



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 GÉNIE DES PROCÉDÉS



N° D'ORDRE : D...../2017

THÈSE

Présenté pour obtenir le

DIPLÔME DE DOCTORAT 3^{EME} CYCLE

En

Spécialité : **Génie des Procédés**

Option : **Technologie, Structure et Propriétés des Solides**

Par

Melle. SOUIDI AMEL

Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type $ABCO_6$

Soutenue le : **25 / 05 / 2017**

Devant le jury composé de :

Mr. R. DJELTI	Président	Professeur	Université de Mostaganem
Mr. B. ABBAR	Examineur	Professeur	Université de Sidi-Bel Abbes
Mr. B. BOUHAFS	Examineur	Professeur	Université de Sidi-Bel Abbes
Mr. Z. AZIZ	Examineur	Professeur	Université de Mostaganem
Mr. S. BENTATA	Directeur de thèse	Professeur	Université de Mostaganem

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2016/2017

Résumé : Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des doubles pérovskites Ba_2XMoO_6 avec $X = V, Cr, Mn, Fe$ et Co , en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec 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 était traité par différentes approximations GGA, GGA+U et mBJ+GGA. Les résultats que nous avons obtenus ont montré que les composés Ba_2VMoO_6 , Ba_2CrMoO_6 et Ba_2MnMoO_6 sont stables dans la phase ferromagnétique (FM) tandis que le Ba_2FeMoO_6 et le Ba_2CoMoO_6 sont stables dans la phase ferrimagnétique (FiM). Pour les propriétés électroniques nos résultats indiquent que le Ba_2CrMoO_6 , Ba_2FeMoO_6 et Ba_2CoMoO_6 possèdent un caractère demi-métallique avec un gap indirect et une polarisation de spin $P=100\%$ au niveau de Fermi. Cependant, pour le Ba_2VMoO_6 et Ba_2MnMoO_6 les résultats montrent un caractère métallique. Enfin, pour les propriétés magnétiques le moment magnétique total été principalement dû au moment magnétique du métal de transition X.

Mots Clés : Spintronique, double pérovskite, demi-métallique, DFT, GGA, GGA+U, mBJ+GGA et Wien2k.

Abstract: In this work we studied the structural, electronic and magnetic properties of the double perovskites Ba_2XMoO_6 with $X = V, Cr, Mn, Fe$ and Co , using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method in The framework of the density functional theory (DFT) as implemented in the Wien2k code. The exchange and correlation potential was treated by different approximations GGA, GGA + U and mBJ+GGA. The obtained results showed that the compounds Ba_2VMoO_6 , Ba_2CrMoO_6 and Ba_2MnMoO_6 are stable in the ferromagnetic (FM) phase while Ba_2FeMoO_6 and Ba_2CoMoO_6 are stable in the ferromagnetic (FiM) phase. For the electronic properties, our results indicate that Ba_2CrMoO_6 , Ba_2FeMoO_6 and Ba_2CoMoO_6 have a half-metallic character with an indirect gap and spin polarization $P=100\%$ at the Fermi level. However, for Ba_2VMoO_6 and Ba_2MnMoO_6 the results show a metallic character. Finally, for magnetic properties, the total magnetic moment was mainly due to the magnetic moment of the transition metal X.

Keywords: Spintronic, double perovskite, half-metallic, DFT, GGA, GGA + U, mBJ+GGA and Wien2k.

ملخص : في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لثنائي البيروفسكايت Ba_2XMoO_6 مع $X = V, Cr, Mn, Fe$ و Co ، وذلك باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً مع الكمون الكلي (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المزودة في برنامج Wien2k. كمن التبادل والترابط عولج بتقريبات مختلفة GGA، GGA+U و mBJ+GGA. أظهرت النتائج التي حصلنا عليها أن المركبات Ba_2VMoO_6 ، Ba_2CrMoO_6 ، Ba_2MnMoO_6 مستقرة في الحالة المغناطيسية الفيرومغناطيسية (FM)، بينما Ba_2FeMoO_6 و Ba_2CoMoO_6 مستقرة في الحالة المغناطيسية الفيرومغناطيسية (FiM). بالنسبة للخصائص الإلكترونية نتائجنا تشير إلى أن: Ba_2CrMoO_6 ، Ba_2FeMoO_6 و Ba_2CoMoO_6 يكون لها طابع نصف معدني مع وجود فجوة غير مباشرة و استقطاب السبين $P=100\%$ على مستوى فيرمي. في حين بالنسبة لـ Ba_2VMoO_6 و Ba_2MnMoO_6 النتائج تظهر الطابع المعدني. وأخيراً بالنسبة للخواص المغناطيسية فإن العزم المغناطيسي الكلي يرجع أساساً إلى العزم المغناطيسي للمعدن الانتقالي X.

كلمات البحث : الكرونيك السبين، ثنائي البيروفسكايت، نصف معدني، DFT، GGA، GGA + U، mBJ+GGA و Wien2k.



REMERCIEMENTS



*Je remercie avant tout **ALLAH** le tout-puissant qui m'a offert santé, volonté et patience, me permettant de mener à terme ce présent travail, et je le remercie aussi parce qu'il m'a donné la chance de travailler avec Monsieur **BENTATA Samir**.*

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Technologie et Propriétés des Solides (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem, sous la direction du Professeur **BENTATA Samir**.*

*J'exprime mes remerciements les plus profonds envers mon directeur de thèse, le professeur **BENTATA Samir**, pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse que sur les « à-côtés », scientifiques et humains. Les mots ne suffisent pas pour décrire les qualités humaines d'une telle personnalité.*

*J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **R. DJELTI**, qui a bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse. Merci aux Professeurs **B. ABBAR**, **B. BOUHAFS** et **Z. AZIZ** d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche.*

*Mes remerciements vont aux professeurs **F. HAMZAOUI**, **A. CHOUAÏH**, **Z. AZIZ** et, aussi, aux profs **B. BOUADJEMI**, **T. LANTRI**, **W. BENSTALLI** et **A. ZITOUNI** pour leurs coups de main technique que pour les discussions qui m'ont beaucoup aidé pour bien maîtriser le code Wien2k.*

Je n'oublierai pas de remercier tous les membres de notre laboratoire LTPS pour leur soutien sans faille et pour l'esprit d'équipe qui les anime. C'est une chance d'avoir pu évoluer dans un groupe aussi multidisciplinaire et soudé.

*En fin j'adresse un grand merci à **R. BERRIAH**, **F. MILOUDI**, **D. HADJI**, **K. HAMOU**, **M. YOUB**, **S. CHERID**, **S. HAÏD**, **D. CHENIN** d'avoir m'aider chacun à sa manière et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ma formation.*

DÉDICACE



Avec mes sentiments les plus profonds je dédie ce modeste travail

À ma mère Houria et ma sœur Amina.

C'est grâce à vous que reviennent le mérite et l'honneur d'être ce que je suis.

C'est grâce à votre soutien moral et matériel et votre sacrifice que j'ai pu continuer avec succès mon parcours universitaire.

À Billal, Zoubir et Rachid

À toutes les personnes qui me sont chères

À toute ma famille grande et petite et à mes amis.

Acceptez l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de votre confiance.



Merci



TABLE DES MATIÈRES

Résumé.....	ii
Remerciements.....	iii
Dédicace.....	iv
Table des Matières.....	v
Liste des Tableaux.....	viii
Liste des Figures.....	ix
Introduction Générale.....	1
Chapitre I : La magnéto-électronique.....	6
Introduction.....	6
I.1 Les principaux axes de la spintronique.....	6
I.2 La Magnétorésistance Géante (MRG), Colossale (MRC) et Tunnel (MRT).....	7
I.3 Le Magnétisme.....	10
I.3.1 Le moment magnétique	10
I.3.2 Les différentes formes de magnétisme.....	10
I.3.2.1 Diamagnétisme.....	11
I.3.2.2 Paramagnétisme.....	11
I.3.2.3 Ferromagnétisme.....	11
I.3.2.4 Antiferromagnétisme.....	11
I.3.2.5 Ferrimagnétisme.....	12
I.4 Demi-métaux pour la spintronique.....	13
Références bibliographiques.....	14
Chapitre II : Généralités sur les pérovskites.....	15
Introduction.....	15
II.1 Description de la structure cristalline	16

II.2 Critère de stabilité de la structure pérovskite.....	18
II.2.1 Facteur de Goldschmidt.....	18
II.2.2 Rapport VA/VB.....	19
II.2.3 Coordination en fonction du rayon ionique.....	20
II.2.4 L'ionicité des liaisons anions-cations.....	20
II.3 Distorsions de la structure idéale.....	20
II.3.1 L'inclinaison des octaèdres “ classification de Glazer ”.....	21
II.3.2 Distorsions d'origines électroniques.....	23
II.3.2.1 Levée de la dégénérescence des orbitales d.....	23
II.3.2.2 Effet Jahn-Teller.....	24
II.4 Les interactions d'échange.....	26
II.4.1 Le double échange.....	26
II.4.2 Le super échange.....	27
II.5 Propriétés et applications des pérovskites.....	29
Références bibliographiques.....	30
Chapitre III : Aperçu sur le Cadre Théorique.....	32
Introduction.....	32
III.1 Résolution de l'équation du Schrödinger.....	33
III.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	34
III.3 Approximation de Hartree.....	34
III.4 Approximation de Hartree-Fock.....	35
III.5 Théorie de la fonctionnelle de densité.....	36
III.6 Théorèmes de Hohenberg-Kohn et de Kohn-Sham.....	36
III.6.1 Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	36
III.6.2 Théorème de Kohn et Sham.....	37
III.7 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	38
III.8 La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	40
III.8.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	41
III.8.2 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	41

III.8.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin.....	42
III.8.4 Les approximations LDA et GGA avec la correction d'Hubbard.....	42
III.8.5 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	43
III.9 Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées.....	46
III.9.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	46
III.9.2 Principe de la méthode LAPW.....	49
III.9.3 Concept de la méthode FP-LAPW.....	50
III.10 Le code Wien2k.....	51
Références bibliographiques.....	55
Chapitre IV : Résultats et discussions.....	59
IV. 1 Structure cristalline.....	59
IV. 2 Détails de calcul.....	61
IV. 3 Les Propriétés Structurales.....	62
IV. 3.1 La stabilité magnétique.....	62
IV. 4 Les Propriétés Electroniques.....	72
IV. 4.1 Structures de bandes d'énergie.....	72
IV. 4.2 Densité d'Etats.....	91
IV. 4.3 Densité de charge.....	101
IV. 5. Propriétés Magnétiques.....	110
IV. 5.1 Les interactions d'échanges.....	112
Références bibliographiques.....	115
Conclusion Générale.....	117

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
II.1	Les cations les plus communs formant les oxydes de structure pérovskite et leurs rayons ioniques. Spin state (HS: high spin ; LS: low spin).	19
III.3	Valeurs théoriques de l'énergie de gap comparées à d'autres valeurs (GW et expérience) (en eV).	45
IV.1	Les facteurs de tolérance t et les paramètres de maille a_0 .	60
IV.2	Les énergies de l'état fondamental pour les trois configurations.	70
IV.3	Les paramètres structuraux a , B et B' .	71
IV.4	Les énergies des bandes interdites et leurs natures (gap) en eV.	89
IV.5	Les énergies des bandes interdites directs en eV, suivant les points de haute symétrie.	90
IV.6	Le comportement des atomes dans Ba_2XMoO_6 ($X = Co, Fe, Cr, Mn$ et V).	110
IV.7	Moments Magnétiques Partiels, Totales et Interstitiels du Ba_2XMoO_6 ($X = Co, Fe, Cr, Mn$ et V).	111

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
I.1	Le principe de fonctionnement de la MRG. Selon que les deux couches magnétiques sont polarisées dans le même sens ou dans des sens opposés, la résistance totale de l'empilement est différente. Ce phénomène est exploité pour réaliser des vannes de spin utilisées dans les disques durs modernes.	9
I.2	Architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques.	9
I.3	Différents types de magnétisme : Paramagnétisme, Ferromagnétisme, Antiferromagnétisme et Ferrimagnétisme.	12
II.1	La pérovskite Titanate de Calcium (CaTiO_3)	15
II.2	Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABX_3 cubique. a) atome B à l'origine (octaèdres BX_6 représentés), b) atome A à l'origine de la maille.	16
II.3	Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ($\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$). Les cations A sont situés au centre de chaque cellule.	17
II.4	Exemple de représentation de la notation de Glazer pour 3 groupes d'espace différents ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, Pnma et I4/mcm).	21
II.5	Distribution de systèmes de rotation au sein des pérovskites connues.	22
II.6	Diagramme des relations groupe à sous-groupe décrivant les rotations d'octaèdres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions de phases de groupe à sous-groupe qui sont nécessairement de 1 ^{er} ordre. Les trois systèmes $\mathbf{a}^0\mathbf{b}^+\mathbf{b}^+$, $\mathbf{a}^-\mathbf{b}^-\mathbf{b}^-$ et $\mathbf{a}^+\mathbf{b}^+\mathbf{c}^+$ ne sont pas observés dans les pérovskites à l'état massif.	23
II.7	Levée de la dégénérescence des orbitales d sous l'influence d'un champ cristallin de symétrie : a) octaédrique et b) tétraédrique.	24
II.8	Levée de la dégénérescence des orbitales d avec l'Effet Jahn-Teller.	25
II.9	Effet Jahn-Teller : évolution des positions en énergie des orbitales d.	25
II.10	Mécanisme de double échange : transfert simultané d'un électron d'un ion Mn^{3+} vers un ion Mn^{4+} via l'oxygène.	26
II.11	Interaction de double échange entre un cation Mn^{3+} et un cation Mn^{4+} , dont les spins de cœur font un angle θ_{ij} entre eux.	27
II.12	Les règles semi-empiriques de Goodenough-Kanamori-Anderson.	28

III.1	Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	39
III.2	Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».	47
III.3	Organigramme du code Wien2K.	54
IV.1	Représentation de la structure du Ba_2XMoO_6 utilisée.	59
IV.2	La configuration ferromagnétique FM.	63
IV.3	La configuration ferrimagnétique FiM.	63
IV.4	La configuration antiferromagnétique AFM.	64
IV.5- IV.14	Variation de l'énergie totale en fonction du volume.	65- 69
IV.15	Première zone de Brillouin avec les types de k-vecteurs du groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (Diagramme pour la classe des cristaux arithmétiques $Fm\bar{3}m$).	72
IV.16	Position des bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant.	73
IV.17	Structure de bande du Ba_2CoMoO_6 obtenue par GGA.	74
IV.18	Structure de bande du Ba_2CoMoO_6 obtenue par GGA+U.	75
IV.19	Structure de bande du Ba_2CoMoO_6 obtenue par mBJ.	76
IV.20	Structure de bande du Ba_2FeMoO_6 obtenue par GGA.	77
IV.21	Structure de bande du Ba_2FeMoO_6 obtenue par GGA+U.	78
IV.22	Structure de bande du Ba_2FeMoO_6 obtenue par mBJ.	79
IV.23	Structure de bande du Ba_2CrMoO_6 obtenue par GGA.	80
IV.24	Structure de bande du Ba_2CrMoO_6 obtenue par GGA+U.	81
IV.25	Structure de bande du Ba_2CrMoO_6 obtenue par mBJ.	82
IV.26	Structure de bande du Ba_2MnMoO_6 obtenue par GGA.	83
IV.27	Structure de bande du Ba_2MnMoO_6 obtenue par GGA+U.	84
IV.28	Structure de bande du Ba_2MnMoO_6 obtenue par mBJ.	85
IV.29	Structure de bande du Ba_2VMoO_6 obtenue par GGA.	86
IV.30	Structure de bande du Ba_2VMoO_6 obtenue par GGA+U.	87
IV.31	Structure de bande du Ba_2VMoO_6 obtenue par mBJ.	88
IV.32	Densité d'Etats Totale et Partielle du Ba_2CoMoO_6 calculée par GGA, GGA+U et mBJ.	92
IV.33	Densité d'Etats Totale et Partielle du Ba_2FeMoO_6 calculée par GGA, GGA+U et mBJ.	93
IV.34	Densité d'Etats Totale et Partielle du Ba_2CrMoO_6 calculée par GGA, GGA+U et mBJ.	94
IV.35	Densité d'Etats Totale et Partielle du Ba_2MnMoO_6 calculée par GGA,	95

	GGA+U et mBJ.	
IV.36	Densité d'Etats Totale et Partielle du Ba_2VMoO_6 calculée par GGA, GGA+U et mBJ.	96
IV.37	Densité d'Etats Totale du Ba_2CoMoO_6 , Ba_2FeMoO_6 , Ba_2CrMoO_6 , Ba_2MnMoO_6 et Ba_2VMoO_6 dans la région du niveau de Fermi.	101
IV.38	Densité de Charge du Ba_2CoMoO_6 obtenue par GGA.	102
IV.39	Densité de Charge du Ba_2CoMoO_6 obtenue par GGA+U.	102
IV.40	Densité de Charge du Ba_2CoMoO_6 obtenue par mBJ.	103
IV.41	Densité de Charge du Ba_2FeMoO_6 obtenue par GGA.	103
IV.42	Densité de Charge du Ba_2FeMoO_6 obtenue par GGA+U.	104
IV.43	Densité de Charge du Ba_2FeMoO_6 obtenue par mBJ.	104
IV.44	Densité de Charge du Ba_2CrMoO_6 obtenue par GGA.	105
IV.45	Densité de Charge du Ba_2CrMoO_6 obtenue par GGA+U.	105
IV.46	Densité de Charge du Ba_2CrMoO_6 obtenue par mBJ.	106
IV.47	Densité de Charge du Ba_2MnMoO_6 obtenue par GGA.	106
IV.48	Densité de Charge du Ba_2MnMoO_6 obtenue par GGA+U.	107
IV.49	Densité de Charge du Ba_2MnMoO_6 obtenue par mBJ.	107
IV.50	Densité de Charge du Ba_2VMoO_6 obtenue par GGA.	108
IV.51	Densité de Charge du Ba_2VMoO_6 obtenue par GGA+U.	108
IV.52	Densité de Charge du Ba_2VMoO_6 obtenue par mBJ.	109
IV.53	Mécanisme super-échange dans Ba_2MnMoO_6 , Ba_2CrMoO_6 et Ba_2VMoO_6 . Le couplage Mn-O-Mo, Cr-O-Mo et V-O-Mo est antiferromagnétique faible.	113
IV.54	Mécanisme super-échange dans Ba_2CoMoO_6 . Le couplage Co-O-Mo est ferromagnétique faible.	113
IV.55	Mécanisme double-échange dans Ba_2FeMoO_6 .	114



Introduction Générale

Introduction Générale

L'électronique de spin ou la spintronique ou bien la magnéto-électronique est une nouvelle technologie qui résulte de la combinaison de deux disciplines ; l'électronique et le magnétisme. La fondation de ce nouveau domaine était une vérité de base, qu'un électron a un spin en plus de sa charge. Dans le contexte de la spintronique, les spins des électrons et pas uniquement leur charge électrique, sont contrôlés dans l'opération de transfert d'information dans les circuits. Actuellement les applications de ce domaine sont largement distribuées, on retrouve surtout des dispositifs de spintronique dans les têtes de lecture de disques durs, les mémoires magnétiques non volatiles à accès aléatoire (MRAM) et les capteurs magnétiques. Mais, malgré ce développement, la spintronique est toujours à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation des nouveaux dispositifs comme la réalisation des dispositifs présentant des magnétorésistances élevées dans un large domaine de température. Parmi ces matériaux une nouvelle classe appelée les demi-métaux, présente une forte polarisation en spin qui peut atteindre 100%. La première découverte de la propriété demi-métallique a été dans les alliages d'Heusler par Groot et al [1] ensuite les prédictions de demi-métallité ont été étendues à d'autres oxydes double échange comme Fe_3O_4 [2], CrO_2 [3, 4], pérovskite manganites [5] et les doubles pérovskites.

Au cours de ces dernières années, les doubles pérovskites ont acquis un énorme intérêt et sont devenue l'un des sujets les plus motivants dans le domaine de la recherche scientifique en raison des propriétés physiques et électriques extraordinaires qui caractérisent cette famille de composés. Une partie des doubles pérovskites de formule générale $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ (où A est généralement un métal alcalino-terreux ou de terre rare, B' et B'' sont des métaux de transition) ont été proposées comme étant demi-métallique, tels que, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [6, 7],

ferroélastique $\text{Ba}_2\text{GdMoO}_6$ [8] et isolant de Mott $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ [9]. En outre, il a été bien connu que ces composés possèdent des caractéristiques particulières intéressantes parmi eux; leurs propriétés structurales et physiques sont très sensibles aux petits changements dans la composition chimique. Donc, selon le choix des cations A, B' et B'', ils peuvent montrer une grande variété de structures cristallines, y compris des structures de symétries monocliniques ($P2_1/n$), tétraogonales ($I4/m$) et cubiques ($Fm\bar{3}m$) [10, 11], ainsi que des propriétés électriques et magnétiques qui comprennent; la métallicité, multiferroïcité, piézoélectricité, ferro/ferri/antiferromagnétisme (FM, FiM, AFM), magnétorésistance colossale [7, 12-16] et la réponse magnétoélectrique [17] comme ils présentent aussi d'autres propriétés physiques intéressantes comme la conduction ionique, transition isolant→métal et métal→isolant, changement de structure sous pression et température, ... etc. Cette diversité unique ouvre les possibilités pour une gamme d'applications illimitées telle que; des réfrigérants magnétiques [18, 19], des capteurs de gaz [20, 21], des résonateurs diélectriques, des MRAM [22], jonction tunnel [23], des oscillateurs commandés en tension, des filtres duplex dans les téléphones mobiles et les communications par satellite [24], des dispositifs magnéto-optiques [25] et offre de nombreux grands avantages pour la fabrication de dispositifs de spintroniques.

Les techniques de modélisation numérique ont évolué rapidement au cours des dernières décennies en raison de l'accroissement vélocité et poursuite de l'outil informatique. Ces techniques combinent des calculs de différents types qui couvrent des différentes échelles allant de l'échelle des dimensions atomiques à l'échelle macroscopique de la matière. Aujourd'hui, l'étude des différentes propriétés des matériaux solides comme : la stabilité, les propriétés électriques, les propriétés magnétiques, les propriétés optiques et les propriétés mécaniques, est devenue possible à l'aide de l'exécution des traitements basés sur la mécanique quantique de la physique. Notamment, les simulations quantiques de premiers principes « *abinitio* » utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées qui permettent de déterminer avec précision une large gamme de propriétés physico-chimiques de la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience.

Récemment, des études par simulation *abinitio*, dans le cadre de la DFT, ont été consacrées à une classe prometteuse d'oxydes doubles pérovskites contenant des ions magnétiques en positions B parmi eux, le Ba_2VMoO_6 , $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$.

Mais, malgré ces progrès récents dans la compréhension des propriétés physiques de ces composés, plusieurs autres interrogations concernant les structures électroniques et magnétiques sont encore discutables. Pour ces raisons, dans le présent travail de ma thèse, nous avons effectué des calculs de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, avec l'approximation du gradient généralisée de Wu et Cohen (GGA-WC), GGA plus le terme de corrélation Hubbard (GGA + U) et GGA plus le potentiel de Becke-Johnson modifié (GGA + mBJ) comme potentiel d'échange-corrélation pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des doubles pérovskites cubiques Ba_2XMoO_6 avec X (V, Cr, Mn, Fe et Co). De plus, nous avons présenté les effets physiques apparaissant lors de l'insertion des différents métaux de transition dans les composées doubles pérovskites. Le but de ce travail était de développer une meilleure compréhension à partir de différentes perspectives pour choisir la meilleure méthode à utiliser et les métaux de transition qui s'approprie et d'autre part de couvrir le manque de données théoriques sur les propriétés de ces doubles pérovskites qui sont très souhaitables dans les applications magnéto-électronique.


Après cette introduction générale qui donne des flashes d'information sur les différents axes de notre recherche, ce manuscrit de thèse est organisé comme suit :

- Le premier chapitre présente un aperçu général sur le domaine de la spintronique avec ces principes et quelques notions en magnétisme nécessaires à la compréhension de ce travail.
- Le deuxième chapitre est consacré à une présentation sur les matériaux pérovskite dans lequel on aborde les critères de stabilité, les distorsions de la structure ainsi que les différentes applications des pérovskites et des doubles pérovskites.
- Le troisième chapitre expose les différentes méthodes utilisées au cours de ce travail, notamment les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description de code de calcul Wien2k employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des doubles pérovskites.
- Le quatrième chapitre regroupe l'essentiel du travail, les principaux résultats obtenus et leurs interprétations.
- Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats et les perspectives envisagées

Références bibliographiques

- [1] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983).
- [2] A. Yanase and K. Siratori, *J. Phys. Soc. Jpn.* 5, 3 312-317 (1984).
- [3] K. Schwartz, *J. Phys. F, Met. Phys.* 16, L211, (1986).
- [4] J. M.D. Coey and M. Venkatesan, *J. Appl. Phys.* 91, 8345-50 (2002).
- [5] W. Pickett and D. Singh, *Phys. Rev. B* 53, 1146-60 (1996).
- [6] D.D. Sarma, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 5, 261-268 (2001).
- [7] K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, *Nature* 395, 677 (1998).
- [8] T.K. Wallace, R.H. Colman and A.C. Mclaughlin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 8672-8677 (2013).
- [9] S. Gangopadhyay and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B.* 91, 045133 (2015).
- [10] A.K. Azad, S.-G. Eriksson, S.A. Ivanov, H. Rundlöf, J. Eriksen, R. Mathieu and P. Svedlindh, *Ferroelectrics* 269, 105 (2002).
- [11] R.P. Borges, R.M. Thomas, C. Cullinan, J.M.D. Ceoy, R. Suryanarayanan, L. Ben-Dor, L. P-Gaudart and A. Revcolevski, *J. Phys. Condens. Matter* 11, 445 (1999).
- [12] M.T. Anderson, K.B. Greenwood, G.A. Taylor and K.R. Poeppelmeier, *Prog. Solid State Chem.* 22, 197-233 (1993).
- [13] J.B. Philipp, and al. *Phys. Rev. B* 68, 144431(2003).
- [14] W.E. Pickett, *Phys. Rev. B* 57, 10613 (1998).
- [15] E.F.V. Carvalho, E.M. Diniz and C.W.A. Paschoal, *Comput. Mater. Sci.* 40, 417 (2007).
- [16] M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa and M. Takano, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 8889 (2005).
- [17] V. R. Palkar and S. K. Malik, *Solid Stat. Commun.* 134, 783 (2005).
- [18] G. Sharma, T.S. Tripathi, J. Saha and S. Patnaik, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 368, 318-323 (2014).
- [19] V. Franco, J.S. Blzquez, B. Ingale and A. Conde, *Annu. Rev. Mater. Res.* 42, 305 (2012).

- [20] M. Yang, L. Huo, H. Zhao, S. Gao and Z. Rong. *Sens. Actuators B Chem.* 143, 111 (2009).
- [21] G. N. Chaudhari, S. V. Jagtap, N. N. Gedam, M. J. Pawar and V. S. Sangawar. *Talanta* 78, 1136 (2009).
- [22] F. Sher and J. P. Attfield, *Solid State Sciences* 8, 277-279 (2006).
- [23] B. Gray, H. N. Lee, J. Liu, J. Chakhalian and W. Freeland, *Appl. Phys. Lett.* 97 (013105) 1 (2010).
- [24] I. Gorodea, M. Goanta and M. Toma, *Journal of Alloys and Compounds.* 632, 805-809 (2015).
- [25] H. Das, M. De Raychaudhury and T. Saha Dasgupta, *Appl. Phys. Lett.* 92, 201912 (2008).



Chapitre I
La Magnéto-Électronique

La magnéto-électronique

Introduction

L'électronique classique consiste à utiliser des charges électriques pour capter, transmettre et exploiter de l'information. Dans les semi-conducteurs, ces charges sont les électrons de charge négative et les trous de charge positive. Or, on sait que les électrons possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin ou spin. Cette caractéristique était totalement négligée dans l'électronique classique puisque les porteurs de charges ont un spin quelconque, ce qui donne une moyenne nulle sur les courants. La magnéto-électronique ou spintronique (contraction de spin-électronique) est une nouvelle technologie qui propose d'utiliser cette propriété supplémentaire afin de faire interagir le champ électrique, le champ magnétique, le courant et la polarisation. Cela donne lieu à des phénomènes physiques nouveaux qui offrent des perspectives intéressantes que ce soit au niveau des fonctions, de la rapidité ou de la consommation.

I.1. Les principaux axes de la spintronique

La spintronique est basée essentiellement sur quatre principes, qui sont les suivants [1]:

- ☞ *L'asymétrie de spin des porteurs du courant* : dans un matériau magnétique, il existe une différence entre le nombre d'électrons de spin up et de spin down qui engendrera par conséquent un moment magnétique macroscopique non nul. Contrairement aux cas du matériau non magnétique, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même.

- ☞ **L'approximation de Mott** : dans les métaux, le mouvement des électrons est ralenti par la diffusion due aux impuretés du réseau, aux défauts et aux excitations collectives : c'est l'origine de la résistance électrique. En première approximation, le spin des électrons est conservé. Donc, les deux espèces électroniques (électrons de spin up et de spin down) conduisent le courant en parallèle.
- ☞ **La diffusion dépendante du spin** : dans un métal magnétique, puisque le nombre d'électrons est différent pour les électrons de spin up et de spin down, la probabilité de diffusion va être différente selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle ou antiparallèle par rapport à l'aimantation macroscopique locale.
- ☞ **L'effet d'accumulation de spin** : lors de l'injection du courant d'un matériau magnétique (nombre d'électrons; spin up \neq spin down) vers un matériau non magnétique (nombre d'électrons; spin up = spin down), un désaccord apparaît à l'interface. Ce qui induit l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement. Cependant puisque la probabilité de diffusion avec renversement du spin est faible, la longueur de transition, appelée longueur de diffusion de spin, est importante.

I.2. La Magnétorésistance Géante (MRG), Colossale (MRC) et Tunnel (MRT)

La première découverte de la magnétorésistance était en 1856 par William Thomson [2], qui a mesuré dans le nickel et le fer un changement de résistance sous l'application d'un champ magnétique. La magnétorésistance était présente dans tous les métaux mais à des grandeurs différentes et faibles qui ne dépassent pas quelques pourcents à la température de la pièce. Au début des années 80 s, l'amélioration de la performance des dispositifs basés sur la magnétorésistance était devenue impossible. Mais, l'étonnement était en 1988, lorsque deux équipes indépendantes, celui d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud – Orsay [3], et de Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne [4], découvrirent des matériaux synthétiques, des multicouches ferromagnétiques et antiferromagnétiques, montrant une très grande magnétorésistance qui dépasse 50%. Ce nouveau mécanisme à l'origine de la magnétorésistance était la magnétorésistance géante MRG (ou GMR pour Giant Magnetoresistance). Avec cette découverte, Albert Fert et Peter Grünberg ont non seulement amélioré le rendement des dispositifs à magnétorésistance, mais également ouvert la voie

des couches minces pour le domaine de la spintronique [5]. En 1989, Kusters et al, [6] Faisaient la découverte d'un autre phénomène intrinsèque, la magnétorésistance colossale MRC (ou CMR pour Colossal Magnetoresistance). Ce phénomène était naturellement trouvé dans les manganites. Néanmoins, l'inconvénient de la magnétorésistance colossale c'est qu'elle ne s'obtient que sous l'application de champs magnétiques également colossaux, alors qu'un dispositif à MRG ne demande que quelques dizaines de mT (milli Tesla). Aujourd'hui, L'application principale de la spintronique qui utilise les propriétés de la magnétorésistance géante est les têtes de lecture/écriture des disques durs d'ordinateurs, constituée de têtes magnétorésistives de type vanes de spin formé typiquement d'un empilement Ferro/Métal/Ferro (Figure. I.1). En parallèle, les applications comme détecteur de champ magnétique de très faible amplitude et capteur de champ ultra sensible pour l'automobile et l'aéronautique sont également en plein essor. C'est pourquoi en 2007, Fert et Grünberg ont Décerné le prix Nobel de physique [7]. Généralement, la magnétorésistance géante est directement liée au phénomène de diffusion dépendant du spin. Cependant, dans un cas particulier, l'effet d'accumulation de spin devient également important.

