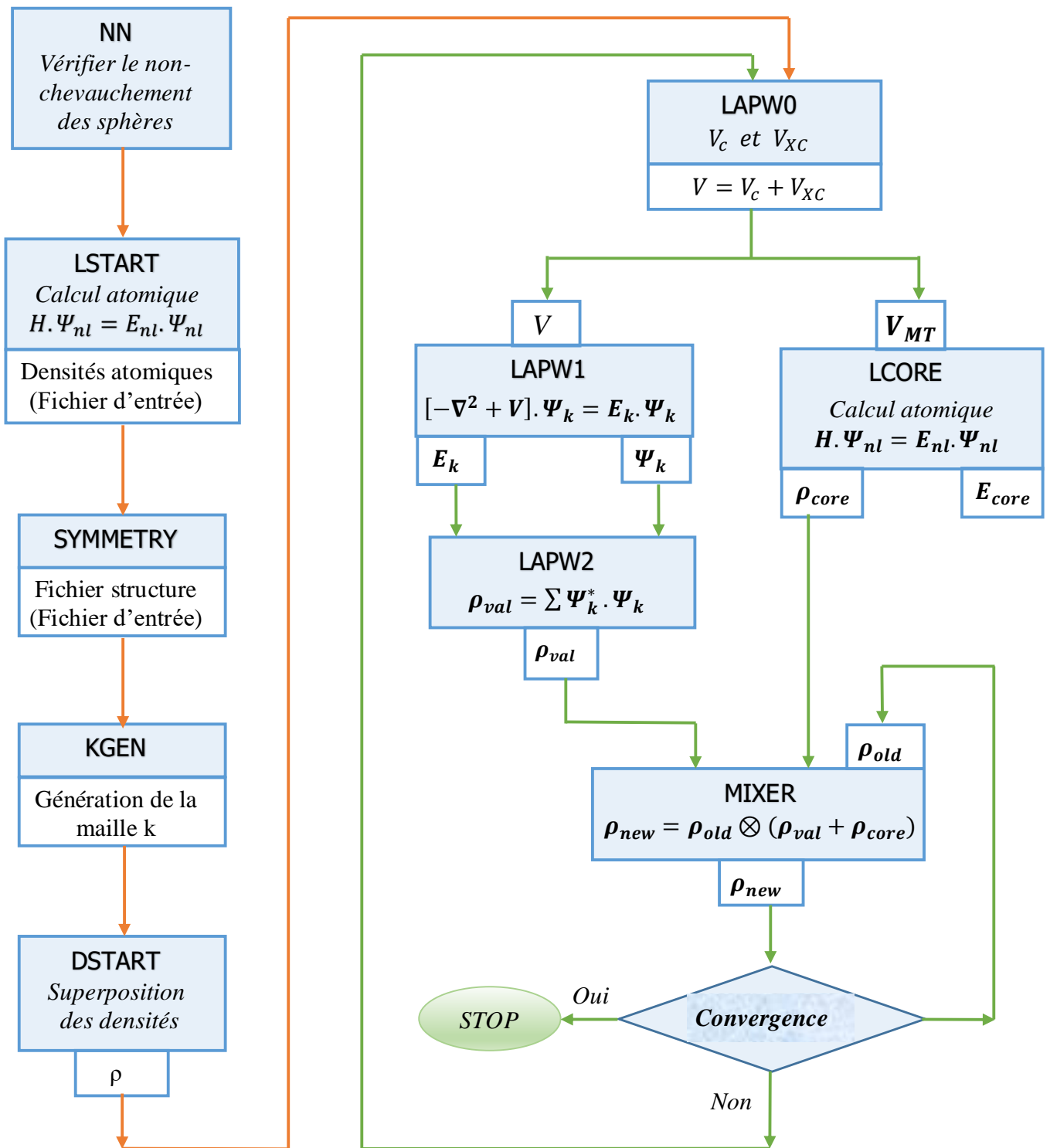


Figure III. 6 : Procédure de calcul (sans spin) sous le code WIEN2k (à partir du Guide Wien2k)

La figure III. 7 récapitule les différentes voies de traitement, que nous avons présenté durant la première partie, de chacun des termes de l'équation de Schrödinger. Nous détaillerons, ensuite, concrètement les étapes suivies lors du calcul de certaines propriétés d'un solide par le biais du code Wien2k.

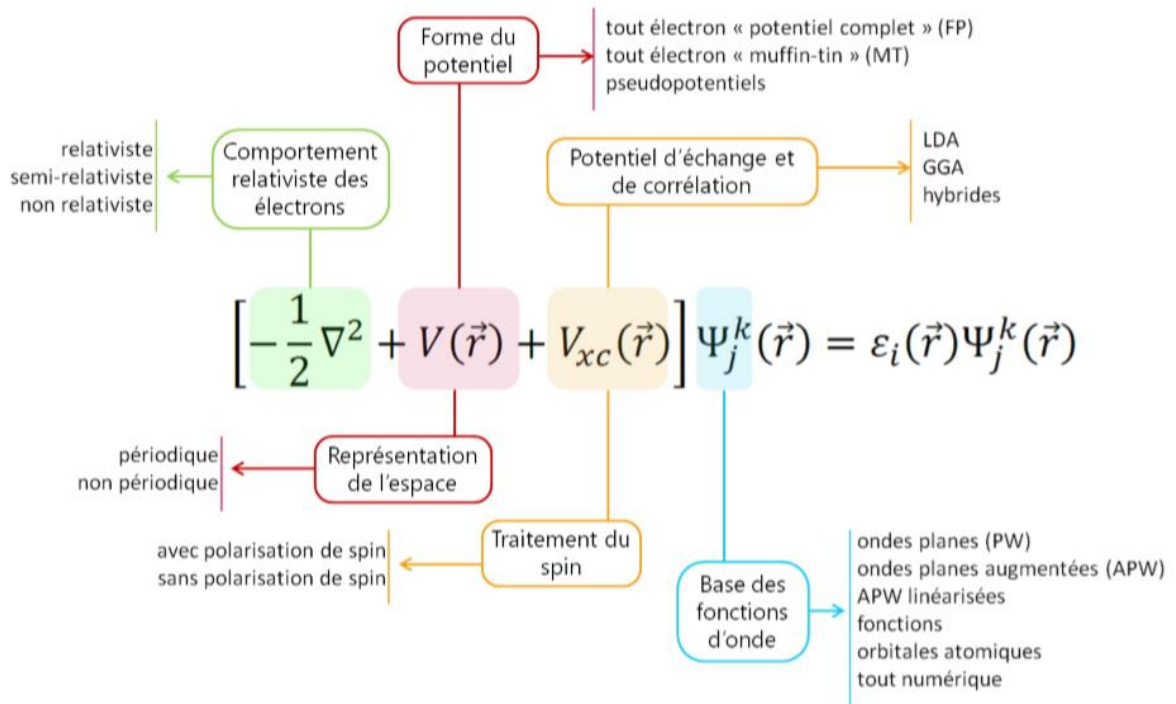


Figure III. 7 : Ensemble des choix possibles pour le traitement des termes d'énergie cinétique, potentiels et des fonctions d'onde. [54]

### III-13 Les bases du code Wien2k

#### III-13.1 Conditions aux limites périodiques

Un système périodique (e.g. un réseau cristallin) peut être décrit comme un ensemble d'unités élémentaires (motif), se reproduisant par translation, dans l'espace tridimensionnel, suivant les trois directions. Ainsi, si l'on définit un vecteur de translation du réseau direct  $\vec{R}_l(l_1, l_2, l_3)$  au sein du repère  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ , tel que

$$\vec{R}_l = l_1 \vec{a} + l_2 \vec{b} + l_3 \vec{c} \quad (3.56)$$

On peut partitionner le système en un nombre infini de mailles élémentaires, de sorte que  $(\vec{r} + \vec{R}_l) = \vec{r}$ . Par conséquent, le potentiel effectif, la densité électronique et les fonctions d'ondes au sein des équations de Kohn et Sham (§ III-4.4) seront également définis comme :

$$V_{KS}(\vec{r} + \vec{R}_l) = V_{KS}(\vec{r}) \quad (3.57a)$$

$$\rho_{KS}(\vec{r} + \vec{R}_l) = \rho_{KS}(\vec{r}) \quad (3.58b)$$

$$\phi_i(\vec{r} + \vec{R}_l) = \phi_i(\vec{r}) \quad (3.59c)$$

Cette considération va « alléger » grandement le calcul des propriétés d'un cristal : au lieu de considérer le système dans sa globalité, on se focalisera uniquement sur une zone limitée de l'espace : la maille élémentaire, définie par les vecteurs  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ . On passe ainsi de l'étude d'un système de taille infinie à celle d'une maille élémentaire de taille finie.

Le théorème de Bloch (§ III.11.1 ) illustre cette invariance du système par translation, la fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une fonction périodique,  $\mathbf{u}_j^{\vec{k}}$ , propre au réseau, par une onde plane, qui traduit la translation dans le réseau.

$$\phi_j^{\vec{k}}(\vec{r}) = \mathbf{u}_j^{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.60)$$

$$\mathbf{u}_j^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} \tilde{\mathbf{u}}(\vec{K}) \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (3.61)$$

Dans ces expressions, les vecteurs  $\vec{K}$  et  $\vec{k}$  sont définis dans l'espace réciproque au sein de la première zone de BRILLOUIN. Le vecteur d'onde  $\vec{k}$  est un nombre quantique, propre aux orbitales de Bloch. La résolution des équations de Kohn et Sham au sein d'un système périodique se fait par un échantillonnage de points  $\vec{k}$  qui permet de reproduire la symétrie de la première zone de BRILLOUIN.

### III-13.2 Echantillonnage dans la première zone de BRILLOUIN

Le calcul des principales grandeurs définissant un système, telles que la densité de charge, les densités d'états électroniques, ou l'énergie totale, nécessite une intégration sur la première zone de Brillouin (BZ1). Par exemple, la densité de charge est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \sum_n \int_{BZ} f_{n\vec{k}} |\phi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 d\vec{k} \quad (3.62)$$

où  $f_{n\vec{k}}$  désigne les nombres d'occupation, c'est-à-dire le nombre d'électrons occupant l'état  $n\vec{k}$  et  $\Omega_{BZ}$ , le volume de la première zone de BRILLOUIN.

Pour une intégration précise, il faut échantillonner la BZ le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Dans le code Wien2k, cette discrétisation de la BZ se fait à l'aide de l'algorithme de MONKHORST et PACK [63] qui se sert de la symétrie du système pour générer une grille uniforme de points  $\vec{k}$  de dimension choisie.

En se basant sur le fait que les fonctions d'ondes au niveau de points  $\vec{k}$  proches seront quasi identiques, on peut approximer l'intégration sur les points  $\vec{k}$  par une somme pondérée sur un ensemble fini de points  $\vec{k}$ . La somme des coefficients  $W_{\vec{k}}$  est égale à 1.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_n \sum_{\vec{k}} \int_{BZ} W_{\vec{k}} f_{n\vec{k}} |\phi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 d\vec{k} \quad (3.63)$$

Ainsi, la tâche de déterminer une quantité considérable de fonctions d'onde ( $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ ) (N étant de l'ordre de  $10^{23}$ ) est réduite à calculer les fonctions d'onde  $\phi_{nk}(\vec{r})$  sur un ensemble fini de points  $\{\vec{k}\}$  dans la première zone de Brillouin et ce, pour un nombre de bandes de l'ordre du nombre d'électrons par maille unitaire.

### III-13.3 Choix de l'énergie de coupure

Pour décrire une fonction d'ondes monoélectronique, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes. Néanmoins, en la pratique, l'ensemble de ces ondes est limité à une sphère dans l'espace réciproque. Il n'est donc pas nécessaire de prendre en compte toutes les ondes du système, mais uniquement celles dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine énergie limite, appelée « *énergie cutoff* » ou énergie de coupure. Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur d'ondes ( $\vec{k} + \vec{K}$ ) vérifie :

$$\frac{\hbar^2 |\vec{k} + \vec{K}|^2}{2m} \leq E_{cut} \quad (3.64)$$

Où  $m$  est la masse de l'électron. Plus  $E_{cut}$  est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important. Des tests de convergence sont alors nécessaires pour déterminer le paramètre  $E_{cut}$  le mieux adapté. Généralement, les bases d'ondes planes sont faciles à manipuler numériquement, par contre elles ne sont pas bien adaptées à la description des électrons de cœur ou, en générale, aux systèmes comportant des atomes de taille réduite.

## III-14 Calcul des propriétés d'un solide cristallin à l'aide de Wien2k

Nous allons décrire, dans cette section, les procédures des calculs effectués au cours de ce travail de recherche pour l'étude des propriétés structurales et électroniques de certains matériaux cristallins.

### III-14.1 Optimisation géométrique

Une optimisation de géométrie consiste en la recherche d'un ensemble de paramètres structuraux (positions atomiques et paramètres de maille) donnant au système sa plus basse énergie fondamentale. Les densités électroniques et de charge doivent donc être calculées non seulement en fonction des positions initiales, mais également à chaque modification de la structure, jusqu'à ce qu'on ait minimisé les forces entre atomes et donc, l'énergie totale du système. Cela revient donc à ajouter une boucle externe supplémentaire au cycle auto-cohérent précédemment présenté (figure II-7) :

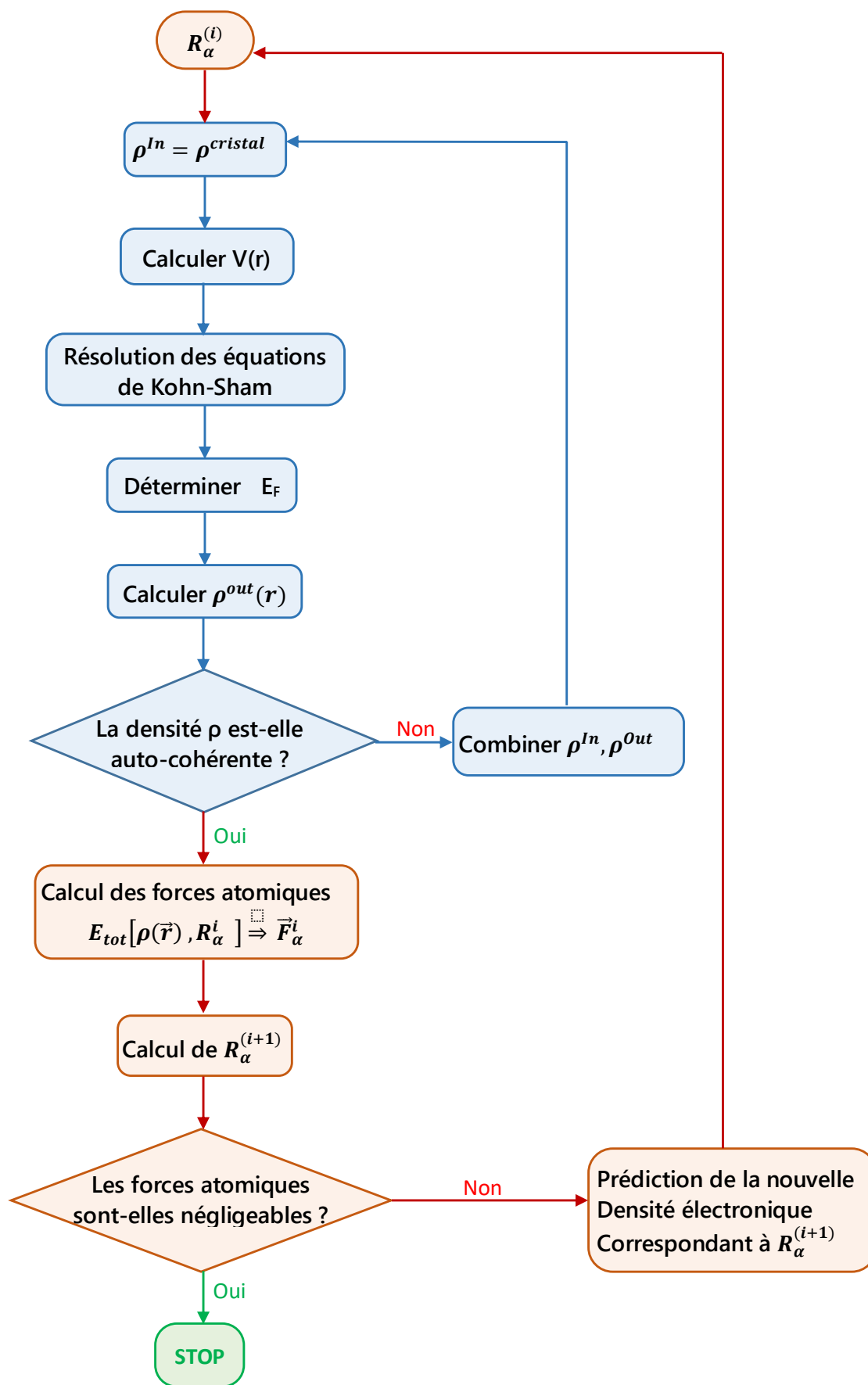


Figure III. 8 : Cycle auto-cohérent appliqué lors d'une optimisation de géométrie

Ainsi, à chaque nouvel ensemble de paramètres structuraux, un cycle auto-cohérent ionique est réalisé, qui est lui-même constitué de plusieurs cycles auto-cohérents électroniques. Le critère de convergence sur l'énergie finale et sur les forces entre atomes est fixé par l'utilisateur.

En raison du nombre élevé de paramètres que peut comporter une structure quelconque, nombreux sont les valeurs à optimiser (paramètres de mailles, angles, volume unitaire, positions de chacun des atomes). Il est préférable, dans ce cas, d'optimiser ces valeurs en plusieurs étapes successives, chacune consistant en la minimisation de l'énergie totale du système en fonction de la variation d'un paramètre précis. Dans le cas d'une maille cubique, la procédure est un peu plus simple et ne comprend que deux étapes :

1. Optimisation du volume de la maille unitaire,
2. Relaxation des atomes à l'intérieur de la maille.

### **III-14.2 Propriétés électroniques**

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant ce solide. Cette analyse au niveau atomique permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. La caractérisation de la structure électronique d'un solide se fait généralement à travers ses propriétés électroniques qui sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

#### **III-14.2.1 La densité d'état électronique**

Le calcul de la répartition des densités d'états électroniques (DOS) permet de déterminer le nombre d'états électroniques par unité de formule. La projection de ces DOS sur les orbitales atomiques permet quant à elle d'évaluer la contribution de chaque type d'orbitale atomique aux liaisons permettant la cohésion du solide. Ces densités d'états sont nommées *l*-DOS, en référence au nombre quantique *l* caractérisant chaque orbitale atomique. L'unité des densités d'états électroniques est le « nombre d'états électroniques par unité formulaire ».

La procédure de calcul débute par l'étape d'initialisation suivie d'un calcul SCF. Ensuite les sous-programmes LAPW2 et TETRA sont appelés pour chacun des spins.

#### **III-14.2.2 La Structure de Bandes**

La structure de bandes permet d'observer la dispersion de l'énergie électronique entre les points de haute symétrie de la structure.

La procédure de calcul débute, toujours, par l'étape d'initialisation suivie d'un calcul SCF. Ensuite la création d'un maillage dans la Zone de Brillouin. Puis, pour chacun des spins, les sous-programmes LAPW1 et SPAGHETTI sont exécutés.

### III-14.2.3 La densité de charges

Enfin, la circulation des charges à travers le solide peut être visualisée à l'aide du calcul de la densité de charge électronique ; ses représentations (selon un plan cristallographique ou une liaison chimique par exemple) permettent d'avoir une meilleure connaissance de la répartition des électrons dans tout le système et de connaître la nature des liaisons qui constituent le cristal étudié.

Par exemple, la délocalisation d'une partie du nuage électronique vers l'espace entre deux atomes est caractéristique d'une liaison covalente (les deux atomes concernés « mettent en commun » leurs électrons de valence respectifs). A contrario, une répartition sphérique des électrons autour de chaque atome indique que la liaison est purement ionique.

La procédure de calcul débute, toujours, par l'étape d'initialisation suivie d'un calcul SCF. Ensuite les sous-programmes LAPW2 et LAPW5 sont exécutés pour chacun des spins.

## III-15 Conclusion

Avant la description, dans le second volet de ce chapitre, des bases du code Wien2k et comment peut-on l'exploiter pour simuler différentes propriétés structurales et électroniques, nous avons présenté dans le premier volet, les méthodes classiques de résolution de l'équation de Schrödinger (à travers un ensemble d'approximations) pour un système multi-cores dans un potentiel cristallin. Ensuite, nous avons décrit les notions de base de la théorie DFT, à savoir les théorèmes de HOHENBERG et KOHN et l'approche de KOHN-SHAM, ainsi que les approximations LDA et GGA et leurs différentes variantes, qui peuvent être utilisées entre autres pour la détermination de l'énergie d'échange-corrélation. Puis, nous avons montré que la résolution de l'équation de Schrödinger multi-cores revient à résoudre les  $n$ -équations de KOHN-SHAM correspondant à  $n$ -électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif en utilisant la méthode du champ auto-cohérent (SCF).

Le développement de ces méthodes associé aux progrès informatiques a permis la description précise de systèmes de plus en plus complexes. Aujourd'hui, ce genre de méthodes de calcul constituent un formidable outil d'étude des matériaux, soit en justifiant ou en complétant les informations fournies par l'expérience, soit en anticipant sur de nouvelles propriétés jusque-là inexplorées.

Puisqu'elle inclut la densité électronique locale, le gradient et le gradient du second ordre, la version GGA-PBE est fréquemment utilisée pour traiter les propriétés structurales des oxydes des métaux de transition. Raison pour laquelle nous l'avons utilisé, à travers le code Wien2k (abordé dans le deuxième volet de ce chapitre), dans nos calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des quatre oxydes de manganèse de structure pérovskite double type  $A_2MnB'O_6$  (avec  $A=Ba$  ou  $Sr$ , et  $B'=W$  ou  $Re$ ). Le chapitre 4 suivant expose les résultats obtenus accompagnés de commentaires et de discussions.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] M. Born et J. Oppenheimer ; *Ann. Phys.*, Vol. 84, p. 457, 1927.
- [2] D. Hartree, «The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods » *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), pp. 89-110, 1928.
- [3] V. Fock ; *Z. Phys.*, Vol. 61, p. 126, 1930.
- [4] L. Thomas, «The calculation of atomic fields,» *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, vol. 23, p. p. 542, 1927.
- [5] P. Hohenberg , W. Kohn, «Inhomogeneous electron gas,» *Phy Rev.*, Vol. B136, pp. 864-871, 1964.
- [6] W. Kohn et L. J. Sham, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,» *Phy Rev.*, Vol. A 140, pp. 1133-1138, 1965.
- [7] L. THOMAS, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23 , p. 542, 1928.
- [8] E. FERMI, *Z. Phys.*, Vol. 48, p. 73, 1928.
- [9] P. DIRAC, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, Vol. 26, p. 376, 1930.
- [10] R. G. Parr et W. Yang, «*Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*,»: Oxford Univ. Press., 1994.
- [11] E. Wigner, «On the catalytic properties of phtalocyanine crystals,» *Trans. Faraday Soc.*, p. 34:678, 1938.
- [12] D. M. Ceperley, G. V. Chester et M. Kalos, «Monte Carlo Study of the Ground State of Bosons Interacting with Yukawa Potentials,» *Phys. Rev.*, Vol. B 17, p. 1070, 1978.
- [13] F. Becca et S. Sorella, "Quantum Monte Carlo Approaches for Correlated Systems,» Cambridge: Cambridge University Press, 2017.
- [14] P. M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, Vol. 1, p. 567, 1967.
- [15] N. Elyashar et D. D. koelling, *Phys. Rev. B.*, Vol. 13, p. 5362, 1976.
- [16] D. Singh, "Planewaves, pseudopotentials and the LAPW-method", Norwell: Kluwer Academic, 1994.
- [17] A. D. Becke, «Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,» *Phys. Rev. A*, vol. 38, n°16, p. 3098, 1988.
- [18] K. B. e. Y. W. J.P. Perdew, «Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system,» *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 123, pp. 16533-16539, 1996.
- [19] C. Adamo et V. Barone, «Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models,» *J. Chem. Phys.*, vol. 108, p. 664, 1998.
- [20] J. Perdew et Y. Wang, «Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation,» *Phys. Rev. B*, vol. 33, n° 112, pp. 8800-8802, 1986.
- [21] J. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, «Generalized Gradient Approximation Made Simple,» *Physical Review Letters*, vol. 77, n° 118, pp. 3865-3868, 1996.
- [22] J. Perdew et Y. Wang, «Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,» *Physical Review B*, vol. 45, n° 123, pp. 13244-13249, 1992.
- [23] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh et C. Fiolhais ; *Phys. Rev. B* 48, 4978(E) , p. 4978(E), 1993.
- [24] E. I. Proynov, E. Ruiz, A. Vela et D. R. Salahub ; *Int. J. Quantum Chem. S29*, 61, 1995.