L'évolution ne s'arrête pas ici, car, le monde de la science a été aussi témoin d'une autre découverte, appelé magnétorésistance tunnel MRT (ou TMR pour Tunnel Magnetoresistance), assisté par les travaux de Moodera et al sur des empilements Co/Al₂O₃/CoFe [8]. En réalité, les premières observations de la magnétorésistance tunnel ont été faites par Julliere en 1975 [9]. Mais, ce n'est qu'en 1995 que la MRT a connu un regain d'intérêt. Cet effet qui est similaire « macroscopiquement » à la magnétorésistance géante peut-être observé dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro et se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques. Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles (mémoires MRAM par exemple), exploitant la MRT, est la jonction tunnel magnétique (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction) (Figure. I.2). Tandis que, le mécanisme physique à l'origine de la magnétorésistance tunnel dépend de l'asymétrie de spin, de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant.

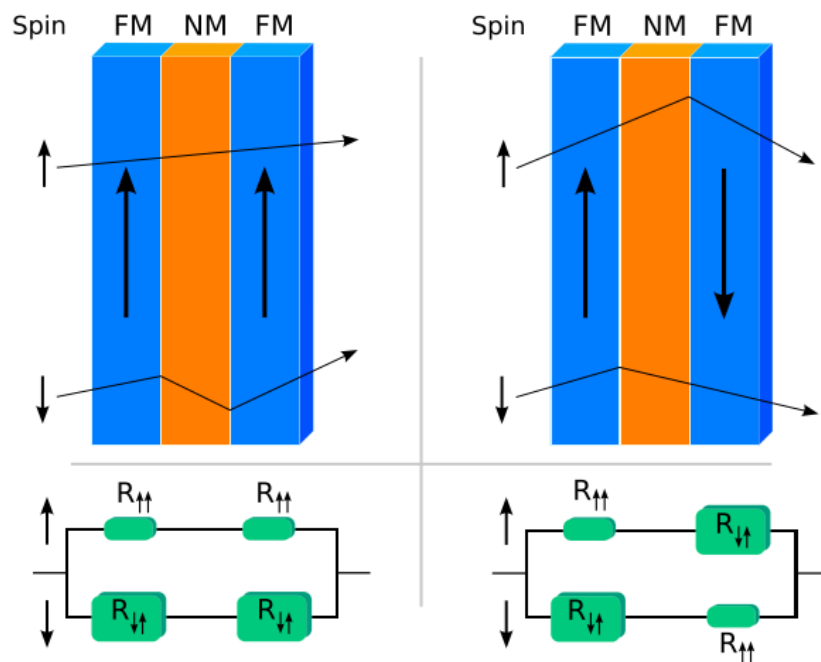


FIGURE. I.1: Le principe de fonctionnement de la MRG (d'après Wikimedia Commons [10]). Selon que les deux couches magnétiques sont polarisées dans le même sens ou dans des sens opposés, la résistance totale de l'empilement est différente. Ce phénomène est exploité pour réaliser des vannes de spin utilisées dans les disques durs modernes [11].

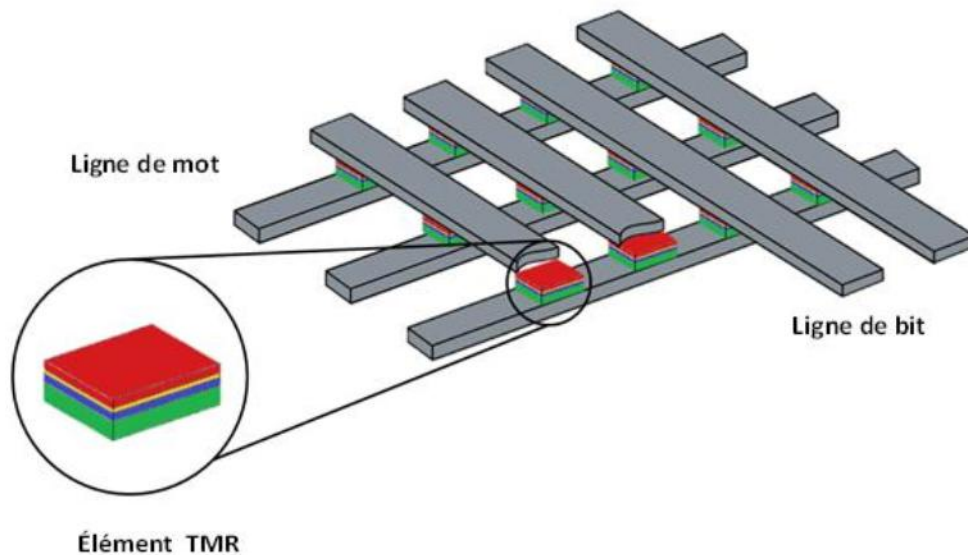


FIGURE. I.2: Architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques [12].

I.3. Le Magnétisme

Les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable, ils sont présents partout en électromécanique, électricité et en électronique. D'autre part, le magnétisme résulte des charges qui sont en mouvement et occupe une place remarquable dans la description des propriétés fondamentales de la matière [13]. Pour cela, dans cette partie, nous allons aborder des notions en magnétisme et quelques définitions de différentes catégories de magnétisme pour faciliter la lecture de ce travail de thèse.

I.3.1. Le moment magnétique

L'origine du moment magnétique dans un atome est l'état quantique de spin des électrons et le mouvement orbital des électrons autour du noyau. Donc, chaque électron possède deux moments différents : le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin auxquels sont associés respectivement des moments magnétiques :

- ∞ Le moment magnétique orbital : $\vec{\mu}_l = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}$ où $\mu_B = 9,274.10^{-24}$ A.m² est le magnéton de Bohr et \hbar la constante de Planck réduite.
- ∞ Le moment magnétique de spin : $\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s}$ où g est le facteur de Landé qui vaut environ 2 dans le cas de l'électron.

Lorsque la somme des moments magnétiques est nulle (tous les électrons sont appariés) l'atome ou l'ion, est diamagnétique. Dans le cas contraire (les électrons non appariés) l'atome ou l'ion est paramagnétique.

I.3.2. Les différents formes de magnétisme

D'une façon générale les matériaux solides se divisent en deux grandes classes du point de vue magnétique :

- ∞ Les matériaux magnétiques non ordonnés : qui correspondent au *magnétisme non coopératif*, une catégorie dans laquelle on trouve les diamagnétiques et les paramagnétiques.

☞ Les matériaux magnétiques ordonnés : correspondent au *magnétisme coopératif* où l'on trouve les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques.

Ces catégories sont définies comme suit :

I.3.2.1 Diamagnétisme

Les substances diamagnétiques sont composées d'atomes dont la configuration électronique ne laisse apparaître que des doublets ou des orbitaux vides. Donc, pas de moment magnétique de spin. Tous les atomes et molécules ont un certain diamagnétisme, puisqu'il est dû à la présence d'électrons appariés. Exemple : l'argent et le bismuth.

I.3.2.2 Paramagnétisme

Les substances paramagnétiques sont composées d'atomes porteurs de moments magnétiques dus à la présence d'électrons non appariés (célibataires) dans leur configuration électronique. Exemple : le manganèse et le tungstène.

I.3.2.3 Ferromagnétisme

Dans les substances ferromagnétiques les moments magnétiques sont ordonnés parallèlement dans le réseau cristallin. Leur aimantation est forte au-dessous d'une température d'ordre appelé *température de Curie ferromagnétique* [14]. Un corps ferromagnétique possède une aimantation spontanée même en absence du champ magnétique extérieur. Exemple : le nickel et ses alliages comme NiFe.

La température de Curie ferromagnétique T_C , est la température au-dessus de laquelle l'aimantation spontanée disparaît ; elle sépare la phase paramagnétique désordonnée pour $T > T_C$ de la phase ferromagnétique ordonnée pour $T < T_C$.

I.3.2.4 Antiferromagnétisme

Les substances antiferromagnétiques sont caractérisées par le fait que les moments magnétiques sont ordonnés antiparallèlement dans deux sous-réseaux cristallins, dont les aimantations se compensent. Exemple : les alliages FeMn et l'oxyde NiO.

I.3.2.5 Ferrimagnétisme

Les substances ferrimagnétiques sont organisées comme les antiferromagnétiques, mais les aimantations des deux sous-réseaux ne se compensent pas exactement : il existe une aimantation résiduelle forte au-dessous de la *température de Néel* [14]. Exemple des matériaux ferrimagnétiques : Fe_3O_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

La température de Néel T_N , est la température au-dessus de laquelle un matériau Antiferromagnétique ou ferrimagnétique devient paramagnétique.

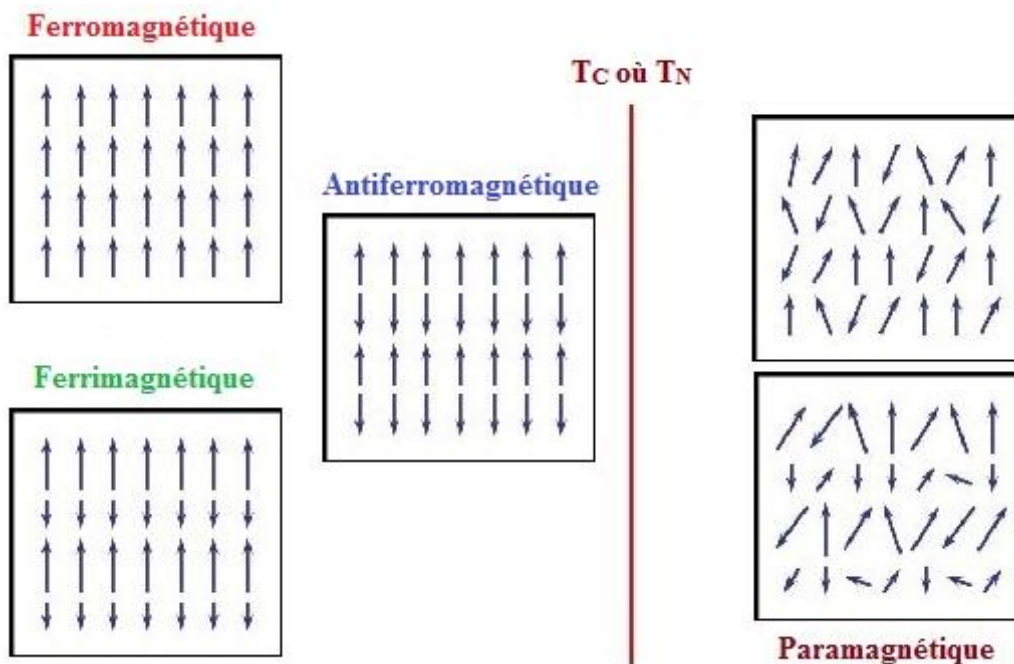


FIGURE. I.3: Différents types de magnétisme : Paramagnétisme, Ferromagnétisme, Antiferromagnétisme et Ferrimagnétisme.

I.4. Demi-métaux pour la spintronique

Durant ces dernières années, un autre enjeu important du domaine est consacré à la recherche de nouveaux matériaux magnétiques demi-métalliques à des températures utiles qui répondent directement aux besoins de l'industrie. Vu que, ces matériaux demi-métalliques exhibaient, à l'énergie de Fermi, une densité électronique nulle pour un type de spin et non nulle pour l'autre. Ce qui nous donnerait, dans ce cas, une magnétorésistance tunnel théoriquement infinie et un courant polarisé à 100%. Le but est donc de trouver un matériau demi-métallique ayant une température de Curie supérieure à l'ambiante. Parmi la liste des matériaux ferromagnétiques le choix s'est porté sur les doubles pérovskites en raison de leurs propriétés fascinantes. Un très bon exemple de cette famille de composés est le $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ qui a été étudié récemment par Kobayashi et al [15]. Les calculs de structure de bande ont prédit que le $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ était demi-métallique et avec une température de Curie supérieure à 400 K. Ces deux propriétés en font des candidats très intéressants pour l'électronique de spin.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

- [1] J.P. Nozières, SPINTEC, URA CEA-DSM/ CNRS-SPM/STIC n°2512 CEA Grenoble, 17 Rue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex.
- [2] W. Thomson. Proceedings of the Royal Society of London 8, 546 (1856).
- [3] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas. Phys Rev Lett. 61, 21, 2472-2475 (Nov 1988).
- [4] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn. Phys. Rev. B 39, 7, 4828-4830 (Mar 1989).
- [5] J. Laverdière, Compétition entre les phases ferromagnétique métallique et ordre de charges à l'interface de manganites à magnéto-résistance colossale. Thèse Ph.D., Faculté des Sciences, Université de Sherbrooke. Sherbrooke, Québec, Canada, (2011).
- [6] R. Kusters, J. Singleton, D. Keen, R. McGreevy and W. Hayes. Physica B : Condensed Matter 155, 362 (1989).
- [7] The Nobel Prize in Physics 2007- The Discovery of Giant Magnetoressistance. The Royal Swedish Academy of Sciences, 0-15 (2007).
- [8] J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, and R. Meservey. Applied Physics Letters, 69:708-710, (1996).
- [9] M. Julliere. Physics Letters A, 54 : 225-226, (1975).
- [10] Wikimedia commons, <http://commons.wikimedia.org/>.
- [11] E. ARRAS, Étude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique. Thèse doctorat, Université de Grenoble – Joseph Fourier. (2010).
- [12] W.J. Gallagher and S. P. P. Parkin, IBM J, Res. & Dev. 50, 1-5 (2006).
- [13] M. Gerl and J.-P. Issi, Traité des Matériaux volume 8, Physique des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1997).
- [14] C. Kittel. Physique de l'état solide. Dunod, 5^e édition, (1983).
- [15] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura. Nature, 395: 677-679, (1998).

Chapitre II

Généralités sur les Pérovskites

Généralités sur les pérovskites

Introduction

La famille des composés de structure pérovskite est très vaste, elles forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral CaTiO_3 qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1839 par le géologue *Gustav Rose* qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte *Lev Aleksevich Von Perovski* (1792-1856).



FIGURE. II.1 : La pérovskite Titanate de Calcium (CaTiO_3)

Les pérovskites idéales ont la formule générale ABX_3 où A est le plus fréquemment un alcalin, alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition 3d, 4d ou 5d et X un anion, généralement O^{2-} , F^- , S^{2-} ou un halogène. Les nombreuses possibilités de couple cation A - cation B engendre une grande diversité de composés réalisables et selon leur nature, il est possible d'observer une multitude de propriétés intéressantes comme des propriétés

diélectriques, électriques, magnétiques, optiques, catalytiques et supraconductrices, ... etc. Ce qui a poussé les chercheurs à s'intéresser à ce type de structure depuis une vingtaine d'années.

II.1. Description de la structure cristalline

La maille élémentaire d'une pérovskite idéale est cubique dans le groupe de symétries $Pm\bar{3}m$ (#221), avec un paramètre de maille de l'ordre de 3.9 Å (7.37 Bohr) dans lequel :

- ☞ Les cations **A** occupent les sommets des cubes et sont entourés par 12 anions dans une coordination cubo octaédrique.
- ☞ Les cations **B** occupent les centres des cubes et sont entourés par 6 anions dans une coordination octaédrique.
- ☞ Les anions **X** occupent le centre de chaque face des cubes et sont entourés par 2 cations B et 4 cations A [1].

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les cations A occupent le centre du cube, les cations B les sommets et les anions X le milieu des arêtes du cube (figure II.2). Dans la suite de ce manuscrit, X correspondra à l'oxygène.

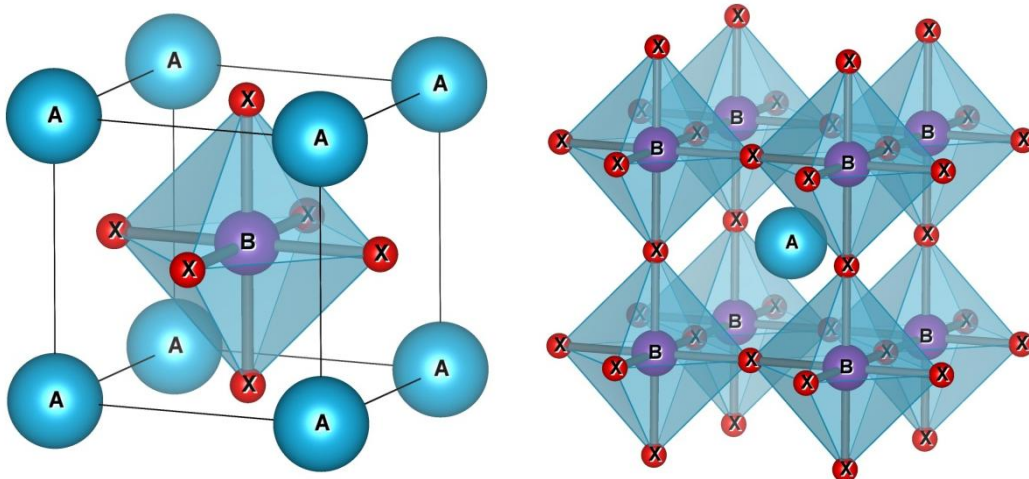


FIGURE. II.2: Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABX_3 cubique.

a) atome B à l'origine (octaèdres BX_6 représentés), b) atome A à l'origine de la maille.

Suivant l'occupation des sites A et B on distingue :

- ☞ Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation (BaTiO_3 , SrZrO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 , CaTiO_3 , ...)
- ☞ Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux cations distincts de valences différentes. Leur formule peut être schématisée par $\text{A}(\text{B}'_x\text{B}''_y)\text{O}_3$ (ex. $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$) ou $(\text{A}'_x\text{A}''_y)\text{BO}_3$ (ex. $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$), où $x + y = 1$.
- ☞ Les superstructures dont les deux sites A et B sont simultanément occupés par différents types de cations (ex. $(\text{PbLa})(\text{ZrTi})\text{O}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2.8}$ [2]).
- ☞ Les doubles pérovskites, dénommées parce que le volume de la maille est le double de celui de la pérovskite (ex. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_6$).

D'autre part, les doubles pérovskites se divisent aussi en deux sous-familles : les composés ordonnés sur le site A de formule $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_6$ et ceux ordonnés sur le site B de formule $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$. Dans le cas de la deuxième sous-famille les deux métaux de transition B et B' entourés par les anions oxyde forment des octaèdres BO_6 et $\text{B}'\text{O}_6$ joints par les sommets (Figure II.3). Suivant l'arrangement des octaèdres dans le cristal, on peut distinguer trois situations : arrangement aléatoire, arrangement ordonné par couches alternées $\text{BO}_6/\text{B}'\text{O}_6/\text{BO}_6$ et arrangement ordonné par une alternance tridimensionnelle : chaque octaèdre BO_6 n'ayant pour voisins que des octaèdres $\text{B}'\text{O}_6$ et mutuellement.

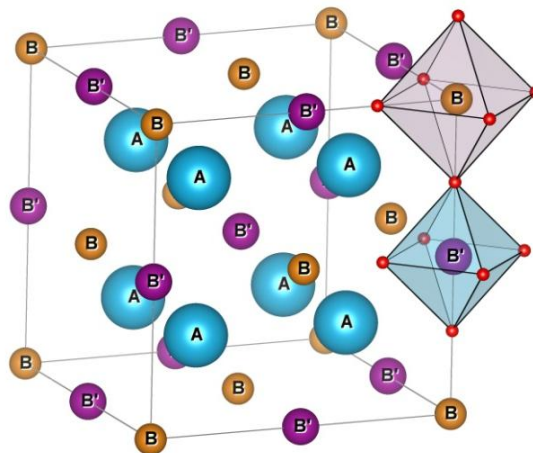


FIGURE. II.3: Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ($\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$). Les cations A sont situés au centre de chaque cellule.

II.2. Critère de stabilité de la structure pérovskite

II.2.1 Facteur de Goldschmidt

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses combinaisons sont possibles en ce qui concerne la nature des cations A et B conduisant à différents états de valence pour ces cations. Par exemple : I-V pour KNbO_3 , II-IV pour CaFeO_3 ou encore III-III pour LaCoO_3 . Mais, ce ne sont pas toutes les combinaisons qui sont favorables à la structure pérovskite. En effet, un critère dimensionnel a été introduit par **V. M. Goldschmidt** [3], appelés facteur de Goldschmidt ou facteur de tolérance (t), afin de déterminer si une combinaison est stable ou non. Alors ce facteur est un indicateur de la stabilité et de la distorsion de la structure et il est défini de la manière suivante :

$$t = \frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2} * (r_B+r_O)} \quad \text{Ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} * d_{B-O}} \quad (\text{II.1})$$

Où r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques des cations A (en coordinance 12), B (en coordinance 6) et de l'ion oxygène, relevés dans les tables de **Shanon** et **Prewitt** [4], d_{A-O} et d_{B-O} les distances cation-oxygène.

Cette relation (II.1) a un caractère très général, étant applicable aux pérovskites simples ou doubles (dans ce dernier cas, on remplace r_B par $\langle r_B \rangle$, qui est la valeur moyenne des rayons cationiques B et B'). D'après ce critère, le matériau sera stable dans la structure pérovskite lorsque la valeur du facteur de tolérance (t) est entre $0.75 \leq t \leq 1.06$ [5]. Pour un facteur de tolérance situé dans l'intervalle $0.75 \leq t \leq 0.95$, la structure aura une distorsion orthorhombique et lorsqu'il se trouve entre $0.95 \leq t \leq 0.99$, la structure sera rhomboédrique. Finalement, pour $0.99 \leq t \leq 1.06$, la structure sera cubique [6].

Ainsi, il est à souligner que lorsque t prends une valeur extérieure aux limites de stabilité de la structure pérovskite, c'est-à-dire $t < 0.75$ ou $t > 1.06$ on obtient des structures de symétrie hexagonale, comme dans le cas des composés YMnO_3 [7] et BaMnO_3 [8].

Une liste des cations qui forment la plupart des pérovskites, avec leurs rayons ioniques, est donnée dans le tableau II.1.

TABLEAU. II.1: Les cations les plus communs formant les oxydes de structure pérovskite et leurs rayons ioniques. Rayons ioniques pris dans ref [4]. Spin state (HS: high spin ; LS: low spin)

Cation A	Rayon ionique	Cation B	Rayon ionique
Coordination XII	(Å)	Coordination VI	(Å)
Ba ²⁺	1.75	Co ²⁺	0.605
Ca ²⁺	1.48	Cr ³⁺	0.64
Cs ¹⁺	2.02	Ni ³⁺	0.7 <i>LS</i> / 0.74 <i>HS</i>
K ¹⁺	1.78	Fe ³⁺	0.69 <i>LS</i> / 0.785 <i>HS</i>
La ³⁺	1.50	Hf ⁴⁺	0.85
Na ¹⁺	1.53	Mn ³⁺	0.72 <i>LS</i> / 0.785 <i>HS</i>
Nd ³⁺	1.41	Mo ⁵⁺	0.75
Pb ²⁺	1.63	Mo ⁶⁺	0.73
Rb ¹⁺	1.86	V ³⁺	0.78
Sr ²⁺	1.58	Zr ⁴⁺	0.86

II.2.2 Rapport V_A/V_B

Secondement, pour la stabilité de cette structure idéale on peut définir le rapport du volume du polyèdre du cation A (V_A) à celui du cation B (V_B) qui est exactement égal à **5** [9]. Ce rapport V_A/V_B est une grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite. Plus il est petit, plus la distorsion de structure est grande. À titre d'exemple, signalons le cas de SrTiO₃ dont la structure est très voisine de la structure idéale avec $a_p = 3.905$ Å, $t = 1.002$ et $V_A/V_B = 4.9998$ [10].

II.2.3 Coordination en fonction du rayon ionique

La stabilité de la structure pérovskite peut aussi être exprimée en termes de coordinence des cations A et B. de ce fait, le cation B doit avoir un rayon ionique supérieur à 0.51 Å pour pouvoir garder la coordinence 6 et le rayon ionique de A doit être supérieur à 0.9 Å [11] pour une coordinence de 12.

II.2.4 L'ionicité des liaisons anions-cations

Le dernier paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion-cation. Le caractère ionique moyen de la structure ABO_3 est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de *Pauling* [12] :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (\text{II.2})$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés.

La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Les pérovskites à base de plomb du type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme $BaTiO_3$ [13].

II.3. Distorsions de la structure idéale

La majorité des oxydes pérovskites ne sont pas cubiques à température ambiante. À partir d'une structure idéale on définit des structures distordues obtenues par suppression d'un ou de plusieurs éléments de symétrie du groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ [14, 15]. Cette suppression est due :

- ∞ À la rotation ou à l'inclinaison des octaèdres en raison de la taille du cation A, soit trop grande, soit trop petite pour l'emplacement [9, 16-23].
- ∞ À l'augmentation de la covalence des liaisons A-O et/ou B-O.
- ∞ Au déplacement des cations B du centre des octaèdres [24].
- ∞ À la distorsion des octaèdres (BO_6), due aux effets *Jahn-Teller* [25-30].

Le premier peut être réalisé par inclinaison (ou “tilting” en anglais) des octaèdres (BO_6) rigides, reliés par le sommet (classification de *Glazer*). Les deux derniers sont la conséquence des instabilités électroniques.

II.3.1 L’inclinaison des octaèdres “ classification de Glazer ”

Selon *Glazer* [16], il existe 23 systèmes possibles de rotation des octaèdres. Ces systèmes sont identifiés par une notation symbolique descriptive dans laquelle les trois directions principales de la maille prototype cubique sont les axes de rotation. 2 symboles sont utilisés pour décrire la rotation autour de chaque axe. Le premier est une lettre a, b ou c attribuée à chacun de ces axes, représentant une amplitude (ou angle) de rotation. Pour des rotations d’amplitudes identiques, la même lettre est utilisée pour chaque axe (ex. a a a pour des rotations identiques suivant les trois axes). Sinon une autre lettre est utilisée. Le second symbole est un exposant décrivant l’alternance des rotations d’une couche d’octaèdres à la suivante selon la direction considérée. Un “+” est affecté à la lettre lorsque les octaèdres pivotent en phase (le même sens), un “-” lorsque les octaèdres pivotent en antiphase (le sens opposé) et un “0” est utilisé lorsqu’il n’y a pas de rotation. Les trois systèmes les plus utilisés sont présentés sur la figure II.4.

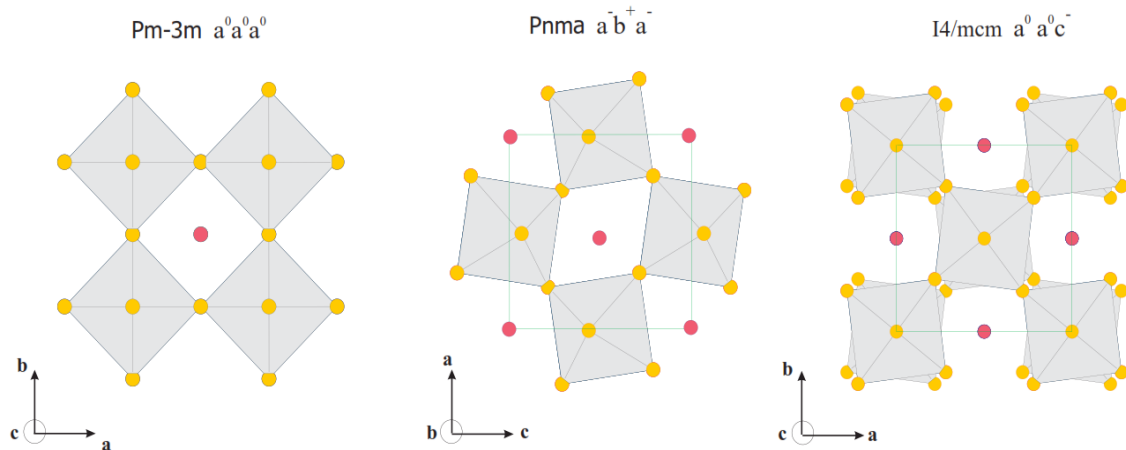


FIGURE. II.4: Exemple de représentation de la notation de Glazer pour 3 groupes d’espace différents ($Pm\bar{3}m$, $Pnma$ et $I4/mcm$).

$a^0a^0a^0$: décrit la pérovskite idéale cubique avec un groupe d'espace $Pm\bar{3}m$.

$a^-b^+a^-$: l'amplitude de rotation autour de a et c est la même, mais différente selon b. la rotation des octaèdres voisins selon a et c est dans une direction opposée, et identique selon b. Ce système de "tilt" est typique du groupe d'espace $Pnma$.

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

Les composées pérovskites adoptent généralement une structure distordue dans une proportion selon le diagramme de la figure II.5 [32]. La phase $Pnma$, correspondant à la notation $a^-b^+a^-$, est la structure la plus adoptée par les composées pérovskites.

Plus récemment, *Howard et Stokes* [31] ont montré qu'il n'y a uniquement que 15 modèles de rotations qui peuvent apparaître dans les cristaux pérovskites et ont établi les relations du groupe à sous-groupe existant entre eux qui sont reportées sur la figure II.6. La différence entre 15 et 23 était due à l'équivalence de certains des groupes trouvés par *Glazer*.

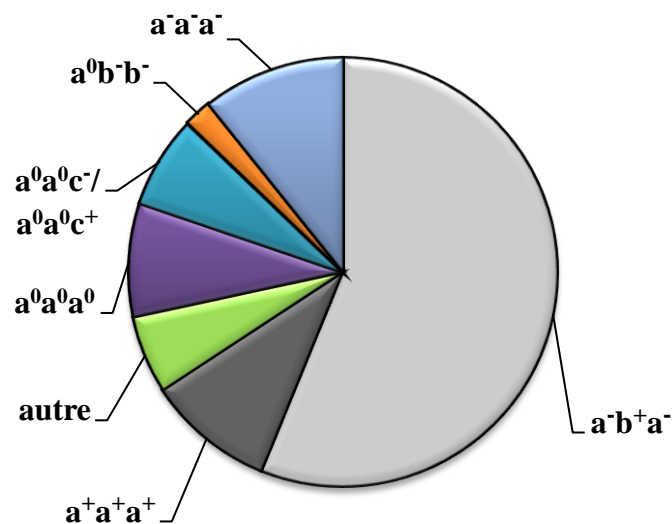


FIGURE. II.5: Distribution de systèmes de rotation au sein des pérovskites connues.

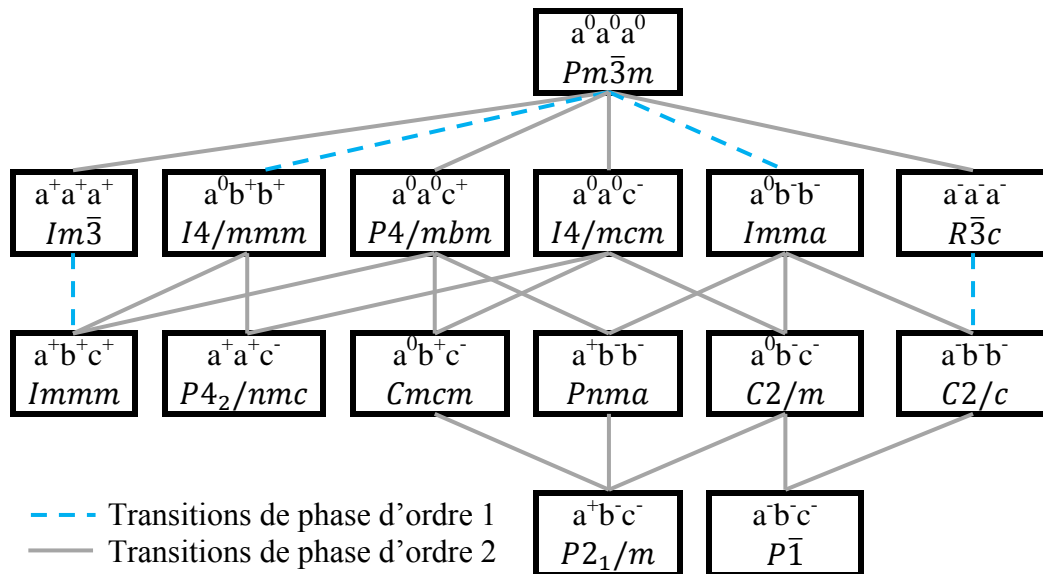


FIGURE. II.6: Diagramme des relations groupe à sous-groupe décrivant les rotations d'octaédres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions de phases de groupe à sous-groupe qui sont nécessairement de 1^{er} ordre [31]. Les trois systèmes $a^0 b^+ b^+$, $a^- b^- b^-$ et $a^+ b^+ c^+$ ne sont pas observés dans les pérovskites à l'état massif [33].