- [25] B. Hammer et M. Scheffler ; *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 74, p. 3487, 1995.
- [26] D. R. Hamann; *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 76, p. 660, 1996.
- [27] V. Ozolins et M. Körling ; *Phys. Rev. B* 48, 18 , p. 304, 1993.
- [28] C. Filippi, D. J. Singh et C. Umrigar ; *Phys. Rev.*, Vol. B 50, p. 14947, 1994.
- [29] M. T. Yin et M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, Vol. B 26 , p. 5668, 1982.
- [30] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 42, p. 662, 1979.
- [31] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria et R. L. Martin, «Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-ScuseriaErnzerhof screened hybrid functional,» *J. Chem. Phys.*, Vol. 123(17), pp. 174101-8, 2005.
- [32] V. Anisimov, J. Zaanen et O. Andersen, «Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I,» *Physical Review B*, Vol. 44(3), pp. 943-954, 1991.
- [33] S. Dudarev, G. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys et A. P. Sutton, «Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study,» *Physical Review B*, Vol. 57(3), pp. 1505-1509, 1998.
- [34] J. Heyd et G. E. Scuseria ; *Journal of Chemical Physics*, Vol. 121(3), pp. 1187-1192, 2004.
- [35] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber et J. G. Angyan, «Screened hybrid density functionals applied to solids,» *J. Chem. Phys.*, Vol. 124(15), pp. 154709-13, 2006.
- [36] J. Paier, M. Marsman et G. Kresse, «Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals?,» *Journal of Chemical Physics*, Vol. 127(2), pp. 024103-10, 2007.
- [37] M. Marsman et al., «Hybrid functionals applied to extended systems,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 20(6), p. 064201, 2008.
- [38] C. Pisani, «Quantum-mechanical ab-initio calculation of the properties of crystalline materials,» Heidelberg: Springer-Verlag, 1996.
- [39] L. Hedin ; *Phys. Rev.*, Vol. 139A, p. 823, 1965.
- [40] M. S. Hybertsen et S. G. Louie ; *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 55, p. 1418, 1985.
- [41] R. W. Godby, M. Schlüter et L. J. Sham, «Self-energy operators and exchange-correlation potentials in semiconductors,» *Phys. Rev. B* 37 (1988) 10159., p. 10159, 1988.
- [42] A. D. Becke et E. R. Johnson ; *J. Chem. Phys.*, Vol. 124, p. 221101, 2006.
- [43] F. Tran et P. Blaha ; *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 226401, 2009.
- [44] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, R. L. J. Luitz, F. Tran et L. D. Marks, «WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties,» Wien: (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien), 2018.
- [45] F. Tran, P. Blaha et K. Schwarz ; *J. Phy. Condens. Matter*, Vol. 19, p. 196208, 2007.
- [46] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber et J. G. Angyan ; *J. Chem. Phys.*, Vol. 125, p. 249901, 2006.
- [47] W. G. Aulbur, M. Städele et A. Görling ; *Phys. Rev.*, Vol. B 62, p. 7121, 2000.
- [48] S. V. Faleev, M. V. Schilfgaarde et T. Kotani ; *phys. Rev. Lett.*, Vol. 93, p. 126406, 2004.
- [49] M. Shishkin et G. Kresse, «Self-consistent GW calculations for semiconductors and insulators,» *Phys. Rev.*, Vol. B 75, p. 235102, 2007.

- [50] D. Koller, F. Tran et P. Blaha, «*Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential,*» *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 83, p. 195134, 2011.
- [51] A. D. Becke et M. R. Roussel ; *Phys. Rev., Vol. A 39*, p. 3761, 1989.
- [52] J. C. Slater, «*A Simplification of the Hartree-Fock Method,*» *Phys. Rev.*, vol. 81, p. 385, 1951.
- [53] A. V. Krukau, G. E. Scuseria, J. P. Perdew et A. Savin ; *J. Chem. Phys., Vol. 129*, p. 124103, 2008.
- [54] P. Blaha, «*The FP-LAPW and APW+lo methods,*» [En ligne]. Available: [www.psi-k.org/Psik-training/Blaha.pdf](http://www.psi-k.org/Psik-training/Blaha.pdf).
- [55] F. Bloch ; *Z. Physik*, vol. 52, pp. 555-600, 1928.
- [56] J. C. Slater, «*Wave Functions in a Periodic Potential,*» *Physical Review. Vol. 51 (10)*, p. 846-851, 1937.
- [57] D. R. Hamann, M. Schlöter et C. Chiang, «*Norm-Conserving Pseudopotentials,*» *Physical Review Letters, Vol. 43(20)*, pp. 1494-1497, 1979.
- [58] D. Vanderbilt, «*Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,*» *Physical Review B, Vol. 41(11)*, pp. 7892-7895, 1990.
- [59] S. Cottenier, «*Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction,*» Leuven: Institut voor Kern- en Stralingsfysica, 2002.
- [60] P. Blaha et al., «*Wien2k User's guide in An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties,*» T.U. Wien, Vienna, 2001.
- [61] P. Blaha, K. Schwarz et a. P. Dufek, «*WIEN97,*» Technische Universität, Wien, 1997.
- [62] P. Blaha, K. Schwarz et R. Augustyn, «*WIEN93,*» Wien: Technische Universität, 1993.
- [63] H. J. Monkhorst et D. J. Pack ; *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [64] K. C. A.-D. a. P. B. Schwarz, «*Charge distribution and electric-field gradients in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ,*» *Physical Review B, Vol. 42(4)*, pp. 2051-2061, 1990.
- [65] B. Winkler, P. Blaha et a. K. Schwarz, «*Ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite,*» *American Mineralogist, Vol. 81*, pp. 545-549, 1996.
- [66] B. Kohler et al., «*Frustrated H-Induced Instability of Mo(110),*» *Physical Review Letters, Vol. 74(8)*, pp. 1387-1390, 1995.
- [67] X. e. a. Wang, «*The Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry,*» *Physical Review Letters, Vol. 81(5)*, pp. 1038-1041, 1998.
- [68] J. G. Lee, «*Computational Materials Science,*» ISBN: 978-1-4398-3616-3, CRC Press Taylor & Francis Group, 2012.
- [68] J. Perdew et A. Zunger, «*Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,*» *Physical Review B*, vol. 23, n° 110, pp. 5048-5079, 1981.

## **Chapitre 4**

# **Simulation, résultats et discussions**

## TABLE DES MATIERES DU CHAPITRE IV

### (A) SIMULATION

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| IV-1 Introduction .....   | 112 |
| IV-2 Le code Wien2K ..... | 112 |
| IV-3 Logiciel SPuDS ..... | 113 |

### (B) RESULTATS et DISCUSSIONS

|  |     |
|--|-----|
| IV-4 Choix des matériaux étudiés : .....                 | 113 |
| IV-5 Structure cristalline.....                          | 114 |
| IV-6 Paramètres de calcul.....                           | 116 |
| IV- 6.1 Les rayons des sphères atomiques.....            | 116 |
| IV- 6.2 Paramètre de coupure .....                       | 116 |
| IV- 6.3 Le nombre de points K .....                      | 117 |
| IV- 6.4 Etats de valence, de cœur et de semi-cœur.....   | 117 |
| IV- 6.5 Le paramètre (U) de couplage : .....             | 117 |
| IV- 6.6 Le paramètre (u) de positions des anions : ..... | 118 |
| IV-7 Les Propriétés Structurales .....                   | 118 |
| IV-8 Les Propriétés Electroniques.....                   | 123 |
| IV- 8.1 Structures de bandes d'énergie .....             | 123 |
| IV- 8.2 Densité d'états électroniques (DOS) .....        | 131 |
| IV- 8.3 Densité de charge .....                          | 140 |
| IV-9 Les Propriétés Magnétiques .....                    | 144 |
| IV-10 Conclusion .....                                   | 146 |
| IV-11 <b>Bibliographie</b> .....                         | 146 |

## (A) SIMULATION

### IV-1 Introduction

Une méthode traditionnelle pour prédire des structures chimiques des complexes ou leurs propriétés est la simulation par ordinateur. Pour la plupart des simulateurs, on propose une structure en plaçant les atomes à des positions arbitraires mais de préférence favorables, puis on relaxe la structure de manière à minimiser une fonction coût, telle que l'énergie potentielle totale [1]. La fonction coût est généralement basée sur un potentiel de COULOMB, et l'énergie totale du système est calculée en utilisant soit la mécanique classique ou bien la mécanique quantique [2].

Le développement de ces méthodes, associé aux progrès informatiques, a permis la description précise de systèmes de plus en plus complexes. Aujourd'hui, les méthodes de calcul constituent un formidable outil pour l'étude des matériaux, soit en justifiant ou en complétant les informations fournies par l'expérience, soit en anticipant sur de nouvelles propriétés jusque-là inexplorées.

### IV-2 Le code Wien2K

La plupart des méthodes utilisées en simulations impliquent des hypothèses simplificatrices et l'adoption de paramètres ajustés en fonction de la particularité du système étudié. Le code Wien2k [3], choisi, fait partie d'une autre catégorie de simulateurs exploitant des méthodes ab-initio ne nécessitant aucun paramètre à ajuster. Il est basé sur la DFT (§ I.39) et exploite l'approximation « ions-core » qui traite les états de valence séparément des états de cœurs (§ III.3.1). Une description plus ou moins détaillée de ce code a été faite dans la deuxième partie du chapitre précédent (§ III.13 et 14).

On distingue deux principales catégories de méthodes basées sur la DFT : les méthodes tout électron et les méthodes dites pseudo-potentiels (§ III.11). Notre travail est basé sur une méthode de la première catégorie, c'est la méthode des ondes planes linéairement augmentées au potentiel complet (FP-LAPW). Elle a été développée par Andersen [4], et représente une amélioration fondamentale de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [5] (Voir § III.11.2 et 3).

Dans nos simulations, le potentiel d'échange-corrélation ( $Exc$ ) (§ I.40) a été calculé par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE (§ III.6) [6]. Mais aussi par l'approximation GGA+U (§ III.7) [7] afin de bien décrire la corrélation électronique régnant dans les éléments métaux de transition (Mn, W et Re) occupant les sites B dans les structures étudiées. Nous avons également exploité le potentiel (mBJ) de BECKE-JOHNSON modifié (§ III.10) pour le calcul de la densité électronique et les structures de bandes afin d'aboutir à de meilleures précisions dans l'évaluation des bandes d'énergie, en particulier la bande d'énergie interdite (« Bandgap »).

### IV-3 Logiciel SPuDS

Le logiciel SPuDS<sup>1</sup> [8] a été développé, en FORTRAN-77 par MICHAEL LUFASO de l'université (NORTH FLORIDA) dans un but de prédire les structures cristallines des pérovskites simples et doubles, y compris celles déformées par une inclinaison des octaèdres [9]. Il peut traiter aussi les pyrochlores, les spinels, les garnets et les anti-pérovskites. Son interface permet de spécifier une composition donnée puis lancer le calcul pouvant optimiser la structure dans dix systèmes d'inclinaison Glazer différents pour les pérovskites simples et dans sept systèmes pour les doubles. Le SPuDS procède par déformation de la structure pour minimiser l'indice d'instabilité globale, tout en maintenant rigide les octaèdres. L'emplacement du cation du site A est choisi de manière à maximiser la symétrie de son environnement de coordination. Dans sa forme actuelle, le SPuDS peut prendre en charge jusqu'à quatre cations différents en site A dans la même structure, mais un seul ion en site B octaédrique.

Le SPuDS est également utilisé pour examiner les perspectives de synthèse de nouveaux composés dans des systèmes d'inclinaisons comportant plusieurs géométries de coordination de sites A ( $a^+a^+a^+$ ,  $a^0b^+b^+$ ,  $a^0b^-c^+$ ).

## (B) RESULTATS ET DISCUSSIONS

### IV-4 Choix des matériaux étudiés :

Les oxydes de manganèse à structure pérovskite double étudiés sont tous des composés **ordonnés** comprenant un seul métal alcalino-terreux en site A et un métal de transition en site B alterné avec Mn. Ils ont la même formule stœchiométrique générale  $A_2MnB'O_6$  avec ( $A=Sr, Ba$ ) et ( $B'=W, Re$ ) et une formule de covalence  $A_2^{2+} (Mn - B')^{8+} O_6^{2-}$ .

Les pérovskites ayant, au site A, un cation radical ( $Ra^{2+}$ ) ont été écartées à cause de leur radioactivité, et celles possédant un cation  $Ca^{2+}$  ont été évitées parce qu'elles ont été largement étudiées. Notre choix a été orienté vers le **Sr** et le **Ba**. Au site B, le Manganèse (**Mn**) est attractif à cause de sa sous-couche  $3d^5$  à moitié remplie. Comme cations  $B'$ , nous avons choisi le Tungstène (**W**) qui peut donner un cation ayant une sous-couche  $5d^0$  vide et le Rhénium (**Re**) qui peut avoir une sous-couche  $5d^1$  en gardant un seul électron.

Ces choix permettent de donner une idée de l'influence de la taille du site A ainsi que l'influence du champ cristallin du site B sur les propriétés de ces oxydes.

Les configurations électroniques des éléments composant ces oxydes sont présentées dans le Tableau IV.1 suivant :

<sup>1</sup> SPuDS : Acronyme de « Structure Prediction Diagnostic Software »

Tableau IV.1 : La configuration électronique des éléments intervenant dans la composition des matériaux étudiés :

|   |  |   |
|---|--|---|
| <b>Sr:</b> [Kr] <sup>36</sup> 5s <sup>2</sup>                                 | <b>Ba:</b> [Xe] <sup>54</sup> 6s <sup>2</sup>                                  | <b>Mn:</b> [Ar] <sup>18</sup> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> |
| <b>W:</b> [Xe] <sup>54</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> | <b>Re:</b> [Xe] <sup>54</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> | <b>O:</b> 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>     |

Le Sr et le Ba participent par leurs deux électrons de la dernière sous-couche (S) donnant ainsi des cations bivalent (Sr<sup>2+</sup>: [Kr]<sup>36</sup>) et (Ba<sup>2+</sup>: [Xe]<sup>54</sup>). Le Mn conduit de préférence, lui aussi, à un cation bivalent (Mn<sup>2+</sup>: [Ar]<sup>18</sup> 3d<sup>5</sup>). Le W et le Re génèrent généralement des cations hexavalent (W<sup>6+</sup>: [Xe]<sup>54</sup> 4f<sup>14</sup> 5d<sup>0</sup>) et (Re<sup>6+</sup>: [Xe]<sup>54</sup> 4f<sup>14</sup> 5d<sup>1</sup>).

## IV-5 Structure cristalline

Pour vérifier la stabilité de la structure cristalline de ces pérovskites doubles, le facteur de tolérance de GOLDSCHMITT  $t_{pd} = \frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2} * ((r_B)+r_O)}$  a été calculé. Deux manières différentes de calcul ont été utilisées :

1.  $(t_{pd})_i$  : en se basant sur les rayons ioniques [10]
2.  $(t_{pd})_c$  : en se basant sur les rayons dans un cristal [11]

Le réseau Internet offre plusieurs bases de données cristallographiques donnant les rayons ioniques et les rayons dans un cristal pour l'ensemble les éléments chimiques, et ceci pour différentes charges et différentes coordinations (eg. [12], [13], [14]). Elles sont toutes, basées essentiellement sur les travaux de SHANNON et PREWITT de 1972 et 1976 [15]. Le Tableau IV.2 présente ces valeurs pour les éléments composant les matériaux que nous avons étudié.

Tableau IV.2 : Rayons ioniques et cristallographiques des éléments composant nos matériaux

| Elément (M) | Coordination | Charge | Rayon Crystal(pm) | Rayon ionique (pm) |
|-------------|--------------|--------|-------------------|--------------------|
| Ba          | XII          | +2     | 175               | 161                |
| Sr          | XII          | +2     | 158               | 144                |
| Mn (LS)     | VI           | +2     | 81                | 67                 |
| Mn (HS)     | VI           | +2     | 97                | 83                 |
| Mn (LS)     | VI           | +3     | 72                | 58                 |
| Mn (HS)     | VI           | +3     | 78.5              | 64.5               |
| W           | VI           | +6     | 74                | 60                 |
| Re          | VI           | +6     | 69                | 55                 |
| O           | VI           | -2     | 126               | 140                |

LS : Low spin, HS : High spin

Les valeurs des facteurs  $t_i$  et  $t_c$  correspondant à chacun des composés ODPC sont regroupés dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Facteur de tolérance pour les ODPC étudiés.

| Composé       | $t_{cLow}$ | $t_{cHigh}$ | $t_{iHigh}$ | Structure Probable            |
|---------------|------------|-------------|-------------|-------------------------------|
| $Sr_2MnWO_6$  | 0,986822   | 0,949495    | 0,949495    | Tetra., Mono., Ortho. ou cub. |
| $Sr_2MnReO_6$ | 0,999096   | 0,960853    | 0,960853    | Tetra., Mono., Ortho. ou cub. |
| $Ba_2MnWO_6$  | 1,045892   | 1,006331    | 1,006331    | Cubique                       |
| $Ba_2MnReO_6$ | 1,058901   | 1,018369    | 1,018369    | Cubique                       |

Nous avons étudié ces composés dans leurs phase cubique, sans distorsion, dans le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (#225) dont la représentation de GLAZER est ( $a^0a^0a^0$ ), avec un ordre de type NaCl entre les cations du site B et ceux du site B'. Cette structure est décrite par une maille cfc ( $a=b=c$  et  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) présentée sur la figure I-3.2.

La représentation cristallographique de la structure commune des composés étudiés (Figure IV.1) a été dessinée à l'aide du programme de visualisation 3D VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [16].

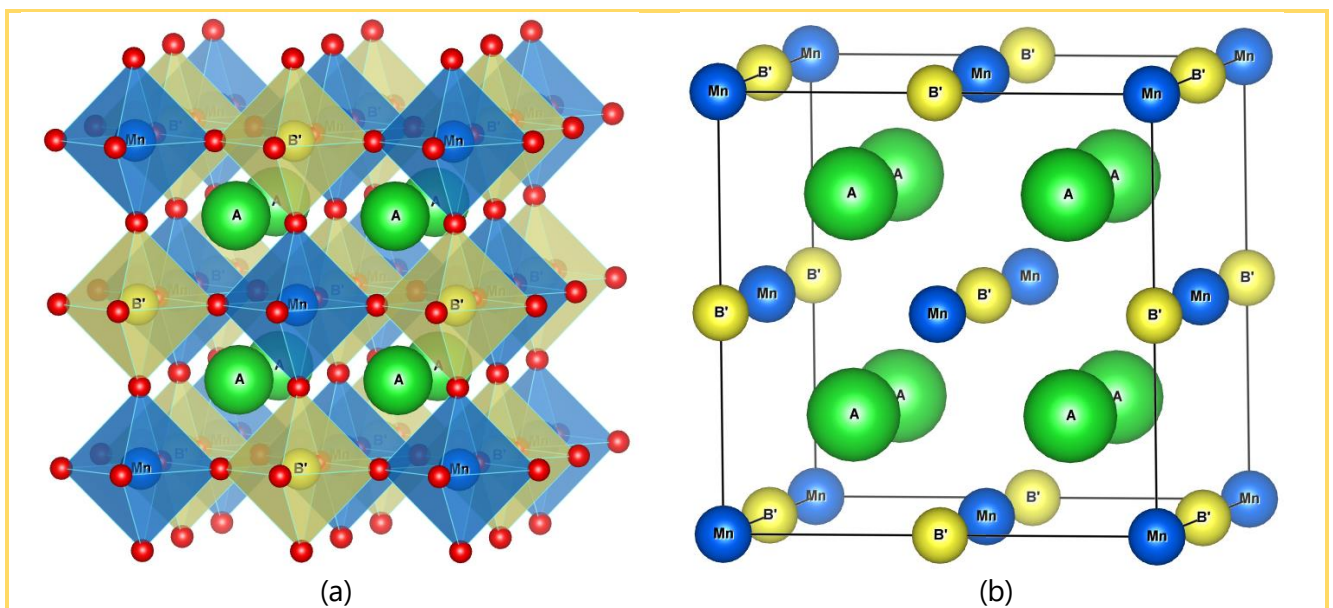


Figure IV.1 : : Structure cubique ordonnée  $A_2MnB'O_6$  commune aux composés étudiés

a) Montrant les cubo-octaèdres formés par les octaèdres  $MnO_6$  et  $B'O_6$ ,

b) Montrant la disposition type NaCl des cations Mn et B' (l'anion d'oxygène n'est pas représenté pour plus de clarté)

Les positions qu'occupent les atomes de ces composés dans une maille unitaire sont présentées dans le Tableau IV.4 suivant :

Tableau IV.4 : Positions des atomes dans la maille CFC des composés  $A_2MnB'O_6$ 

| Sites              | Atomes | Positions Wyckoff | Coordonnées fractionnelles | Symétrie du site |
|--------------------|--------|-------------------|----------------------------|------------------|
| <b>A</b>           | Sr, Ba | 8c                | ( $1/4, 1/4, 1/4$ )        | $\bar{4}3m$      |
| <b>B</b>           | Mn     | 4a                | (0, 0, 0)                  | $m\bar{3}m$      |
| <b>B'</b>          | W, Re  | 4b                | ( $1/2, 0, 0$ )            | $m\bar{3}m$      |
| <b>Octaédrique</b> | O      | 24e               | ( $\pm u, 0, 0$ )          | 4mm              |

## IV-6 Paramètres de calcul

Nos calculs ab-initio ont été effectués à l'aide de la DFT en utilisant le code Wien2K [3], dans lequel est implémentée la méthode (FP-LAPW) qui est l'une des méthodes les plus fiables et les plus efficaces pour résoudre les équations de HOHN-SHAM (3.27). Le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé par GGA-PBE, GGA+U et par mBJ (GGA+U).

Dans la méthode FP-LAPW, Les atomes sont considérés comme des sphères sans chevauchement Muffin-tin (MT) et l'espace interatomique restant, constitue une région interstitielle. A l'intérieur des sphères MT, les fonctions d'onde de KOHN et SHAM sont développées en termes d'harmoniques sphériques pour une valeur maximale de  $l_{\max}=10$ . A l'extérieur, dans la région interstitielle, ces fonctions sont considérées comme planes et sont développées par des séries de FOURIER.

### IV- 6.1 Les rayons des sphères atomiques

Les valeurs maximums que peuvent prendre les rayons Muffin-tin ( $R_{MT}$ ) des sphères atomiques sont calculés et proposés automatiquement par Wien2k. Une réduction de 7% précisée lors de l'étape d'optimisation des différentes structures est un bon compromis entre précision et temps de calcul. Les valeurs en u.a (unité atomique) de ces  $R_{MT}$ , après relaxation, sont (2.39, 2.40, 1.84, 1.80, 1.77 et 1.58) respectivement pour les atomes (Sr, Ba, Mn, W, Re et O).

### IV- 6.2 Paramètre de coupure

Le paramètre de coupure "Ecut-off" (« Energy cut-off ») détermine le nombre de fonctions de la base d'ondes planes et aussi le nombre des coefficients de Fourier (la taille des matrices). La convergence des calculs est bien contrôlée par ce paramètre qui représente le produit ( $R_{MT} \times K_{\max}$ ) entre le plus petit rayon des sphères muffin-tin ( $R_{MT}$ ) dans la maille unitaire et la valeur ( $K_{\max}$ ) du plus grand vecteur d'onde K. Une valeur élevée de ce paramètre implique une précision meilleure et une convergence plus sûre, mais par contre conduit à un temps de calcul plus long. Pour un compromis, nous avons limité les ondes planes à un  $R_{MT} \times K_{\max} = 7$ .

### IV- 6.3 Le nombre de points K

Pour le nombre de points (k) utilisés pour échantillonner la première zone de Brillouin (BZ), un k-points=1000 points correspondant à 47 points dans l'espace réciproque et générant un maillage « mesh » de (10x10x10) est suffisant pour converger l'énergie totale durant le calcul auto-cohérent.

### IV- 6.4 Etats de valence, de cœur et de semi-cœur

Wien2k sépare les états d'énergies générés par les électrons en deux groupes : Les états d'énergies profondes (ions-core) et les états de valence. Cette séparation se fait par un niveau d'énergie "Esep", précisé durant la phase d'initialisation. Une valeur de Esep=6.5 Ry est satisfaisante pour les quatre composés. Les états profonds sont scindés parfois en états de cœur (§ I.18) et en états semi-cœur.

- Les états de cœur : sont ceux dont la charge est entièrement confinée à l'intérieur de la sphère atomique. Leurs énergies sont profondes de (6 à 10) Ry en dessous du niveau de Fermi (EF).
- Les états semi-cœur : concernent ceux dont l'énergie est un peu élevée ; de (1 à 6) Ry en dessous de EF. Leurs charges ne sont pas complètement englobées à l'intérieur de la sphère atomique mais un faible pourcentage se trouve à l'extérieur de la sphère.
- Les états de valence restent, les états occupés, les plus énergétiquement élevés, et possèdent toujours une partie significative de charges à l'extérieur des sphères. Le Tableau IV.5 présente ce partage pour les éléments composant les matériaux étudiés.

Tableau IV.5 : Facteur de tolérance pour les ODPC étudiés.

| Élément  | Etats de Cœur  | Etats semi-Cœur                                   | Etats de valence                                 |
|--|--|---|--|
| Sr : [Kr] <sup>36</sup> 5s <sup>2</sup>                                  | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> -2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> -3p <sup>6</sup>  | 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> -4p <sup>6</sup> | 5s <sup>2</sup>                                  |
| Ba : [Xe] <sup>54</sup> 6s <sup>2</sup>                                  | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> -2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> -3p <sup>6</sup> -3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> -4p <sup>6</sup> | 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> -5p <sup>6</sup> | 6s <sup>2</sup>                                  |
| Mn : [Ar] <sup>18</sup> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>                  | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> -2p <sup>6</sup>   | 3s <sup>2</sup> -3p <sup>6</sup>                  | 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>                  |
| W : [Xe] <sup>54</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>  | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> -2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> -3p <sup>6</sup> -3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> -4p <sup>6</sup> | 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> -5p <sup>6</sup> | 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> |
| Re : [Xe] <sup>54</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> -2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> -3p <sup>6</sup> -3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> -4p <sup>6</sup> | 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> -5p <sup>6</sup> | 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> |
| O : [He] 2s <sup>2</sup> -2p <sup>4</sup>                                | 1s <sup>2</sup>  |   | 2s <sup>2</sup> -2p <sup>4</sup>                 |

### IV- 6.5 Le paramètre (U) de couplage :

Pour tenir en compte des interactions de COULOMB des électrons localisés qui ne sont pas prisent en charge dans les approximations GGA et LDA, deux approches sont possibles :

- Celle proposée par LIECHTENSTEIN et al. [17] pour laquelle les paramètres de l'interaction sur site  $U$  (terme de corrélation, dit de HUBBARD) et  $J$  (terme d'échange) sont introduits indépendamment comme corrections dans les calculs.
- Celle proposée par DUDAREV et al. [18] où seulement un unique paramètre «  $U_{eff} = U - J$  » compte pour l'interaction de COULOMB, en négligeant ainsi les termes multipolaires supérieurs. C'est cette dernière approche qui est implémentée dans le Wien2k.

A travers une série de valeurs ( $U_{eff} = 0, 1, 3$  et  $5$  eV) testées, nous avons choisi celles qui ont donné des « Gaps » et des moments magnétiques de spin voisinant les valeurs expérimentales : ( $U_{eff}=0.3$  eV) pour les états faiblement corrélés B'(5d) et ( $U_{eff}=3.0$  eV) pour l'états fortement corrélés Mn(3d) dans les composés à base de W. Tandis que dans les composés à base de Re, ( $U_{eff}=5$  eV) est choisi pour le Mn.

#### IV- 6.6 Le paramètre ( $u$ ) de positions des anions :

Les volumes des octaèdres du site B ainsi que leurs inclinaisons dépendent à la fois du métal de transition occupant ce site B et de la taille du cation occupant le site A. Par conséquent, le paramètre ( $u$ ) représentant les positions des anions dans la structure est différent d'un composé à un autre. Après relaxation des structures, les positions WYCHOFF (24e) des anions d'oxygène obtenues pour chacun des composés et, selon les approximations choisies, sont résumées dans le Tableau IV.6 :

Tableau IV.6 : Positions 24e des anions pour chacune des approximations

| Composés | Positions Wychoff 24 <sup>e</sup> (a.u) |          |        |
|----------|---|----------|--------|
|          | GGA                                     | GGA+U    | SPUDS  |
| SMWO     | 0.248587                                | 0.261558 | 0.2670 |
| SMRO     | 0.251506                                | 0.257863 | 0.2649 |
| BMRO     | 0.250845                                | 0.263977 | 0.2649 |
| BMWO     | 0.262765                                | 0.264815 | 0.2670 |
|          | 0.237239                                | 0.235202 | /      |

#### IV-7 Les Propriétés Structurales

Le calcul par DFT se base sur la densité électronique  $\rho_0$  de l'état fondamental pour lequel l'énergie totale est minimale. Pour déterminer cet état d'équilibre, une optimisation de l'énergie en fonction du volume est nécessaire pour différents états magnétiques : Ferromagnétique (FM), Ferrimagnétique (FiM) et Antiferromagnétique (AFM) ainsi que pour l'état non-magnétique (NM).

Pour y arriver, l'énergie totale du système a été évaluée pour différentes valeurs du volume de la maille unitaire et ceci pour les différentes configurations magnétiques. Les résultats obtenus ont été ensuite

lissés par l'équation de BIRCH-MURNAGHAN [7], qui est une équation d'état de troisième ordre en volume, donnée par la relation (4.1) :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ [(V_0/V)^{2/3} - 1]^3 B' + [(V_0/V)^{2/3} - 1]^2 [6 - 4(V_0/V)^{2/3}] \right\} \quad (4.1)$$

Où  $E_0$  et  $V_0$  sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et température nulles.

Les propriétés structurales (paramètre de maille  $a$ , module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ ) au voisinage de l'équilibre, et l'état magnétique sont déduites à partir de la courbe présentant le plus petit minimum.

Les configurations FM, FiM et AFM qui ont été utilisées dans la recherche de la stabilité magnétique des différents composés étudiés, sont illustrées sur la Figure IV.2 suivante.

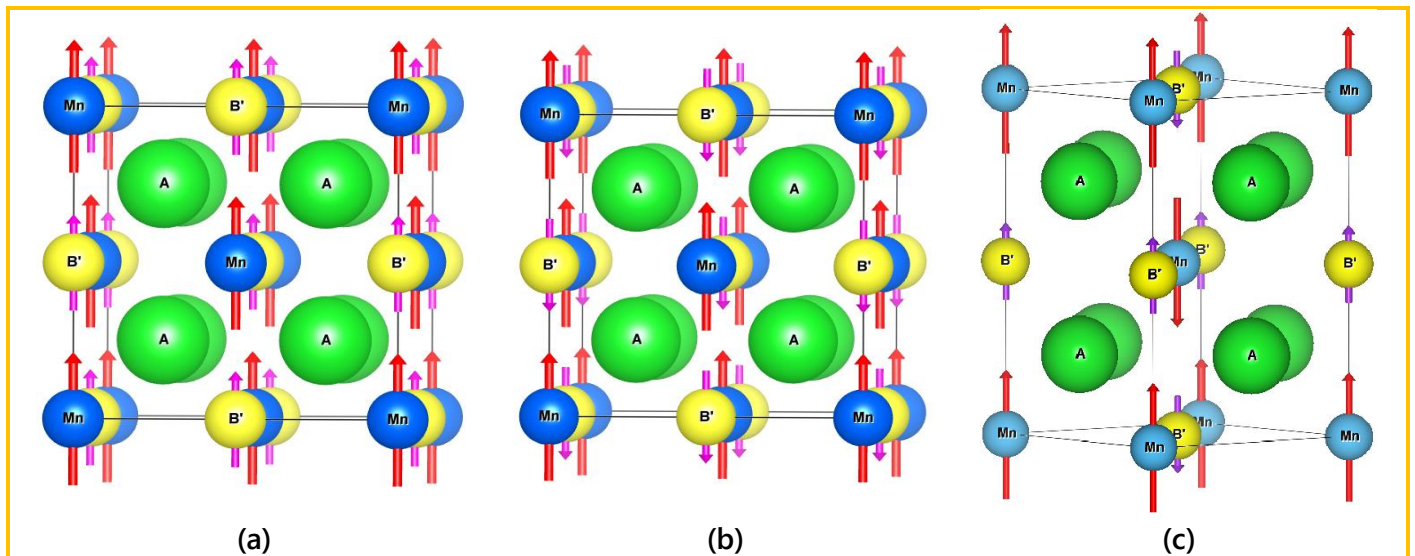
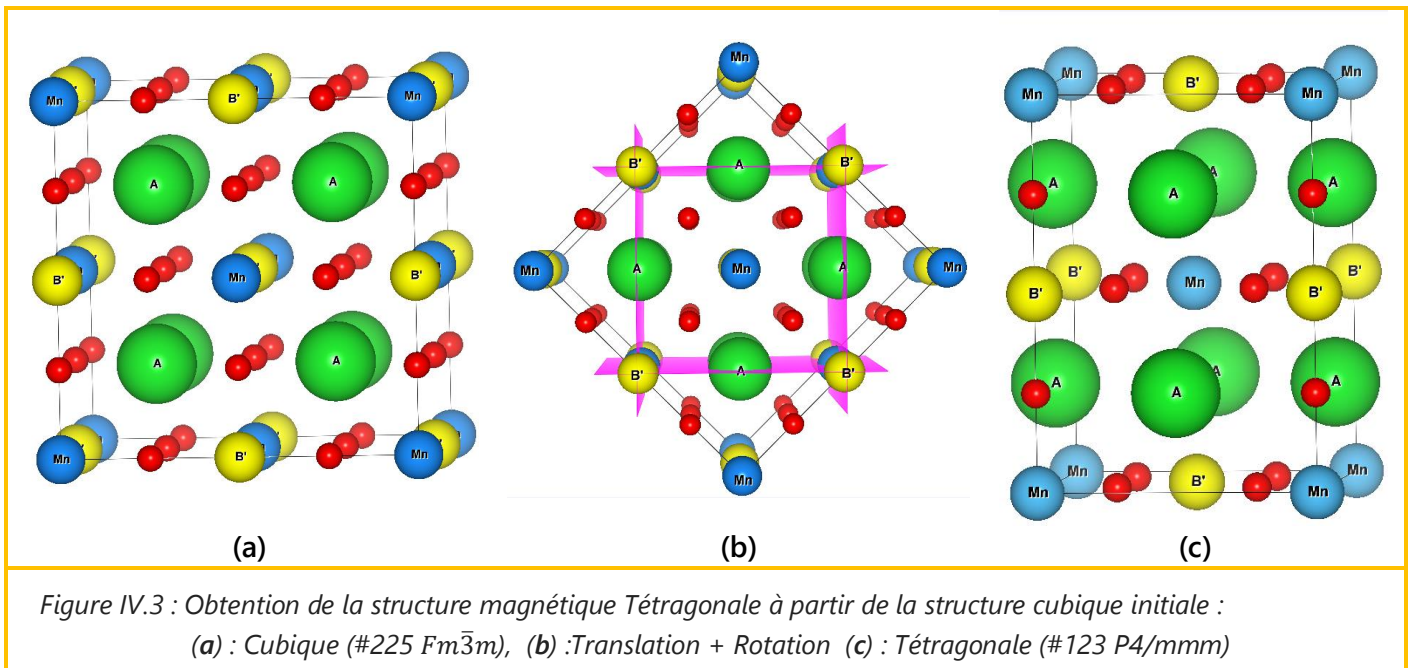


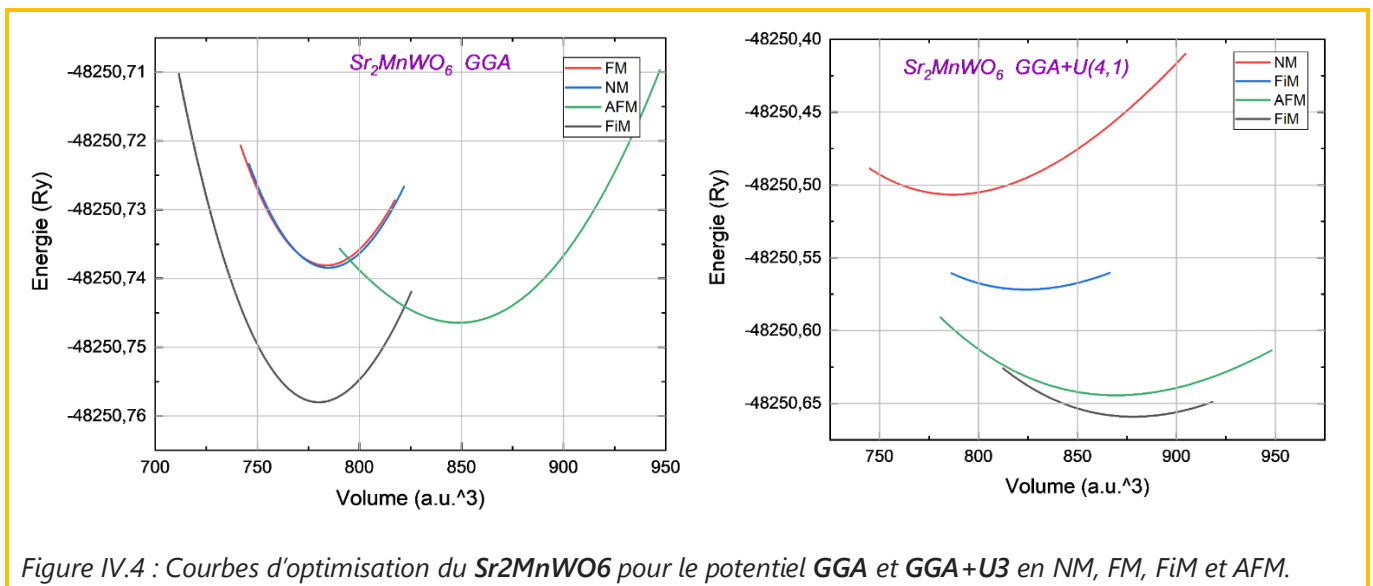
Figure IV.2 : Configurations des différentes structures magnétiques de  $A_2MnB'O_6$   
(pour plus de clarté, l'oxygène n'est pas représenté):  
(a) : FM cubique, (b) : FiM cubique, (c) : AFM tétragonale.

Pour l'état non magnétique (NM), Wien2k configure les spins des cations magnétiques au sein d'une même maille unitaire de façon à annuler le moment magnétique total résultant, quitte à diviser en deux un spin non apparié (se fait dans le fichier d'entrée « case.inst »).

La maille représentant la structure magnétique AFM est générée à partir de la maille cubique d'origine ( $\#225 Fm\bar{3}m$ ) par une translation de  $[x+1/2, 0, z+1/2]$  suivi d'une rotation de  $(\pi/4)$  pour aboutir à une maille tétragonale ( $\#123 P4/mmm$ ), voir Figure IV.3.



Les figures IV.4 à IV.7 représentent, pour chacun des composés, la variation de l'énergie totale en fonction du volume unitaire (par unité de formule)  $E_{Tot}=f(Vu)$  pour quatre états magnétiques FM, FiM, AFM et NM en utilisant les approximations GGA et GGA+U avec polarisation de spin.



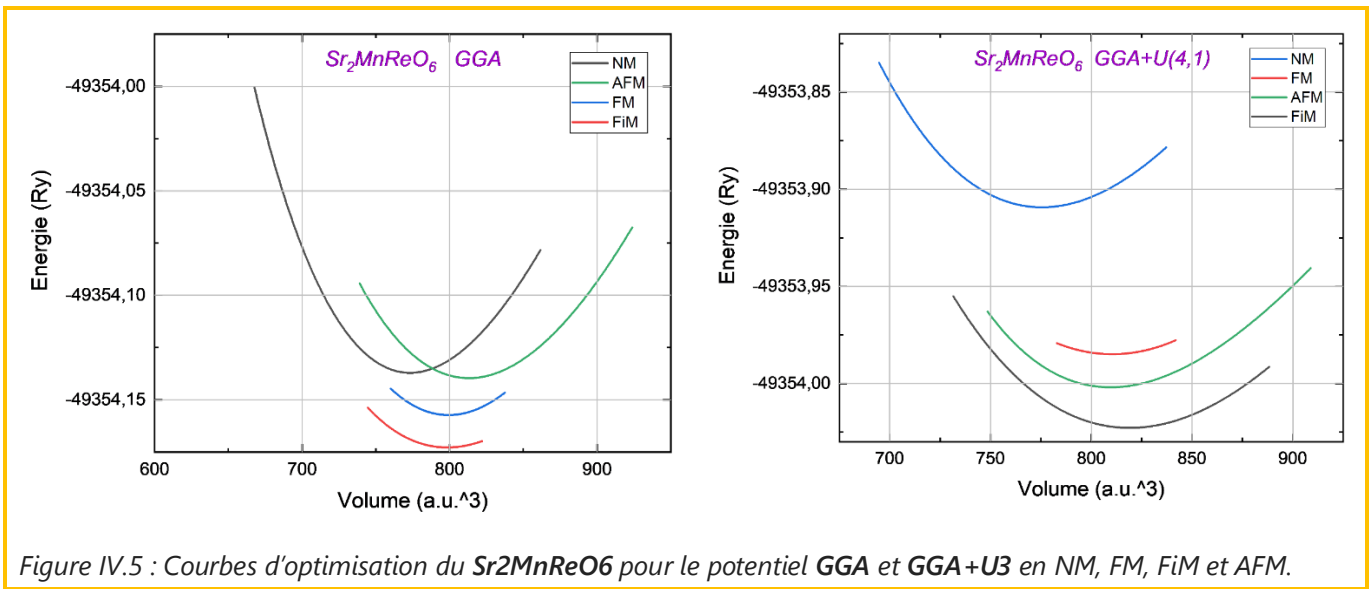


Figure IV.5 : Courbes d'optimisation du  $Sr_2MnReO_6$  pour le potentiel GGA et GGA+U3 en NM, FM, FiM et AFM.

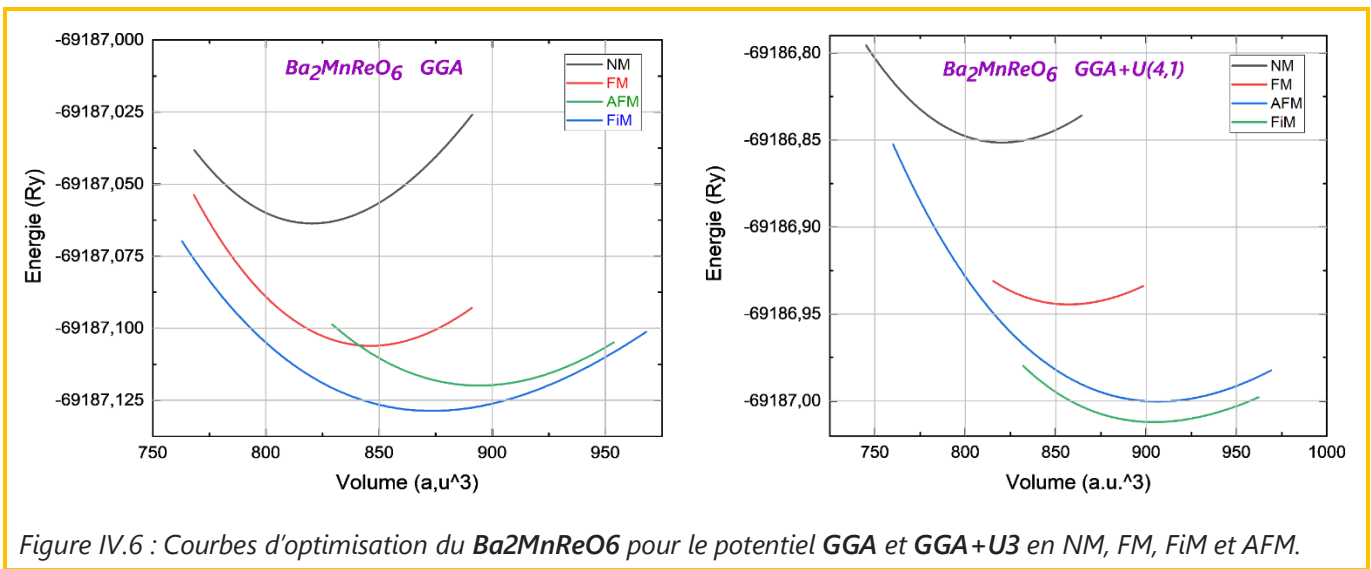


Figure IV.6 : Courbes d'optimisation du  $Ba_2MnReO_6$  pour le potentiel GGA et GGA+U3 en NM, FM, FiM et AFM.