II.3.2 Distorsions d'origines électroniques :

II.3.2.1 Levée de la dégénérescence des orbitales d

Dans le cas de l'ion libre, les cinq orbitaux d sont dégénérés. Le remplissage de ces orbitales se fait en respectant la première règle de **Hund** : afin de minimiser l'énergie de répulsion coulombienne, les électrons vont adopter l'état donnant le spin maximal. Cependant, lorsque l'ion se trouve dans un environnement anionique, les orbitales d vont subir le champ anisotrope de ligands et leurs énergies seront différentes.

Pour traiter ce problème, en 1930, **Hans Bethe** et **John Hasbrouck Van Vleck** [34] ont proposé un modèle fondé sur une interaction purement électrostatique pour décrire la distribution électronique dans les orbitales d de l'ion (métal) central dans des entourages de diverses symétries. Ils ont montré que le champ électrique appelé champ cristallin, détruit la symétrie sphérique de l'ion gazeux. Cette levée de dégénérescence des orbitales d dépend de la géométrie de l'ion dans le complexe (Figure II.7 : a et b). Par exemple, dans les composés pérovskites les cations B (métaux de transition) se situent au centre des octaédres d'oxygènes, dans ce cas, ces cations sont sous l'influence d'un champ cristallin de symétrie octaédrique

(Oh) ce qui résulte une levée de la dégénérescence des orbitales d de la manière suivante (Figure II.7 : a) : les orbitales d_{xz} , d_{xy} et d_{yz} formant le niveau t_{2g} (3 fois dégénéré) et les orbitales d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$ formants le niveau e_g (2 fois dégénéré).

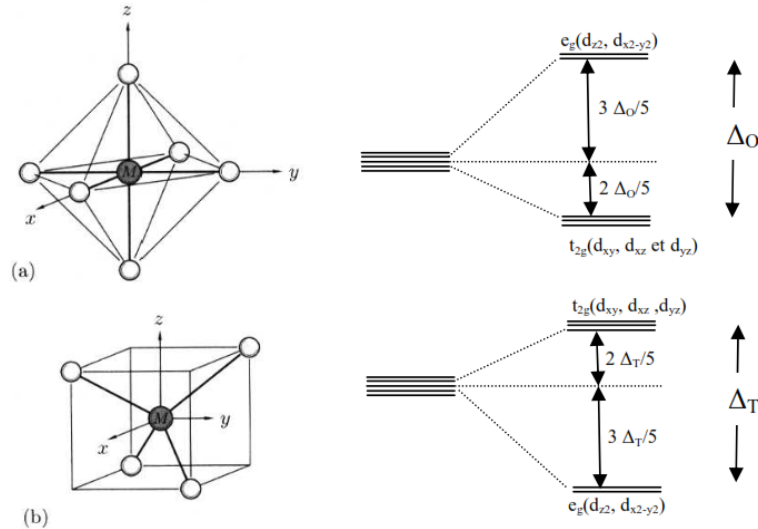


FIGURE. II.7: Levée de la dégénérescence des orbitales d sous l'influence d'un champ cristallin de symétrie : **a)** octaédrique et **b)** tétraédrique

Dans un champ octaédrique, l'énergie des orbitales d_{xz} , d_{xy} et d_{yz} est abaissée par rapport à celle des orbitales d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$. La différence d'énergie entre les niveaux t_{2g} et e_g est notée Δ_{CF} (ou $10D_q$) et représente le "splitting" du champ cristallin.

II.3.2.2 Effet Jahn-Teller

Lorsqu'il y a une occupation asymétrique des orbitales d dégénérées, il y a ambiguïté en ce qui concerne l'orbitale qui sera préférentiellement occupée. Cette situation est traitée par le théorème de **Jahn-Teller** [35] qui dit que, pour toute molécule non linéaire, les systèmes électroniques dégénérés sont instables et transitent vers des états de plus basse symétrie et de moindre énergie, et ainsi leur dégénérescence sera levée (Figure II.8).

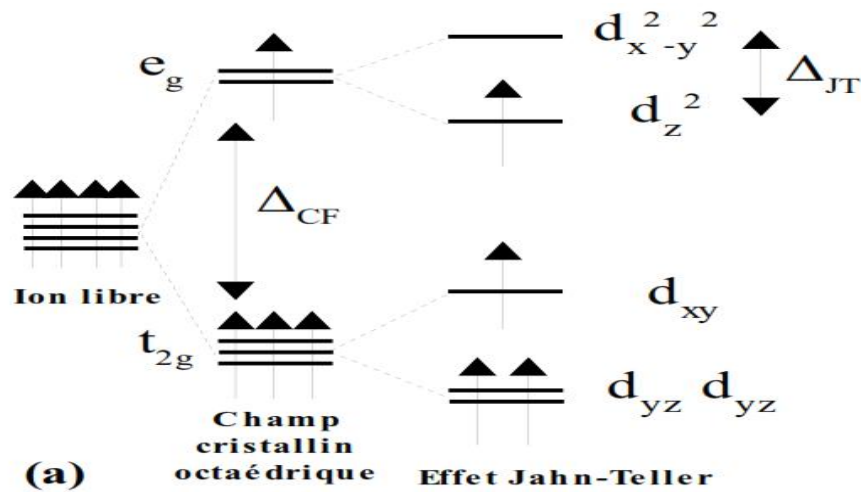


FIGURE. II.8: Levée de la dégénérescence des orbitales d avec l'Effet Jahn-Teller

Ceci se traduit par une distorsion des octaèdres BO_6 , qui est généralement, de deux types. Le premier type de distorsion est une élongation de l'octaèdre, suite à l'occupation de l'orbitale dz^2 , et le deuxième est la compression de l'octaèdre lorsque c'est l'orbitale dx^2-y^2 qui est occupée (Figure II.9). Les distorsions interagissent entre elles afin de minimiser l'énergie élastique du réseau, résultant en un ordre orbital, qui conduit à des modifications majeures de la structure cristalline ainsi que les propriétés physiques. Ceci est appelé une distorsion Jahn-Teller coopérative. Dans le cas des manganites, l'ion Mn^{3+} présente un tel effet, en raison de son état électronique $3d^4$.

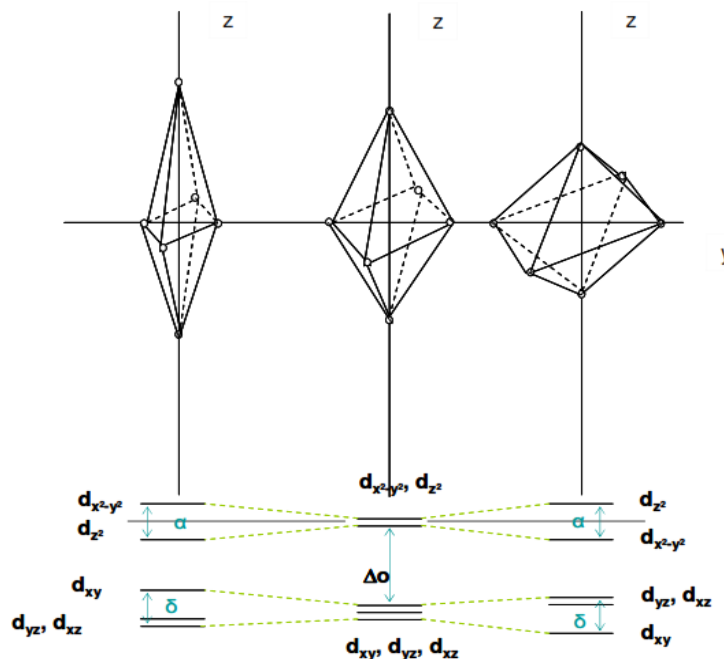


FIGURE. II.9: Effet Jahn-Teller : évolution des positions en énergie des orbitales d.

II.4. Les interactions d'échange

II.4.1. Le double échange

Jonker et Van Santen [36, 37] ont été les premiers à observer les fortes corrélations entre le caractère métallique et ferromagnétique de certains manganites dopés $RE_{1-x}AE_xMnO_3$ (RE est un terre rare et AE est un alcalino-terreux). Zener [38] interprète ce ferromagnétisme sur la base d'un couplage indirect entre les cations Mn^{3+} et Mn^{4+} via les orbitales 2p de l'oxygène. La configuration du système avant et après le transfert électronique peut être décrite par les états dégénérés initiaux $\psi_1 (Mn^{3+}O^{2-}Mn^{4+})$ et final $\psi_2 (Mn^{4+}O^{2-}Mn^{3+})$ (Figure II.10), le système résonnant entre les états ψ_1 et ψ_2 si les spins de cœur sont parallèles. Le transfert de l'électron se fait donc simultanément de Mn^{3+} vers O^{2-} et de O^{2-} vers Mn^{4+} , d'où le nom de double échange. Ce mécanisme repose sur un réel processus de transfert de charge qui associe la délocalisation des électrons e_g de Mn^{3+} vers Mn^{4+} à l'apparition d'une interaction ferromagnétique entre les spins de cœur localisés t_{2g} de Mn^{3+} et Mn^{4+} . Cette particularité a pour origine le fort couplage intra-atomique de Hund qui impose un alignement parallèle entre le spin de l'électron e_g et le spin de cœur localisé t_{2g} . En conséquence, le transfert d'un électron de spin donné d'un manganèse à un autre devient plus facile quand l'orientation des spins de cœur t_{2g} de deux sites voisins est parallèle au spin porté par cet électron. Ainsi, les électrons e_g ont donc la particularité d'être à la fois « porteurs de spins » et « porteurs de charges ».

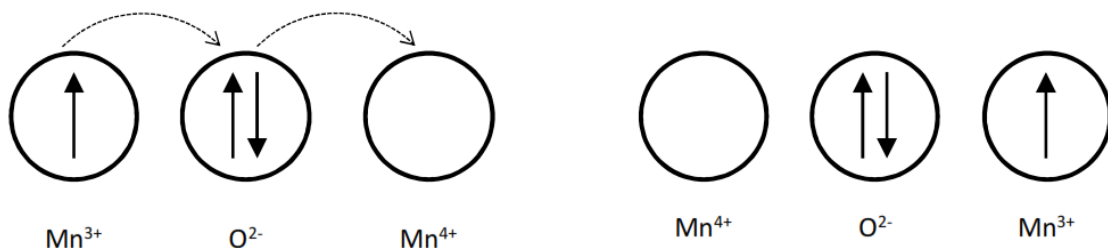


FIGURE. II.10: Mécanisme de double échange : transfert simultané d'un électron d'un ion Mn^{3+} vers un ion Mn^{4+} via l'oxygène.

En 1955, Anderson et Hasegawa généralisent le double échange de Zener au cas des spins non colinéaires en traitant le spin de cœur (t_{2g}) selon la physique classique et l'électron mobile (e_g) selon la mécanique quantique [39]. Ils montrent que l'intégrale de transfert d'un électron entre deux ions Mn voisins sur des sites i et j dépend de l'angle θ_{ij} entre les directions des moments localisés sur chacun des deux sites d'après la relation : $t_{eff} = t \cos(\theta_{ij}/2)$ (Figure

II.11). La probabilité de transfert est maximale pour $\theta_{ij} = 0$ (spins parallèles) et nulle pour $\theta_{ij} = 180^\circ$ (spins antiparallèles). L'énergie d'échange est donc plus faible quand l'électron itinérant (e_g) est parallèle au spin de cœur de tous les manganèses. De plus, De Gennes en 1960, affine encore ce modèle et montre qu'à faible concentration des porteurs de charges libres des phénomènes de ségrégation de charge sont à prévoir [40].

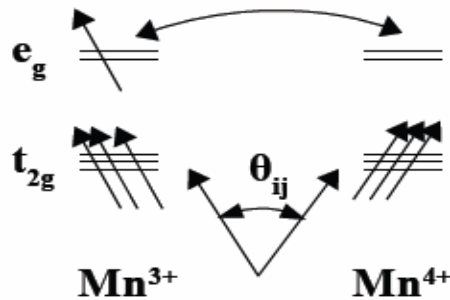


FIGURE II.11: Interaction de double échange entre un cation Mn^{3+} et un cation Mn^{4+} , dont les spins de cœur font un angle θ_{ij} entre eux.

II.4.2. Le super échange

Le super échange a été proposé pour la première fois par Kramers et rediscuté par la suite par Anderson [39, 41]. Ce mécanisme ne concerne que les composés ioniques, c.-à-d, dans le cas des manganites, l'existence des cations Mn^{3+} et Mn^{4+} séparés par des anions O^{2-} . L'interaction d'échange se fait donc par l'intermédiaire de l'anion. Ce modèle permet donc de prévoir, en fonction des orbitales cationiques d situées de part et d'autre de l'ion oxygène, la nature des interactions magnétiques entre les cations. Il est basé sur le mélange des états excités avec l'état fondamental d'un système contenant des cations séparés par un anion.

En 1955, Goodenough démontre qu'il est possible de prendre en compte certaines propriétés en introduisant le concept de semi-covalence [42, 43]. il distingue ainsi l'ensemble des liaisons susceptibles d'être rencontrées dans ces composés :

- ☞ Une liaison Mn-O ionique se forme lorsque le manganèse porte une orbitale liante de caractère $d_{3z^2-r^2}$ qui pointe vers l'anion; ces liaisons en raison de la répulsion coulombienne entre les électrons du métal et ceux de l'oxygène sont très longs.

- ☞ Des liaisons métalliques se forment si l'anion O^{2-} se trouve placé entre un cation Mn^{3+} et un cation Mn^{4+} dans un réseau désordonné d'ions Mn^{3+} et Mn^{4+} , conduisant à la délocalisation des électrons par double échange.
- ☞ Une liaison semi-covalente se forme par recouvrement entre une orbitale pleine de l'anion avec une orbitale vide du cation. Selon Goodenough, cette liaison est la plus stable et la plus courte.

Par la suite, Kanamori a effectué une analyse synthétique des différents modèles de super échange en utilisant des lois empiriques qui permettent de déterminer le couplage magnétique du système cation-anion-cation [44]. Il en découle une série de trois règles d'échange magnétique appelées règles de super échange de Goodenough-Kanamori-Anderson (Figure II.12).

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

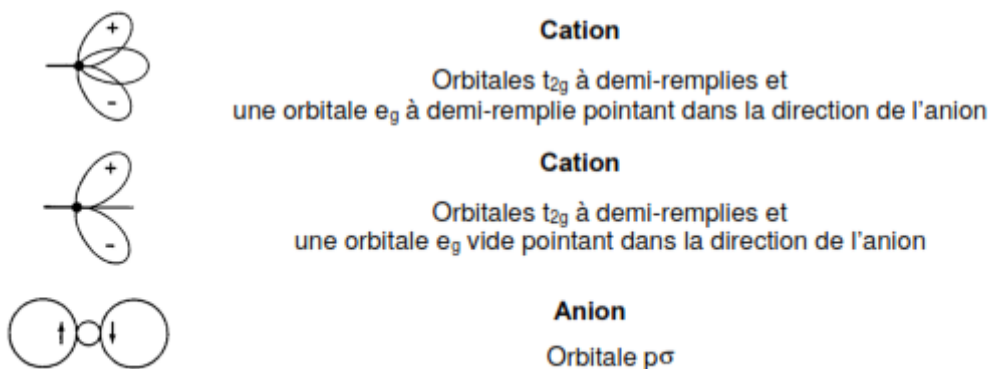


FIGURE. II.12: Les règles semi-empiriques de Goodenough-Kanamori-Anderson .

II.5. Propriétés et applications des pérovskites

Dépendant de la composition, les pérovskites possèdent des propriétés captivantes, elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, une capacité de sorption réversible d'oxygène et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance)...

Ces matériaux très prometteurs jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, l'électronique ultrarapide et peut-être utilisée aussi dans des applications comme catalyseurs [45-48], colorants non polluants, céramiques transparentes, cellules photovoltaïques et dans la détection de gaz [49, 50] ou d'ions [51] Pour cette raison A. Reller et T. Williams les ont appelés « les caméléons chimiques » [52].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

- [1] R. H. Mitchell, Almaz Press Inc., Ontario, Canada (2002).
- [2] M. Yashima, and al., Chemical physics letters, 380: p. 391-396 (2003).
- [3] V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII (1927/1928).
- [4] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr. 32, 751 (1976).
- [5] Landolt-Bornstein, Springer Verlag (1970).
- [6] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. S. Brandt, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal, and D. D. Sarma. Phys. Rev. B, 68 :144431, Oct (2003).
- [7] B. B. Van Aken, A. Meetsma and T. T. M. Palstra, Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 57, 230 (2001)
- [8] M. Parras, J. Alonso, J. M. González-Calbet and M. Vallet-Regí Solid State Ionics, 63-65, 614 (1993).
- [9] N. W. Thomas, Acta Cryst. B 54, 337-344 (1989).
- [10] J. Hutton and R.J. Nelmes, Acta Cryst. A 37, 916-920 (1981).
- [11] J. B. Goodenough and J. Longo, Landolt-Börnstein Tabellen Neue Serie III/4a, Springer Verlag, Berlin (1970).
- [12] L. Pauling, New-York: Cornell University Press. p. 267, (1967).
- [13] T. R. Shrout and A. Halliyal. Am. Ceram. Soc. Bull., 66 [4] 704-711 (1987).
- [14] P. M. Woodward, Acta Cryst. B 53, 32-43 (1997).
- [15] F. S. Galasso, Gordon & Breach Science Pubs., New York, USA, (1990).
- [16] A. M. Glazer. Acta Crystallographica, B 28: p. 3384-3392 (1972).
- [17] A. Glazer, Acta Cryst. A 31, 756-762 (1975).
- [18] H. D. Megaw, W.B. Saunders Co., Philadelphia, PA, USA (1973).
- [19] K. S. Aleksandrov, Ferroelectrics 14, 801-805 (1976).
- [20] N. W. Thomas, Acta Cryst. B 52, 16-31 (1996).
- [21] N. W. Thomas, Acta Cryst. B 52, 939-953 (1996).
- [22] N. W. Thomas and A. Beitollahi, Acta Cryst. B 50, 549-560 (1994).
- [23] P. M. Woodward, Acta Cryst. B 53, 44-66 (1997).
- [24] K. Leinenweber and J. Parise, J. Solid State Chem. 114, 1235-1245 (1995).
- [25] P. C. Burns, F. C. Hawthorne, A. M. Hofmeister and S. Moret, Phys. Chem. Minerals 23, 141-150 (1996).

- [26] V. Kaiser, M. Otto, F. Binder and F. Babel, *Zetschifte für Anorganische und Allgemeine Chemie* 585, 93-104 (1990).
- [27] P. Norby, I. G. Krogh Andersen and E. Krogh Andersen, *J. Solid State Chem.* 119, 191-196 (1995).
- [28] H. D. Megaw, *Nature* 155, 484-485 (1945).
- [29] H. D. Megaw, *Proc. Roy. Soc. A* 189, 261-283 (1947).
- [30] R. J. Nelmes. and W. F. Kuhd, *Solid State Commun.* 54, 721-723 (1985).
- [31] C.J. Howard and H.T. Stokes. *Acta Crystallographica*. B54: p. 782-789 (1998).
- [32] M. W. Lufaso and P. M. Woodward , *Acta Cryst. B* 57, 725 (2001)
- [33] N. A. Benedek and C.J. Fennie, *J. Phys. Chem. C* 117, 13339 (2013).
- [34] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* 41, 208 – 215, 15 July (1932).
- [35] H.A. Jahn and E. Teller, *Proc. R. Soc. London*, A161, 220, (1937).
- [36] G. Jonker and J. Van Santen. *Physica*, 16(3), p. 337 (1950).
- [37] J. Van Santen and G. Jonker. *Physica*, 16(7-8), p. 599 (1950).
- [38] C. Zener. *Physical Review*, 82(3), p. 403, (1951).
- [39] P. Anderson and H. Hasegawa. *Physical Review*, 100, p. 67 (1955).
- [40] P. G. De Gennes. *Physical Review*, 118(1), p. 141 (1960).
- [41] H. Kramers. *Physica*, 1(1-6), p. 182 (1934).
- [42] J. Goodenough. *Physical Review*, 100(2), p. 564 (1955).
- [43] J. Goodenough and A. Loeb. *Physical Review*, 98(2), p. 391 (1955).
- [44] J. Kanamori. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10(2-3), p. 87 (1959).
- [45] J.W. Hightower and D.A. van Leirsburg, (R. L. Klimisch and J. G. Larson. eds.) p. 63. Plenum Press, New York, USA (1975).
- [46] J. M. Thomas and W. J. Thomas, Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany (1997).
- [47] L. G. Tejuca and J. L. G. Fierro. Marcel Dekker, New York, USA (1993).
- [48] M. A. Pena and J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.* 101, 1981-2017 (2001).
- [49] Z. -G. Zhou, Z.-L Tang and Z. -T. Zhang, *Sens. Actuators B* 93, 356-361 (2003).
- [50] L. Jingbo, L. Wenchao, Z. Yanxi and W. Zhimin, *Sens. Actuators B* 75, 11-17 (2001).
- [51] Y. Shimizu, Y. Ishikawa, K. Iseki and S. Takase, *J. Electrochem. Soc.* 147, 3931-3934 (2000).
- [52] J-M Haussonne, *Techniques de l'Ingénieur*, E1820 (1996).

Chapitre III

Aperçu sur le Cadre Théorique

Aperçu sur le Cadre Théorique

Introduction

Les méthodes de calcul quantiques ou de calculs de structures électroniques cherchent à prédire les propriétés des matériaux par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1-4] (III.1) pour le système donné avec la détermination de l'énergie propre et les fonctions d'ondes du système.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{III.1})$$

Où H est l'Hamiltonien, opérateur différentiel qui représente l'énergie totale du système, ψ est la fonction d'onde, E est la valeur numérique (valeur propre) de l'énergie du système dans l'état considéré.

Il existe plusieurs méthodes de résolution, mais toutes passent par différentes simplifications et approximations comme celle décrite dans l'approche d'Hartree Fock [5] basée sur les fonctions d'onde. Toutefois, ces développements théoriques ne permettent pas de résoudre en un temps raisonnable des systèmes complexes de grande taille. À partir des années 60, une nouvelle solution proposée suite aux travaux théoriques de Hohenberg et Kohn puis de Kohn et Sham [6] présente une approche originale permettant la description des propriétés d'un système multi électronique par l'utilisation de fonctionnelle de densité (DFT acronyme pour Density Functional Theory) qui a donné des résultats qualitatifs et quantitatifs satisfaisants, dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA).

Aujourd'hui à cause du développement des machines de calcul de plus en plus performantes, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs d'énergie électronique, de structures optimisées (gradients d'énergie), des fréquences des modes de vibration

(Hessien et constantes de force) et de propriétés physiques et chimiques sur des molécules de tailles relativement importantes, tels que les complexes de métaux de transition ou les composés chimiques de coordination en général [7-11]. Donc la DFT est une méthode de choix.

III.1. Résolution de l'équation du Schrödinger

Pour un système comportant n électrons et N noyaux, le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le système. L'Hamiltonien non relativiste résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (Répulsion ou attraction suivant la charge des particules) et des énergies cinétiques peuvent se mettre sous la forme :

$$\hat{H}_{Total} = \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{T}_e \quad (III.2)$$

Où

$\hat{T}_n = -\sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2$: est l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{T}_e = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2$: est l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{V}_{n-n} = +\frac{1}{2} \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}$: est l'énergie potentielle de répulsion entre deux noyaux.

$\hat{V}_{n-e} = -\sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|}$: est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{j < i} \frac{1}{|r_i - r_j|}$: est l'énergie potentielle de répulsion entre deux électrons.

Avec

- ∞ ∇_i : L'opérateur gradient de la particule i .
- ∞ R ($\alpha=1 \dots N$) sont les positions des noyaux, N est le nombre d'atomes dans le système.
- ∞ r_i ($i=1 \dots n$) représente les coordonnées des électrons, n est le nombre d'électrons.
- ∞ Les indices α et β se rapportent aux noyaux et les indices i et j aux électrons.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly électronique, la complexité du problème croit et demeure impossible sans envisager des simplifications ou approximations. La première

simplification historiquement proposée pour résoudre les problèmes poly-électronique a été l'approximation de Born-Oppenheimer.

III.2. Approximation de Born-Oppenheimer (1927)

Suivant Born et Oppenheimer [12], les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons et sont considérés comme immobiles : l'énergie cinétique T_n des noyaux disparaît et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante. On peut alors écrire l'Hamiltonien électronique selon l'équation suivante :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{III.3})$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore impossible à cause de l'existence du terme d'interaction électron-électron. Cette difficulté oblige à passer par d'autres approximations pour résoudre ce problème, comme l'approximation d'Hartree-Fock.

III.3. Approximation de Hartree (1928)

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger pour un nombre d'électrons supérieurs à un, Hartree a considéré que chaque électron est soumis à un champ moyen créé par tous les autres électrons [13]. Le problème passe ainsi d'un système à plusieurs électrons en interaction à un problème d'une particule plongée dans un champ moyen : c'est l'approximation des électrons indépendants. Il s'agit alors de déterminer un potentiel moyen dans lequel chaque électron réagit comme s'il était unique.

De ce fait, la fonction d'onde ψ à n électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes ψ_i à un seul électron :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{III.4})$$

Dans le cadre de cette approche, le spin des électrons et le principe d'exclusion de Pauli sont négligés. Ainsi, le système électronique est imparfaitement décrit. Une interaction manquante est le terme d'échange qui exige que deux électrons ne peuvent pas se trouver dans le même

état quantique. Pour décrire mieux ce terme, une autre approche a été développée : c'est l'approximation Hartree-Fock.

III.4. Approximation de Hartree-Fock (1930)

L'approximation de « Hartree-Fock » [14] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Fock [14] a proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater [15], la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \psi_N(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{III.5})$$

$\psi_i(\vec{r}_i)$: est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale.

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$: est le facteur de normalisation.

Le déterminant de Slater permet donc d'obtenir une fonction d'onde multiélectronique antisymétrique respectant la règle de Pauli. Mais, malgré les résultats très satisfaisants obtenus, cette approche négligeant le terme de corrélation électronique du système. L'estimation de ce dernier terme, qui apparaît dans les systèmes plus complexes et notamment les cristaux, est un des enjeux majeurs des calculs ab initio.

Plusieurs méthodes ont été développées pour aller au-delà de la méthode d'Hartree-Fock et tenir compte des corrélations électroniques, ce sont les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (méthodes DFT) [7-11]. Qui consistent à décrire le système en fonction de sa densité monoélectronique.

III.5. Théorie de la fonctionnelle de densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [16] et Fermi [17] en 1927. Bien que leur approximation ne soit pas suffisamment appropriée pour des calculs de structure électronique, cette approche éclaire la manière dont la DFT fonctionne. Dans leurs premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange corrélation qui apparaît entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [18] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. Les théorèmes constituant la théorie de base de la fonctionnelle de la densité ont été formulés par Hohenberg, Kohn et Sham [6, 19].

III.6. Théorèmes de Hohenberg-Kohn et de Kohn-Sham

III.6.1. Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn sont :

I. L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons en interaction sous un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut s'écrire sous la forme :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (III.6)$$

Où $\rho(r)$ est la densité électronique et $F[\rho(r)]$ est une fonctionnelle de ρ , indépendante de V_{ext} (universelle), qui contient les contributions cinétiques et d'interaction électron-électron. La fonctionnelle $F[\rho(r)]$ n'est pas connue de manière exacte. Le terme $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyaux-électrons.

II. Principe variationnel : pour tout système multiélectronique, la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum lorsque $\rho(r)$ est la densité électronique à l'état fondamental, cette valeur minimale, E_0 , est l'énergie de cet état :

$$E_0 = \min E[\rho(r)] \quad (\text{III.7})$$

La fonctionnelle $F[\rho(r)]$ peut être décomposée en deux termes, l'un purement cinétique, $T[\rho(r)]$, et l'autre comprenant l'interaction électron-électron, $V_{ee}[\rho(r)]$:

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{III.8})$$

Le problème en conséquence est de déterminer les deux termes inconnue T et V_{ee} . alors, W. Kohn et L. J. Sham [6, 20] ont proposé l'équation suivante :

$$F[\rho(r)] = T_{gaz}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{III.9})$$

Où

T_{gaz} est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité ρ sans interactions, E_H est l'interaction coulombienne d'Hartree et E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation qui décrit toutes les contributions quantiques à N-corps, qui ne sont pas prises en compte dans l'approximation de Hartree et qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique [21-25]. Egalité entre les équations (III.8) et (III.9) donne :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{ V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)] \} + \{ T[\rho(r)] - T_{gaz}[\rho(r)] \} \quad (\text{III.10})$$

Le problème à deux inconnues a été donc remplacé par un problème à une inconnue : E_{xc} . L'une des méthodes utilisées pour résoudre ce problème est la formulation de Kohn-Sham

III.6.2. Théorème de Kohn et Sham

Kohn et Sham [6] ont eu l'idée en 1965 de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} par un système auxiliaire de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} . Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn-Sham :

La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel immergent les électrons :

$$\rho(r) \rightarrow V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{III.11})$$

Avec :

$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$: le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$: le potentiel d'échange-corrélation.

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N_e équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les (ϕ_i) :

$$V_{eff}(r) \rightarrow \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \epsilon_i^{KS} \phi_i(r) \quad (\text{III.12})$$

ϵ_i^{KS} et $\phi_i(r)$ sont, respectivement, les énergies propres et les fonctions d'ondes propres à une particule.

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N_e fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\phi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{III.13})$$

L'équation (III.12) peut-être vue comme une équation de Shrodinger à une particule ou le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (III.11). Cependant les orbitales $\phi_i(r)$ solutions de l'équation (III.12) n'ont pas de signification physique et peuvent être utilisées seulement pour déterminer la densité d'électrons.

III.7. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations de Kohn-Sham (III.12). La résolution de ces équations de façon itérative : depuis une densité électronique de départ, on calcule $V_{eff}(r)$ avec l'équation(III.11) qui nous permet de résoudre l'équation différentielle (III.12) pour ϕ_i , finalement cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation (III.13) qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_{eff}(r)$, etc. la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

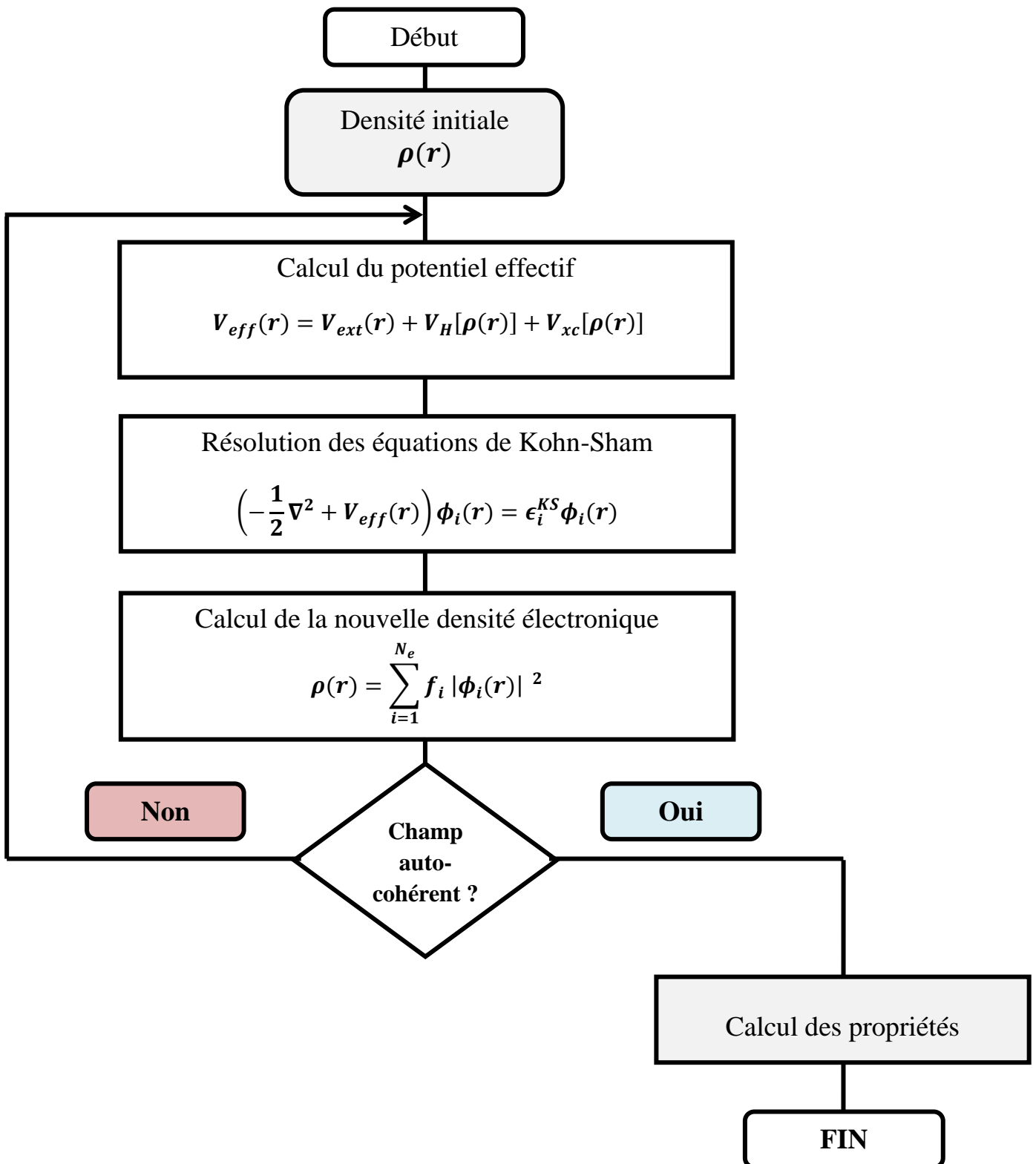


FIGURE. III.1: Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Avec la résolution des équations de Kohn et Sham tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être estimés, sauf celui d'échange et de corrélation restante inconnue. Il faut alors avoir recours à des approximations pour l'estimer.