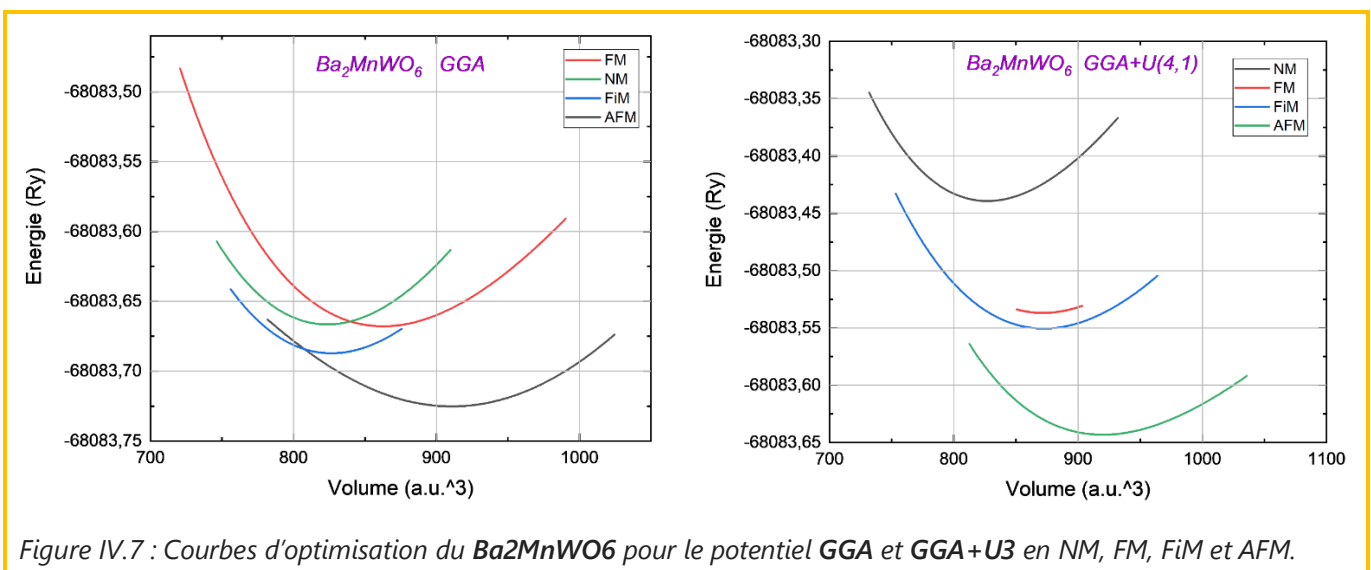


Figure IV.7 : Courbes d'optimisation du  $Ba_2MnWO_6$  pour le potentiel GGA et GGA+U3 en NM, FM, FiM et AFM.

Les résultats obtenus par GGA et GGA+U concernant l'énergie de l'état fondamental pour les différents états magnétiques sont groupés dans le Tableau IV.7

Tableau IV.7 : Les énergies de l'état fondamental ( $E_0$ ) pour différentes phases magnétiques

| Composé                     | Phase      | Energie $E_0$ (Ry) par (GGA) | Energie $E_0$ (Ry) par (GGA+U) |
|-----------------------------|------------|------------------------------|--------------------------------|
| $\text{Sr}_2\text{MnWO}_6$  | FM         | -48250.738102                | -48250.569855                  |
|                             | <b>FiM</b> | <b>-48250.758067</b>         | <b>-48250.659094</b>           |
|                             | AFM        | -48250.746394                | -48250.646721                  |
|                             | NM         | -48250.738065                | -48250.509025                  |
| $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$ | FM         | -48254.15987                 | -48253.978566                  |
|                             | <b>FiM</b> | <b>-49354.172765</b>         | <b>-49354.167916</b>           |
|                             | AFM        | -48254.134992                | -48254.084587                  |
|                             | NM         | -48254.132598                | -48253.911298                  |
| $\text{Ba}_2\text{MnWO}_6$  | FM         | -68083.664967                | -68083.527185                  |
|                             | FiM        | -68083.679467                | -68083.550321                  |
|                             | <b>AFM</b> | <b>-68083.725220</b>         | <b>-68083.643206</b>           |
|                             | NM         | -68083.664583                | -68083.4412365                 |
| $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$ | FM         | -69187.106076                | -69186.941855                  |
|                             | <b>FiM</b> | <b>-69187.128641</b>         | <b>-69187.012098</b>           |
|                             | AFM        | -69187.113865                | -69187.001546                  |
|                             | NM         | -69187.05276                 | -69186.852365                  |

L'état magnétique le plus stable correspond à celui qui possède l'énergie minimale la plus faible. D'après les résultats regroupés dans le Tableau IV.7, ces composés sont tous stables dans un état Ferrimagnétique (FiM) à part le  $\text{Ba}_2\text{MnWO}_6$  qui est stable dans un état AFM avec un classement de  $E_0$ .

$$E_0(\text{SMWO}) > E_0(\text{SMRO}) > E_0(\text{BMW}) > E_0(\text{BMRO})$$

D'après la faible différence d'énergie, constatée, entre ces états FM, FiM, et AFM de ces composés, il peut facilement y avoir des transitions entre ces états, sous certaines conditions de température et de pression.

Les résultats obtenus concernant les paramètres structuraux tels que : le paramètre principal du réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée B' sont rapportés, avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques, dans le Tableau IV.8. On note que pour la maille tétragonale ( $\text{Ba}_2\text{MnWO}_6$ ), les valeurs du volume et de l'énergie obtenues par le code Wien2K sont divisées par deux.

Tableau IV.8 : Les valeurs calculées de l'optimisation du volume  $V_0$  (a.u<sup>3</sup>), du module de compressibilité  $B_0$  (GPa), et sa dérivée  $B^P$ , l'énergie  $E_0$  (Ry) de l'état fondamental et la constante de réseau (Å) calculée et expérimentale.

| Composés                           |       | $V_0$ (a.u <sup>3</sup> ) | $B_0$ (GPa) | $B^P$  | $E_0$ (Ry)    | Paramètres de maille (Å) |            |             |
|------------------------------------|-------|---------------------------|-------------|--------|---------------|--------------------------|------------|-------------|
|                                    |       |                           |             |        |               | Cal. Optim.              | Cal. SPUDS | Exp.        |
| Sr <sub>2</sub> MnWO <sub>6</sub>  | GGA   | 780.1459                  | 206.8097    | 4.2643 | -48250.758067 | 7.7330                   | 8.227      | 8.01 (a)    |
|                                    | GGA+U | 804.6802                  | 174.8108    | 3.9368 | -48250.659094 | 7.8132                   |            | 8.08 (b)    |
| Sr <sub>2</sub> MnReO <sub>6</sub> | GGA   | 798.4286                  | 134.4521    | 4.8858 | -49354.172765 | 7.7929                   | 8.291      | 8.00 (c)    |
|                                    | GGA+U | 823.9575                  | 179.3945    | 3.9486 | -49354.167916 | 7.8751                   |            |             |
| Ba <sub>2</sub> MnWO <sub>6</sub>  | GGA   | 910.8954                  | 137.6822    | 4.2513 | -68083.725220 | 8.1429                   | 8.227      | 8.19 (d)    |
|                                    | GGA+U | 923.2385                  | 136.2752    | 4.6728 | -68083.643206 | 8.1795                   |            | 8.198 (e)   |
| Ba <sub>2</sub> MnReO <sub>6</sub> | GGA   | 873.2762                  | 132.7401    | 4.7869 | -69187.128646 | 8.0292                   | 8.291      | 8.16 (f)    |
|                                    | GGA+U | 904.3650                  | 137.4220    | 4.6586 | -69187.012098 | 8.1234                   |            | 8.18 (g, h) |

(a) Ref. [19] , (b) Ref. [20] , (c) Ref. [21] , (d) Ref. [22] , (e) ref. [23], (f) Ref. [24] (g) Ref. [25] , (h) Ref. [26]

L'erreur relative, sur le paramètre de maille calculé respectivement par la méthode GGA et GGA+U, est moyennement de  $\Delta_r(a_{GGA})= 2.37 \%$  et  $\Delta_r(a_{GGA+U})= 0.78 \%$  suivant la formule :

$$\Delta_r(a) = \frac{1}{4} \sum_1^4 \left( \frac{a_{exp} - a_{GGA,(+U)}}{a_{exp}} \right)$$

## IV-8 Les Propriétés Electroniques

Nous allons présenter dans cette partie, les propriétés électroniques des quatre composés étudiés qui sont les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges électroniques.

### IV- 8.1 Structures de bandes d'énergie

Les niveaux discrets d'énergie électronique des atomes isolés se scindent et forment des bandes permises intercalées par d'autres interdites lorsque ces atomes se trouvent rapprochés dans un cristal. La description la plus significative des bandes d'énergie offertes à ces électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde  $k$ . On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie  $E$  en fonction de  $k$  selon les directions de plus hautes symétries de cet espace qu'on peut diviser en plusieurs zones. La première zone de BRILLOUIN (BZ<sub>1</sub>) est le volume minimal du réseau réciproque, défini par la maille primitive de **Wigner Seitz** (Figure IV.8) caractérisé par des points et des lignes de hautes symétries (PHS et LHS):

- Dans le cas d'une maille CFC , les PHS sont {  $\Gamma$ , L, U, X, W, K }. Un chemin possible groupant un maximum de ces points et suggéré par Wien2k est le suivant : [W-L- $\Gamma$ -X-W-K].

- Dans le cas d'une maille Tétraogonale, les PHS sont  $\{ \Gamma, X, M, Z, R, A \}$ , Les LHS sont  $\{ \Sigma, \Delta, Y, \Lambda, U, T, S, V, W \}$  et un chemin possible groupant un maximum de ces points pourrait être :  $[\Gamma-X-M-\Gamma-Z-R-A-Z]$ .

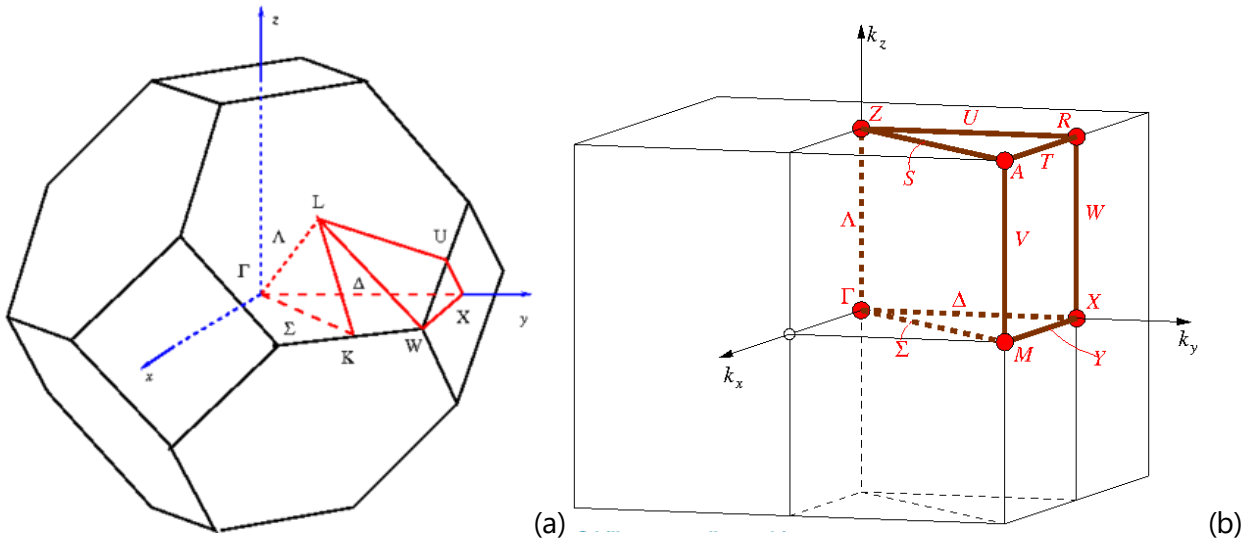


Figure IV.8 : Première zone de Brillouin dans l'espace réciproque avec les points et les lignes de hautes symétries :  
 (a) Maille CFC du groupe spatial  $Fm\bar{3}m$ . (b) Maille Tétraogonale dans le groupe spatial  $P4/mmm$ . [27].

Cette première zone (BZ<sub>1</sub>) est suffisante pour l'étude de la structure de bandes qui peut nous renseigner sur plusieurs caractéristiques des matériaux. Ces derniers sont classés selon l'ampleur de la séparation entre leur bande de valence et leur bande de conduction à l'état fondamentale (à 0K). Le matériau est conducteur s'il n'y a aucune séparation et que les deux bandes se chevauchent. Il est isolant si la séparation est grande et il est dit semi-conducteur si celle-ci est faible (Figure IV.9). Dans ce dernier cas, on parle de gap direct si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent sur le même vecteur k et ce gap est dit indirect si ces extrêmes se situent sur des vecteurs k différents.

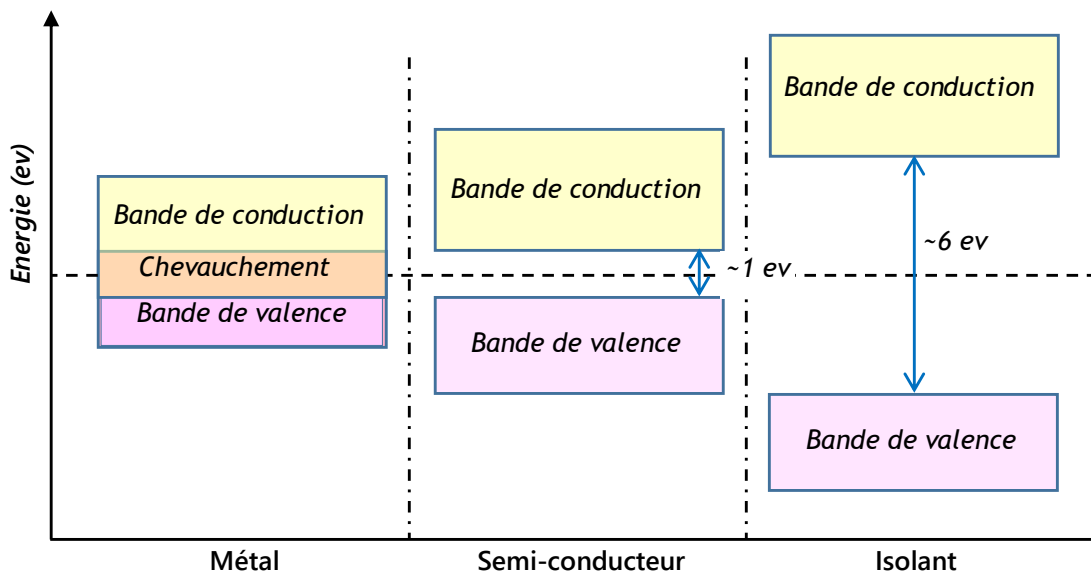


Figure IV.9 : Position des bandes d'énergies pour un métal, un semi-conducteur et un isolant.

Les calculs des structures de bandes des matériaux  $\text{Sr}_2\text{MnWO}_6$  (SMWO),  $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$  (SMRO),  $\text{Ba}_2\text{MnWO}_6$  (BMW) et  $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$  (BMRO) ont été effectués suivant les directions de hautes symétries dans la première zone de BRILLOUIN en se basant sur les approximations GGA, GGA+U et mBJ. Plusieurs valeurs de  $U_{\text{eff}}$  ont été considérées (0, 1, 3, 5 eV) pour Mn(3d) de plus forte corrélations. Pour B'(5d) de moins forte corrélation le  $U_{\text{eff}}$  est pris constant égale à 0.3 eV. En surveillant le Gap, le moment magnétique total de spin et le moment magnétique local de Mn, nous avons constaté que les calculs pour les composés à base de Re (SMRO et BMRO) nécessitent une correction de  $U_{\text{eff}} = 5$  eV, alors que pour les deux autres, une correction de  $U_{\text{eff}} = 3$  eV est suffisante. Les résultats obtenus, pour les deux spins majoritaire (up) et minoritaire (down), sont illustrés par les figures (IV.10 à IV.15).

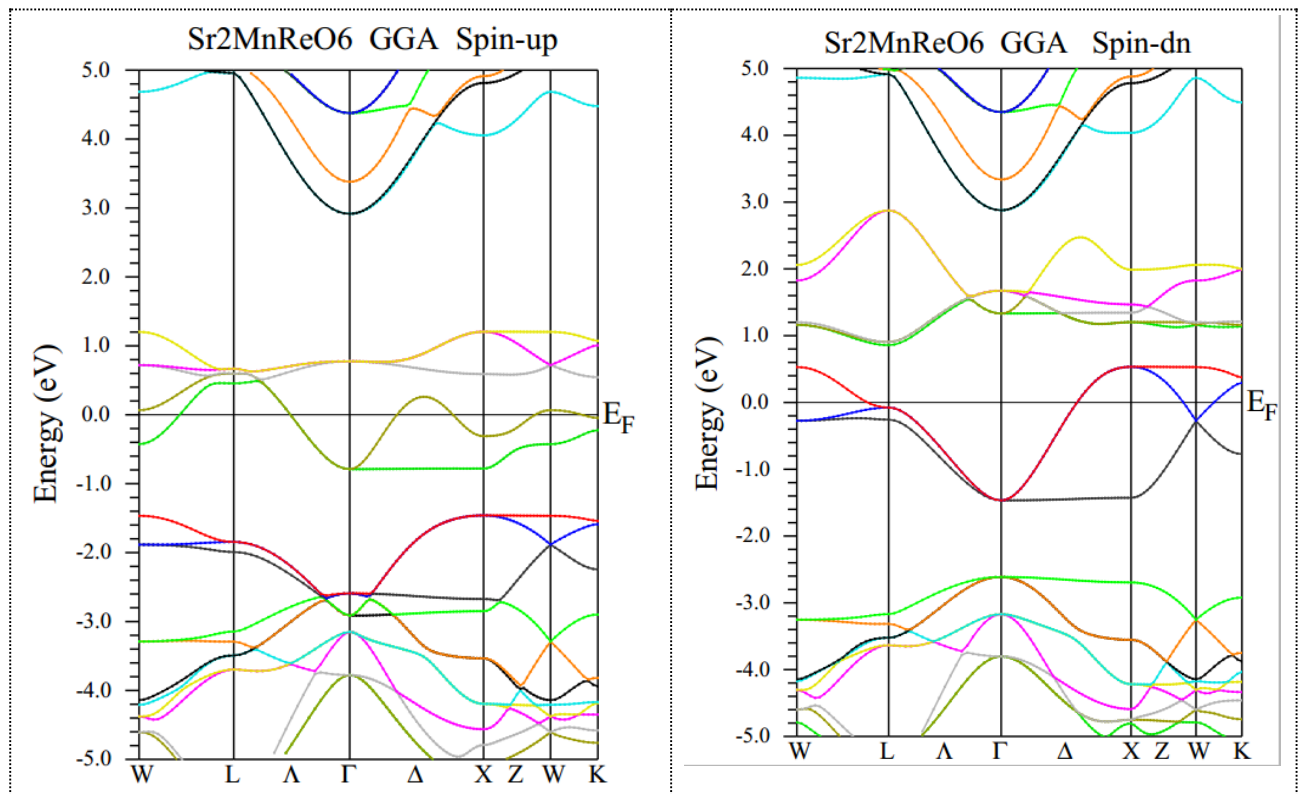


Figure IV.10 : Structure de bandes du  $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$  en FiM obtenue par la méthode GGA-PBE

Pour la GGA, le comportement du SMRO est métallique pour les deux types de spin (majoritaire et minoritaire). Pour les spin minoritaire,  $E_F$  traverse la bande d'énergie formée par les orbitales 5d- $t_{2g}$ (Re). Pour les majoritaire, on observe un faible chevauchement énergétique entre les orbitales 5d- $t_{2g}$ (Re) en haut et 3d-eg(Mn) en bas, traversée par  $E_F$ .

**GGA +U3**

$U_{eff}(Mn)=3$  et  $U_{eff}(Re)=0.3$

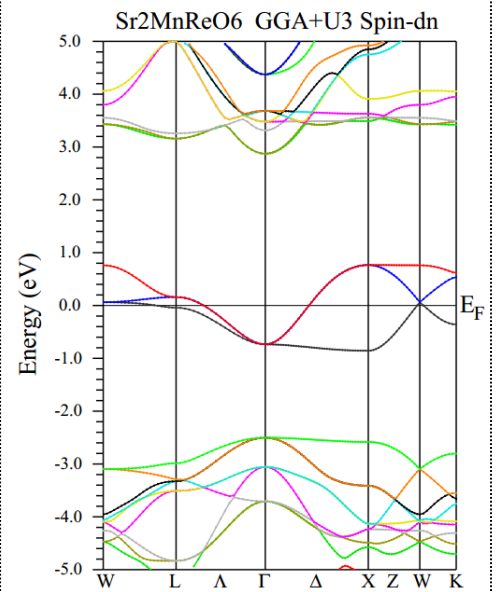
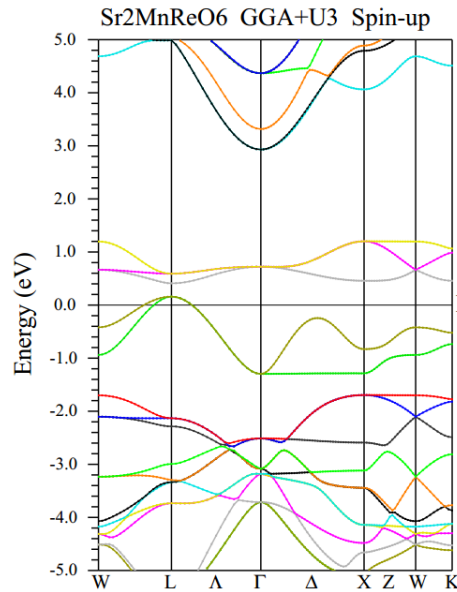
. Concentration des bandes.

**Spin-up :**

- . Séparation, en énergie, entre  $t_{2g}(Re)$  et  $e_g(Mn)=BV$ .
- . Diminution de l'énergie de Mn. Caractère métallique.

**Spin-dn :**

- . Légère augmentation de l'énergie de  $t_{2g}(Re)$ .
- . Le comportement reste métallique



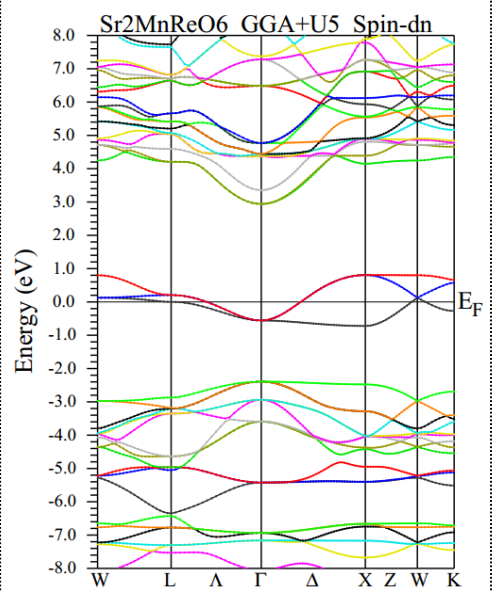
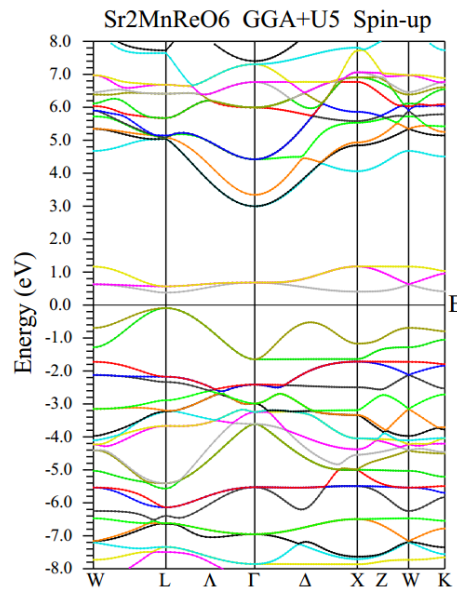
**GGA +U5**

$U_{eff}(Mn)=5$  et  $U_{eff}(Re)=0.3$

. Les phénomènes qui viennent d'être évoqués auparavant sont accentués.

. Apparition d'un faible gap pour les spins ↑.

. Le comportement reste métallique pour les spins ↓.



**mBJ+GGA+U5**

$U_{eff}(Mn)=5$  et  $U_{eff}(Re)=0.3$

Toujours, plus de concentration des bandes.

**Pour le spin ↑ :**

- . Le gap est bien élargi (2.1 eV). Il est indirect dans la direction (L→X).

**Pour le spin ↓ :**

- . Le comportement est métallique.

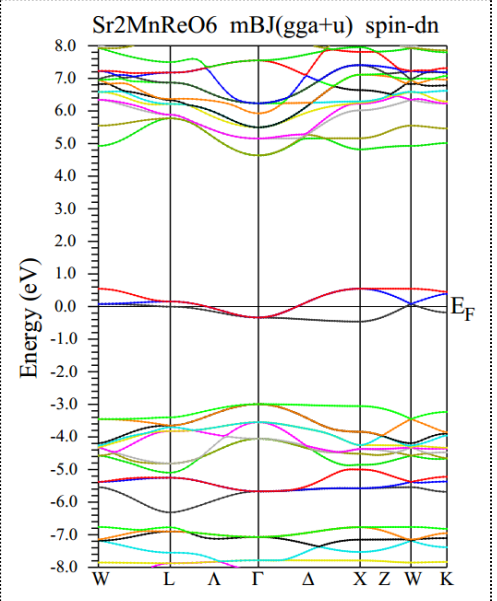
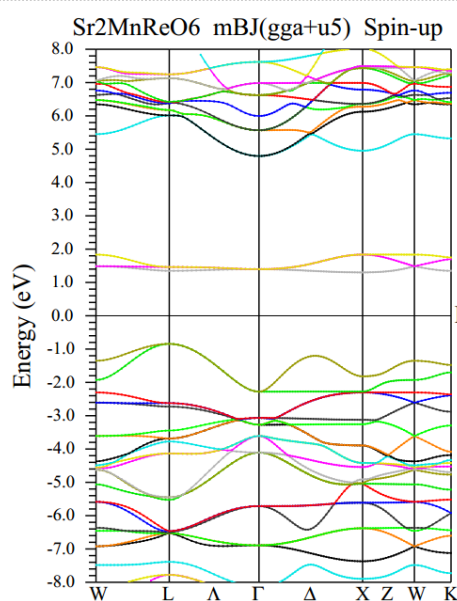


Figure IV.11 : Structure de bandes du  $Sr_2MnReO_6$  en FiM obtenue par la méthode GGA+U3,5 et mBJ+(U5)

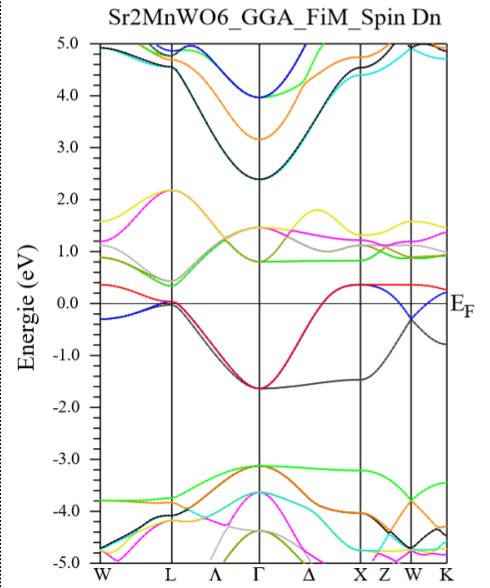
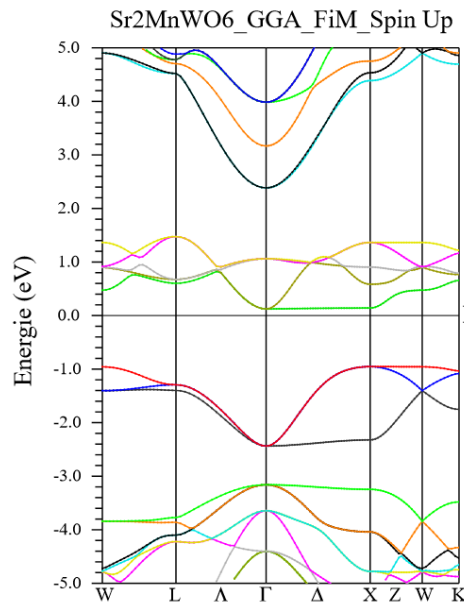
**Potentiel GGA**

**Spin-dn ↓:**

- . Un comportement métallique.

**Spin-up ↑:**

- . Un caractère semi-conducteur.
- . Chevauchement énergétique entre  $eg(Mn)$  et  $t2g(W)$



**GGA+U3**

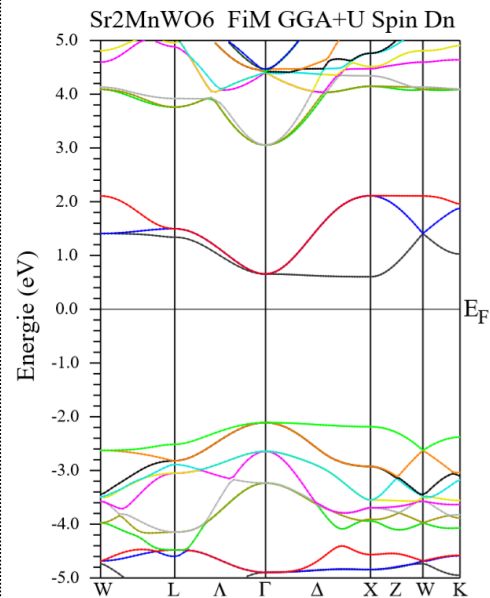
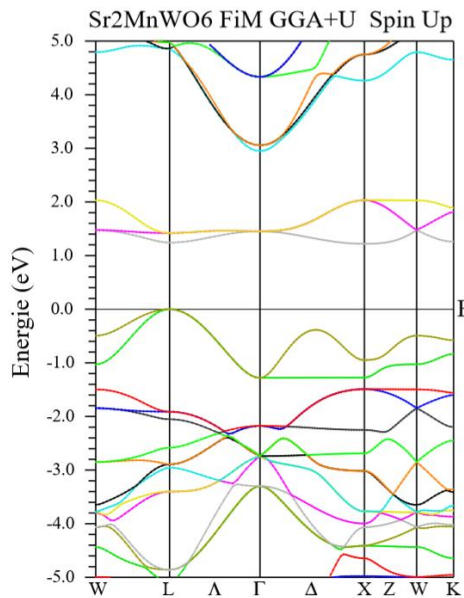
$U_{eff}(Mn)=3$  et  $U_{eff}(W)=0.3eV$

**Spin-dn ↓:**

- Les orbitales  $t2g(W\downarrow)$  sont vidées donnant un caractère semi-conducteur

**Spin-up ↑:** Séparation nette entre les orbitales d de Mn et de W.

- . Les  $eg(Mn\uparrow)$  sont remplies complètement mais elles touchent encore le niveau  $E_F$ .
- . Un caractère métallique faible.



**mBJ+GGA+U3**

$U_{eff}(Mn)=3$  et  $U_{eff}(W)=0.3$

**Spin-up ↓ :**

- . Elargissement du gap indirect ( $\Gamma \rightarrow X$ ),  $=(4.1 eV)$ ,

**Spin-up ↑:**

- . Concentration de la BC et son éloignement du niveau  $E_F$ .
- . Caractère métallique faible maintenu.

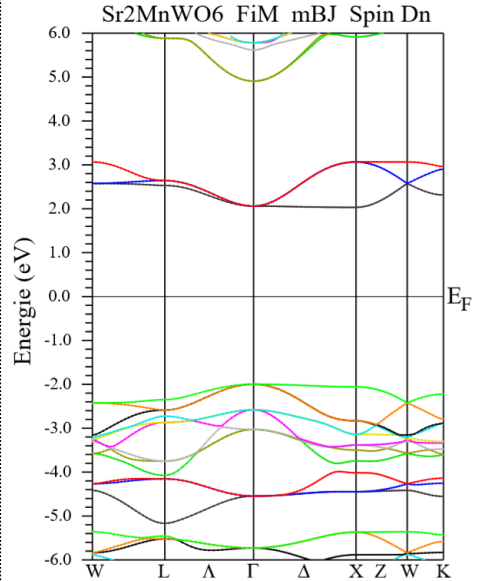
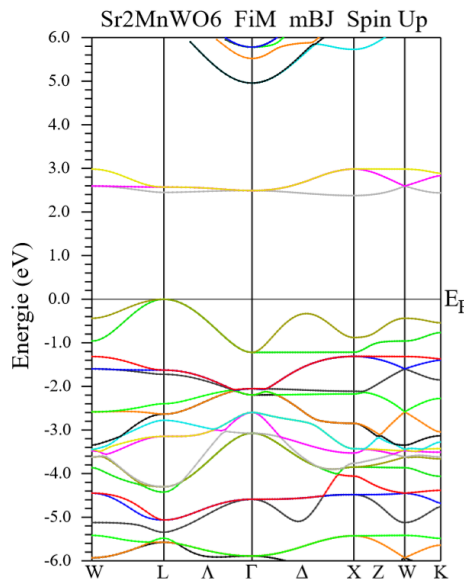


Figure IV.12 : Structure de bandes du  $Sr_2MnWO_6$  en FiM obtenue par GGA, GGA+U3 et mBJ+(U3)

**Potentiel GGA**

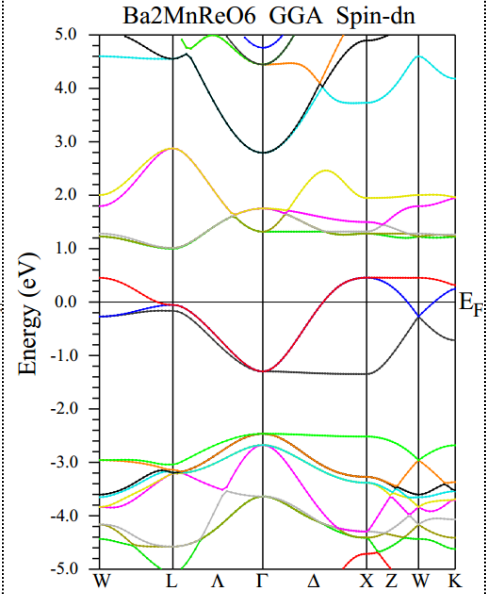
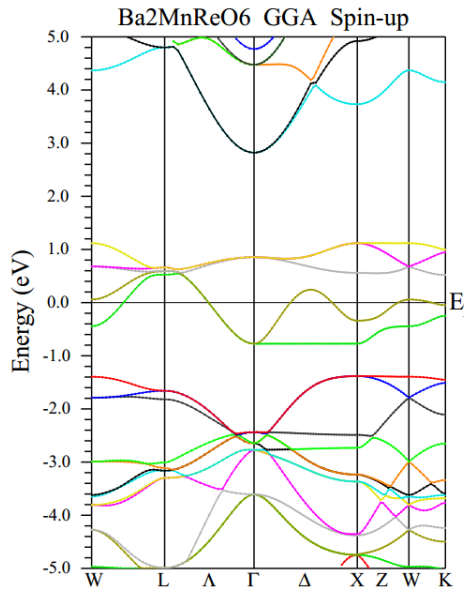
Comportement métallique pour les deux spins

**Spin-dn ↓ :**

. EF traverse la bande formée par d-t2g(Re).

**Spin-up ↑ :**

. EF traverse la bande formée par d-eg(Mn).



**GGA+U1**

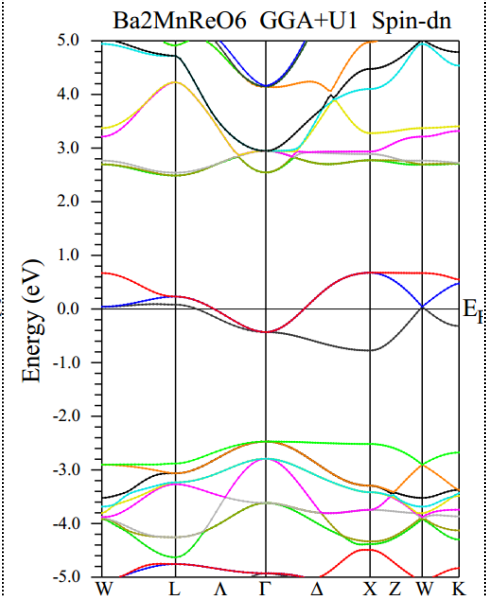
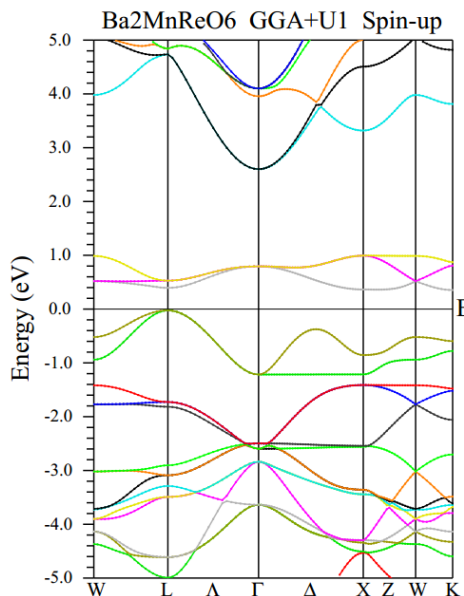
$U_{eff}(Mn)=1$  et  $U_{eff}(Re)=0.3$  eV

**Spin-dn ↓:**

. Comportement métallique.  
Rétrécissement de la BC formée par d-t2g(Re)

**Spin-up ↑:**

. Remplissage des orbitales eg(Mn↑). Elle touche le niveau EF.  
. Comportement métallique faible.



**GGA+U3**

$U_{eff}(Mn)=3$  et  $U_{eff}(Re)=0.3$  eV

**Spin-dn ↓ :**

. Rapprochement des niveaux d'énergies des orbitales t2g(Re↓).  
. Comportement métallique.

**Spin-dn ↑ :** Apparition d'un gap net.

BC formée par: t2g (Re)  
BV<sub>H</sub> formée par d(Mn↑)

. Comportement semi-conducteur.

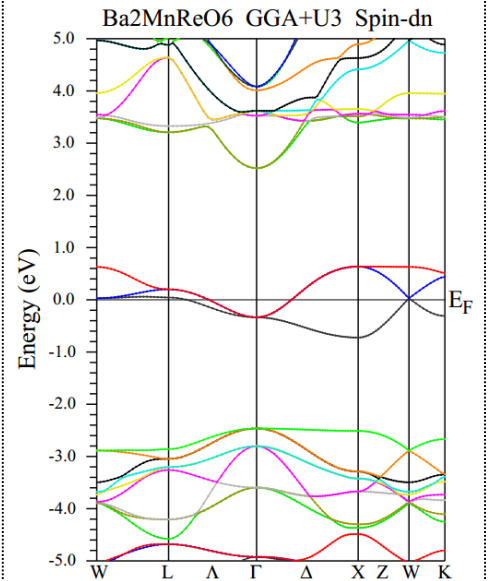
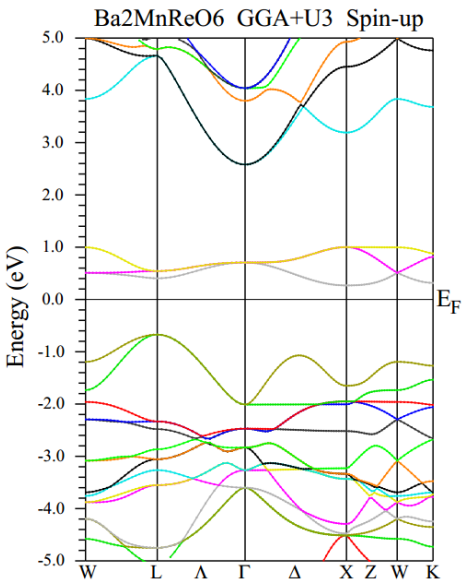
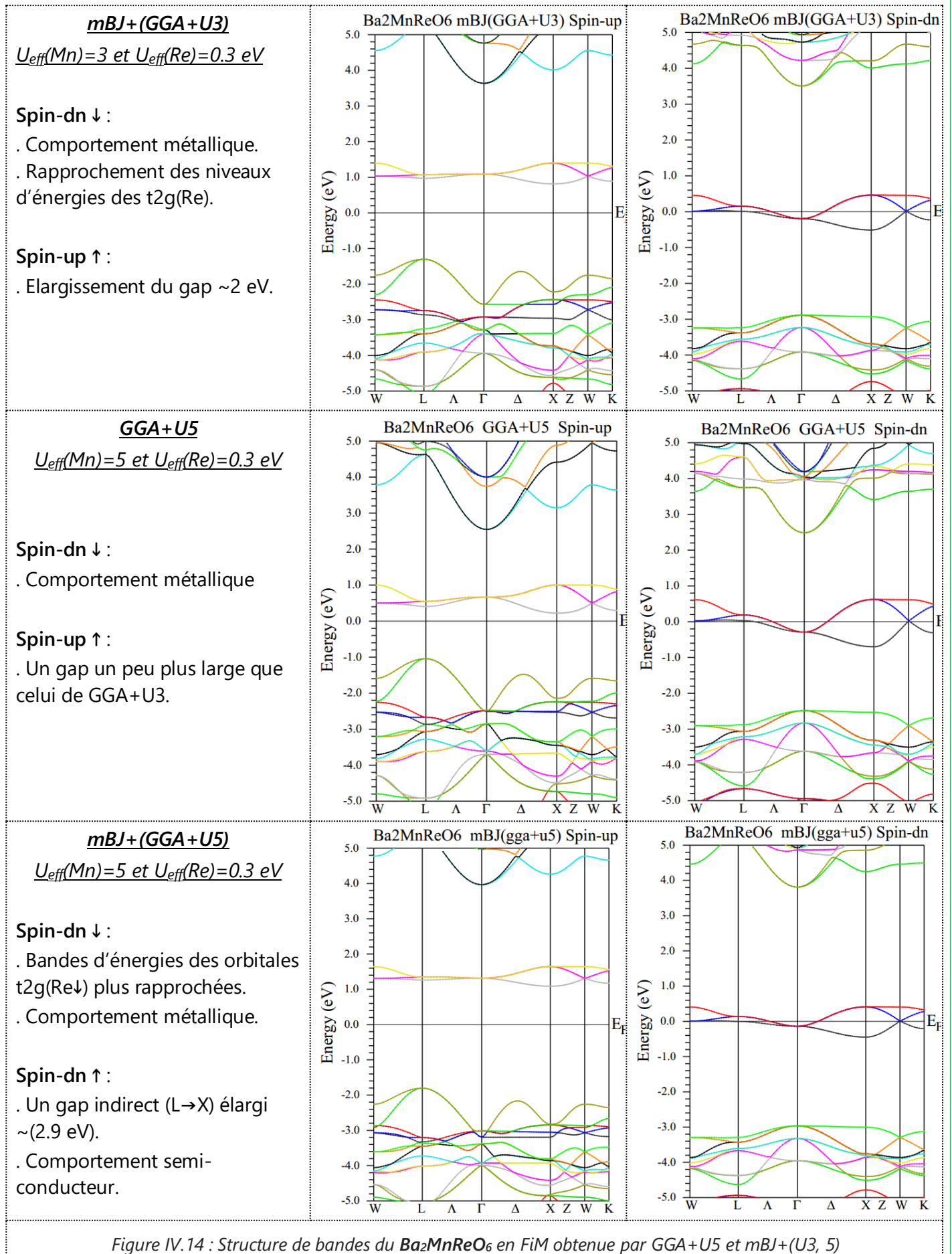


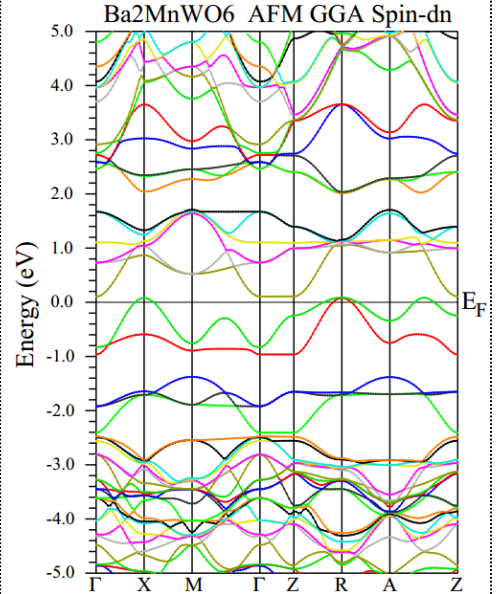
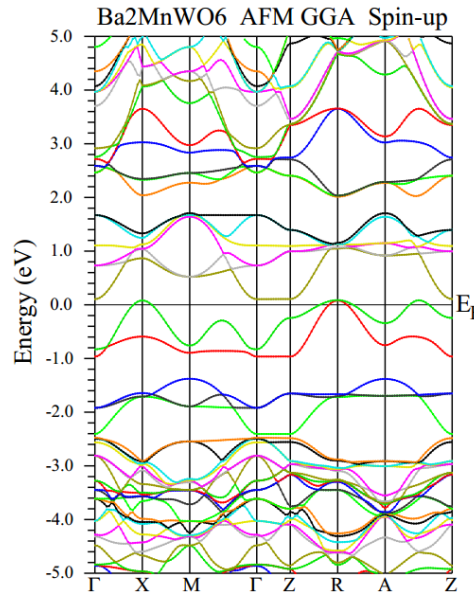
Figure IV.13 : Structure de bandes du **Ba<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub>** en FiM obtenue par GGA, GGA+U1,(3)


 Figure IV.14 : Structure de bandes du  $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$  en FiM obtenue par GGA+U5 et mBJ+(U3, 5)

**AFM GGA**

Structure de bandes identique pour les deux spins. Comportement métallique.

EF coupe la bande d'énergie formée par les orbitales de Mn

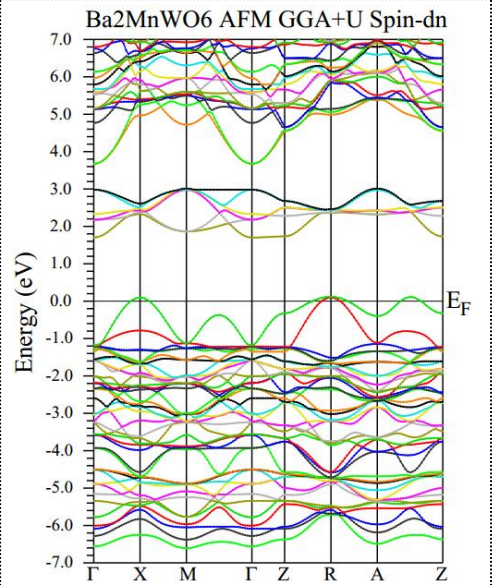
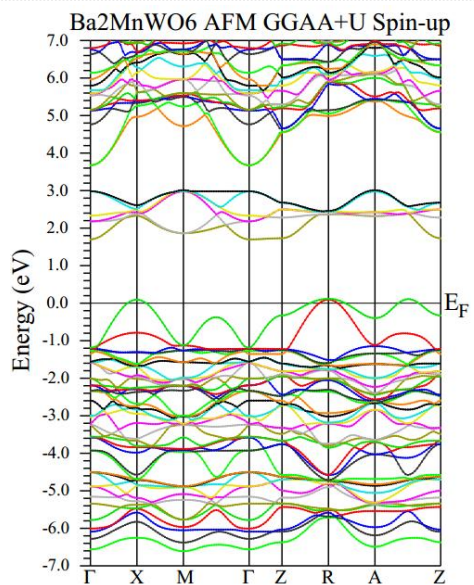


**AFM GGA+U3**

$U_{eff}(Mn)=3$  et  $U_{eff}(W)=0.3$  eV

Comportement métallique faible, identique pour les deux spins.

La 2<sup>ème</sup> bande de conduction (formée par une hybridation entre 5d(W) et 2p(O)) s'éloigne du EF.



**mBJ+(GGA+U3)**

$U_{eff}(Mn)=3$  et  $U_{eff}(W)=0.3$  eV

Le comportement métallique est maintenu de façon identique pour les deux spins.

Élévation, vers 4 eV, de l'énergie de la 2<sup>ème</sup> bande de conduction (formée par une hybridation entre 5d(W) et 2p(O)).