III.8. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Afin d'accomplir le manque d'information du DFT sur le terme d'échange et de corrélation l'approximation introduite pour la détermination de la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, nécessite d'être applicable pour les différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique [26, 27].

I. L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il concorde au principe de Pauli et il est indépendant de la charge de l'électron. L'approximation d'Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde ψ .

II. L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{r-r'}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie d'Hartree-Fock.

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

“L'approche de Kohn-Sham requiert au terme d'échange-corrélation de tenir en compte, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est analogue que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde“ [26].

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations. On distingue ; l'approximation de la densité locale et l'approximation du gradient généralisé.

III.8.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) [28] considère que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et donc, localement, l'énergie d'échange-corrélation d'un électron à une position r dans un gaz d'électrons inhomogènes est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point r . Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation moderne et peut-être définie comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{III.14})$$

$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène (c.-à-d. un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité $\rho(r)$. De plus, $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (\text{III.15})$$

Avec $\epsilon_x^S[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$: d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [29].

La partie échange $\epsilon_x^{LDA}[\rho(r)]$ peut être exprimée analytiquement, tandis que la partie corrélation $\epsilon_c^{LDA}[\rho(r)]$ ne peut être exprimée de manière exacte. Elle était tirée pour des gaz d'électrons homogènes grâce à des simulations du type Monte-Carlo réalisés par Ceperley et Alder [30]. LDA était la fonctionnelle locale la plus utilisée pour la corrélation jusqu'en 1992 avec l'apparition de la fonctionnelle de Perdew et Wang [31].

III.8.2. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé [32] a pour vocation d'aller plus loin que la LDA en prenant en compte non seulement la densité électronique locale $\rho(r)$ mais aussi son gradient local $\nabla\rho(r)$ par :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r) |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{III.16})$$

Où $\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r) |\nabla\rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité inhomogène.

Il existe de nombreuses versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [33], GGA-WC introduite par Wu-Cohen [34] et la plus populaire, de Perdew, Burke et Enzerhoft [35]. La fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange-corrélation plus faible que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tend généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA. Cependant, les systèmes à fortes corrélations sont mal décrits, il faut donc aller à d'autres approches.

III.8.3. Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin

Dans les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin : $\rho\uparrow$ est différente de $\rho\downarrow$. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non [26, 31, 36]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)] = \int [\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)] \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] d^3r \quad (\text{III.17})$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow, \nabla\rho\uparrow(r), \nabla\rho\downarrow(r)] d^3r \quad (\text{III.18})$$

$\rho\uparrow$ et $\rho\downarrow$ symbolise respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire.

III.8.4. Les approximations LDA et GGA avec la correction d'Hubbard

Malgré ses nombreux succès, la méthode L(S)DA/GGA ne peut pas prédire les propriétés des états excités, car elle sous-estime le gap des semi-conducteurs et des isolants. Pour les systèmes à orbitales d ou f (fortement localisées), la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par U , terme d'Hubbard, est forte devant la largeur de bande [26]. Alors, les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte. Pour cela,

une autre approche était utilisée, pour introduire les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantée entre électrons d, sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien d'Hubbard, $\hat{H}_{Hubbard}$ [37-40]. Donc, Dudarev et al. [39] ont proposé une version de DFT+U simple basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (\text{III.19})$$

Où $\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier. U est le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier, $U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n)$. J représente l'énergie d'échange écrantée. U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intra-site.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev et al. [39, 40] est obtenue :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m',\sigma}^2) \quad (\text{III.20})$$

Le problème de la méthode DFT+U est la détermination des valeurs de U de l'interaction électron-électron intra-site et de l'interaction d'échange J à utiliser dans le calcul. La valeur de U généralement utilisée est obtenue à partir de calculs annexes dits « calculs LSDA contraints » [41] ou à partir des résultats expérimentaux.

III.8.5. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Pour la première fois, Becke et Johnson [42] ont proposée une nouvelle version du potentiel d'échange qui a été récemment publiée par Tran et Blaha [43]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potential » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été

implémenté dernièrement dans le code Wien2k. Tran et Blaha [44] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [42] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c'est-à-dire le potentiel effectif optimisé (PEO). 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 [45]. 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 telles que les fonctionnels hybrides [46-48] et la méthode GW [41, 49-50]. Cette méthode permet donc de calculer les gaps d'énergie des solides avec une précision meilleure.

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [43] a la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{III.21})$$

Où

$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\phi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons,

$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \phi_{i,\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique,

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{III.22})$$

$V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ 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_σ dans l'équation (III.22) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(r)$, $\nabla \rho_\sigma(r)$, $\nabla^2 \rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$; tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi \rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.23})$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (III.21), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla \rho(r)}{\rho(r)}$ [43] :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.24})$$

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

Nous présentons dans le tableau III.1, quelques résultats GGA-PBE et mBJ de l'énergie de gap calculée par Koller, Tran et Blaha [52] comparés à d'autres résultats GW et à des mesures expérimentales, pour quelques matériaux qui sont utilisés pour tester la fiabilité du potentiel mBJ.

TABLEAU. III.1: Valeurs théoriques de l'énergie de gap comparées à d'autres valeurs (GW et expérience) (en eV) [43, 45].

Solides	LDA	GGA-PBE	LDA-mBJ	GGA-mBJ	GW	Exp.
C (diamant)	4.11	-	4.93	-	6.18	5.48
Si (diamant)	0.47	-	1.17	-	1.41	1.17
Ge (diamant)	0.00	-	0.85	-	0.95	0.74
MgO (NaCl)	4.70	-	7.17	-	9.16	7.83
MnO (NaCl)	0.76	-	2.95	-	3.5	3.9±0.4
GaN (zinc blende)	1.63	-	2.81	-	3.82	3.20
GaAs (zinc blende)	0.30	-	1.63	-	1.85	1.52
ZnS (zinc blende)	1.84	4.09	3.66	5.83	4.15	3.91
ZnO (wurtzite)	0.75	0.82	2.68	2.71	3.8	3.44
MoS₂ (hexagonal)	-	0.85	-	1.07	-	1.29
SrTiO₃ (perovskite)	-	1.88	-	2.70	5.07	3.25
TiO₂ (rutile)	-	1.89	-	2.57	3.34	3.3
SiO₂ (quartz)	-	6.01	-	8.89	9.34	10.30
ZrO₂ (monoclinique)	-	3.66	-	4.73	4.99	5.5

III.9. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

La DFT est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Mais, le choix adéquat d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de kohn-Sham est une étape très importante qu'on doit la faire. Il existe plusieurs, parmi elles on trouve :

- ☞ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [53, 54], dans lequel les orbitales atomiques sont exprimées comme le produit de fonctions propres du moment angulaire et d'orbitales radiales.
- ☞ La méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) mise en œuvre par Herring [55], qui est fondée sur la séparation des potentiels du cœur ionique et du potentiel cristallin au-delà du cœur ionique. Cette méthode est basée sur le principe d'orthogonalisation tiré du théorème d'annulation de Phillips (1958) [56].
- ☞ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [57] qui repose sur un principe où le potentiel est représenté dans une forme appelée « muffin-tin », et possédant une symétrie sphérique. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [58] : ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (LMTO), et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP- LAPW) [59].

III.9.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 Slater a développé la nouvelle méthode APW (pour Augmented Plane Wave) [58] pour décrire le potentiel cristallin. Slater a exposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin. Suivant cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions (Figure III-2) :

- ☞ la région Muffin-Tin (MT), prise près du noyau atomique, définie par des sphères «Muffin-Tin» (MT) de rayon R_a . Où le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales «solution de l'équation de Schrödinger».
- ☞ la région interstitielle (I) situé entre les atomes, où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

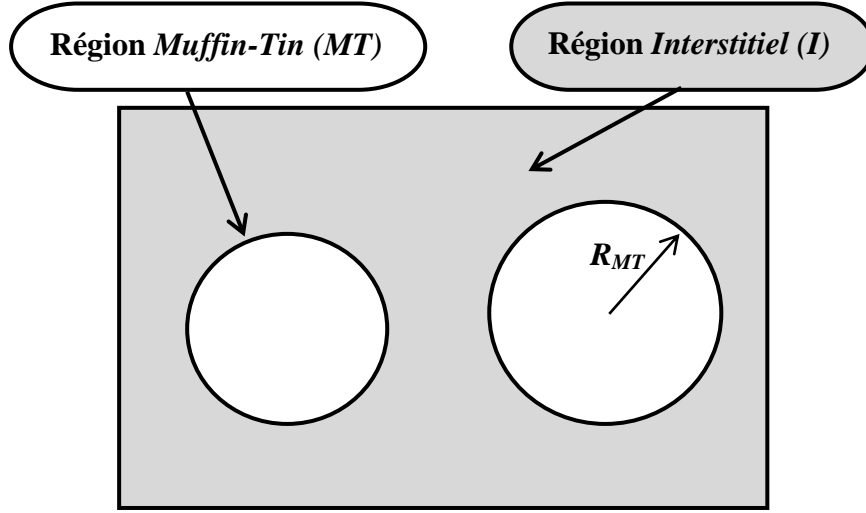


FIGURE. III.2: Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».

Les deux régions sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.25})$$

Où

R_α est le rayon de la sphère MT , Ω le volume de la maille unitaire, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . G est le vecteur de l'espace réciproque. K est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ). r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère et $U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale et donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.26})$$

Avec E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le potentiel *Muffin-Tin*.

Les fonctions radiales définies par cette équation (III.26) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même Hamiltonien qui disparaît sur la frontière de la sphère [60, 61].

Le chevauchement de ces derniers est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{III.27})$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 , respectivement.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions [61-64] en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de *Schrödinger* dans le cas d'un potentiel constant, cependant, les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère muffin-tin MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existant dans la région interstitielle. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{III.28})$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère. R : est le rayon de la sphère MT .

Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont appelés les coefficients variationnels dans la méthode *APW*. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (*APW*). En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode *APW*, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.28). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Pour défaire ce problème, plusieurs modifications à la méthode *APW* ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* [65] et par *Andersen* [58].

III.9.2. Principe de la méthode LAPW

En 1975, Anderson [59] a proposé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) [67, 68]. Cette méthode était destinée pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham* afin de trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème.

Dans la méthode *LAPW*, les fonctions de base à l'intérieur des sphères *MT* sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies exactement comme dans la méthode *APW* (Equation. III.27) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire à la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III.29})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère *MT*, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (*LAPW*) de la méthode *FP-LAPW* :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.30})$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie, comme les coefficients A_{lm} pour la fonction radiale U_l .

Dans la méthode *LAPW*, les fonctions sont des ondes planes seulement dans la région interstitielle comme dans la méthode *APW*, par contre à l'intérieur des sphères, les fonctions sont des ondes planes linéairement augmentées qui possèdent plus de liberté variationnelle. La fonction radiale peut être développée en fonction de sa dérivée au voisinage de E_l par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{III.31})$$

Où $0((E - E_l)^2)$: est l'erreur quadratique énergétique.

L'erreur introduite dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie de bande, est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$, respectivement. Mais, malgré cet ordre d'erreur, les ondes planes

augmentées linéairement (*LAPW*) forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur de E_l , de traiter toutes les bandes de valence dans un grand intervalle d'énergie. Dans le cas où ceci est impossible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode *APW*. En général, si $U_l = 0$ à la surface de la sphère, sa dérivée sera $\dot{U}_l \neq 0$. Par conséquent, le problème de la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT* ne se posera pas dans la méthode *LAPW*.

Dans le but de généraliser la méthode *LAPW*, *Takeda* et *Kubler* [68] ont proposé d'utiliser les N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *LAPW* standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour garantir la convergence demande un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode *FP-LAPW* standard.

III.9.3. Concept de la méthode *FP-LAPW*

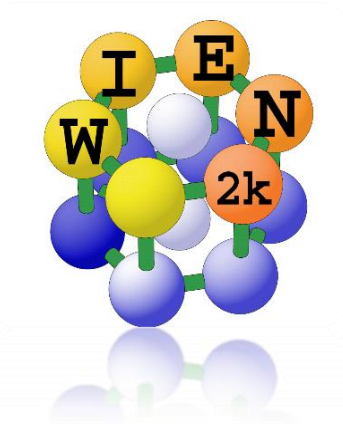
Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*FP-LAPW*) [59] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont préférablement développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de *Fourier* dans les régions interstitielles. Donc, elle garantit la continuité du potentiel à la surface de la sphère *MT* et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III.32})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.33})$$

III.10. Le code Wien2k



Historiquement, le code de simulation WIEN a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz [69] de l'institut de chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2K.

Le code Wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW. Il a été appliqué avec réussite pour le gradient du champ électrique [70, 71], les minéraux, les surfaces des métaux de transition [72], les oxydes non ferromagnétiques [73] et même les molécules [74]. Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX. Il comporte plusieurs programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT.

La procédure de calcul passe par :

a) Initialisation

Dans l'initialisation, la première étape s'est créé un fichier d'entrée *case.struct*. Ce fichier contient tous les détails de la structure telle que le type de réseau, le groupe d'espace, les paramètres de maille et les positions des atomes à l'intérieur de la cellule. Après avoir généré le fichier *case.struct* on peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *init_lapw*, qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.

Les programmes nécessaires sont :

NN : un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f , d'habitude pris égal à 2) et qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin.

SGROUP : ce programme détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non équivalents et produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié. Le fichier de sortie est appelé *case.struct-sgroup*.

SYMMETRY : est un programme qui génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrits dans le fichier *case.struct_st*, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

LSTART : un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisées par DSTART et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit le potentiel d'échange-corrélation, par exemple, LSDA, GGA). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence.

KGEM : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère} Z.B.

DSTART : génère une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

b) Calcul auto-cohérent

Quand les étapes d'initialisation sont terminées. Le cycle SCF est lancé et répété jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée (Figure III-3). Ce cycle passe par les étapes suivantes :

LAPW0 : calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} à partir de la densité.

ORB : calcule le potentiel dépendant des orbitales pour la DFT+U.

LAPW1 : trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres par une méthode de diagonalisation.

LAPW2 : calcule l'énergie de Fermi et les densités de valence.

LAPWDM : calcule la matrice de densité nécessaire pour le potentiel des orbitales générés par ORB.

LCORE : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel.

MIXER : Mélange les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, la densité d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont présentés dans l'organigramme suivant (Figure III-3)

c) Détermination des propriétés

Après la convergence du cycle *SCF*, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi lesquelles : la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge et les propriétés optiques...etc.

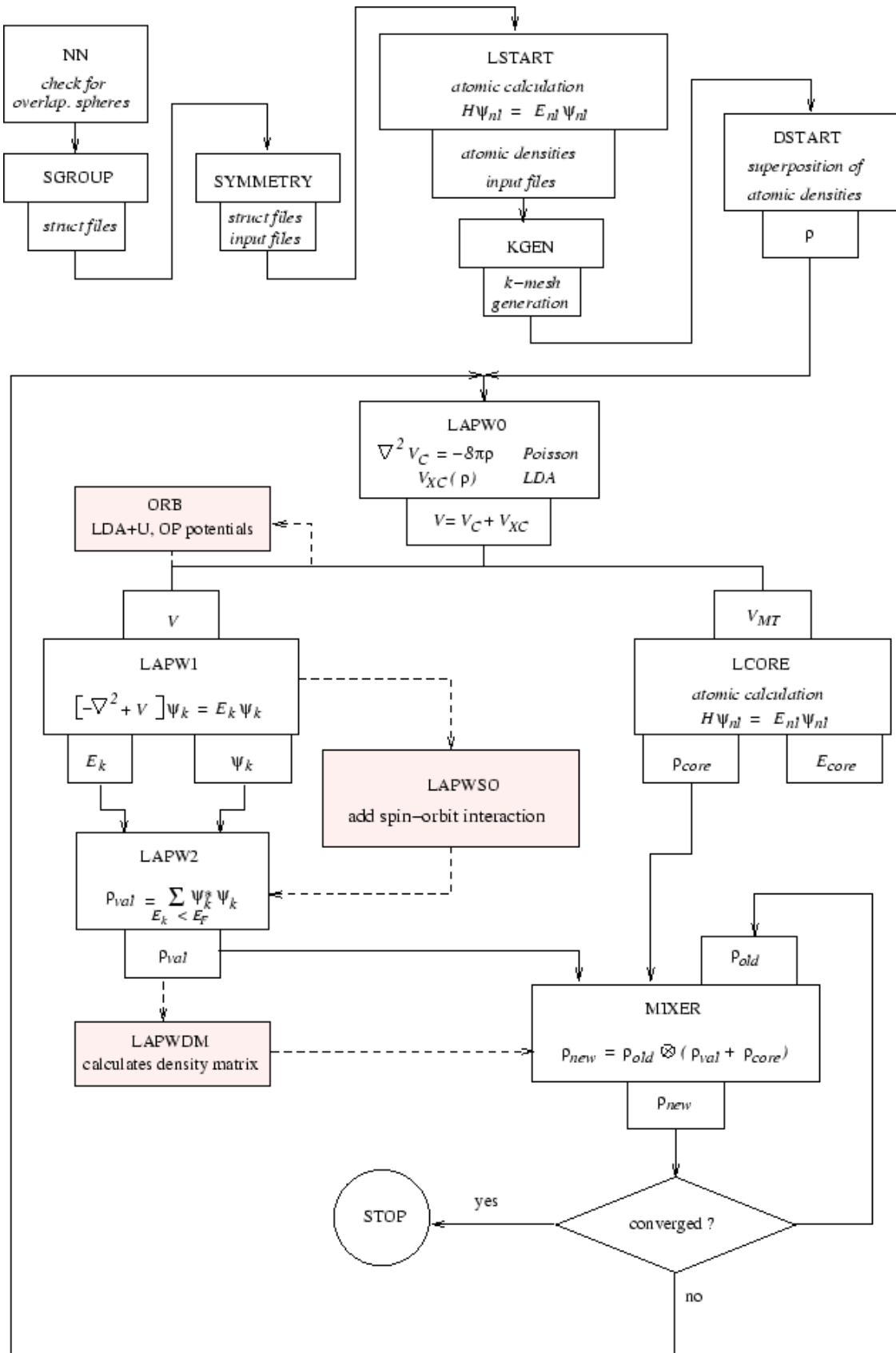


FIGURE. III.3: Organigramme du code Wien2K [75].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Physik* 79, 361 (1926).
- [2] I. N. Levine. 5th ed. Prentice Hall, New Jersey, (2000).
- [3] A. Szabo and N. S. Ostlund. Dover Publications. New York, (1996).
- [4] A. R. Leach. Addison Wesley Longman Limited, (1996).
- [5] D. R. Hartree. *Phys. Rev.* 109, 840 (1958).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [7] F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, New York (1999).
- [8] H. Chermette, *Coord. Chem. Rev.* 178-180, 699 (1998).
- [9] W. Koch and M. C. Holthausen, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000).
- [10] H. Paulsen and A. X. Trautwein, *Top. Curr. Chem.* 235, 197 (2004).
- [11] J. N. Harvey, 112, 151 (2004).
- [12] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [13] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci.*, 24 : 89 426,(1928).
- [14] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [15] J. C. Slater. *J. C. Phys. Rev. B*, 36 : 57, (1930).
- [16] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23, 542 (1927).
- [17] E. Fermi. *Rend. Accad. Naz. Lincei.* 6, 602 (1927).
- [18] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376-385, (1930).
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, 136 :864-870, (1994).
- [20] L. J. Sham and W. Kohn. *Phys. Rev.* 145, 561 (1966).
- [21] J. Harris and R. O. Jones, *J. Phys. F4*, 1170 (1974).
- [22] R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* 81, 2403 (1984).
- [23] O. Gunnarson and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13, 4274 (1976).
- [24] C. O. Alonbladh and A. C. Pedroza, *Phys. Rev. A* 29, 2322 (1984).
- [25] A. Savin, H. Stolle and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* 70, 407 (1986).

- [26] S. Lardjane. “Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt“. Thèse Doctorat, En Convention de Cotutelle Internationale., Université de Technologie de Belfort-Montbéliard en Sciences pour l’Ingénieur, Université Abou Bekr Belkaid en Physique de la Matière Condensée et des Semi-conducteurs, Tlemcen. (2013).
- [27] K. HACINI. “Étude des propriétés structurales et électroniques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Be_xS_ySe_{1-y}$ par la méthode FP-LAPW“. Thèse Doctorat, Université BADJI MOKHTAR, Annaba. (2012).
- [28] R.M. Ceperly and B.J.Provincia, Plenum, New York (1985)
- [29] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951)
- [30] D.M. Ceperly and B. L. Alder, Phys. Rev. Lett, vol. 45, 566, (1980).
- [31] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).
- [32] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665 (1985).
- [33] Y. Wang and J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 45, p 13298 (1992).
- [34] W. Zhigang and R. E. Cohen. Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996)
- [36] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, no. 10, 5048-5079 (1981).
- [37] V.I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, Phys. Rev. B. 44 (3), 943-954 (1991).
- [38] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov and J. Zaanen , Phys. Rev. B52, 5467-5470 (1995).
- [39] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys and A.P. Sutton, phys. Rev. B(57), 1505-1509 (1998).
- [40] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstrin, M.R. Castell, G.A.D. Briggs and A.P. Sutton, Phys. Rev. B56, 4900-4908 (1997).
- [41] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. Vol. 99, 246403, (2007).
- [42] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [43] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [44] F. Tran, P. Blaha and K. Schwars, J. Phy. Condens. Matter 19, 196208 (2007).
- [45] S. Mamoun. “Étude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium ($LiNbO_3$) stœchiométrique“. Thèse Doctorat, Université de Lorraine – Energie Mécanique et Matériaux (EMMA), Metz-France. (2013).

- [46] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria and R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* 123, 174101 (2005).
- [47] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber and J. G. Angyan, *J. Chem. Phys.* 124, 154709 (2006).
- [48] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber and J. G. Angyan, *J. Chem. Phys.* 125, 249901 (2006).
- [49] W. C. Aulbur, M. Städele and A. Görling, *Phys. Rev. B* 62, 7121 (2000).
- [50] S. V. Faleev, M. V. Schilfgaarde and T. Kotani, *phys. Rev. Lett.* 93, 126406 (2004).
- [51] A. D. Becke and M. R. Rouseel, *Phys. Rev. A* 39, 3761 (1989).
- [52] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83, 195134 (2011).
- [53] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555 (1928).
- [54] J.C. Slater, Volume 2, Ch. 8 (1965).
- [55] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169-1177 (1940).
- [56] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev. Lett.* 116, 287 (1959).
- [57] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846-851 (1937).
- [58] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060-3083 (1975).
- [59] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, 662-665 (1979).
- [60] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [61] V. Heine and M. J. G. Lee. *Phys. Rev. Lett* 27, 811 (1970).
- [62] W. C. Topp and J. J. Hopfield, *Phys. Rev. B* 7, 1295 (1974).
- [63] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* 112, 685 (1985).
- [64] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 16, 5212 (1977).
- [65] D. D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [66] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [67] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, *J. Phys. Condens. Matter* 4, 7451 (1992).
- [68] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).

- [69] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, “An Augmented Plan Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität at Wien, Austria). ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [70] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [71] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [72] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [73] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* 81, 545 (1996).
- [74] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [75] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz: WIEN2k userguide (2012).



Chapitre IV

Résultats et Discussions

Résultats et discussions

IV. 1. Structure cristalline

Après cette introduction détaillée qui a été pour but de mettre le lecteur en cours, et dans la recherche des demi-métaux pour des applications en spintronique par une étude *abinito* basé sur la DFT, nous avons centralisé notre intérêt sur les oxydes doubles pérovskites de formule $A_2BB'O_6$ en raison de leurs propriétés intéressent. De ce fait, dans ce travail, nous avons étudié les doubles pérovskites cubiques : Ba_2VMO_6 , Ba_2CrMO_6 , Ba_2MnMO_6 , Ba_2FeMO_6 et Ba_2CoMO_6 . Ces composés cristallisent dans le group d'espace $Fm\bar{3}m$ ($a^0a^0a^0$) (N° 225) décrite par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Les positions des atomes Ba, X (V, Cr, Mn, Fe, Co), Mo et O respectivement, (0,25,0,25), (0,0,0), (0,5,0,0) et $(\pm u, 0, 0)$. La structure cubique Ba_2XMO_6 joint dans ce travail est illustré sur la figure IV.1. La visualisation cristallographique de cette structure cubique a été obtenue en utilisant le programme de visualisation 3D VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [1].

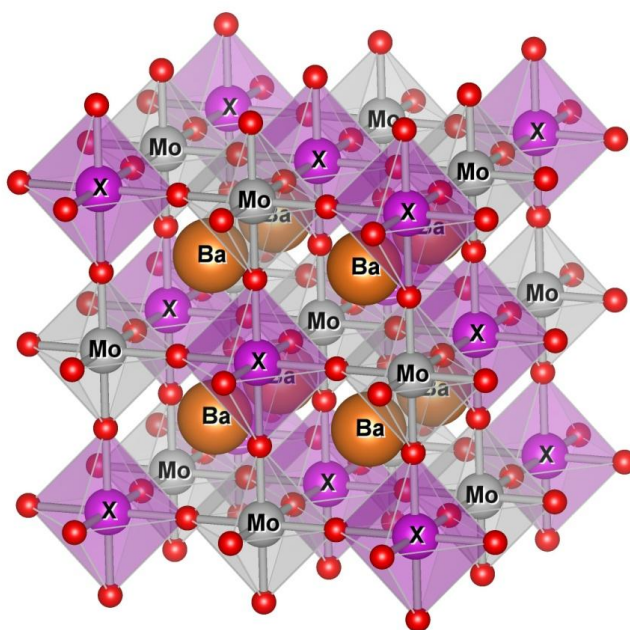
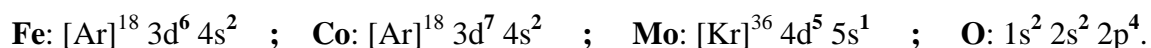


FIGURE. IV.1 : Représentation de la structure du Ba_2XMO_6 utilisée.

La configuration électronique de chaque élément utilisé est la suivante :



Pour vérifier les structures cristallines des doubles pérovskites, le facteur de tolérance était calculé par l'expression $t = \frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2} * (r_B+r_O)}$ où les rayons ioniques r_A , r_B et r_O sont pris égal à ; $r_{Ba(2+)} = 1.75 \text{ \AA}$, $r_O = 1.26 \text{ \AA}$, $r_{Mo(5+)} = 0.75 \text{ \AA}$, $r_{Mo(6+)} = 0.73 \text{ \AA}$, $r_{V(3+)} = 0.78 \text{ \AA}$, $r_{Cr(3+)} = 0.755 \text{ \AA}$, $r_{Mn(3+)} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{Fe(3+)} = 0.785 \text{ \AA}$, $r_{Co(2+)} = 0.885 \text{ \AA}$ [2]. Les valeurs du facteur t et paramètre de maille a_0 correspondent à chaque double pérovskite sont regroupées dans le tableau IV.1.

TABLEAU. IV.1 : Les facteurs de tolérance t et les paramètres de maille a_0

Composé	Facteur de tolérance t	a (Å)
Ba₂CoMoO₆	1.029	8.011
Ba₂FeMoO₆	1.049	7.979
Ba₂CrMoO₆	1.057	7.909
Ba₂MnMoO₆	1.049	7.981
Ba₂VMoO₆	1.051	7.947

Suivant les valeurs du facteur de tolérance cité dans le tableau au-dessus, la structure des doubles pérovskites est cubique puisque t est entre $0.99 \leq t \leq 1.06$.

IV. 2. Détails de calcul

Les calculs ont été effectués à l'aide du code Wien2K [3]. Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation était calculé par l'approximation du gradient généralisé GGA-WC [4] et par l'approximation GGA+U. Cependant, pour le calcul des propriétés électroniques, nous avons également utilisé l'approche de Tran et Blaha (mBJ) [5]. L'idée derrière l'emploi des méthodes GGA + U et mBJ+GGA est que la première décrit correctement la corrélation électronique dans les métaux de transition et la seconde calcule les gaps énergétiques avec une précision similaire à la méthode GW très coûteuse [6]. Cela nous permet d'améliorer nos résultats, d'un côté, du moment magnétique et, d'autres, du gap des composés étudiés.

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en sphères Muffin-tin (MT) qui ne se chevauche pas et en région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères MT pour une valeur maximale de $l_{max}=10$ et d'autre part, en série de Fourier dans la région interstitielle. Les ondes planes sont limitées à $R_{MT} \cdot K_{max} = 7$ (ou R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} est le maximum du vecteur d'onde K). Pour le nombre de points k utilisé pour échantillonner la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque : une grille de points k égal à 1000 qui correspond à une mesh de (10×10×10) est suffisante pour converger l'énergie totale. Les rayons des sphères MT (R_{MT}) des atomes Ba, X, Mo et O choisis dans nos calculs sont respectivement, 2.4, 2.0, 1.9 et 1.68 u.a (unité atomique). Ces valeurs sont réduites de 5% dans l'étape d'optimisation des différentes structures étudiées.

Le paramètre (u) de la position d'oxygène était calculé pour chaque composé puisqu'il dépend de métal de transition X (3d) et les valeurs trouvées qui correspondent chaque métal sont : u_V (0.2549), u_{Cr} (0.2508), u_{Mn} (0.2575), u_{Fe} (0.2576) et u_{Co} (0.2584).

Les valeurs du terme d'Hubbard U et l'échange J introduites dans les calculs GGA+U des cinq composés sont $U = 4.0$ eV, $J = 0.97$ eV pour les états fortement corrélés X (3d) et $U = 1.0$ eV, $J = 0.97$ eV pour l'état faiblement corrélé Mo (4d) [7-13].

IV. 3. Les Propriétés Structurales

Le calcul des propriétés physiques des doubles pérovskites nécessite la détermination de l'état fondamental. Pour réaliser ce dernier, nous avons évalué l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume. Dans le but de déterminer la stabilité magnétique (Ferromagnétique, Ferrimagnétique ou Antiferromagnétique) et les propriétés structurales (paramètre de maille a , le module de compressibilité B et sa dérivée B') au voisinage de l'équilibre. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés par l'équation d'état de troisième ordre de Birch-Murnaghan [14] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ [(V_0/V)^{2/3} - 1]^3 B' + [(V_0/V)^{2/3} - 1]^2 [6 - 4(V_0/V)^{2/3}] \right\} \quad (\text{IV.1})$$

Où E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et température nulles.

IV. 3.1 La stabilité magnétique

Afin de déterminer l'état magnétique le plus stable pour ces matériaux Ba_2VMoO_6 , $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$ on a fait une optimisation de l'énergie en fonction du volume pour trois configurations magnétiques :

La phase Ferromagnétique (FM) : dans cette phase les spins des atomes X (Co, Fe, Cr, Mn, V) et Mo sont orientés parallèlement dans la même direction. La configuration de cette phase est illustrée sur la figure IV.2.