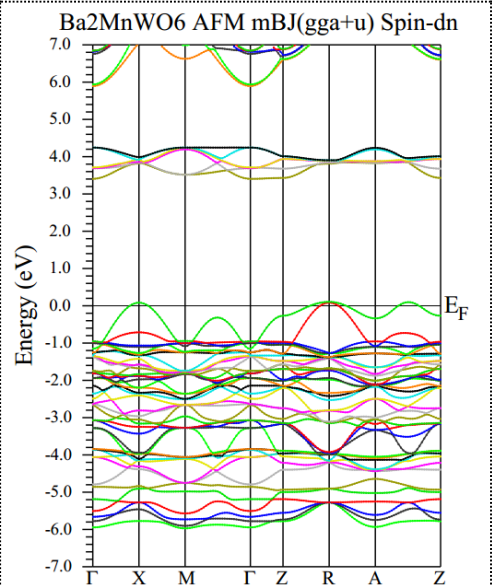
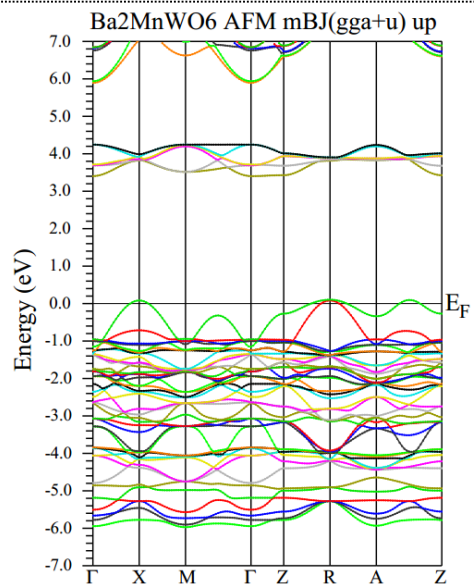


Figure IV.15 : Structure de bandes du  $Ba_2MnWO_6$  en AFM obtenue par GGA, GGA+U3 et mBJ+(U3)

## IV- 8.2 Densité d'états électroniques (DOS)<sup>2</sup>

En physique du solide, la densité d'états électroniques quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée et susceptibles d'être occupés dans le matériau considéré. Suite à une étude par des ondes planes augmentées linéarisées LAPW, la DOS  $N(E)$  (notée parfois  $g$ ,  $\rho$ ,  $n$  ou  $D$ ) est considérée de deux manières : 1) D'une façon partielle, en considérant la contribution de chaque atome dans la maille unitaire, on parle alors de la densité d'états partielle (PDOS) ; 2) d'une façon globale, et dans ce cas on parle alors de la densité d'états totale (TDOS). Cette dernière est donnée par la formule :

$$N(E) = N^{out}(E) + \sum_{l,t} N_l^t(E) \quad \text{Où} \quad (4.2)$$

- $N_l^t(E)$  : représente, pour une énergie donnée ( $E$ ), la concentration des états pour une orbitale ( $l$ ) à l'intérieur de la sphère atomique ( $t$ ) (en terme de nombre d'états électroniques, abritant ou pouvant abriter des spins, par chaque électronvolt (eV)),
- $N^{out}(E)$  : représente cette concentration dans la région interstitielle,
- $N(E)$  : représente la totalité de ces concentrations dans la maille unitaire.

La DOS, contrairement à la fonction d'onde, est directement mesurable expérimentalement. Elle est considérée comme l'une des propriétés électroniques les plus importantes. Elle peut être un moyen de déchiffrement. La détermination des spectres des densités d'états totale et partielles nous permet de :

- Compléter les informations apportées par la structure de bande.
- Connaître la nature et les états responsables des liaisons.
- Connaître le type d'hybridation.
- Déterminer le caractère prédominant dans chaque région.

La polarisation en spin  $P(E)$  au niveau de Fermi est calculée par la relation suivante :

$$P_{\%}(E_F) = \frac{|n^{\uparrow}(E_F) - n^{\downarrow}(E_F)|}{n^{\uparrow}(E_F) + n^{\downarrow}(E_F)} \mathbf{100\%} \quad (4.3)$$

où  $n^{\uparrow}(E_F)$  et  $n^{\downarrow}(E_F)$  représentent les valeurs des densités d'états au niveau de Fermi des spins up et down respectivement.

Dans notre étude, nous avons calculé les densités d'états de chaque matériau par les approximations GGA, GGA+U et mBJ+GGA+U. Les figures IV.16 à IV.20 illustrent les TDOS et les PDOS en nombre d'états par (eV) en fonction de l'énergie des pérovskites doubles  $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{MnWO}_6$ , et  $\text{Ba}_2\text{MnWO}_6$ . Le niveau d'énergie à 0 eV sur les abscisses de ces figures indique le niveau de Fermi ( $E_F$ ).

<sup>2</sup> DOS : Acronyme de « Density Of States »

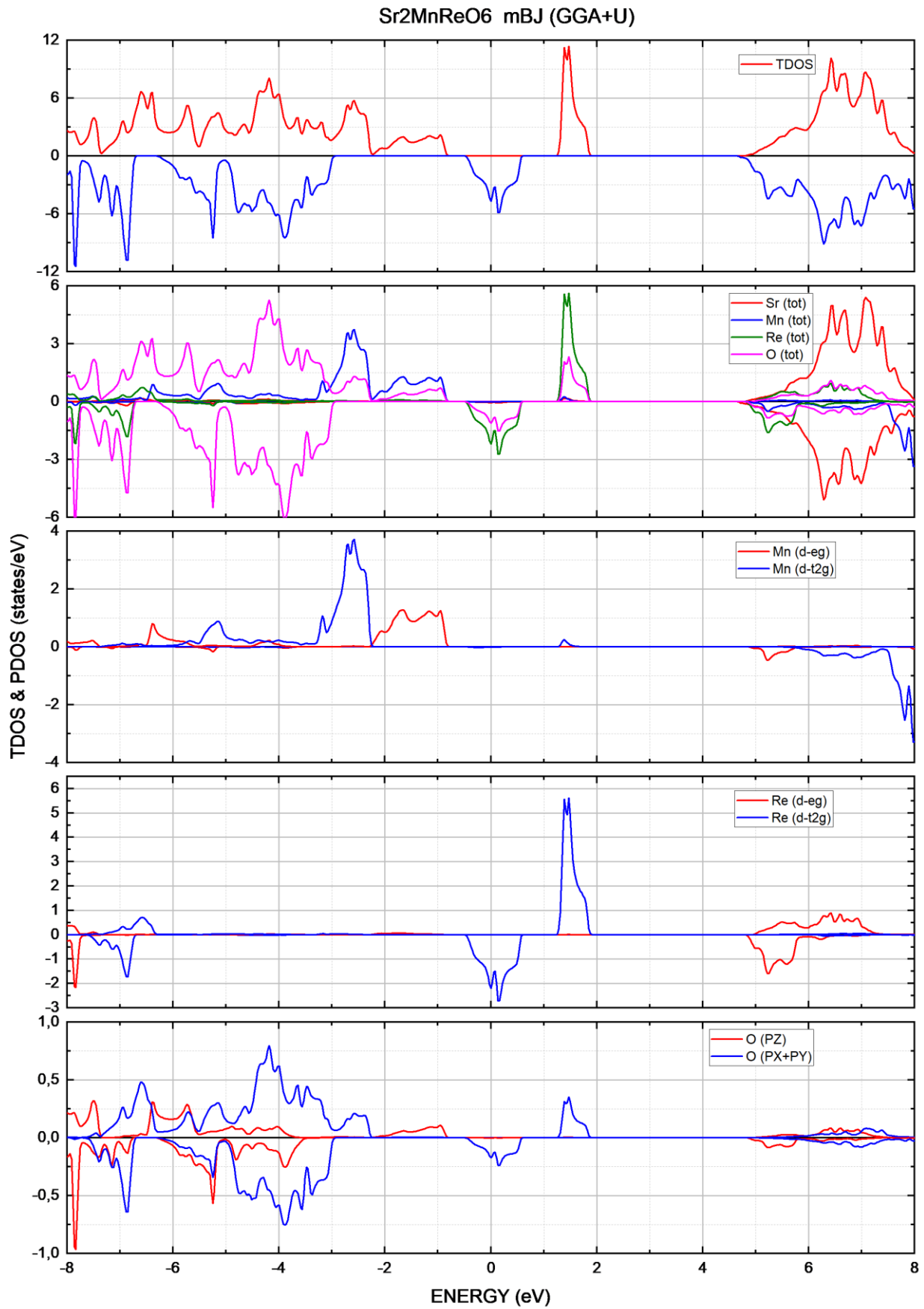


Figure IV.16 : Les densités d'états, totale (TDOS) et partielles (PDOS), calculées par mBJ+(GGA+U5) de Sr<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub>. Le niveau de Fermi (EF) est pris au milieu.

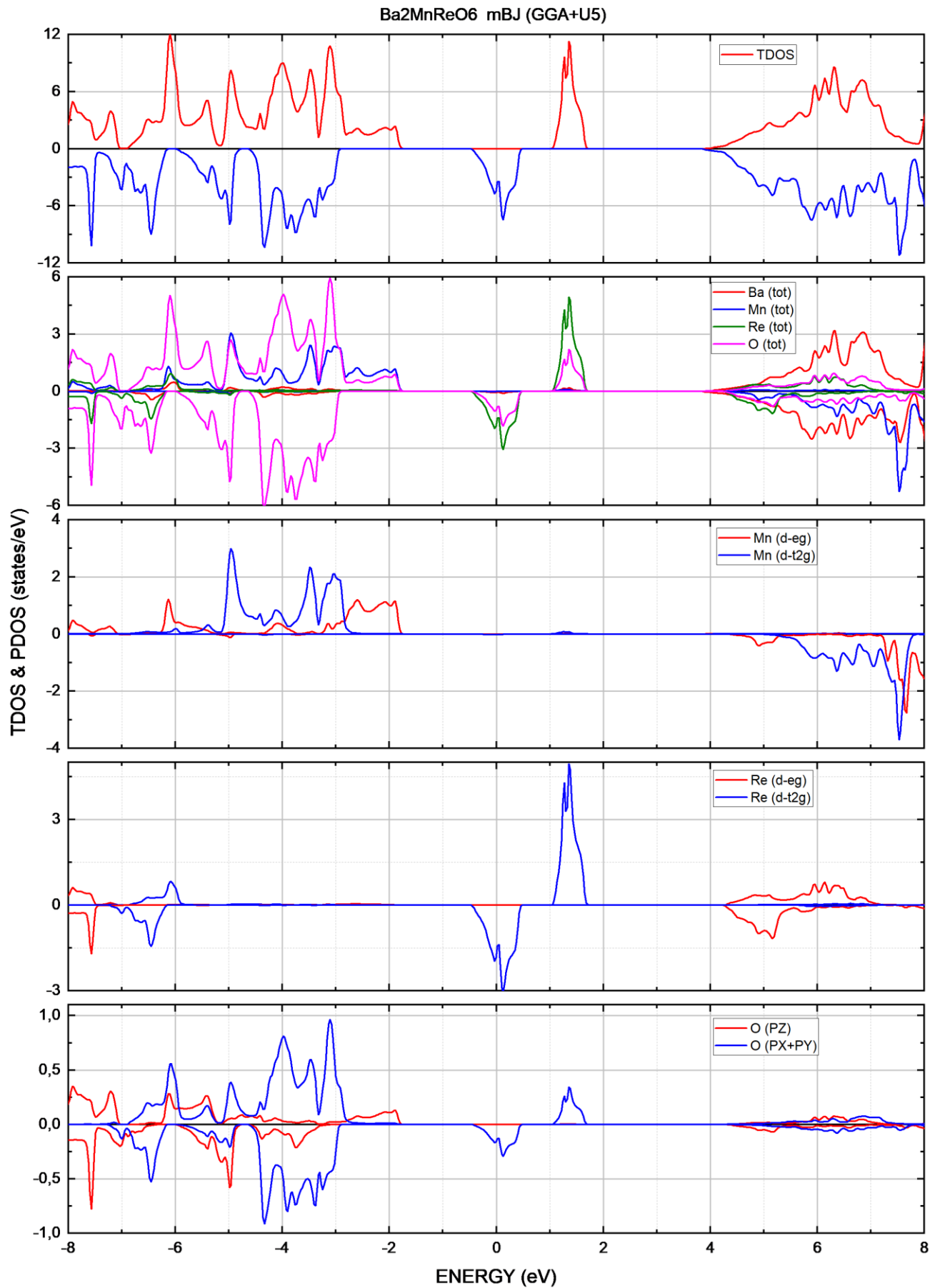


Figure IV.17 : Les densités d'états, totale (TDOS) et partielles (PDOS), calculées par mBJ+(GGA+U5) de **Ba<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub>**. Le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est pris au milieu.

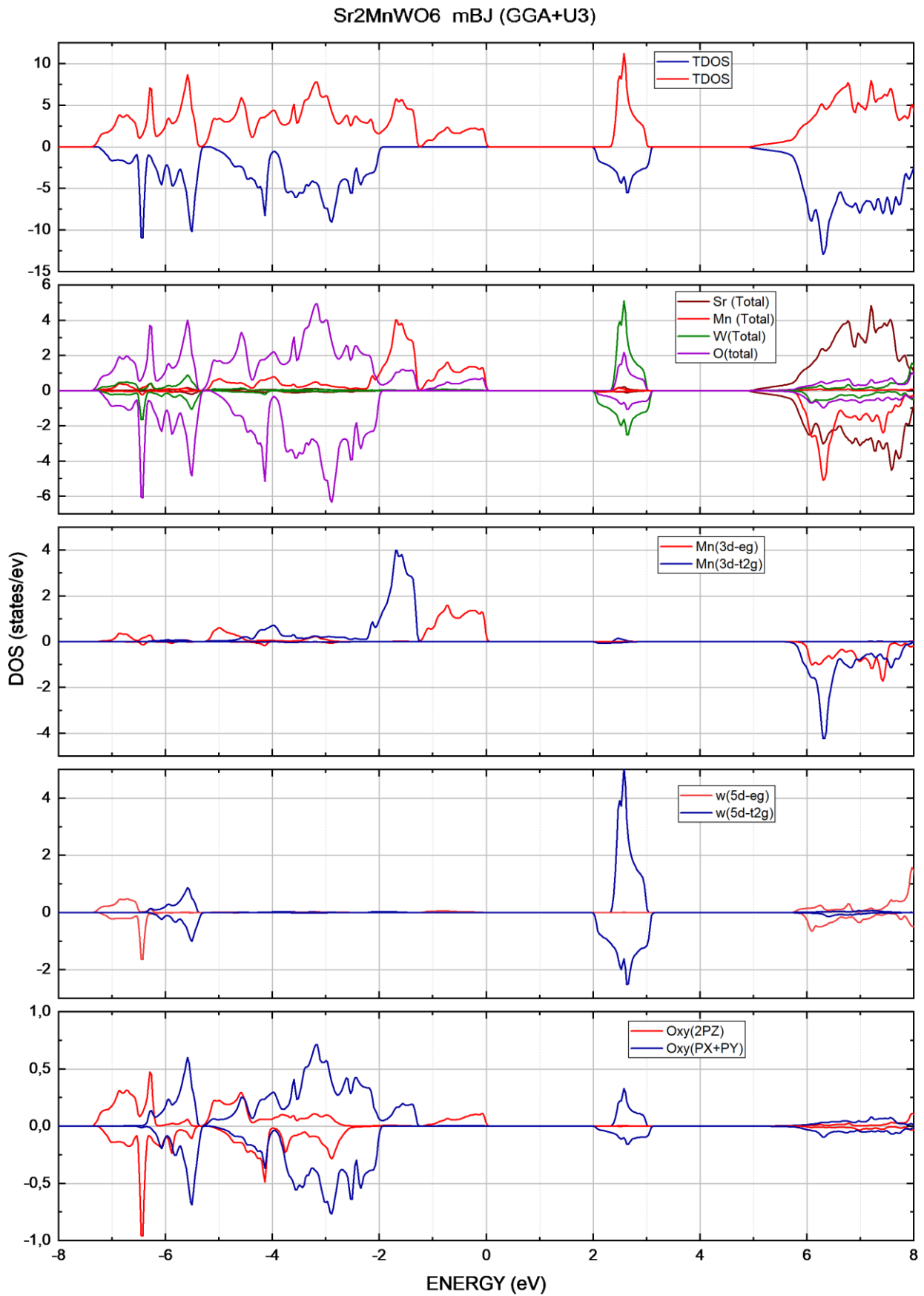


Figure IV.18 : Les densités d'états, totale (TDOS) et partielles (PDOS), calculées par mBJ+(GGA+U3) de Sr2MnWO6. Le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est pris au milieu.

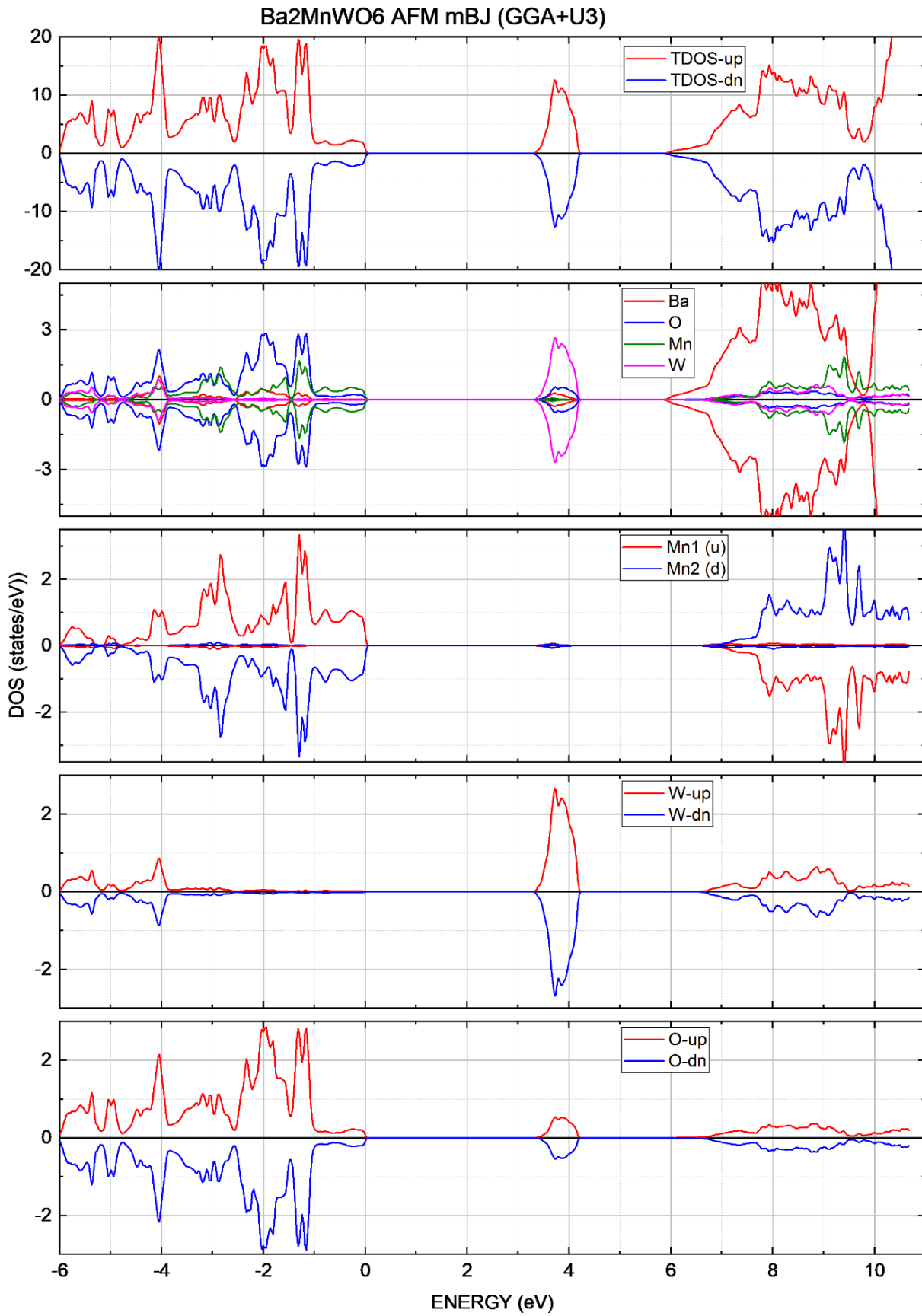


Figure IV.19 : La densité d'états totale (TDOS) de **Ba<sub>2</sub>MnWO<sub>6</sub> (AFM)** et celles de ses constituants, calculées par mBJ+(GGA+U3). Le niveau de Fermi (EF) est pris au zéro (eV)..

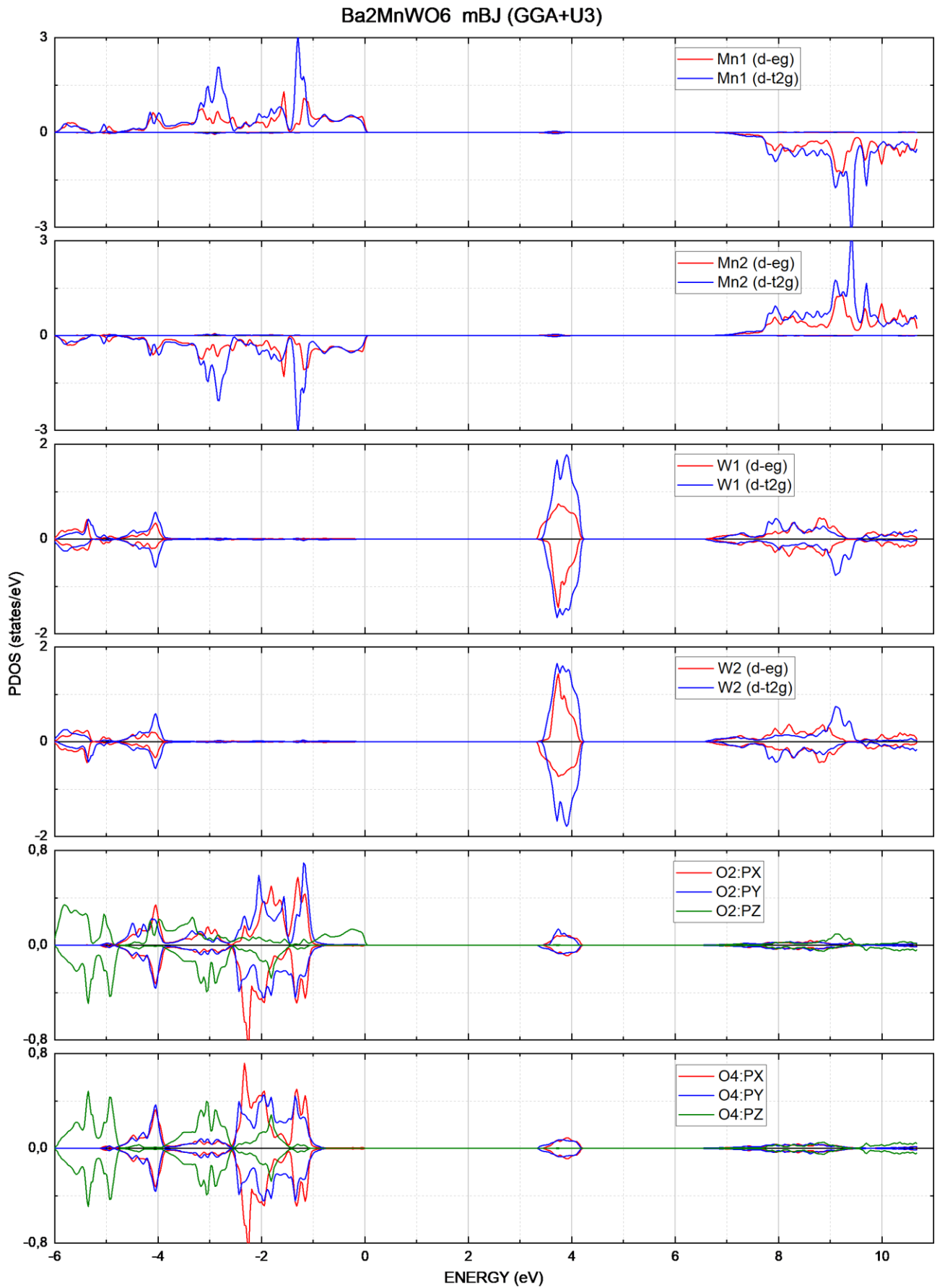


Figure IV.20 : Les densités d'états partielles (PDOS) des atomes de **Ba<sub>2</sub>MnWO<sub>6</sub> (AFM)** calculées par mBJ+(GGA+U3). Le niveau de Fermi (EF) est pris au zéro (eV)..

Avant de discuter ces courbes, on note ici que :

- Sur toutes les figures, la PDOS de l'oxygène est relevée pour un seul atome, alors que sa TDOS l'est pour l'ensemble des six atomes.
- Autour du niveau de Fermi, les cations occupant le site A (le Sr ou le Ba), n'ont aucune contribution significative, en terme de densité d'état.
- Les états les plus dégénérés sont ceux des orbitales 2p-O suivi des orbitales 5d-(W/Re), viendra ensuite les orbitales 3d(Mn).
- L'identification des différents atomes, dans le cas du BMWO dont la configuration (AFM) est donnée par :  $Mn_{1\uparrow}$ ,  $Mn_{2\downarrow}$ ,  $W_{1\uparrow}$ ,  $W_{2\downarrow}$ , peut se faire à l'aide de la figure ci-contre.

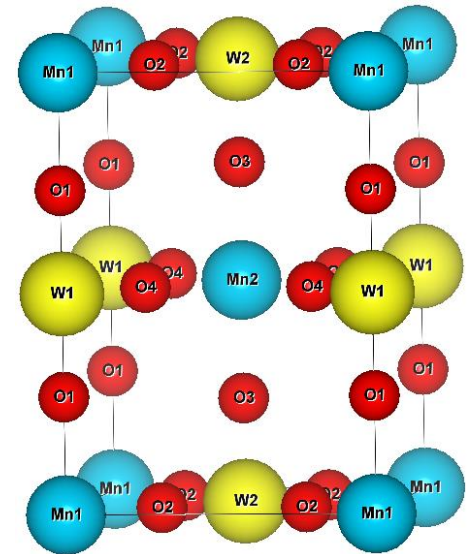


Figure IV.21 (b) : Positions des atomes dans la structure AFM du  $Ba_2MnWO_6$  permettant de mieux comprendre les PDOS.

#### A) La densité d'états des composés ferrimagnétiques (SMRO et BMRO) :

A travers les courbes des figures (IV.16 et 17), on observe que ces deux composés (FiM), possèdent des densités totales d'états (TDOS) complètement polarisées ( $P=100\%$ ) au niveau de Fermi avec un faible gap (semi-conducteurs) pour l'un des spins et un chevauchement entre BV et BC (conducteurs) pour l'autre. Un tel comportement global peut être désigné par le terme « **demi-métallique** ». Ce caractère explique la variation de la résistivité en fonction de la température observée expérimentalement pour ce type de matériaux [10].

Pour ces composés à base de Re, se sont les spins majoritaires qui présentent un gap de 2.1 eV (2.9 eV) pour  $Sr_2MnReO_6$  ( $Ba_2MnReO_6$ ) respectivement.

Quant aux densités partielles d'états (PDOS), celles-ci apportent plus de détail en matière d'informations concernant la valence et l'hybridation entre les orbitales des différents atomes du composé.

Dans notre cas, au tour du niveau de Fermi, elles montrent à peu près le même comportement pour les deux composés à base de Re. Pour le comportement semi-conducteur (spin  $\uparrow$ ), la BV est formée principalement par les orbitales 3d(Mn) en hybridation avec celles de 2p(O), tandis que la BC est formée par les orbitales 5d(Re) en hybridation avec celles de 2p(O). L'hybridation entre ces deux dernières

orbitales forme, pour les spins  $\downarrow$ , un chevauchement entre les deux bandes BV et BC au niveau de Fermi générant un comportement métallique. De plus près, on observe que pour :

#### Le spin-dn :

- Les PDOS montrent que ce chevauchement est dû à une forte hybridation entre les orbitales 5(d-t2g) du Rhénium et les orbitales 2(px+py) de l'oxygène conduisant à une bande unique s'étalant de [-0.5 eV à +0.6 eV] et unifiant BV & BC
- Les orbitales Re(5d-t2g) sont vides de spin $\uparrow$  mais occupées, au 1/3, par des spins $\downarrow$  (1/3 de la PDOS est en dessous du EF). D'un autre côté la TDOS de Re est entièrement due à ces orbitales t2g, sans aucune contribution de la part de 5d-eg ni de la part de 6S. Ce qui signifie que Re a perdu 2 électrons de son orbitale 6S<sup>2</sup>, 2 de 5d<sup>2</sup>-eg et 2 de 5d<sup>3</sup>-t2g. Cela confirme la hexavalence du Rhénium (Re<sup>+6</sup>) dans ce cristal.

#### Le spin-up :

- La bande de conduction localisée entre [1.2 eV et 2 eV] est formée principalement par une hybridation entre les orbitales 5(d-t2g) du Rhénium et les orbitales 2(px+py) de l'oxygène. Une très faible contribution des orbitales 3(d-t2g) du Manganèse est observée.
- La bande de valence localisée entre [-3 eV et -1 eV] pour SMRO, et [-4.5 eV et -2.3 eV] pour BMRO est formée de deux contributions :
  - Le haut de la bande de valence est formé par une hybridation entre les orbitales 3(d-eg) du Manganèse et l'orbitale 2(pz) de l'oxygène.
  - Le bas de cette bande de valence est formé par une hybridation entre les orbitales 3(d-t2g) du Manganèse et les orbitales 2(px+py) de l'oxygène.
- La conduction du courant (transfert de charge de la BV en Mn vers la BC en Re) est possible, par l'intermédiaire de l'oxygène dont le chevauchement des orbitales est commun aux deux.
- Les orbitales Mn(3d $\uparrow$ ) sont toutes en dessous du niveau de Fermi, elles sont donc complètement occupées par 5 spins $\uparrow$ . D'un autre côté, la TDOS de Mn est égale à sa PDOS(3d), ce qui signifie que le Mn a perdu, au profit de l'oxygène, uniquement 2 électrons de son orbitale 4S<sup>2</sup>. Cela confirme la bivalence de Manganèse (Mn<sup>2+</sup>) dans le cristal.

#### **B) La densité d'états du composé ferrimagnétiques (SMWO) :**

Alors que la TDOS du  $Sr_2MnWO_6$  est complètement polarisée (P=100%) comme les deux composés précédents, son gap apparaît, au contraire des deux autres, en spins $\downarrow$ . Il est de largeur égale à 4.1 eV. Le caractère électronique global peut être désigné par semi-demi-métallique.

### Le spin-dn :

- Les PDOS montrent que la BC entre [2 eV et 2.2 eV] est formée par une forte hybridation entre les orbitales 5(d-t<sub>2g</sub>) du Tungstène et les orbitales 2(px+py) de l'oxygène.
- La bande de valence (BV) est formée uniquement par les orbitales 2(p) des anions d'oxygène.

### Le spin-up :

- La bande de conduction localisée entre [2.6 eV et 3 eV] est formée principalement par une hybridation entre les orbitales 5(d-t<sub>2g</sub>) du tungstène (W) et les orbitales 2(px+py) de l'oxygène. Une très faible contribution des orbitales 3(d-t<sub>2g</sub>) du Manganèse est observée.
- La bande de valence localisée entre [-2.25 eV et 0 eV] est formée de deux contributions :
  - Le haut de la bande de valence entre [-1.25 eV et 0 eV] est formé par une hybridation entre les orbitales 3(d-eg) du Manganèse et l'orbitale 2(pz) de l'oxygène.
  - Le bas de cette bande de valence entre [-2.25 eV et -1.25 eV] est formé par une hybridation entre les orbitales 3(d-t<sub>2g</sub>) du Manganèse et les orbitales 2(px+py) de l'oxygène.
- Les orbitales Mn(3d↑) sont presque toutes en dessous du niveau de Fermi. Un comportement analogue aux deux précédents composés. Ce qui aboutit à une bivalence du Manganèse (Mn<sup>2+</sup>). Sauf que pour ce composé, un certain nombre, trop faible, d'états de 3d-eg (Mn) sont vides (au-dessus de E<sub>F</sub>), ce qui laisse penser que le cristal cohabite avec Mn<sup>2+</sup>, une très faible population de cations trivalents Mn<sup>3+</sup>.
- La TDOS du tungstène est due complètement à ses orbitales 5d-t<sub>2g</sub>, alors que ces dernières sont vides. Ceci s'explique par le fait que W a perdu, au profit de l'oxygène, les 2 électrons de son orbitale 6S<sup>2</sup> et les 4 électrons de son orbitale 5d<sup>4</sup>. Ce qui confirme son hexavalence (W<sup>6+</sup>). D'un autre côté, de faibles fluctuations de la PDOS (W) sont enregistrées au niveau de la BV, montrant que le W n'a pas perdu complètement ses 4 électrons d. On peut conclure qu'une faible population des cations W sont pentavalent W<sup>5+</sup>.
- Un échange entre Mn et W est possible selon le principe de superéchange décrit pour la première fois par H. A. KRAMERS. Ce phénomène sera expliqué plus tard en paragraphe (§ IV.9).

### C) La densité d'états du composé antiferromagnétiques (BMWO) :

La TDOS du composé AFM (le *Ba<sub>2</sub>MnWO<sub>6</sub>*) ne présente aucune polarisation. Sa bande de valence (BV) dépasse à peine le niveau de Fermi générant une très faible bande de conduction (BC). Par conséquent le matériau possède un caractère très faiblement métallique.

Le même raisonnement que pour le SMWO, conduit à dire qu'une faible population des cations Mn sont trivalents ( $Mn^{3+}$ ) et qu'une population égale de cations W sont pentavalent ( $W^{5+}$ )

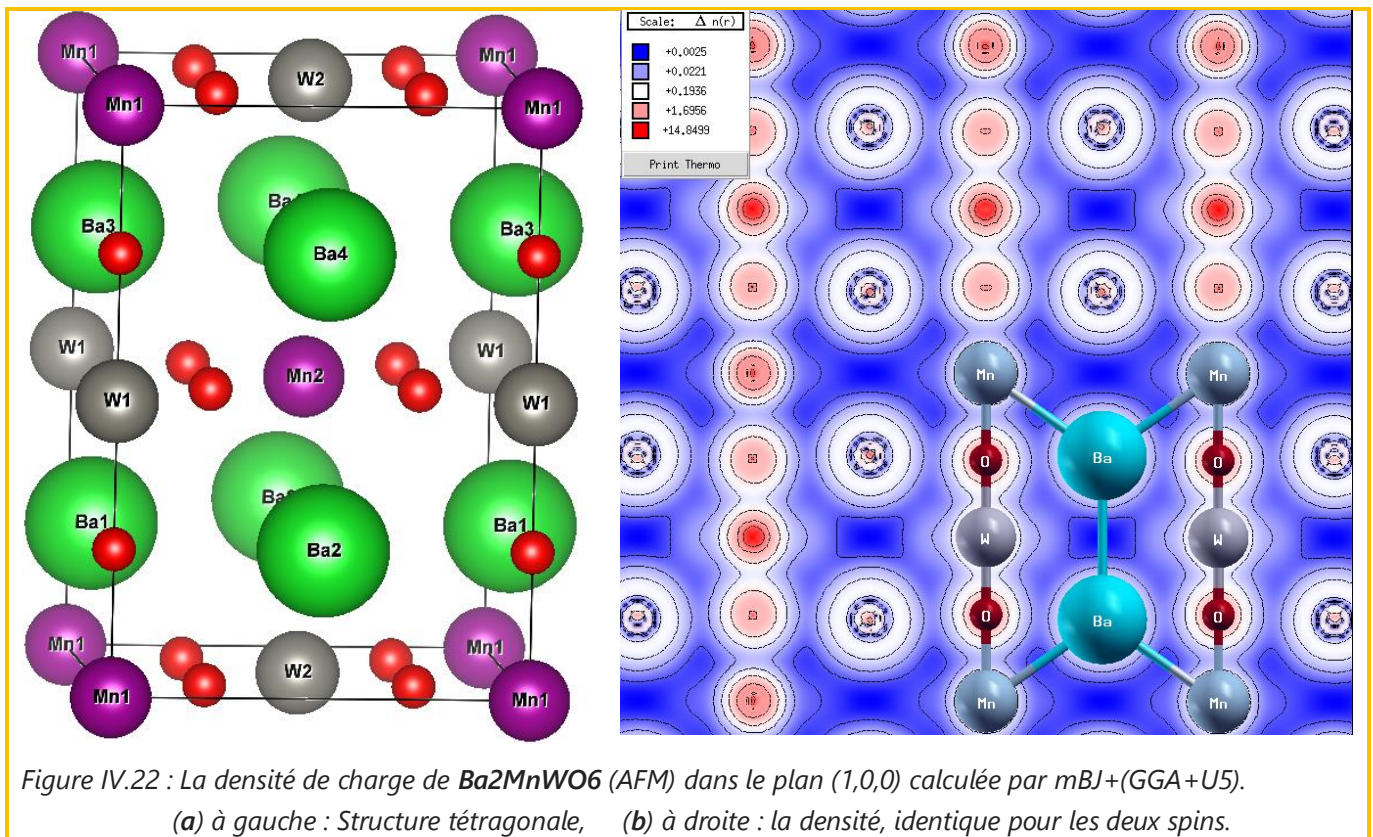
Les PDOS des différents éléments montrent que les niveaux d'énergie des orbitales (3d) de Mn, (5d) de W ainsi que ceux des orbitales 2px et 2py de l'oxygène sont tous parfaitement dégénérés.

### IV- 8.3 Densité de charge

La densité de charge d'un porteur de charge ( $q$ ) est reliée à sa fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$  par la relation  $\rho_q(\mathbf{r}) = q \cdot |\psi(\mathbf{r})|^2$  correspondant à la probabilité de trouver ce porteur de charge ( $q$ ) à l'intérieur d'un volume unitaire dans l'espace. Dans le cas de n-particules, la fonction d'onde dépend de l'ensemble des positions ( $\mathbf{r}_i$ ) de toutes les particules et comprend des corrélations. La contribution de chaque particule est exprimée en faisant la moyenne sur les positions de toutes les autres particules.

La représentation, en 2D ou en 3D, de la densité de charge est considérée comme un outil complémentaire de description de la nature des liaisons chimiques (métallique, covalente, ionique...). Elle permet aussi d'expliquer le transfert de charges entre les atomes et d'avoir une idée sur la valence de chaque ion. Ceci contribue à la bonne compréhension de la structure électronique du système étudié.

Dans ce but, nous avons calculé et représenté, en 2D dans les plans  $[1\ 0\ 0]$  et  $[\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ 0]$ , les densités de charges totales, des quatre matériaux (SMRO, SMWO, BMRO et BMWO) pour les spins up et down en utilisant les potentiels mBJ(GGA+U). Les figures IV.22 à IV.25 en représentent ces distributions.



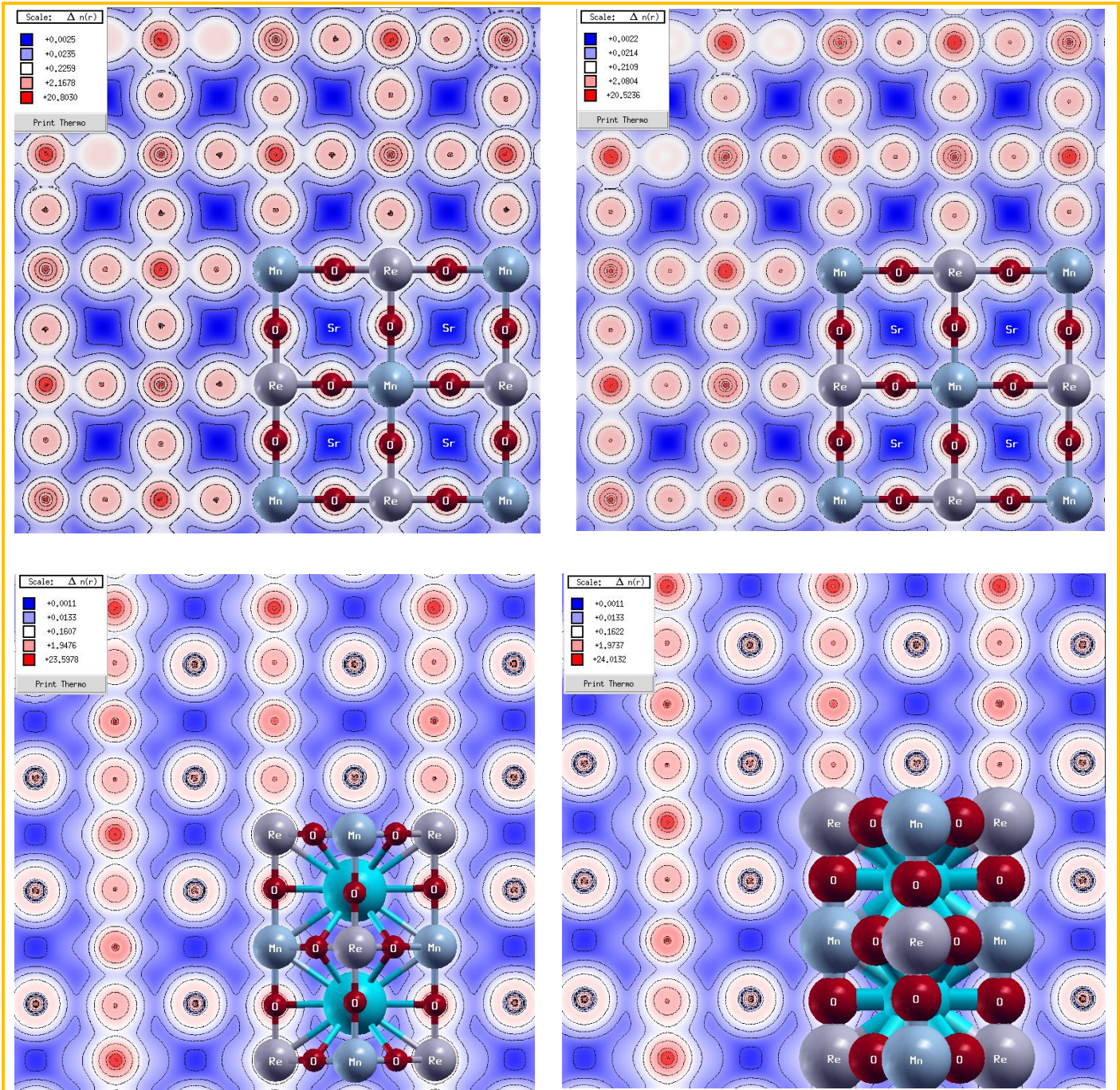


Figure IV.23 : La densité de charge de  $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$  dans les plans  $(1,0,0)$  et  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  calculée par  $\text{mBJ}+(\text{GGA}+\text{U}5)$  :  
 (a) à gauche : spin up, (b) à droite : Spin dn.

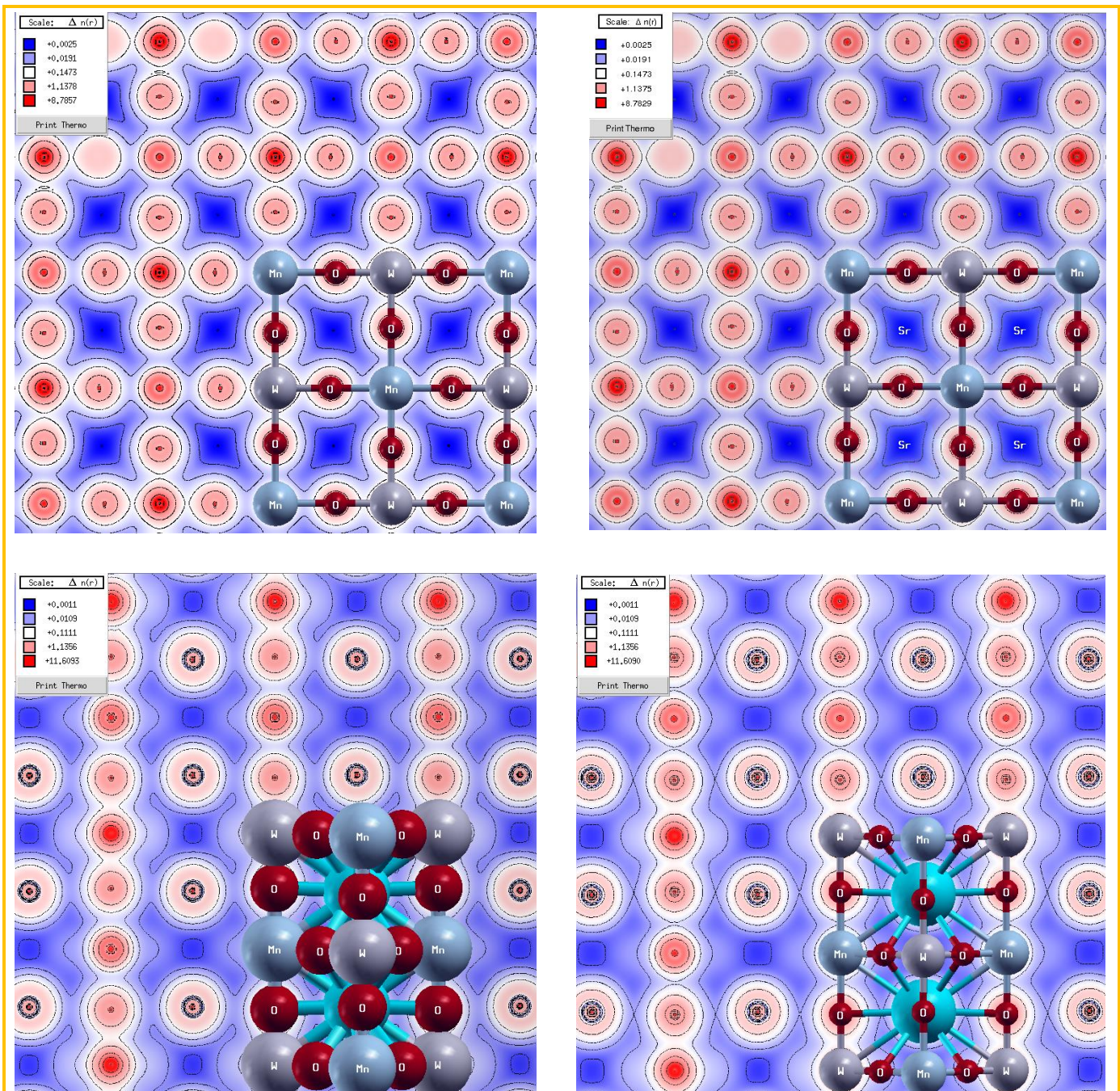


Figure IV.24 : La densité de charge de  $\text{Sr}_2\text{MnWO}_6$  dans les plans  $(1,0,0)$  et  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  calculée par  $m\text{BJ}+(\text{GGA}+U_3)$  :  
 (a) à gauche : spin up, (b) à droite Spin dn.