La phase Ferrimagnétique (FiM) : la configuration d'orientation des spins magnétiques des atomes dans cette phase est illustrée sur la figure IV.3. Les moments magnétiques des atomes X (Co, Fe, Cr, Mn, V) sont alignés antiparallèlement à l'atome Mo mais d'amplitude différente dans lequel le moment magnétique du matériau résultant $\neq 0$.

La phase Antiferromagnétique (AFM) : dans cette phase les moments magnétiques de spin des atomes sont alignés antiparallèlement de telle sorte que le moment magnétique du matériau résultant est nul. Figure IV.4.

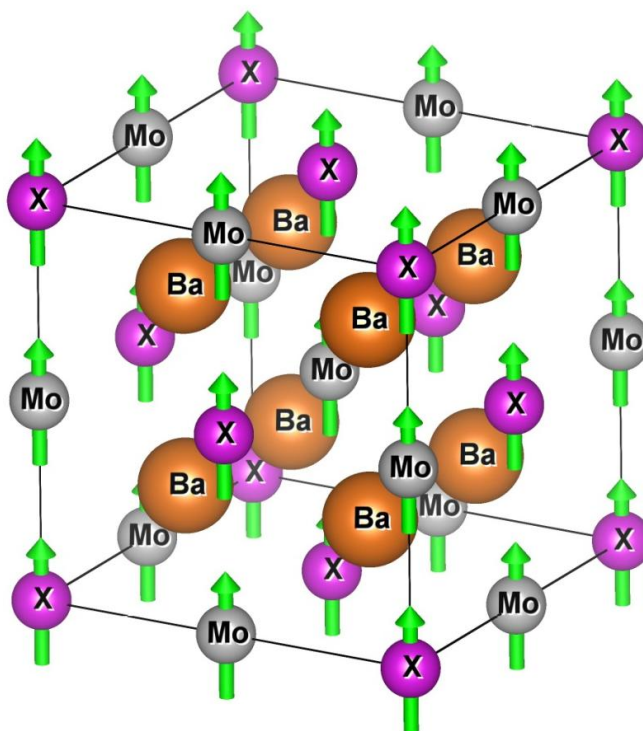


FIGURE. IV.2 : La configuration ferromagnétique FM.

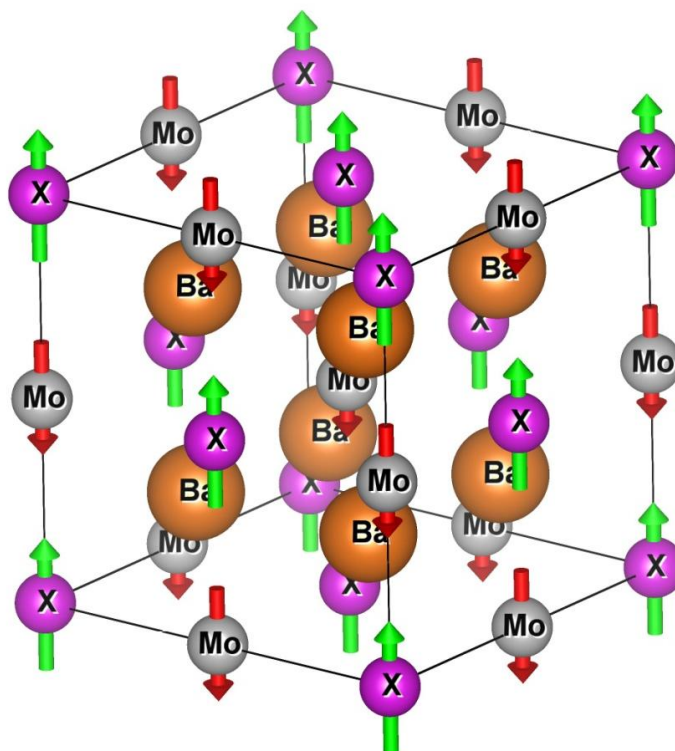


FIGURE. IV.3 : La configuration ferrimagnétique FiM.

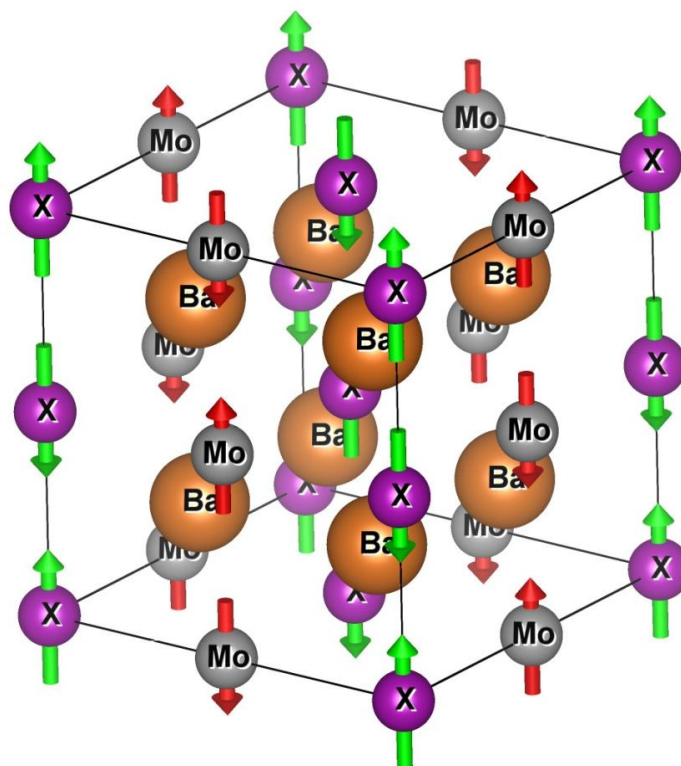


FIGURE. IV.4 : La configuration antiferromagnétique AFM.

Les figures IV.5 à IV.14 représentent la variation des énergies totale en fonction du volume dans les trois phases magnétiques en utilisant l'approximation GGA et GGA+U avec polarisation de spin. Les résultats concernant l'énergie de l'état fondamental sont rapportés dans le tableau IV.2. D'autre part, les résultats obtenus relatifs aux paramètres structuraux tels que : le paramètre du réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée B' , sont regroupés dans le tableau IV.3 avec les valeurs expérimentales et celles obtenues par d'autres calculs théoriques pour la comparaison.

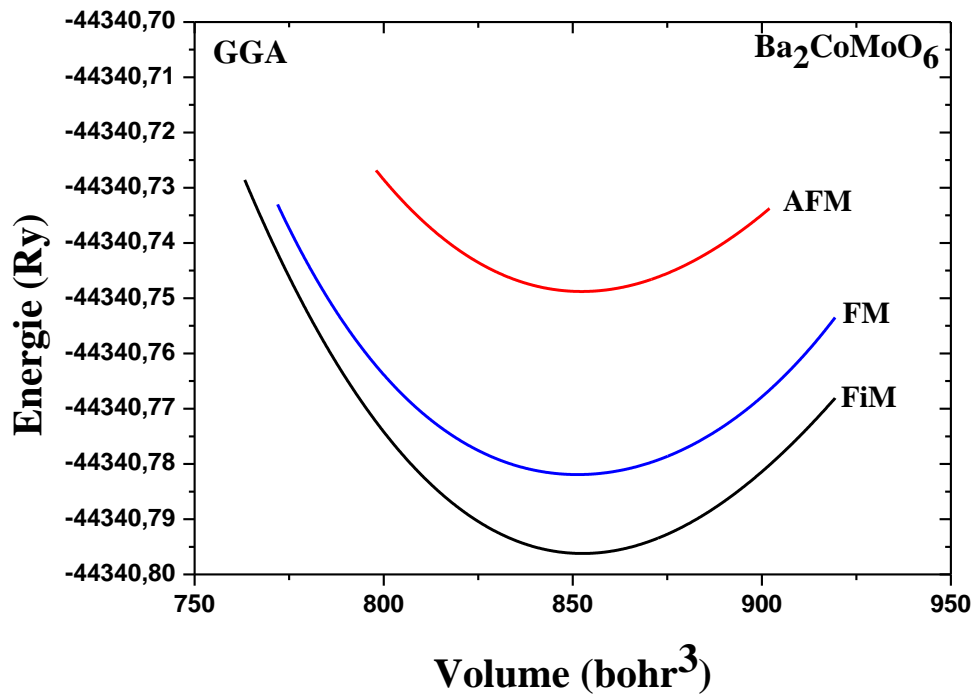


FIGURE. IV.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

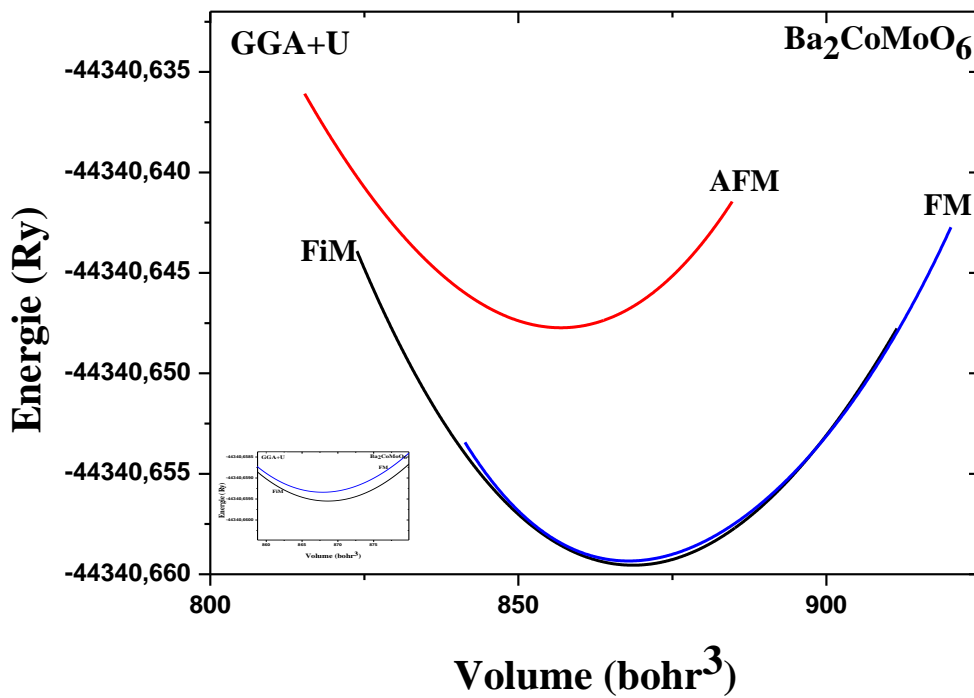


FIGURE. IV.6 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

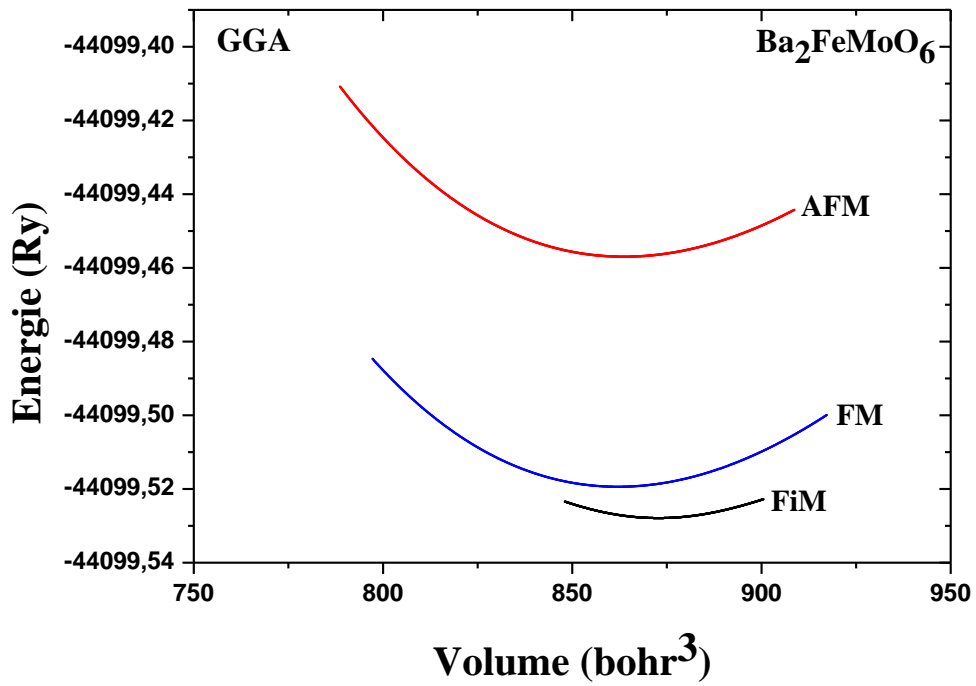


FIGURE. IV.7 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

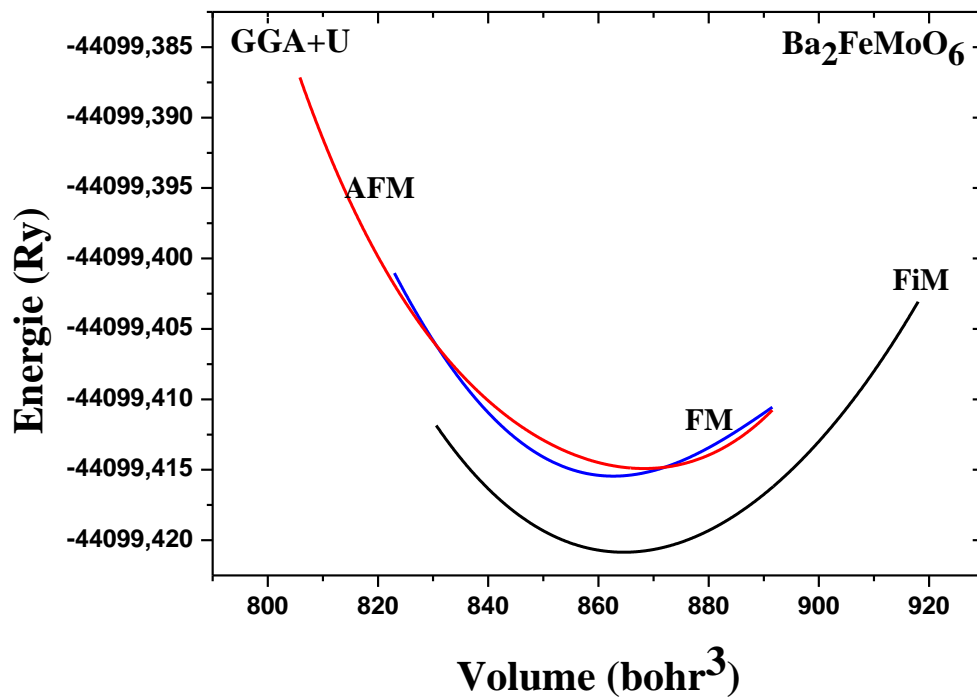


FIGURE. IV.8 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

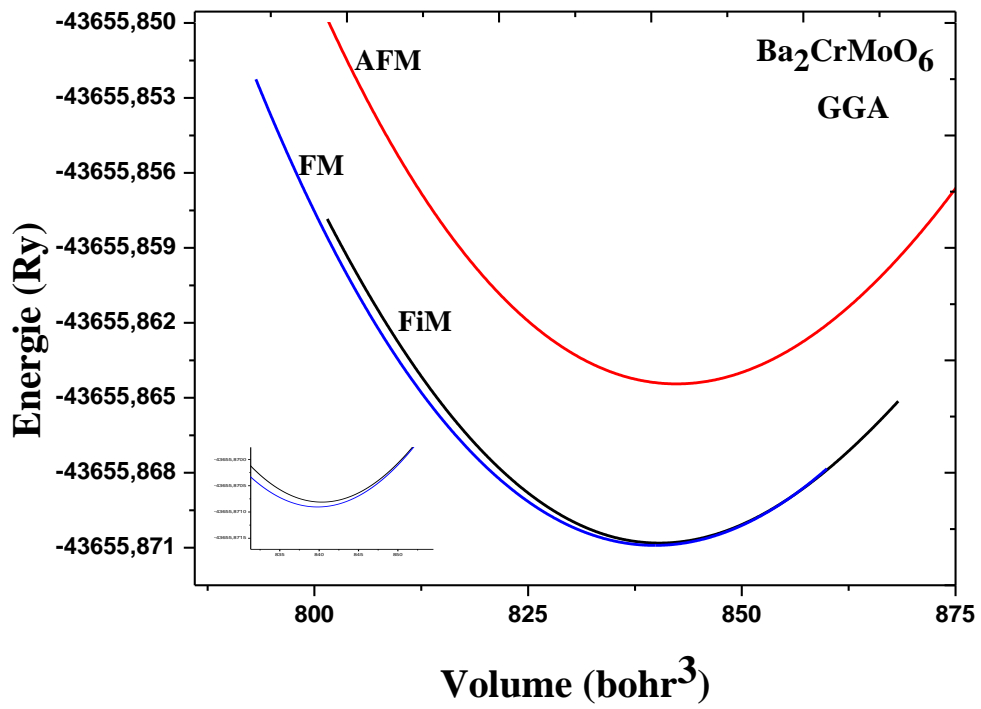


FIGURE. IV.9 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

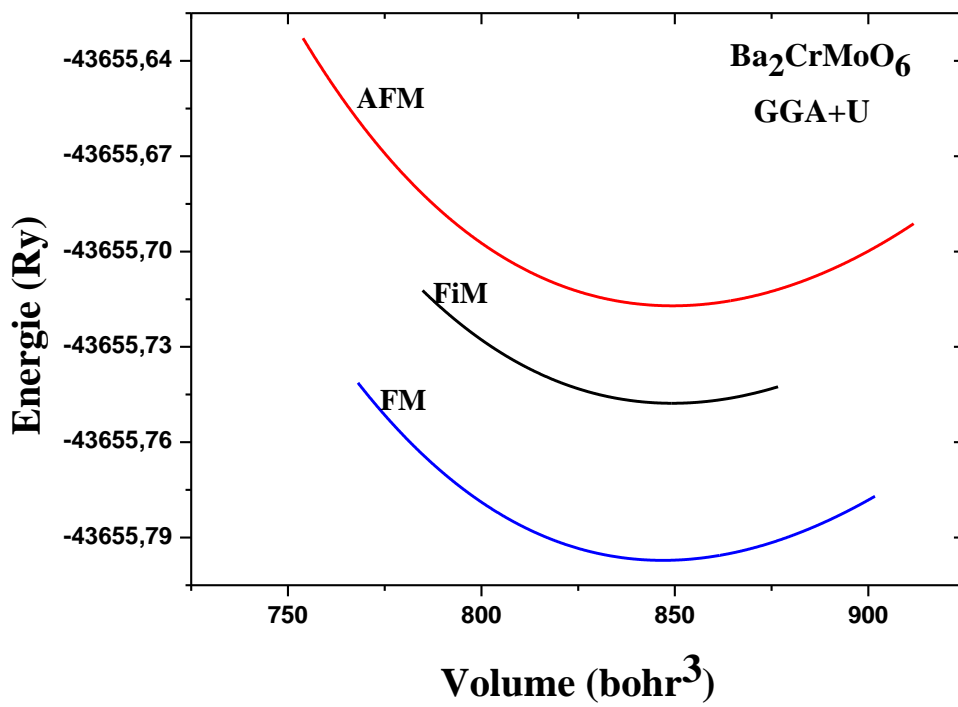


FIGURE. IV.10 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

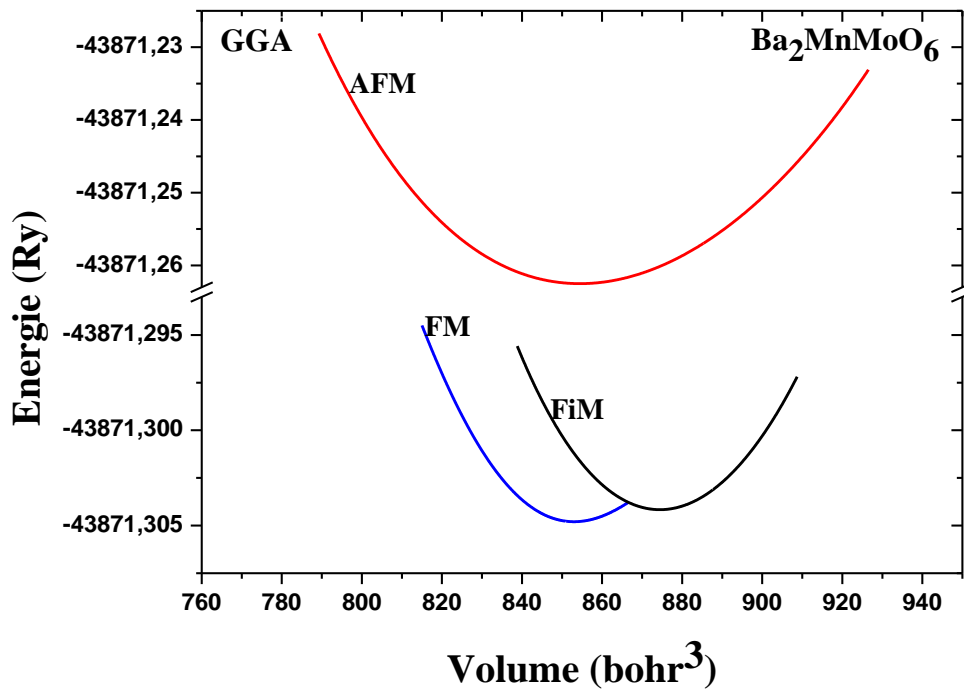


FIGURE. IV.11 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

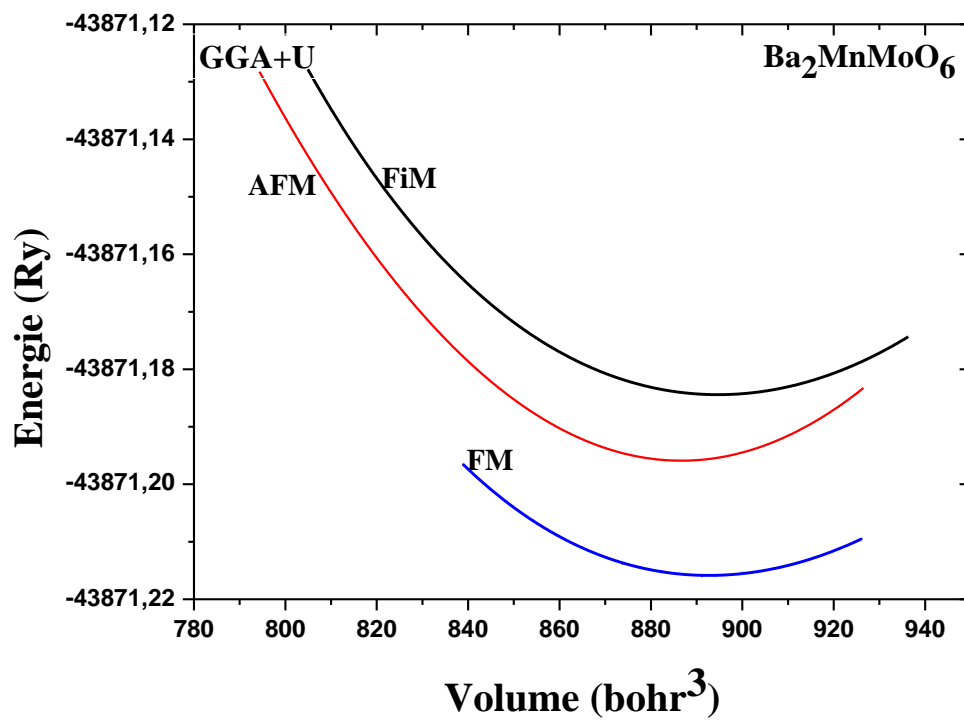


FIGURE. IV.12 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

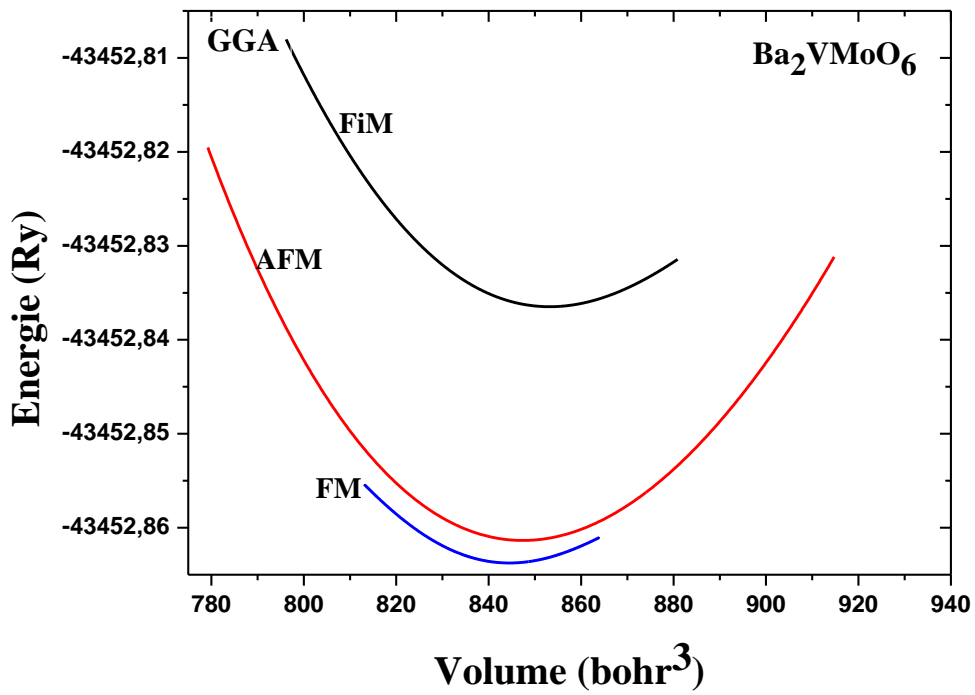


FIGURE. IV.13 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

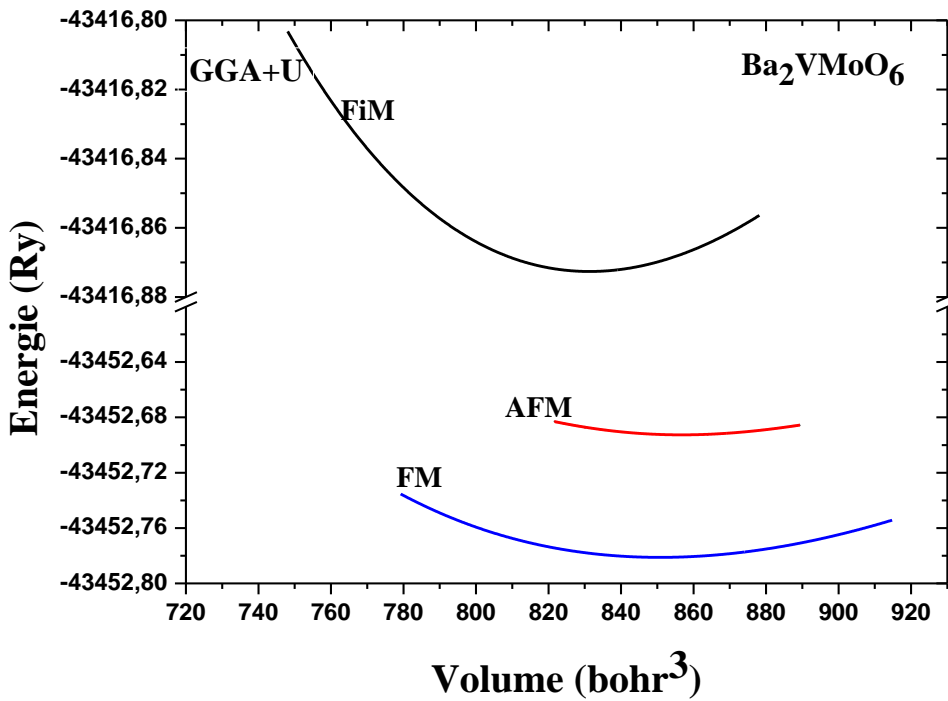


FIGURE. IV.14 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

TABLEAU. IV.2 : Les énergies de l'état fondamental pour les trois configurations.

Composé	Phase	Energie Totale (Ry) GGA	Energie Totale (Ry) GGA+U
Ba₂CoMoO₆	FM	-44340.782313	-44340.659331
	FiM	-44340.796140	-44340.659554
	AFM	-44340.748778	-44340.647653
Ba₂FeMoO₆	FM	-44099.519407	-44099.415440
	FiM	-44099.527865	-44099.420907
	AFM	-44099.456994	-44099.415249
Ba₂CrMoO₆	FM	-43655.870888	-43655.797187
	FiM	-43655.870768	-43655.747746
	AFM	-43655.864307	-43655.717237
Ba₂MnMoO₆	FM	-43871.304811	-43871.215800
	FiM	-43871.304201	-43871.184409
	AFM	-43871.262830	-43871.197652
Ba₂VMoO₆	FM	-43452.863678	-43452.781206
	FiM	-43452.836471	-43416.872620
	AFM	-43452.861382	-43452.692500

L'état magnétique le plus stable correspond à la phase qui a l'énergie minimale. Alors, d'après ces résultats les composés : Ba₂VMoO₆, Ba₂CrMoO₆ et Ba₂MnMoO₆ sont stables dans la phase Ferromagnétique (FM), tandis que, Ba₂FeMoO₆ et Ba₂CoMoO₆ sont stables dans la phase Ferrimagnétique (FiM). Nous constatons aussi en comparant les valeurs des énergies obtenus pour les trois phases qu'il est possible sous certaines conditions (température ou pression) d'avoir des transitions d'une phase à l'autre, à cause de la faible différence d'énergie entre ces phases.

TABLEAU. IV.3 : Les paramètres structurales a , B et B' .

Composé	Approximation	a (Å)	B (GPa)	B'
Ba₂CoMoO₆	GGA	8.006	183.32	3.65
	GGA+U	8.014	179.77	4.76
	Autres	8.038 ^[15,16] 8.011 ^[17]	-	-
Ba₂FeMoO₆	GGA	8.027	178.32	4.50
	GGA+U	8.004	178.78	4.28
	Autres	8.077 ^[18] 8.074 ^[19]	-	-
Ba₂CrMoO₆	GGA	7.925	192.61	4.10
	GGA+U	7.950	183.61	4.69
	Autres	8.009 ^[20]	-	-
Ba₂MnMoO₆	GGA	7.968	160.29	4.34
	GGA+U	8.090	157.75	4.49
	Autres	8.207 ^[21] 8.181 ^[22]	~ 95	-
Ba₂VMoO₆	GGA	7.941	190.17	4.27
	GGA+U	7.980	180.05	4.77
	Autres	7.947 ^[23]	-	-

Globalement, les résultats présentés dans le tableau au-dessus sont en bonne concordance avec les données expérimentales et théoriques disponibles [15-23]. En comparant à ces données en pourcentage on trouve une faible sous-estimation des paramètres de maille calculés par l'approximation GGA (GGA+U) de l'ordre de 0.39% (0.30%), 0.61% (0.9%), 1.05% (0.73%), 2.60% (1.11%), 0.07% pour les composés Ba₂CoMoO₆, Ba₂FeMoO₆, Ba₂CrMoO₆, Ba₂MnMoO₆ et Ba₂VMoO₆ respectivement. Ces paramètres de maille vont être utilisés pour calculer les propriétés électroniques et magnétiques dans la suite de notre travail.

IV. 4. Les Propriétés Electroniques

Nous avons étudié dans cette partie, les propriétés électroniques des doubles pérovskites. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge électroniques.

IV. 4.1 Structures de bandes d'énergie

Dans un cristal, une bande d'énergie électronique résulte de l'hybridation des niveaux individuels des atomes. Les orbitales liantes forment la bande de valence et les antis liantes forment la bande de conduction. Ces deux sont séparées par une bande d'énergie interdite dite « gap » de largeur E_g . Ce dernier est défini par la différence d'énergie absolue entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. La représentation de ces bandes d'énergie dans l'espace réciproque donnent les énergies permises d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . cette représentation est réalisé exactement dans un sous-ensemble de l'espace réciproque appelé la zone de Brillouin.

La zone de Brillouin est le volume minimal du réseau réciproque, défini par la maille primitive de *Wigner Seitz* qui représente la première zone de Brillouin (figure IV. 15) caractérisé par des lignes de haute symétrie : Δ , Λ , Σ et des points de haute symétrie : Γ , L, U, X, W, K.

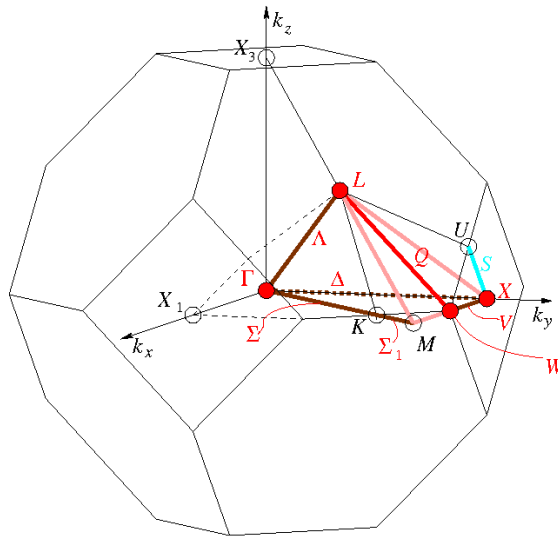


FIGURE. IV. 15 : Première zone de Brillouin avec les types de k-vecteurs du groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (Diagramme pour la classe des cristaux arithmétiques $Fm\bar{3}m$) [24].

La structure de bandes est essentielle pour l'étude des propriétés électroniques. Suivant son degré de remplissage dans l'état fondamental, les cristaux sont classifiés en métaux, semi-conducteurs et isolants figure IV.16. Dans les semi-conducteurs on peut distinguer deux types de gap : *gap direct* si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur le même vecteur k , et *gap indirect* si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur des vecteurs k différents.

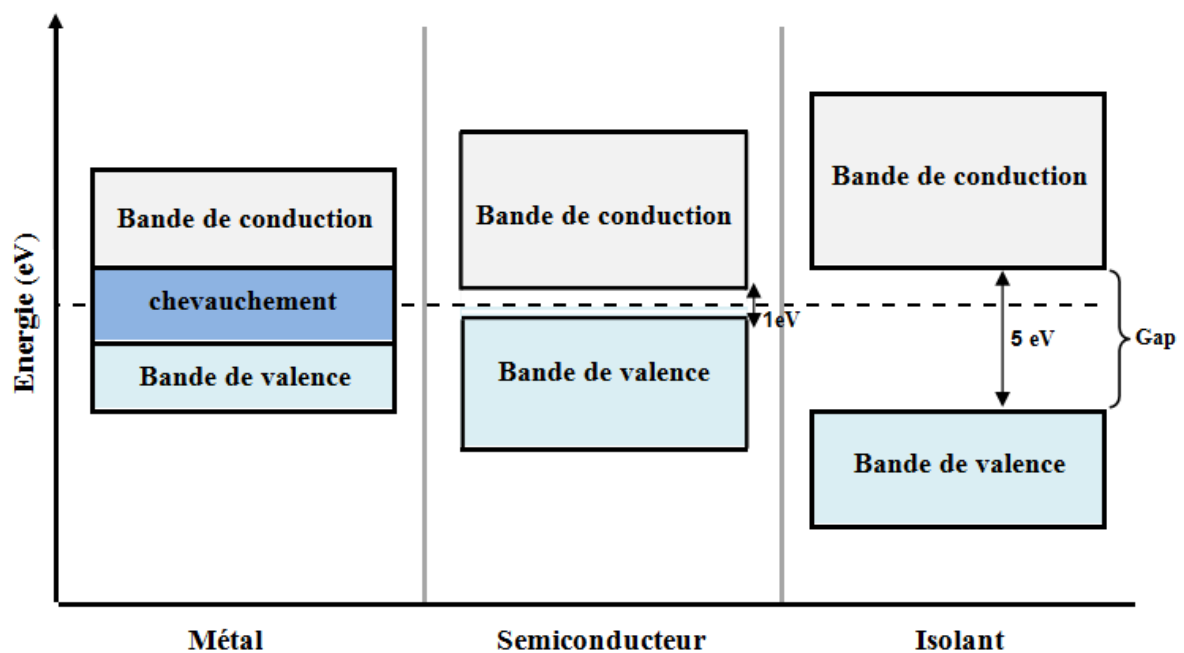


FIGURE. IV.16 : Position des bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant.

Les calculs des structures de bande des doubles pérovskites Ba_2CoMoO_6 , Ba_2FeMoO_6 , Ba_2CrMoO_6 , Ba_2MnMoO_6 et Ba_2VMoO_6 ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en se basant sur les approximations GGA, GGA+U et mBJ. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures (IV. 17 à IV.31) pour les deux spins up et down.

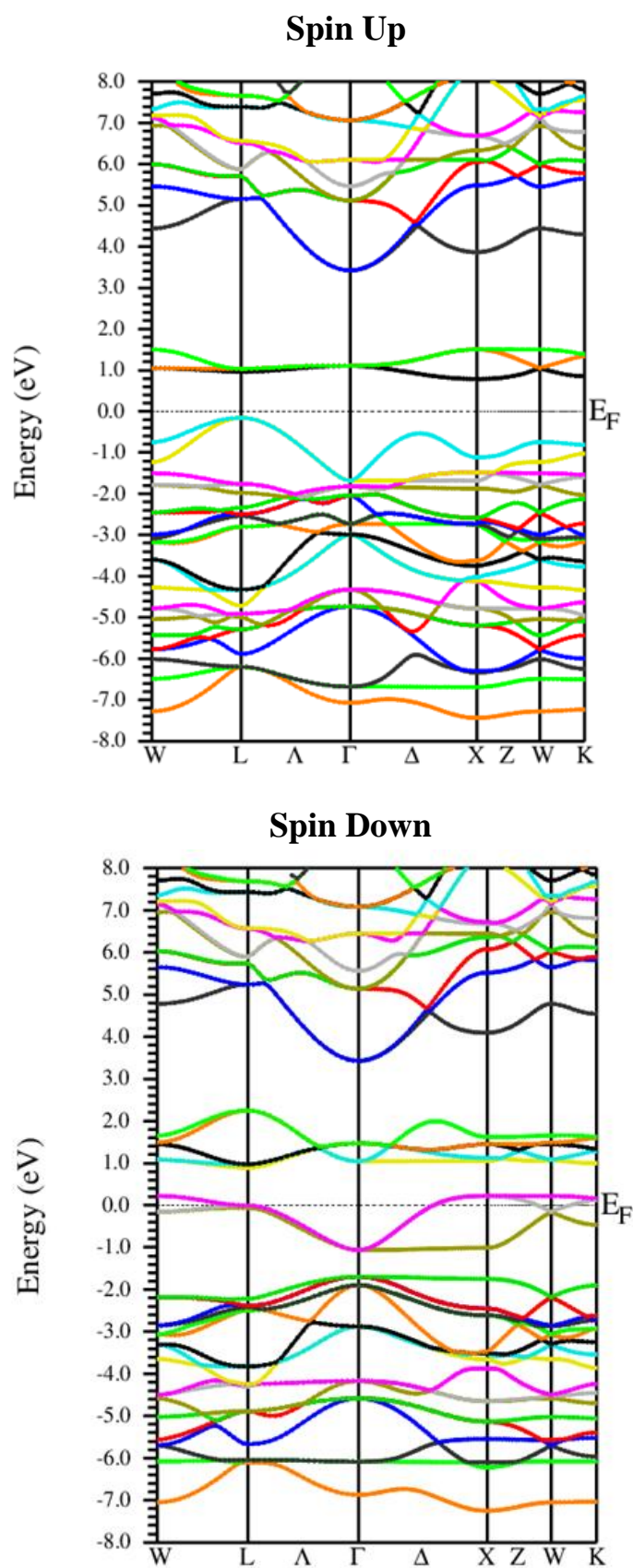


FIGURE. IV.17 : Structure de bande du $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$ obtenue par GGA.

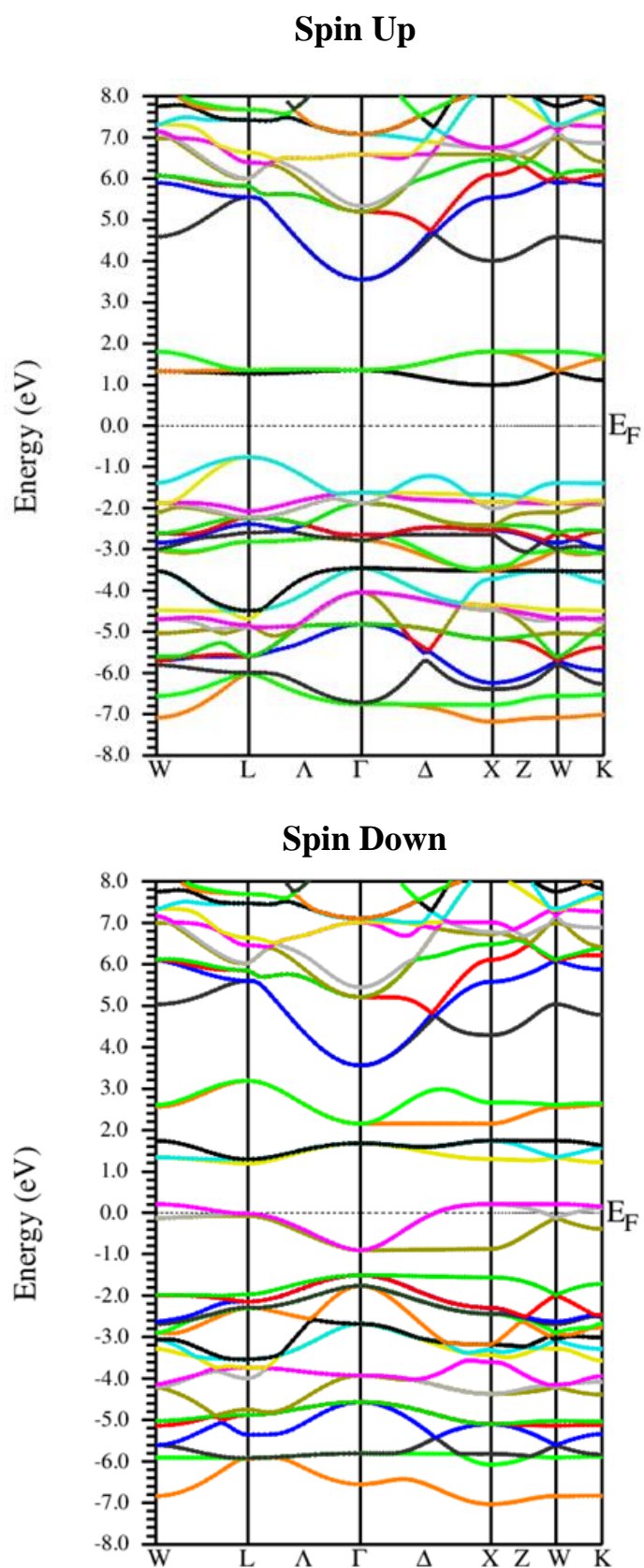


FIGURE. IV.18 : Structure de bande du $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$ obtenue par GGA+ U .

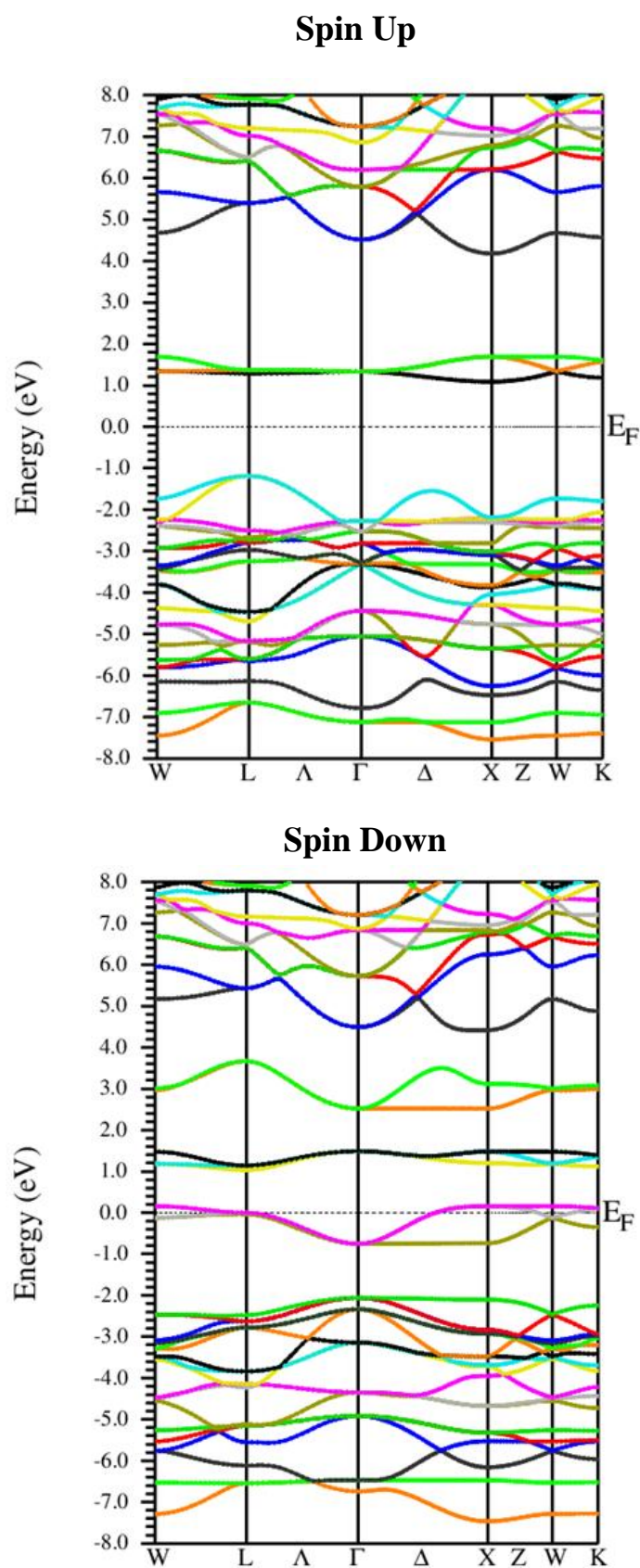
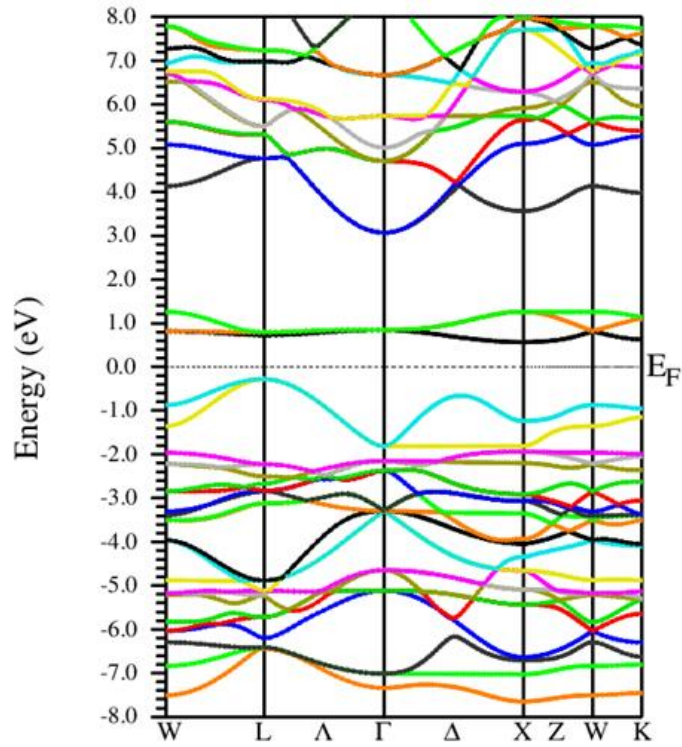


FIGURE. IV.19 : Structure de bande du Ba₂CoMoO₆ obtenue par mBJ.

Spin Up



Spin Down

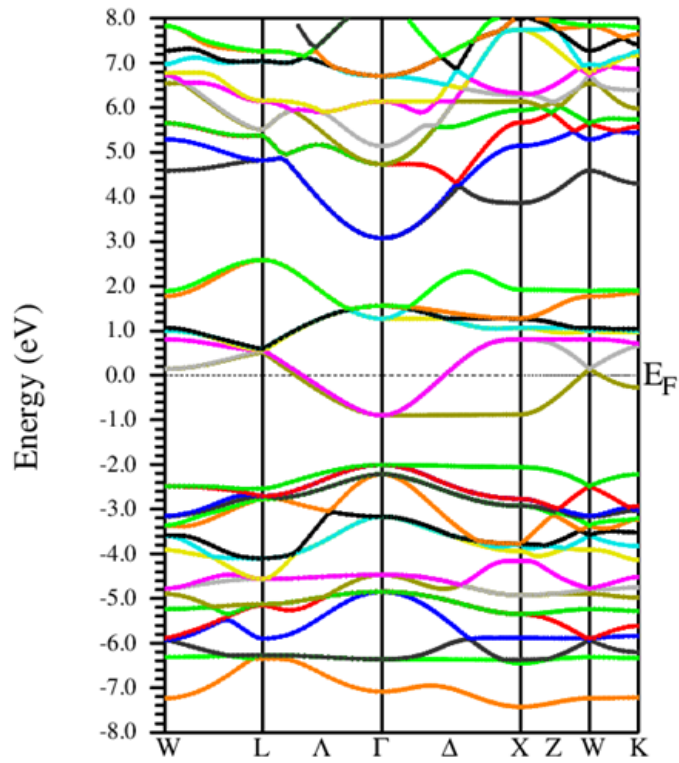


FIGURE. IV.20 : Structure de bande du Ba_2FeMoO_6 obtenue par GGA.

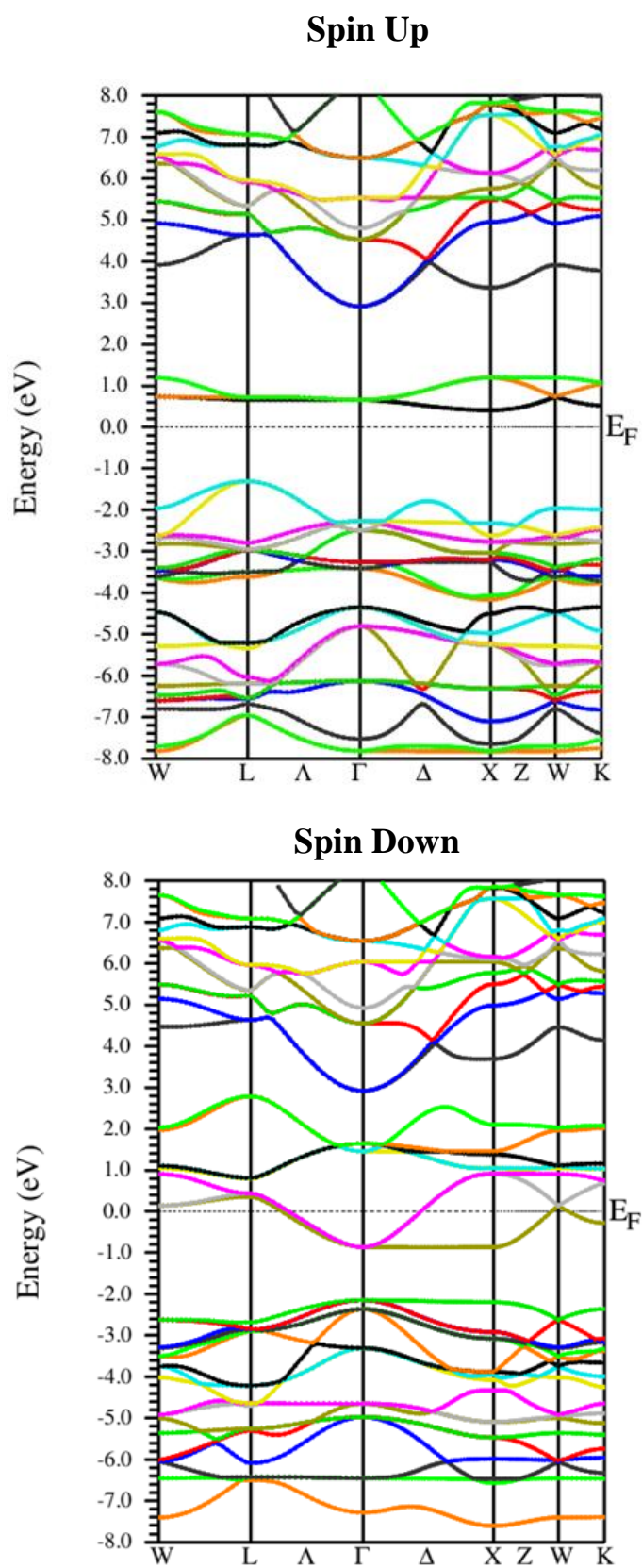


FIGURE. IV.21 : Structure de bande du Ba₂FeMoO₆ obtenue par GGA+U.

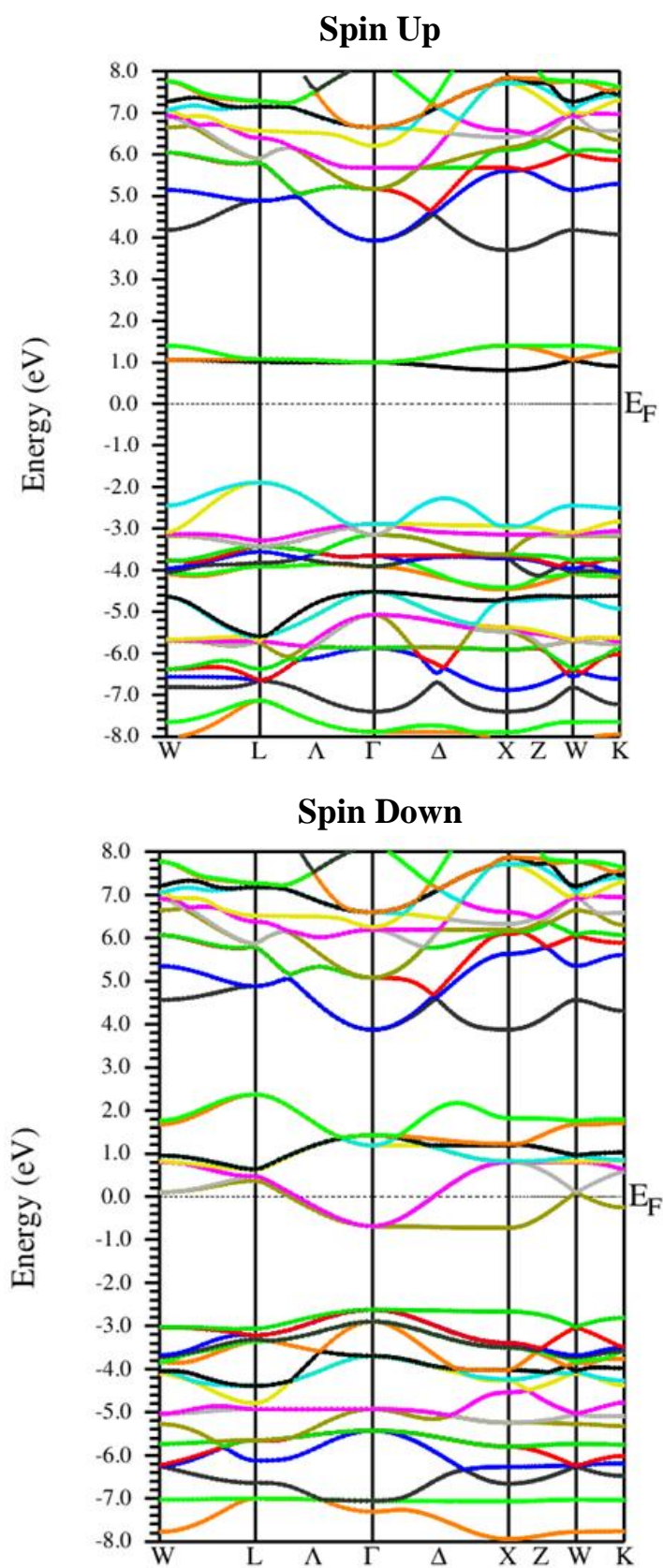


FIGURE. IV.22 : Structure de bande du $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ obtenue par mBJ.

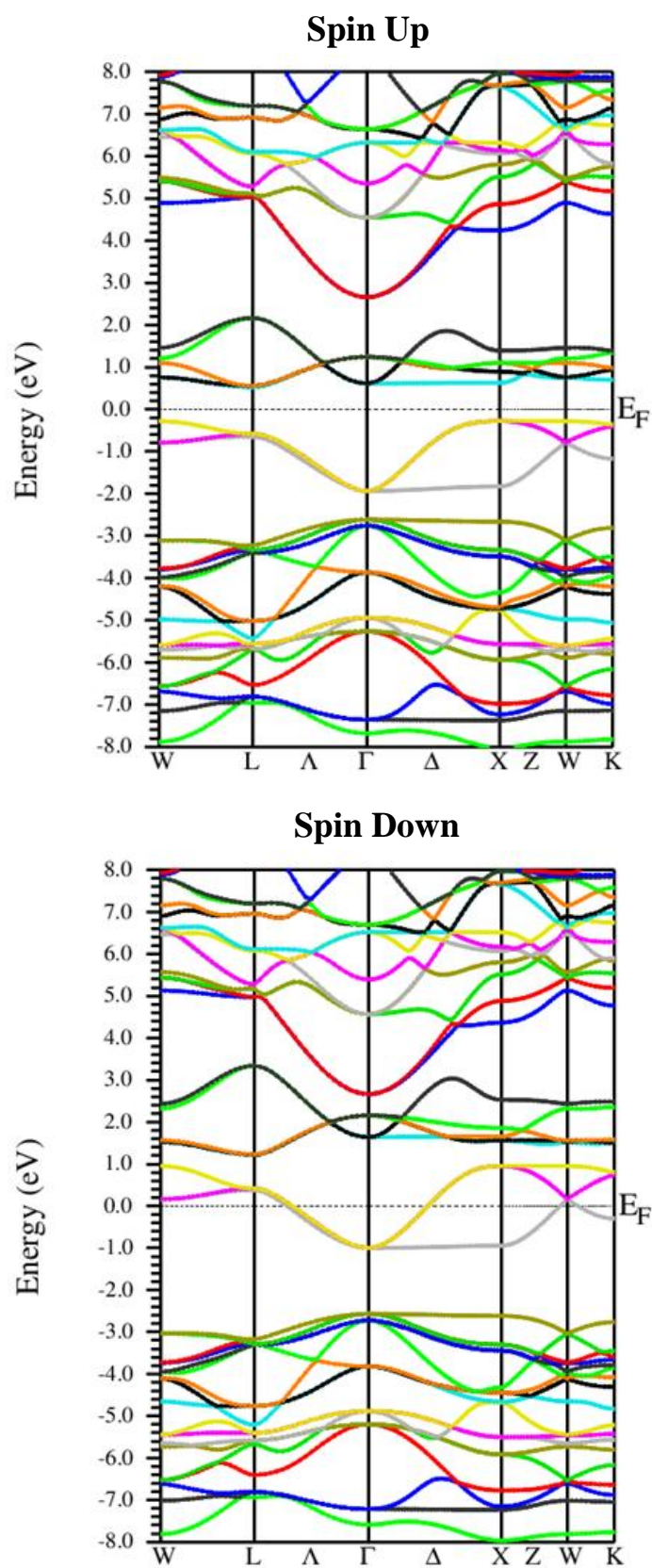


FIGURE. IV.23 : Structure de bande du $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ obtenue par GGA.

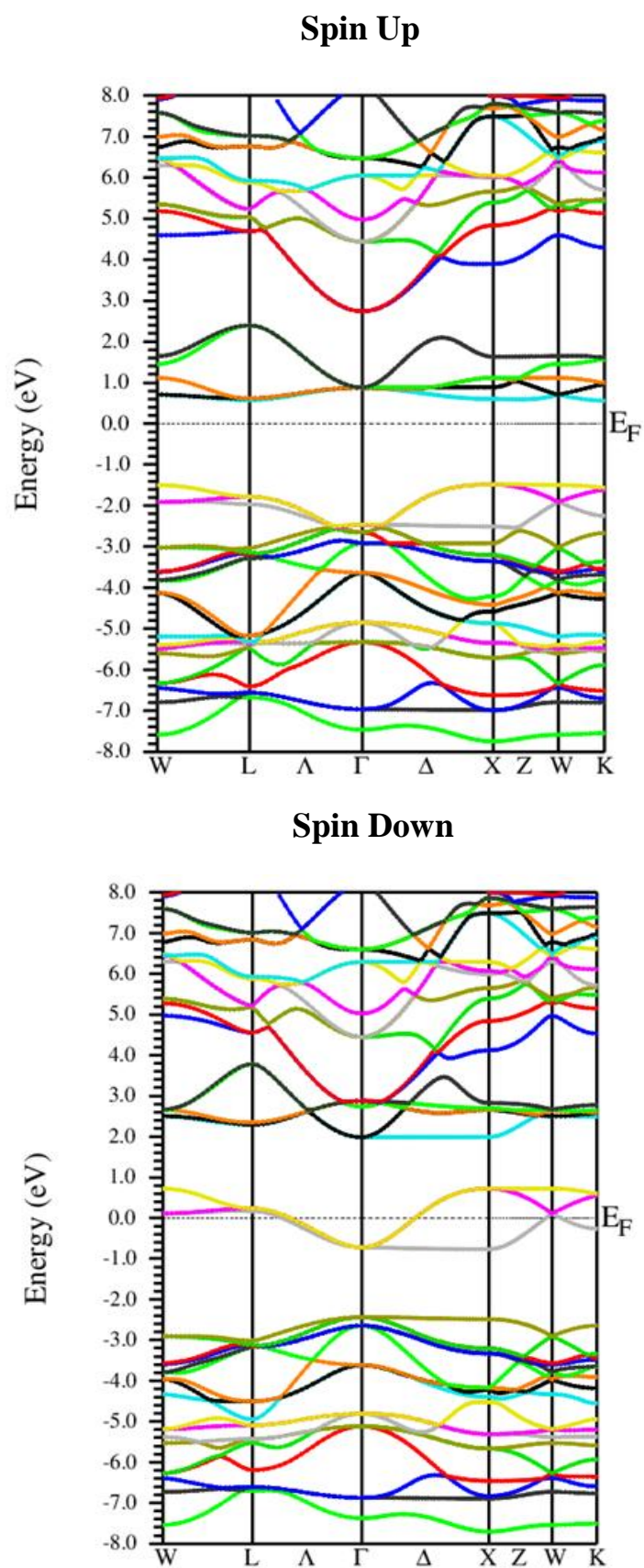


FIGURE. IV.24 : Structure de bande du $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ obtenue par GGA+ U .

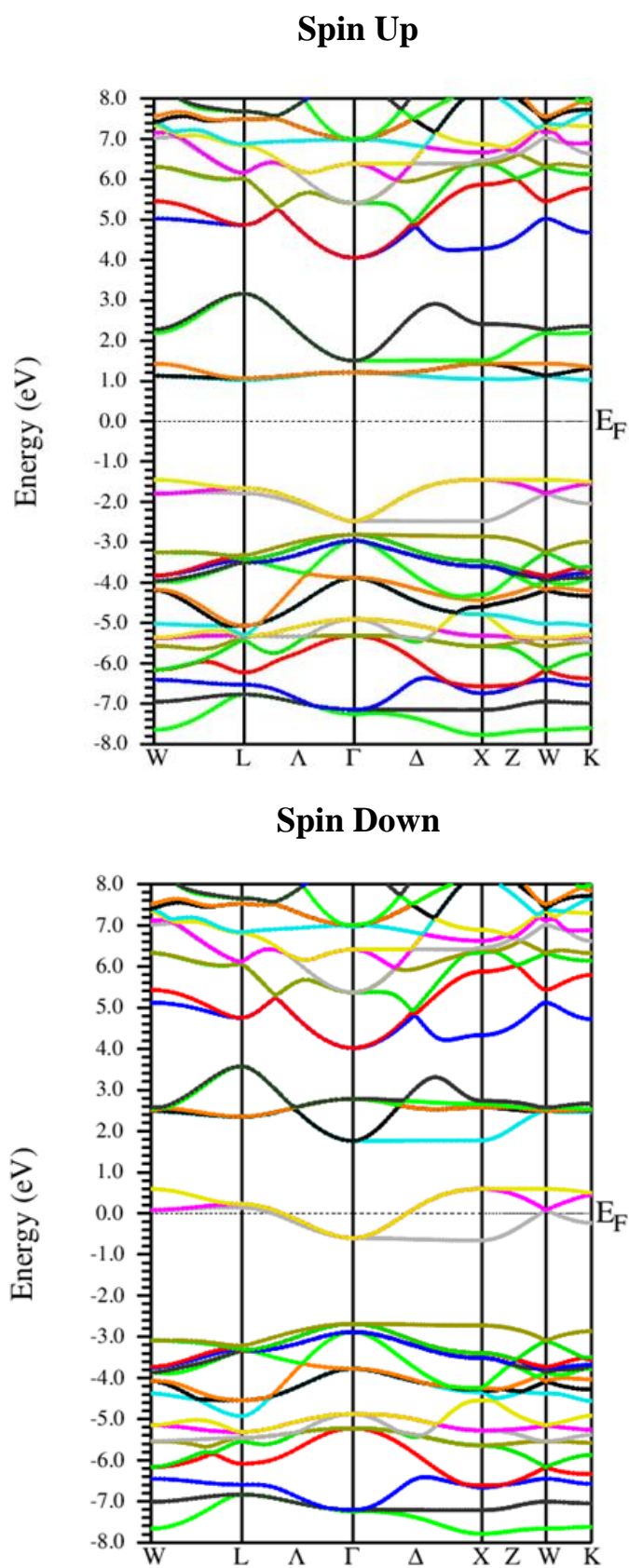


FIGURE. IV.25 : Structure de bande du $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ obtenue par mBJ.