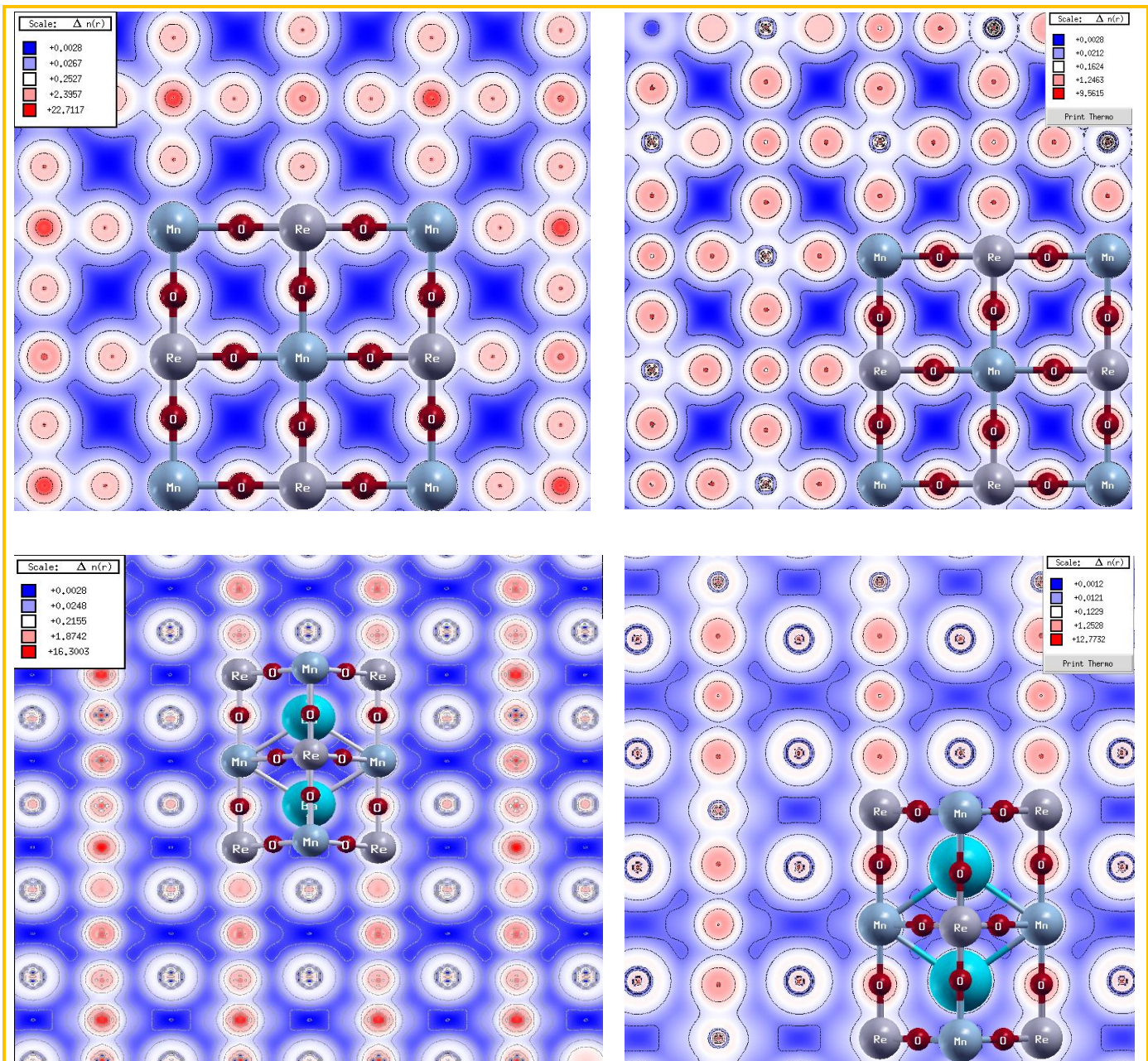


Figure IV.25 : La densité de charge de  $Ba_2MnReO_6$  dans les plans  $(1,0,0)$  et  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  calculée par  $mBJ+(GGA+U5)$  : (a) à gauche : spin up, (b) à droite Spin dn.

Ces figures montrent d'abord que les charges sont principalement concentrées à l'intérieur des sphères atomiques et se raréfient au fur et à mesure qu'on s'éloigne, en pénétrant dans la région interstitielle. La zone la plus déserte est la région encerclée, à la fois par, deux atomes de Mn et deux atomes du métal alcalino-terreux (Sr ou Ba). Elle est suivie par celle encerclée par deux atomes de l'autre métal de transition (W ou Re) et deux atomes du métal alcalino-terreux.

Ces figures montrent aussi que les liaisons avec l'oxygène sont plutôt ioniques avec un caractère covalent plus ou moins accentué. Ce caractère covalent est moins fort dans les liaisons avec le Sr(5s) ou

le Ba(6s) et plus fort dans les liaisons avec W(5d) ou Re(5d). Il est en compétition avec le caractère ionique dans la liaison avec le Mn(3d).

## IV-9 Les Propriétés Magnétiques

L'ordre magnétique dans les solides est gouverné principalement par deux types d'interactions : interaction *dipôle-dipôle* et interaction *d'échange*. Généralement, ce sont les interactions d'échange magnétique (notées  $J$ ) qui prédominent. Ces dernières sont normalement de très courte portée (**échange direct**) : confinées aux électrons dans les orbitales d'un même atome (échange intra-atomique) ou entre les atomes de plus proche voisins (NN).

En 1934 KRAMERS [28], proposa un principe de **superéchange** pour expliquer les interactions, dans les cristaux tels que l'oxyde de manganèse (MnO), entre des atomes de Mn intercalés par des atomes non-magnétiques d'oxygène.

En 1950, ANDERSON [29] améliora ce modèle qui stipule que ce superéchange est antiferromagnétique fort entre deux cations de même type qui sont deuxièmes voisins (NNN), intercalés par un ligand non magnétique. Alors que si la disposition des deux cations (NNN) est en angle droit, ce couplage peut être ferromagnétique.

Ensuite, GOODENOUGH et KANAMORI [30] établissent un certain nombre de règles empiriques permettant d'interpréter qualitativement les propriétés magnétiques d'une large gamme de matériaux en se basant sur les relations de symétrie et les nombres d'électrons qui occupent les orbitales atomiques en recouvrement. En conséquence du principe d'exclusion de PAULI :

- Le superéchange entre deux ions magnétiques avec orbitales **demi-occupées** qui sont couplés à travers un ion non-magnétique intermédiaire (par exemple  $O^{2-}$ ) sera fortement **AFM**,
- Le couplage entre un ion ayant une orbitale **remplie** et un autre ayant une orbitale **demi-remplie** sera **FM**.
- Le couplage entre un ion ayant une orbitale **vide** et un autre ion ayant une orbitale **demi-remplie** ou **complètement remplie**, il peut être soit **AFM** soit **FM**, mais le cas FM est généralement favorisé.
- Lorsque **plusieurs types d'interactions** se cohabitent, c'est normalement l'interaction **AFM** qui domine parce qu'elle est indépendante du terme d'échange intra-atomique.
- **L'échange double** est une interaction de couplage magnétique, semblable, se déroulant entre des **ions de même nature** mais de différentes ordres oxydation. Ce phénomène, a permis en 1951 à C. ZENER d'expliquer les propriétés de transport électrique dans les cristaux.

Quoique isolés, le baryum, le strontium, le manganèse, le tungstène et le rhénium sont des métaux paramagnétiques, la combinaison de ces éléments dans la formation de structures pérovskites double a généré des matériaux ferrimagnétiques (antiferromagnétique pour le cas du BMWO). Les résultats de

nos calculs basés sur les potentiels GGA et GGA+U et mBJ+GGA+U en utilisant le code Wien2k sont regroupés dans le tableau IV.6 ci-dessous.

*Tableau IV.6 : Moments Magnétiques Totaux, Partiels et Interstitiels de  $A_2MnB'O_6$  ( $A=Sr$  ou  $Ba$  et  $B'=W$  ou  $Re$ ). Les valeurs sont reportées avec la précision du code Wien2K.*

| Composé                | Approximation | $\mu$<br>(Interstitial) | MM(A)<br>( $\mu B$ ) | MM(Mn)<br>( $\mu B$ ) | MM(B')<br>( $\mu B$ ) | MM(O)<br>( $\mu B$ ) | MM(Total)<br>( $\mu B$ ) |
|------------------------|---------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|
| $Sr_2MnWO_6$<br>(FiM)  | GGA           | -0.07008                | -0.00286             | 1.28158               | -0.25601              | 0.00839              | 1.00013                  |
|                        | GGA+U         | 0.41488                 | -0.00047             | 4.31361               | 0.06405               | 0.03473              | 5.00001                  |
|                        | mBJ           | 0.27172                 | -0.00115             | 4.50797               | 0.05461               | 0.02800              | 5.00000                  |
|                        | Exp.          |                         |                      |                       |                       |                      | 5.01                     |
| $Ba_2MnWO_6$<br>(AFM)  | GGA           | -0.00001                | 0.00000              | 4.23904               | 0.02753               | 0.03611              | 0.00000                  |
|                        | GGA+U         | 0.00000                 | 0.00000              | 4.35188               | 0.01217               | 0.01987              | 0.00000                  |
|                        | mBJ           | -0.00003                | 0.00000              | 4.56756               | 0.01086               | 0.01530              | 0.00000                  |
|                        | Exp.          |                         |                      | 4.2                   |                       |                      |                          |
| $Sr_2MnReO_6$<br>(FiM) | GGA           | -0.24266                | -0.00798             | 2.99473               | -0.74096              | -0.01369             | 1.91301                  |
|                        | GGA+U         | 0.10715                 | -0.00970             | 4.21838               | -0.40527              | 0.01652              | 4.00000                  |
|                        | mBJ           | -0.06022                | -0.00542             | 4.48716               | -0.61741              | 0.03355              | 4.00000                  |
|                        | Exp.          |                         |                      |                       |                       |                      | 3.99                     |
| $Ba_2MnReO_6$<br>(FiM) | GGA           | -0.16253                | -0.00733             | 3.01135               | -0.77705              | -0.01894             | 1.94350                  |
|                        | GGA+U         | 0.12465                 | -0.00867             | 4.23536               | -0.38268              | 0.00668              | 4.00006                  |
|                        | mBJ           | -0.07622                | -0.00297             | 4.48486               | -0.56205              | 0.02656              | 4.00000                  |
|                        | Exp.          |                         |                      | 4.8                   |                       |                      | 3.91                     |

- \* : Pour  $BMWO$  (AFM), sont reportées sur le tableau, les valeurs absolues du moment magnétique des atomes Mn, W et O.
- \*\* : Pour tous les composés, les valeurs du moment magnétique sont reportées pour un seul atome. Il faut donc multiplier par 2 celui du site A et par 6, celui de l'oxygène.

À partir du tableau IV.6 ci-dessus, on remarque que :

1. Le moment magnétique total est dû principalement au moment magnétique du manganèse Mn(3d) avec une très légère contribution de l'oxygène et de la région interstitielle.
2. Les contributions des cations du site A (Sr et Ba) sont négligeables.
3. Les valeurs négatives du moment magnétique des cations du site B' réduisent le moment magnétique total et confirme qu'ils sont alignés antiparallèlement aux cations Mn. Ce phénomène est bien marqué dans le cas de  $Re(6d^1)$  et très faible dans le cas de  $W(6d^0)$ .
4. Les valeurs entières des moments magnétiques des composés FiM affirme la nature demi-métallique de ces matériaux et leur possibilité d'être exploités dans le domaine de la spintronique.

5. Nos résultats sont, globalement, en accord avec les valeurs expérimentales et théoriques des articles : [20], [22], [23], [24], [31], [32].
6. En fin, dans nos composés à base de W, dans lesquels certaines population de cations  $Mn^{3+}$  et  $W^{5+}$  cohabitent avec la majorité des cations formée par des  $Mn^{2+}(3d^5)$  et  $W^{6+}(5d^0)$ , un superéchange est possible entre ces métaux de transition en (NN) à travers l'oxygène :  $3d(Mn^{+2}/Mn^{+3}) \leftrightarrow 2p(O) \leftrightarrow 5d(W^{+6}/W^{+5})$ . L'échange direct (à  $180^\circ$ ) entre deux atomes du même métal de transition en (NNN) est impossible, par contre il existe une possibilité très faible pour que cet échange soit établi indirectement (en  $90^\circ$ ) à travers l'oxygène et l'atome de l'autre métal de transition en (NN).

## IV-10 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons exposé les principaux résultats obtenus par simulation ab-initio en se basant sur la DFT implémentée dans le code Wien2k. La méthode choisie pour le calcul est celle des ondes planes augmentées et linéarisées sous un potentiel complet (FP-LAPW). Les approximations employées pour approcher le terme d'énergie d'échange-corrélation sont la GGA, GGA+U et la mBJ+(GGA+U). Les résultats d'optimisation ont montré que seul le composé BMWO est stable magnétiquement dans un état AFM et que les autres composés : SMWO, SMRO et BMRO le sont dans un état FiM.

Les structures de bandes ont révélé un caractère « demi-métallique » pour les composés ferrimagnétiques à base de Re (métallique pour les spins minoritaires et semi-conducteur pour les spins majoritaires). Le BMRO présente un demi-gap indirect ( $L \rightarrow X$ ) de l'ordre de 2.9 eV. Ce caractère est moins accentué chez le SMRO avec une largeur égale à 2.1 eV.

Le SMWO présente, lui aussi, un caractère demi-métallique (celui-ci est métallique pour les spins majoritaires et semi-conducteur pour les spins minoritaires) avec un demi-gap indirect ( $\Gamma \rightarrow X$ ) de largeur égale à 4.1 eV.

Les moments magnétiques des trois composés ferrimagnétiques ont des valeurs entières de 4  $\mu_B$  pour ceux à base de Re et 5  $\mu_B$  pour le SMWO. Ces moments magnétiques sont dû principalement à celui de Mn(3d) à moitié remplie et sont contrariés par les atomes de l'autre métal de transition occupant le site B'. Leurs valeurs entières affirment le caractère demi-métallique de ces composés qui peuvent être exploités dans la technologie spintronique.

Par contre le BMWO, le seul composé antiferromagnétique, présente un caractère métallique faible. Il se comporte identiquement pour les deux spins up et dn. Il peut être exploité dans la fabrication des composants au fonctionnement magnétique.

## Bibliographie

- [1] C. Catlow, *Computer modelling in inorganic chemistry*, San Diego: Academic Press, 1997.
- [2] D. Brown, «Struct Bond,» *Springer-Verlag*, pp. 11-58, 2014.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz et K. Schwarz, Wien: Techn. Universität, 2001.
- [4] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, Vol. 12, p. 306, 1975.
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, Vol. 92, p. 603, 1953.
- [6] W. Zhigang et R. E. Cohen, *Phys. Rev. B*, Vol. 73, p. 235116, 2006.
- [7] A. F. Birch et F. D. Murnaghan, *Phys. Rev.*, Vol. 71, p. 809, 1947.
- [8] M. LUFASO. [En ligne]. Available: <https://www.unf.edu/~michael.lufaso/spuds/index.html>.
- [9] W. L. Michael et M. W. Patrick, «Prediction of the Crystal Structures of Perovskites Using the Software Program SPuDS,» *Acta Cryst.*, vol. B57, pp. 725-738, 2001.
- [10] L. H. Ahrens, *Cosmochim. Acta*, Vol. 2, pp. 155-169, 1952.
- [11] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca: Cornell University Press, 1961.
- [12] [En ligne]. Available: [http://www.knowledgedoor.com/2/elements\\_handbook/shannon-prewitt\\_crystal\\_radius.html](http://www.knowledgedoor.com/2/elements_handbook/shannon-prewitt_crystal_radius.html).
- [13] [En ligne]. Available: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php>.
- [14] «Elements Handbook,» [En ligne]. Available: <http://www.knowledgedoor.com/>.
- [15] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica*, Vol. A32, pp. 751-767, 1976.
- [16] K. Momma et F. Izumi, «VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,» *J. Appl. Crystallogr.*, Vol. 44, pp. 1272-1276, 2011.
- [17] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov et J. Zaane, *Phys. Rev.*, Vol. B 52, p. R5467, 1995.
- [18] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, *Phys. Rev.*, Vol. B 57, p. 1505, 1998.
- [19] G. Blasse, *Philips Res. Reports*, Vol. 20, p. 327, 1965
- [20] A. Azad et S.-G. Eriksson, *Solid State Communications*, Vol. 126, pp. 503-508, 2003.
- [21] G. Popov, M. Greenblatt et M. Croft, *Phys. Rev. B* Vol. 67, p. 024406, 2003.
- [22] P. C. Khattak, «The Magnetic Structure of Ba<sub>2</sub>MnWO<sub>6</sub>,» *J. Solid State Chem.*, Vol. 17, pp. 323, 1976.
- [23] A. Azad, S. Ivanov, S.-G. Eriksson, J. Eriksen, H. Rundlöf, R. Mathieu et P. Svedlindh, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 237, p. 124-134, 2001.
- [24] P. C. khattak, «Magnetic ordering in Ba<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub>,» *J. Solid State Chem.*, Vol. 13, pp. 77-83, 1975.
- [25] J. Longo et R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 83, p. 2816, 1961.
- [26] A. W. Sleight et J. F. Weiher, «Magnetic and Electrical Properties of Ba<sub>2</sub>MReO<sub>6</sub> Ordred Perovskites,» *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 33, pp. 679-687, 1972.
- [27] «Serveur BILBAO,» [En ligne]. Available: <Http:// WWW.bilbao.org>.
- [28] H. A. Kramers, *Physica*, vol. 1, n° 1182, 1934.
- [29] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, vol. 79, n° 1350, 1950.
- [30] J. Kanamori, *J. Phys. Chim. Solids*, vol. 6, n° 187, 1959.
- [31] G. Popov, M. V. Lobanov, E. V. Tsiper, M. Greenblatt, E. Caspi, A. Borissov, V. Kiryukhin et J. Lynn, «Crystallographic and magnetic structure of the Sr<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub> double perovskite,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 16,, pp. 135-145, 2004.
- [32] B. Djelti, S. Bentata, W. Benstaali, A. Abbad, W. Benosman, Y. Benmalem et S. Cherid, *Applied Physics A*, Vol. 124, p. 622, 2018.

# Conclusion Générale

## Conclusion générale :

**D**ans le présent manuscrit de thèse, nous avons détaillé nos investigations sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des pérovskites doubles de stœchiométrie commune  $A_2MnB'O_6$  avec ( $A=Sr, Ba$  et  $B'=W, Re$ ). Durant ce travail de recherche, nous avons réalisé une série de calculs de premier principe basés sur la méthode des ondes planes linéairement augmentées sous un potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Comme potentiel d'échange-corrélation, nous avons exploité l'approximation du gradient généralisée GGA-PBE, corrigée par un terme (U) de HUBBARD (GGA+U) auquel est ajouté un potentiel de BEKE-JOHNSON modifié (mBJ+GGA+U). La méthodologie de notre travail est résumée comme suit :

- Tout d'abord, notre étude a été focalisée sur la stabilité magnétique de la structure cubique des quatre composés, où nous avons considéré quatre états magnétiques : Ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM), ferrimagnétique (FiM) et non magnétique (NM). Moyennant le calcul de l'énergie totale, on a trouvé que l'état magnétique le plus stable pour les trois composés  $Sr_2MnWO_6$ ,  $Sr_2MnReO_6$  et  $Ba_2MnReO_6$  est l'état FiM, tandis que pour le composé  $Ba_2MnWO_6$ , il s'est avéré que dans l'état AFM qu'il est le plus stable. Les paramètres structuraux obtenus à la fin de cette étape sont en parfaite accord avec les résultats théoriques existants et en bon accord avec ceux des expériences si on prend en considération que la méthode GGA sous-estime ces paramètres.
- Ensuite, sur la base de ces paramètres structuraux, nous avons déterminé, pour chaque composé dans sa phase la plus stable, la structure de bande à différents facteurs de correction (U). En surveillant la largeur du gap et le moment magnétique local sur Mn, nous avons constaté qu'une correction par  $U_{eff}=3$  eV est suffisante dans le cas des composés à base de Re, alors qu'une valeur de 5 eV était nécessaire pour ceux à base de W.
- En dernier lieu, nous avons procédé à la détermination de la densité d'états électroniques ainsi que la densité de charges pour ces composés. Chacun est traité dans sa phase la plus stable, en employant les facteurs de corrections trouvés dans l'étape précédente et en exploitant, aussi, le potentiel modifié de BEKE-JOHNSON.

Nos résultats ont montré que le composé  $Ba_2MnWO_6$  est antiferromagnétique, non polarisé en spin et ayant un caractère métallique faible. Les trois autres composés sont ferrimagnétiques,

polarisés à 100% en spin au niveau de Fermi et ayant un caractère « demi-métallique » plus ou moins accentué. Le composé  $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$  possède un demi-gap indirect, suivant la direction ( $L \rightarrow X$ ), de 2.1 eV pour le spin up. Le  $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$  présente un caractère similaire, mais avec un gap un peu plus large de 2.9 eV. Le  $\text{Sr}_2\text{MnWO}_6$  possède lui aussi un demi-gap indirect, mais suivant la direction ( $\Gamma \rightarrow X$ ), de valeur 4.1 eV pour les spins minoritaires cette fois-ci. Pour les quatre composés, l'état d'oxydation est bivalent pour Mn ( $\text{Mn}^{2+}$ ) et hexavalent pour W ( $\text{W}^{6+}$ ) et Re ( $\text{Re}^{6+}$ ). Sauf que pour les composés à base de W, une infime population de Mn trivalent ( $\text{Mn}^{3+}$ ) avec la même quantité de W pentavalent ( $\text{W}^{5+}$ ) sont décelées dans le cristal.

La densité de charges, en 2D, de ces composés, a révélé que leurs liaisons métal-oxygène ne sont pas parfaitement ioniques, elles cohabitent un caractère covalent plus ou moins marqué.

Les anions d'oxygène forment avec les métaux alcalino-terreux du site (A) des liaisons (Ba—O et Sr—O) presque parfaitement ioniques (le caractère covalent est trop faible). Avec les métaux de transition (5d) du site B', ils forment des liaisons (W—O et Re—O) mixtes (ioniques/covalentes) à prédominance covalente. Alors qu'avec le métal de transition Mn(3d) du site B, c'est le caractère ionique qui prédomine dans la liaison (Mn—O).

Finalement, pour les propriétés magnétiques de ces composés, les calculs ont montré que leurs moments magnétiques totaux sont dû principalement au moment magnétique du manganèse. Celui-ci se voit contrarié par celui du site B'. Le moment magnétique total par unité de formule est entier pour tous les composés. Il est égal à 4  $\mu\text{B}$  pour les composés à base de Re et 5  $\mu\text{B}$  pour le SMWO. Ces valeurs entières affirment le caractère demi-métallique de ces composés qui peuvent être exploités dans la technologie spintronique. Pour le quatrième composé (BMWO), dont l'état est AFM, la valeur absolue du moment magnétique local sur Mn est de 4.567  $\mu\text{B}$ .

Concernant les interactions magnétiques, la densité de charges des composés à base de W, montre un possible mécanisme de superéchange entre les atomes des deux métaux de transition par l'intermédiaire de l'oxygène non magnétique :  $3d(\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+3}) \leftrightarrow 2p(\text{O}) \leftrightarrow 5d(\text{W}^{+6}/\text{W}^{+5})$ , suivant les règles de GOODENOUGH-KANAMORI-ANDERSON.

Comme perspectives à ce travail, on peut envisager à court terme, de compléter cette investigation par l'étude d'autres propriétés telles que les propriétés mécaniques, optiques et thermodynamiques. A moyen terme, on peut élargir cette étude en combinant, en site A, les deux cations Sr et Ba dans des proportions différentes pour mieux comprendre l'effet de chacun sur les propriétés de ces composés.