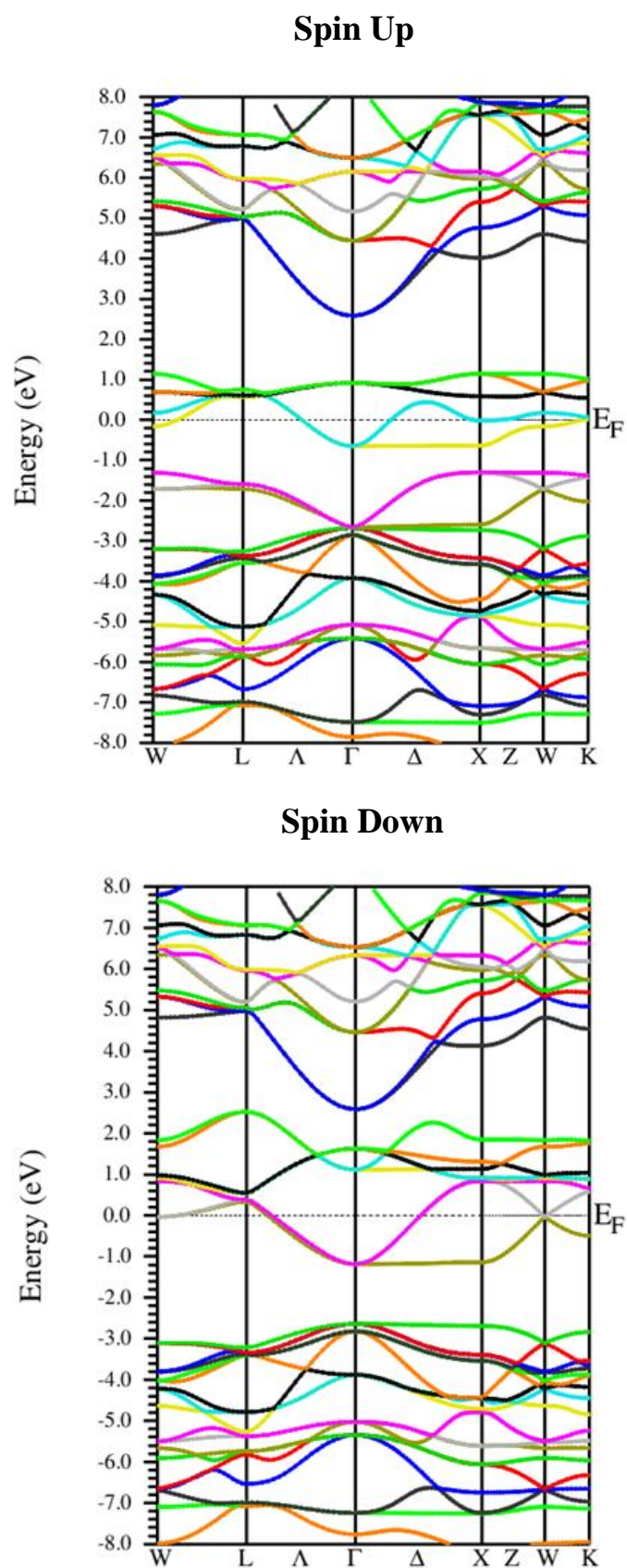
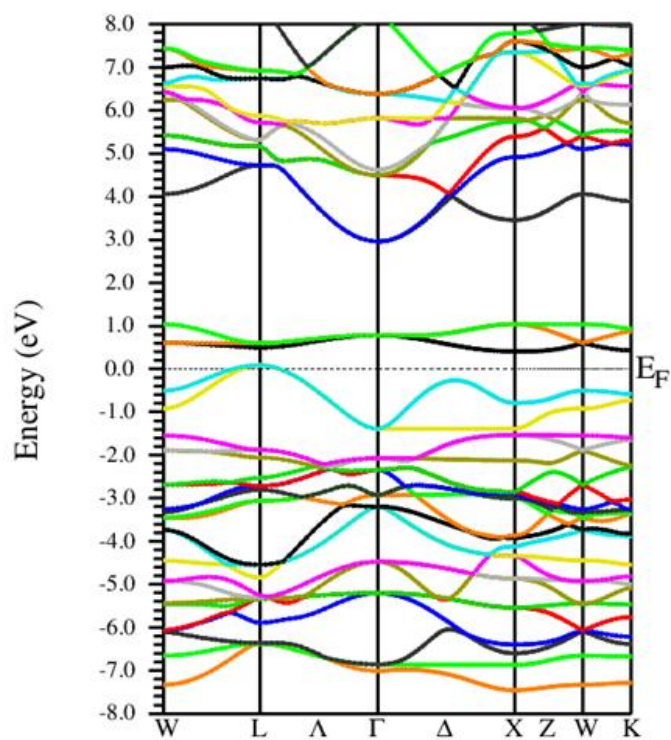


FIGURE. IV.26 : Structure de bande du Ba₂MnMoO₆ obtenue par GGA.

Spin Up



Spin Down

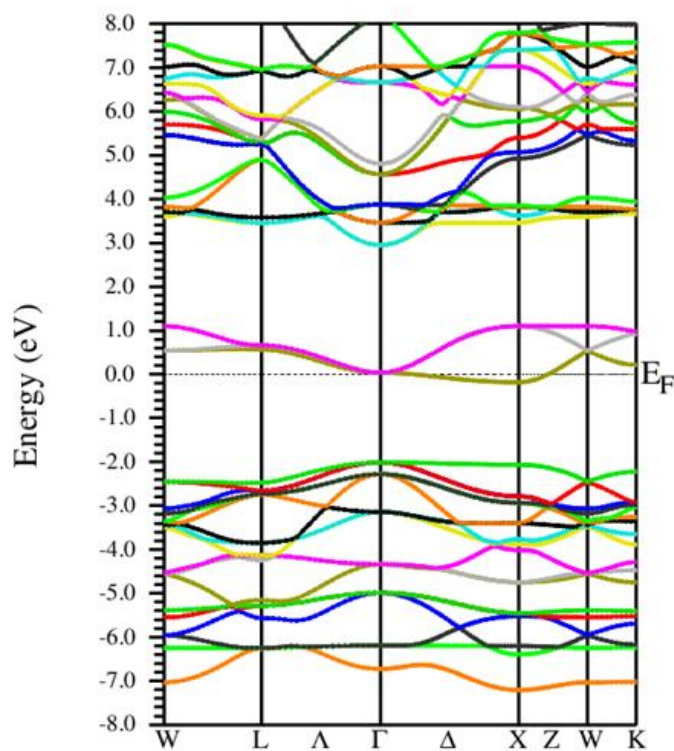
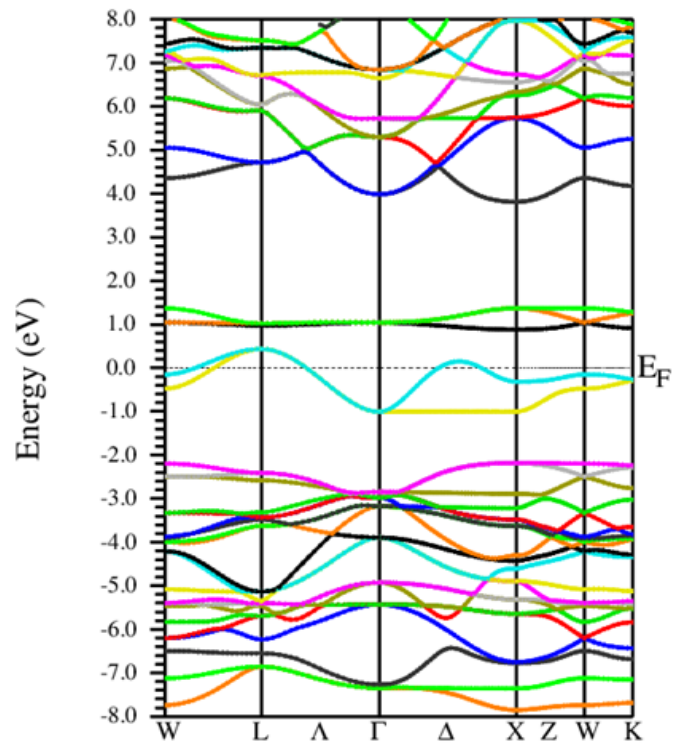


FIGURE. IV.27 : Structure de bande du Ba_2MnMoO_6 obtenue par GGA+ U .

Spin Up



Spin Down

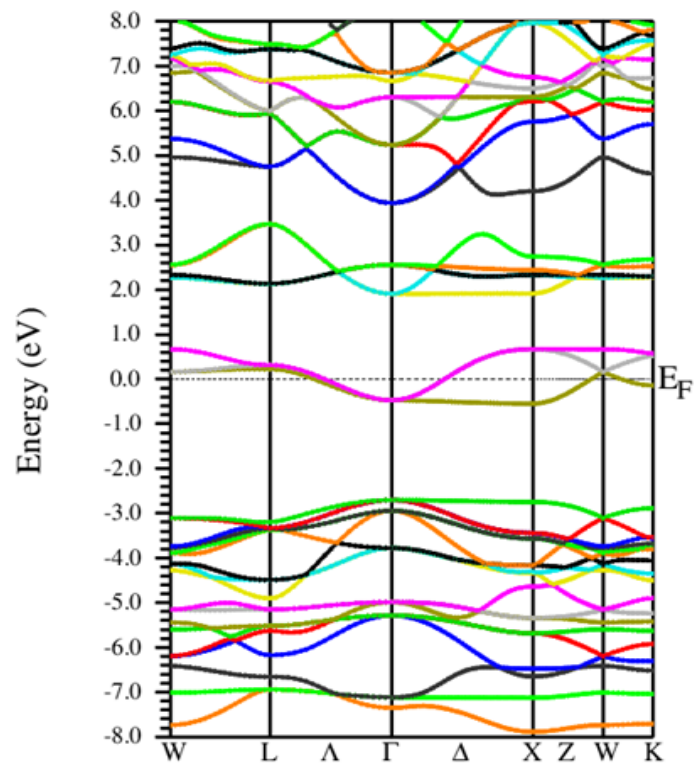


FIGURE. IV.28 : Structure de bande du Ba_2MnMoO_6 obtenue par mBJ.

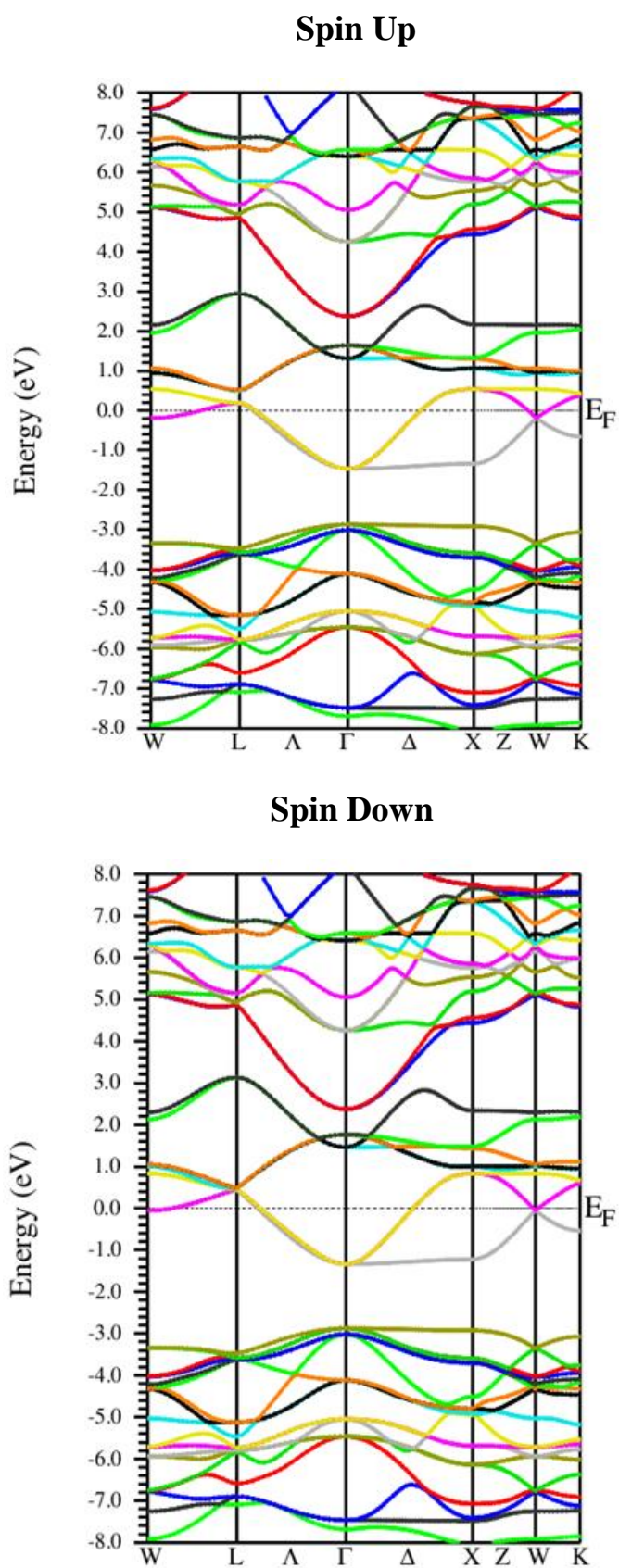
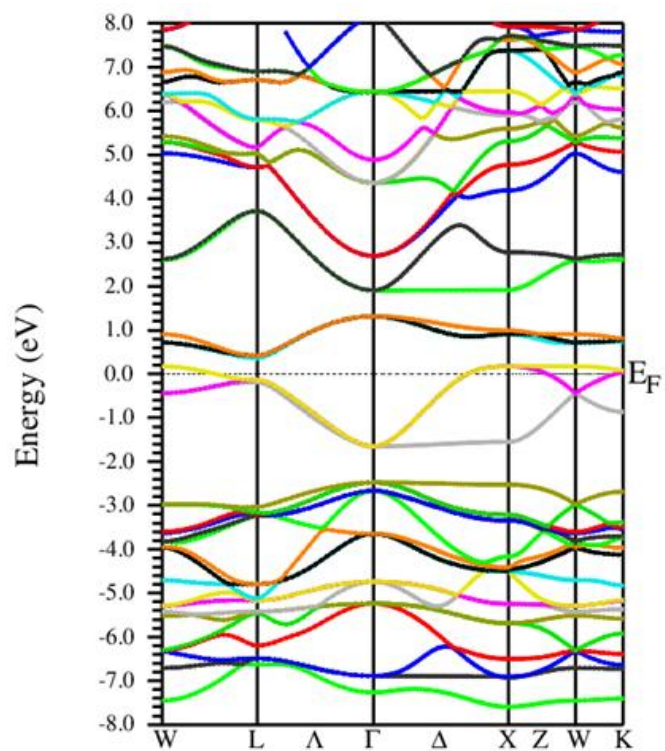


FIGURE. IV.29 : Structure de bande du Ba₂VMoO₆ obtenue par GGA.

Spin Up



Spin Down

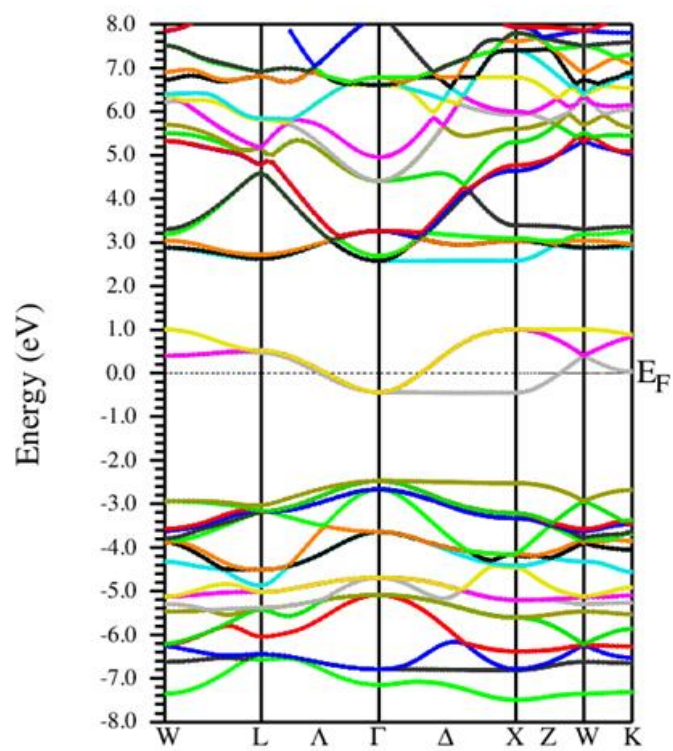


FIGURE. IV.30 : Structure de bande du Ba_2VMoO_6 obtenue par GGA+ U .

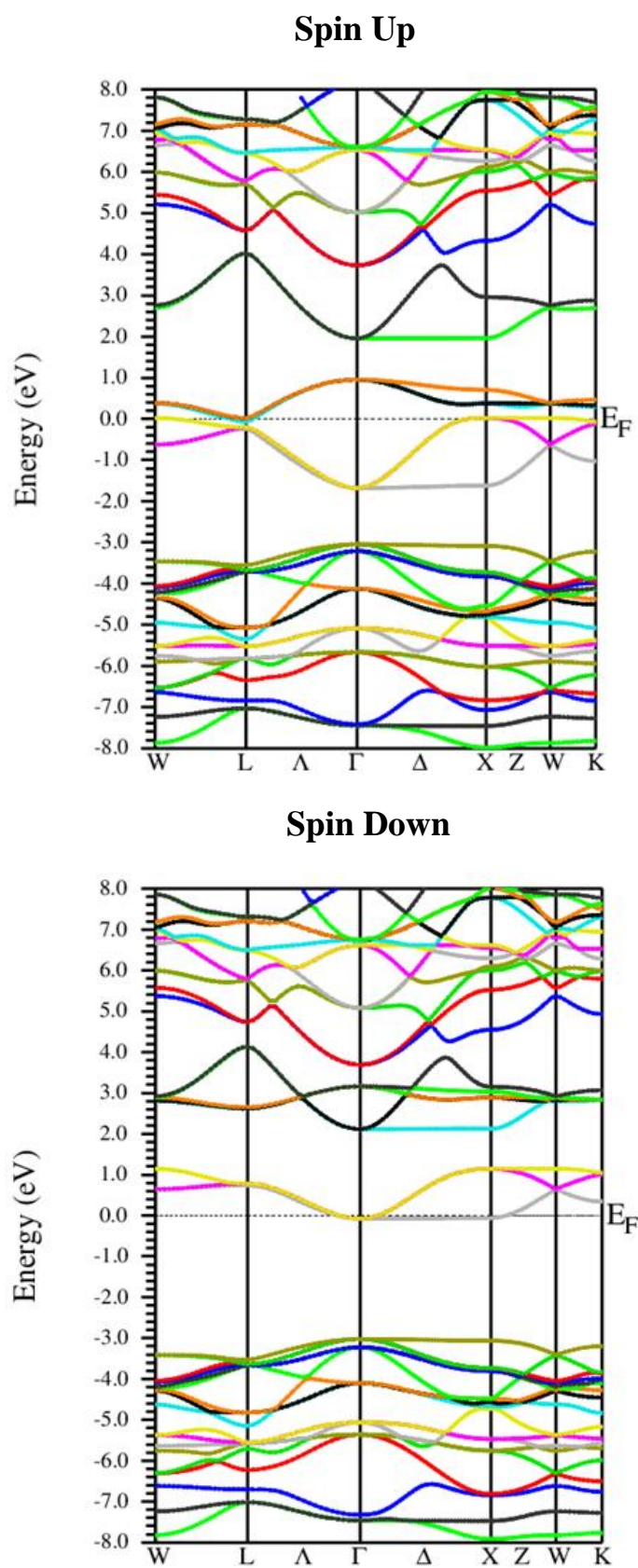


FIGURE. IV.31 : Structure de bande du Ba_2VMoO_6 obtenue par mBJ.

D'après ces figures, nous remarquons que les structures de bande du spin down de chaque matériau montrent un chevauchement de band au niveau de Fermi (E_F) ce qui mène à conclure que les spins down ont un comportement métallique. D'autres par, un chevauchement au niveau de Fermi (E_F) est aussi observé pour les spins up des matériaux Ba_2MnMoO_6 et Ba_2VMoO_6 . En conséquence, les spins up possèdent un caractère métallique. Par contre, les spins up des doubles pérovskites Ba_2CoMoO_6 , Ba_2FeMoO_6 , Ba_2CrMoO_6 montrent la présence d'un gap indirect en conséquence les spins up ont un caractère semi-conducteur. Pour le Ba_2CoMoO_6 et Ba_2FeMoO_6 , le maximum de la bande de valence se situe au point **L** et le minimum de la bande de conduction se situe au point **X**. Cependant, le Ba_2CrMoO_6 possède un gap indirect suivant la direction **X**→**L** où le maximum de la bande de valence est situé au point **X** et le minimum de la bande de conduction est au point **L**.

Les valeurs calculées des énergies des bandes interdites (gap) et leur nature sont listées dans le tableau IV.4 avec d'autres résultats obtenus par des méthodes théoriques [17, 26]. En plus, les autres valeurs calculées des gaps directs sont aussi listées dans le tableau IV.5 Nous constatons que les valeurs des gaps d'énergies obtenus par l'approximation mBJ sont en bon accord avec celles calculé par les autres travaux cités dans le tableau IV.4. À noter que la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson (mBJ) donne des résultats très proches de l'expérience, contrairement au GGA qui sous-estime trop les gaps énergétiques [25] en raison de sa forme simple qui n'est pas suffisamment flexible pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. C'est dans ce contexte-là, qu'on a utilisé l'approximation mBJ pour améliorer nos résultats des gaps.

TABLEAU. IV.4 : Les énergies des bandes interdites et leurs natures (gap) en eV.

	Ba_2CoMoO_6	Ba_2FeMoO_6	Ba_2CrMoO_6
GGA	Indirect : X – L : 0.942	Indirect : X – L : 0.845	Indirect : L – X : 0.935
GGA+U	Indirect : X – L : 1.745	Indirect : X – L : 1.718	Indirect : L – X : 2.026
mBJ	Indirect : X – L : 2.274	Indirect : X – L : 2.702	Indirect : L – X : 2.466
Autres	2.14 [17]	2.72 [26]	1.68 [26]

TABLEAU. IV.5 : Les énergies des bandes interdites directs en eV, suivant les points de haute symétrie.

Composé	Gap direct	GGA	GGA+U	mBJ
Ba₂CoMoO₆	W – W	1.792	2.712	3.066
	L – L	1.132	2.028	2.453
	Γ – Γ	2.783	2.971	3.608
	X – X	1.887	2.665	3.255
	K – K	1.674	2.5	2.971
Ba₂FeMoO₆	W – W	1.674	2.688	3.514
	L – L	1.041	1.981	2.901
	Γ – Γ	2.665	2.924	3.891
	X – X	1.816	2.712	3.726
	K – K	1.604	2.547	3.396
Ba₂CrMoO₆	W – W	1.056	2.226	2.604
	L – L	1.094	2.339	2.679
	Γ – Γ	2.566	3.321	3.698
	X – X	0.945	2.075	2.528
	K – K	1.056	2.113	2.528

IV. 4.2 Densité d'Etats

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW, la densité d'état électronique noté généralement par l'une des lettres g, p, n où N est décomposée en deux densités la première dite densité d'état totale et la seconde densité d'état partiel donné par :

$$N(E) = N^{out}(E) + \sum_{l,t} N_l^t(E)$$

Où $N_l^t(E)$ et $N^{out}(E)$ sont les nombres d'états faisant inclure le spin par électron Volt (eV) et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la sphère t ($N_l^t(E)$) et dans la région interstitielle ($N^{out}(E)$).

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importants on peut la considérer comme un moyen de déchiffrement. La détermination des spectres de densité d'états totale et partielle nous permet de :

- ☞ Mieux comprendre la structure de bande.
- ☞ Connaître la nature et les états responsables des liaisons.
- ☞ Connaître le type d'hybridation.
- ☞ Déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

Dans notre étude, nous avons calculé les densités d'états de chaque matériau par les approximations GGA, GGA+U et mBJ. Les figures IV.32 à IV.36 illustrent les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) des doubles pérovskites Ba_2CoMoO_6 , Ba_2FeMoO_6 , Ba_2CrMoO_6 , Ba_2MnMoO_6 et Ba_2VMoO_6 projetées entre -5 et 5 eV. Le niveau d'énergie à 0 eV dans ces figures indique le niveau de Fermi.

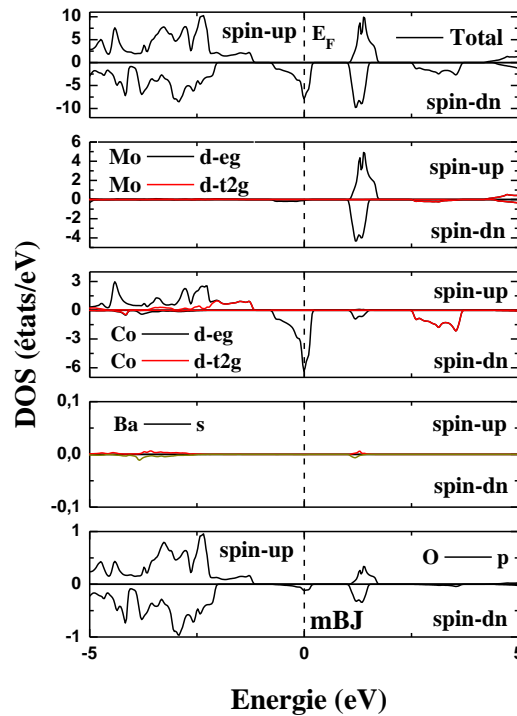
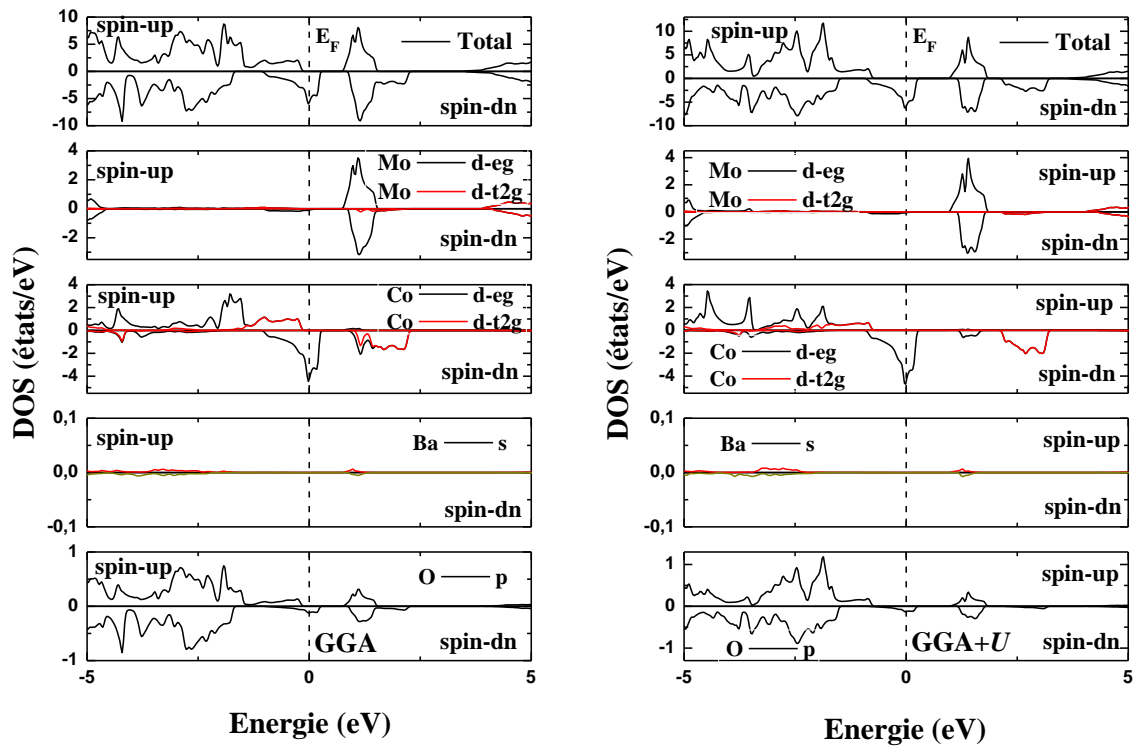


FIGURE. IV.32 : Densité d'Etats Totale et Partielle du $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$ calculée par GGA, GGA+U et mBJ.

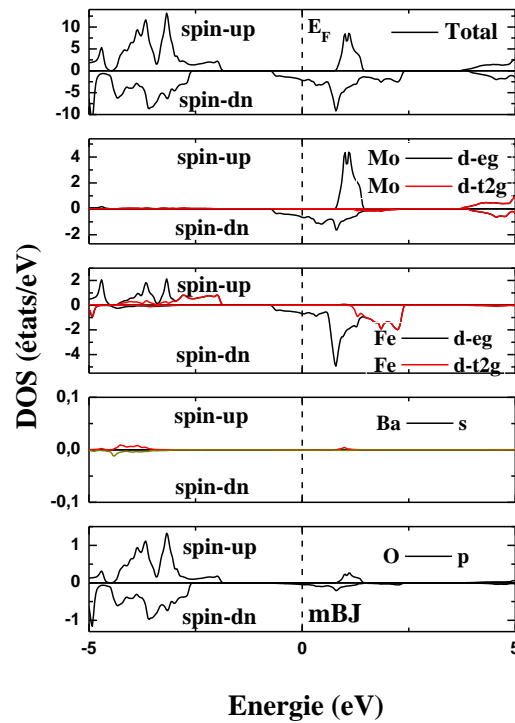
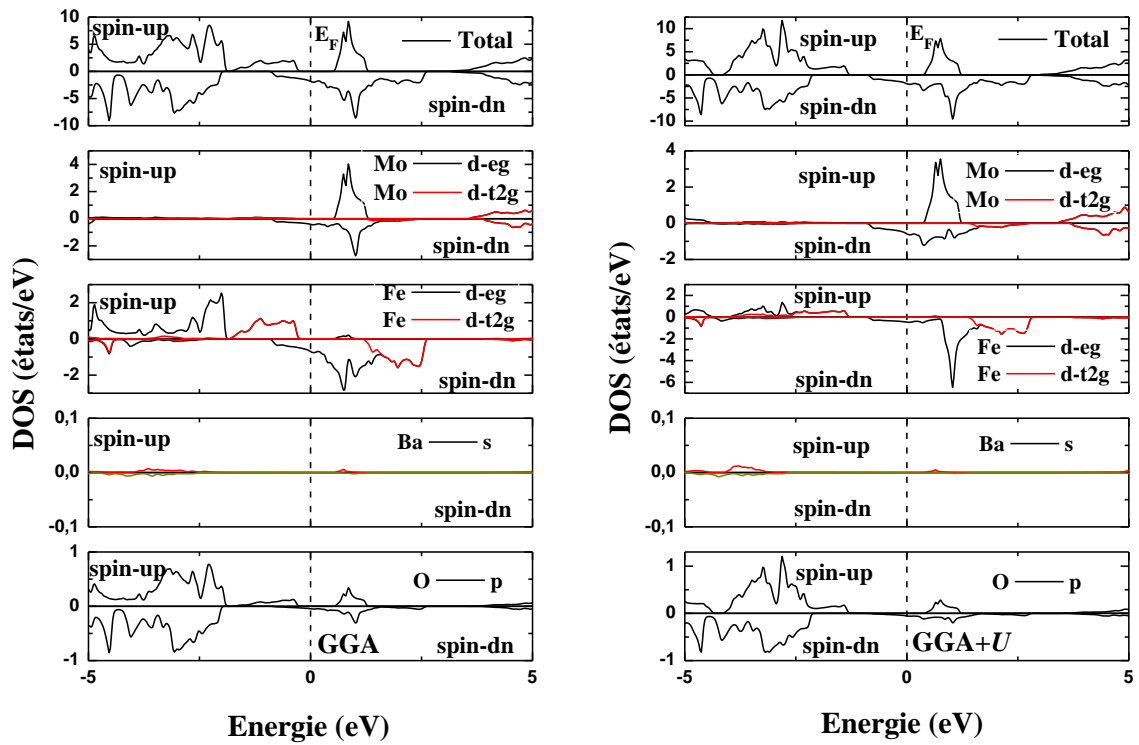


FIGURE. IV.33 : Densité d'Etats Totale et Partielle du Ba_2FeMoO_6 calculée par GGA, GGA+U et mBJ.

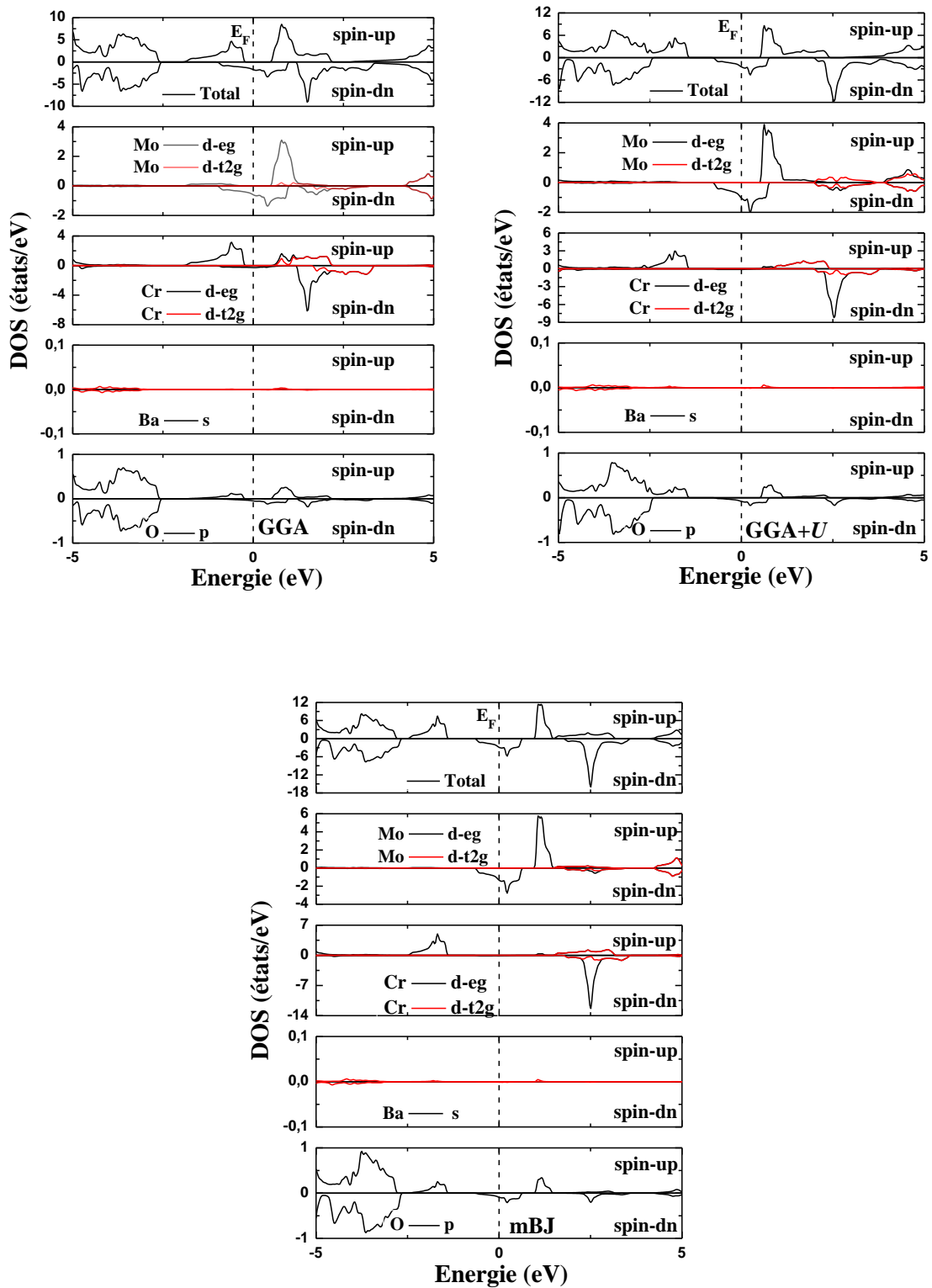


FIGURE. IV.34 : Densité d'Etats Totale et Partielle du $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ calculée par GGA, GGA+U et mBJ.

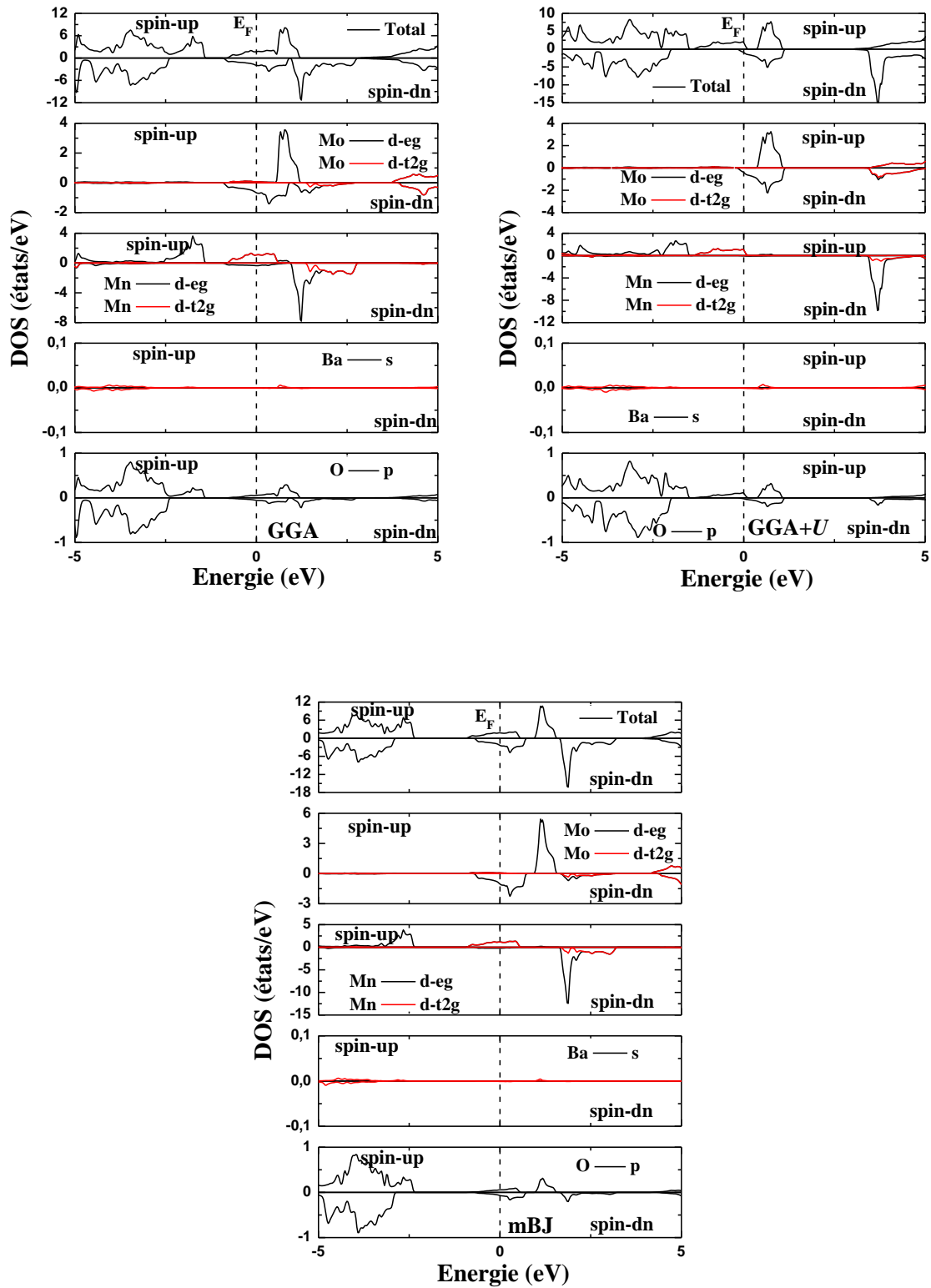


FIGURE. IV.35 : Densité d'Etats Totale et Partielle du $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ calculée par GGA, GGA+U et mBJ.

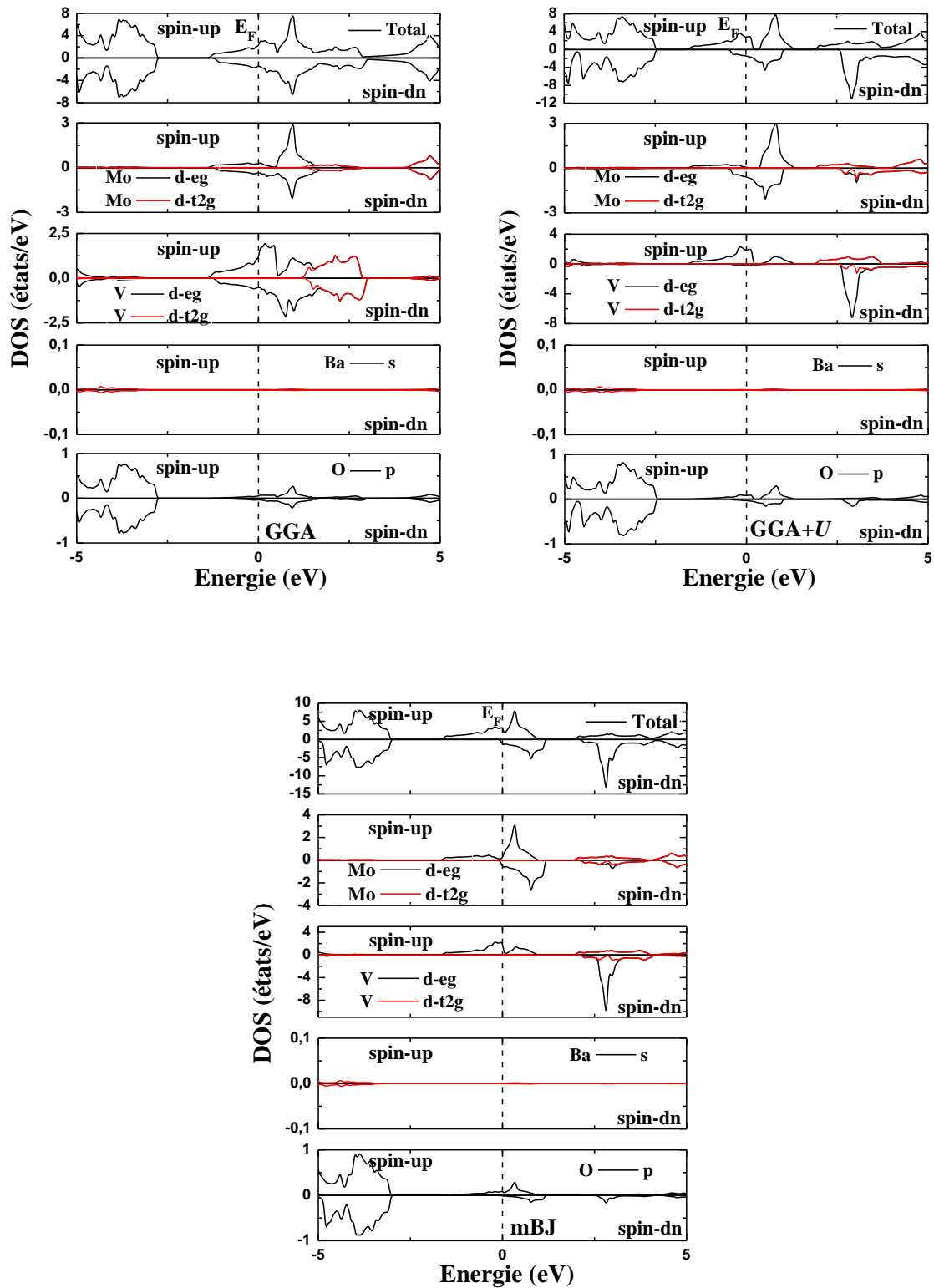


FIGURE. IV.36 : Densité d'Etats Totale et Partielle du Ba_2VMO_6 calculée par GGA, GGA+U et mBJ.

Pour le $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$, la densité d'état totale montre clairement l'existence de trois régions pour la GGA, quatre régions pour la GGA+U et cinq régions pour mBJ ces régions sont comme suit : Dans la GGA ; la première région compris entre [5 eV, 3.65 eV] est dû aux états $\text{Mo-d } t_{2g}$, $\text{Mo-d } e_g$. La seconde région compris entre [2.23 eV, 0.75 eV] est dominée principalement par les états $\text{Mo-d } t_{2g}$, $\text{Mo-d } e_g$, $\text{Co-d } t_{2g}$ et $\text{Co-d } e_g$ avec une faible contribution des états $O 2p$. La dernière large région localisée entre [0.26 eV, -5 eV] résulte des états $\text{Co-d } t_{2g}$ et $\text{Co-d } e_g$ avec des états $O 2p$. Dans la GGA+U ; la première et la dernière région sont contribué par les même états présenté dans la GGA tandis que la seconde région se divise en deux partie : une compris entre [3.19 eV, 2.13 eV] dû aux états $\text{Co-d } t_{2g}$, $\text{Co-d } e_g$ et l'autre entre [1.79 eV, 0.96 eV] dû essentiellement des états $\text{Mo-d } t_{2g}$, $\text{Mo-d } e_g$ avec une faible contribution des états $O 2p$. Pour mBJ on remarque que la dernière région cité dans la GGA se divise également en deux partie : la première localisé entre [0.21 eV, -0.74 eV] est constituée d'états $\text{Co-d } e_g$ et l'autre localisé entre [-1.18 eV, -5 eV] est constituée des états $\text{Co-d } t_{2g}$, $\text{Co-d } e_g$ et $O 2p$.

D'après ces résultats, on peut conclure qu'il ya un éclatement des états lors d'une approximation à une autre. Le caractère demi métallique est clairement exposé et les états responsables du gap indirect discuté précédemment dans la structure de band du $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$ sont les états $\text{Co-d } t_{2g}$, situés dans la band de valence et les états $\text{Mo-d } e_g$ situés dans la band de conduction.

L'examen des spectres des densités d'états totales (DOS) du $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ pour les trois approximations montrent l'existence de trois régions avec des légères différences dans l'intervalle des régions et le gap énergétique. La première région est dominée principalement par des états $\text{Fe-d } t_{2g}$, $\text{Fe-d } e_g$ avec des états $O 2p$. La seconde région résulte d'un mélange des états $\text{Fe-d } t_{2g}$, $\text{Fe-d } e_g$, $\text{Mo-d } t_{2g}$, $\text{Mo-d } e_g$ avec une faible contribution des états $O 2p$. Et une dernière région essentiellement dû aux états $\text{Mo-d } t_{2g}$, $\text{Mo-d } e_g$. Le caractère demi métallique est aussi confirmé et les états responsables du gap indirect sont les états t_{2g} de l'atome Fe situés dans la bande de valence et les états e_g de l'atome Mo situés dans la bande de conduction.

Pour le $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$, on remarque l'existence de deux régions pour les deux approximations GGA et GGA+U par contre les résultats obtenus par mBJ montre un éclatement des états qui résulte la présence de cinq régions. Les deux régions obtenues par GGA et GGA+U sont : une large région compris entre [5 eV, -1.83 eV] (GGA), [5 eV, -0.79 eV] (GGA+U) dominé par des états $\text{Cr-d } t_{2g}$, $\text{Cr-d } e_g$, $\text{Mo-d } t_{2g}$, $\text{Mo-d } e_g$ avec une faible contribution des états $O 2p$ et une région compris entre [-2.58 eV, -5 eV] (GGA), [-1.39 eV, -5 eV] (GGA+U) dû essentiellement aux états $O 2p$. Les cinq régions obtenues par mBJ sont localisées comme suit :

- ∞ Entre [5 eV, 4.23 eV] une faible contribution des états $\text{Mo-d } t_{2g}$, $\text{Mo-d } e_g$.
- ∞ Entre [3.55 eV, 1.56 eV] un mélange des états dominé par le $\text{Cr-d } t_{2g}$, $\text{Cr-d } e_g$ avec une faible contribution des états $\text{Mo-d } t_{2g}$, $\text{Mo-d } e_g$ et $O 2p$.
- ∞ Entre [1.45 eV, -0.62 eV] résulte des états $\text{Mo-d } t_{2g}$, $\text{Mo-d } e_g$ faiblement mélangé à des états $O 2p$.
- ∞ Entre [-1.42 eV, -2.44 eV] résulte d'un mélange des états $\text{Cr-d } t_{2g}$, $\text{Cr-d } e_g$ et $O 2p$.
- ∞ Entre [-2.70 eV, -5 eV] dû essentiellement des états $O 2p$.

Le gap indirect indiqué dans le spin up est dû principalement aux états $\text{Cr-d } e_g$ situés dans la bande de valence et des états $\text{Mo-d } e_g$ situés dans la bande de conduction ce qui confirme la nature demi-métallique du matériau $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$.

Les densités d'états totales du $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ calculé par les approximations GGA, GGA+U et mBJ illustrées sur la figure IV.35 montrent une homologie en ce qui concerne la présence de trois régions avec quelques différences dans les détails. La première région est dominée par la contribution des états $O 2p$, $\text{Mo-d } t_{2g}$ et $\text{Mo-d } e_g$. La deuxième région résulte d'un mélange des états $\text{Mo-d } t_{2g}$, $\text{Mo-d } e_g$, $\text{Mn-d } t_{2g}$, $\text{Mn-d } e_g$ et $O 2p$ et la troisième région est dû essentiellement aux états $\text{Mo-d } t_{2g}$, $\text{Mo-d } e_g$ dans la GGA et mBJ tandis qu'elle résulte aussi d'une contribution des états $\text{Mn-d } t_{2g}$, $\text{Mn-d } e_g$ dans la GGA+U. les états responsables du caractère métallique dans le spin up et le spin down sont : un mélange des états $\text{Mn-d } t_{2g}$, $\text{Mn-d } e_g$, $O 2p$ (spin up) et des états $\text{Mo-d } t_{2g}$, $\text{Mo-d } e_g$, $O 2p$ (spin down). Donc, on peut extraire que le chevauchement dans la structure de bande du $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ est dû aux états Mn , Mo (t_{2g} , e_g) et $O 2p$.

Pour le Ba_2VMoO_6 les résultats de densité d'état total obtenus par la GGA montre l'existence de deux régions. La première région compris entre [-5 eV, -2.77 eV] est composée principalement des états $O\ 2p$ avec une légère contribution des états $V-d\ t_{2g}$, $V-d\ e_g$ et la seconde région compris entre [-1.33 eV, 5 eV] est dominée par les états $V-d\ t_{2g}$, $V-d\ e_g$, $Mo-d\ t_{2g}$, $Mo-d\ e_g$ avec une contribution des états $O\ 2p$. Cependant, les résultats des densités d'états totales obtenus par la GGA+U et mBJ exposent trois régions. La première région est ressemblante de la GGA tandis que; la seconde est constituée par des états $V-d\ t_{2g}$, $V-d\ e_g$, $Mo-d\ t_{2g}$, $Mo-d\ e_g$, $O\ 2p$ et la troisième région est constituée principalement par des états $V-d\ t_{2g}$, $V-d\ e_g$ avec une faible contribution des états $Mo-d\ t_{2g}$, $Mo-d\ e_g$. On note que le caractère métallique observé dans la structure de bande du Ba_2VMoO_6 est dû aux états $V-d\ e_g$ et $Mo-d\ e_g$.

L'état d'oxydation et la distribution électronique des atomes Ba, Mo, Co, Fe, Cr, Mn, V et O dans les doubles pérovskites $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ et Ba_2VMoO_6 sont comme suit :

- ∞ $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$: $\text{Ba}^{2+} (6s^0)$, $\text{Co}^{2+} (3d^7: t_{2g}^3 \uparrow t_{2g}^2 \downarrow e_g^2 \uparrow)$, $\text{Mo}^{6+} (4d^0: t_{2g}^0 \uparrow e_g^0 \uparrow)$, $\text{O}^{2-} (2p^6)$.
- ∞ $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$: $\text{Ba}^{2+} (6s^0)$, $\text{Fe}^{3+} (3d^5: t_{2g}^3 \uparrow e_g^2 \uparrow)$, $\text{Mo}^{5+} (4d^1: t_{2g}^1 \uparrow e_g^0 \uparrow)$, $\text{O}^{2-} (2p^6)$.
- ∞ $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$: $\text{Ba}^{2+} (6s^0)$, $\text{Cr}^{3+} (3d^3: t_{2g}^3 \uparrow e_g^0 \uparrow)$, $\text{Mo}^{5+} (4d^1: t_{2g}^1 \uparrow e_g^0 \uparrow)$, $\text{O}^{2-} (2p^6)$.
- ∞ $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$: $\text{Ba}^{2+} (6s^0)$, $\text{Mn}^{3+} (3d^4: t_{2g}^3 \uparrow e_g^1 \uparrow)$, $\text{Mo}^{5+} (4d^1: t_{2g}^1 \uparrow e_g^0 \uparrow)$, $\text{O}^{2-} (2p^6)$.
- ∞ Ba_2VMoO_6 : $\text{Ba}^{2+} (6s^0)$, $\text{V}^{3+} (3d^2: t_{2g}^2 \uparrow e_g^0 \uparrow)$, $\text{Mo}^{5+} (4d^1: t_{2g}^1 \uparrow e_g^0 \uparrow)$, $\text{O}^{2-} (2p^6)$.

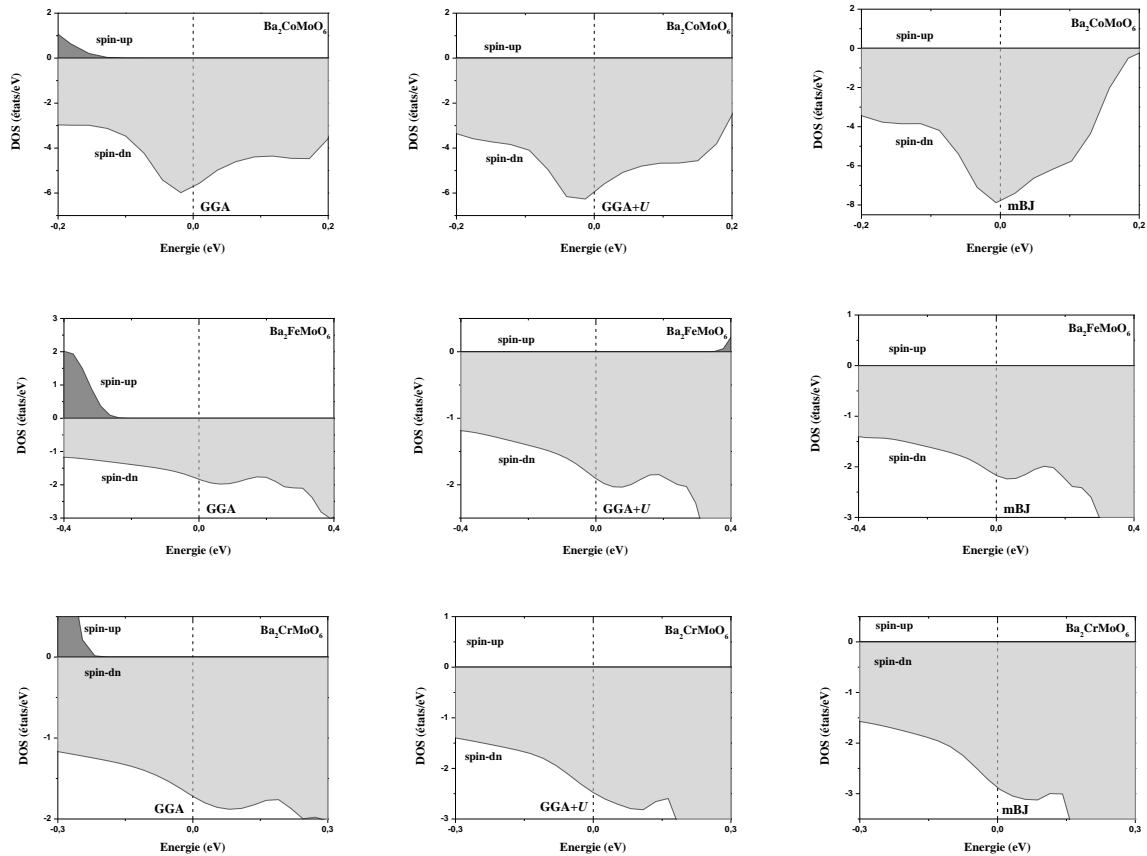
Nous remarquons que la contribution résulte d'état s de l'atome Ba est négligeable. Ainsi que les densités d'états partiels (PDOS) de l'atome Mo dans le matériau $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$ sont similaires, cela est probablement dû à la distribution électronique du Mo où l'état d'oxydation est +6 ce qui mène à des états t_{2g} , e_g vacante.

Dans le calcul DFT+U on remarque une différence étendue au niveau des états 3d (Co, Fe, Cr, Mn et V) fortement corrélés avec un dédoublement des gaps énergétiques par rapport aux gaps obtenus par la GGA.

La polarisation de spin $P(E)$ au niveau de Fermi est calculée par la relation suivante :

$$P(E_F) = \frac{n \uparrow(E_F) - n \downarrow(E_F)}{n \uparrow(E_F) + n \downarrow(E_F)}$$

Avec $n \uparrow(E_F)$ et $n \downarrow(E_F)$ sont les valeurs des densités d'états au niveau de Fermi des spins up et down. La figure IV.37 montre la densité d'état autour du niveau de Fermi. Les valeurs de polarisation sont calculées pour chaque matériau, la polarisation de spin est de 100% pour les doubles pérovskites $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ sauf qu'on a trouvé une polarisation de spin de l'ordre 6.54% (GGA), 31.27% (GGA+U) et 13.62% (mBJ) pour le $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ et une polarisation de spin de 21.02% (GGA), 32.54% (GGA+U) et 44.47% (mBJ) pour le Ba_2VMoO_6 . Ces faibles valeurs de polarisation expliquent l'absence de gap dans les matériaux $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ et Ba_2VMoO_6 .



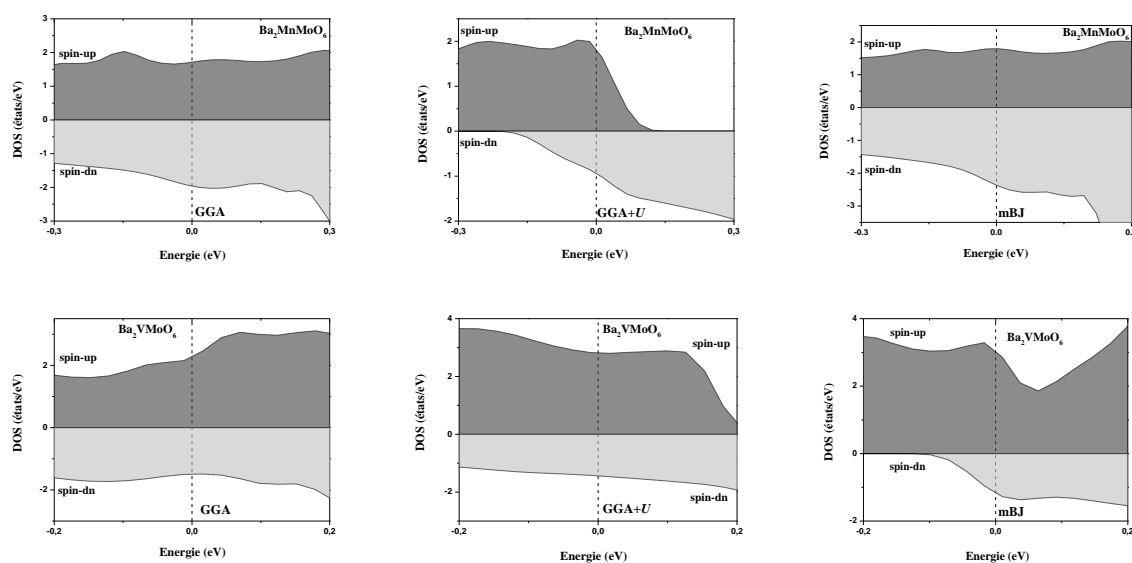


FIGURE. IV.37 : Densité d'états totale du $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ et Ba_2VMoO_6 dans la région du niveau de Fermi.

IV. 4.3 Densité de charge

La densité de charge électronique est définie comme étant la probabilité de trouver un électron de charge e dans une certaine région de l'espace. De plus, les cartes de densité de charge servir comme un outil complémentaire pour décrire et expliquer le transfert de charge et visualiser la nature des liaisons chimiques (ionique, covalente, métallique...). Ce qui mène à une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié.

Pour expliquer la nature et le caractère des liaisons dans les matériaux étudiés : $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ et Ba_2VMoO_6 nous avons calculé les densités de charge totales dans le plan (101) pour les spins up et down en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ. Les figures IV.38 à IV.52 présentent les distributions des densités de charge située dans le plan (101) pour les deux spins.

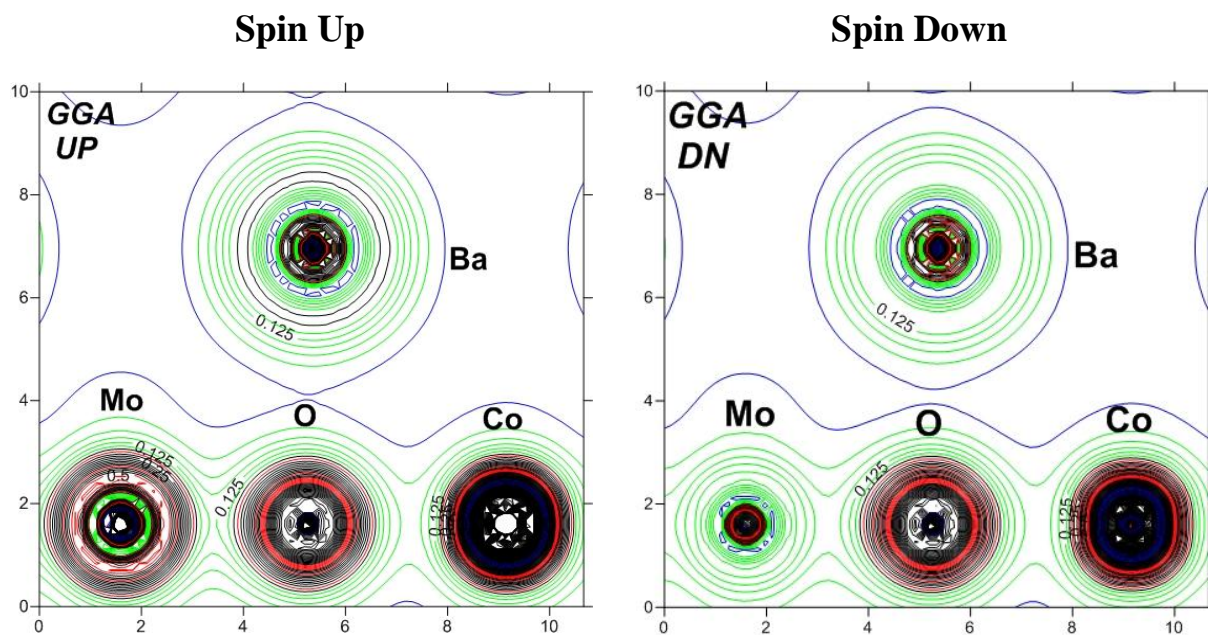


FIGURE. IV.38 : Densité de Charge du $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$ obtenue par GGA.

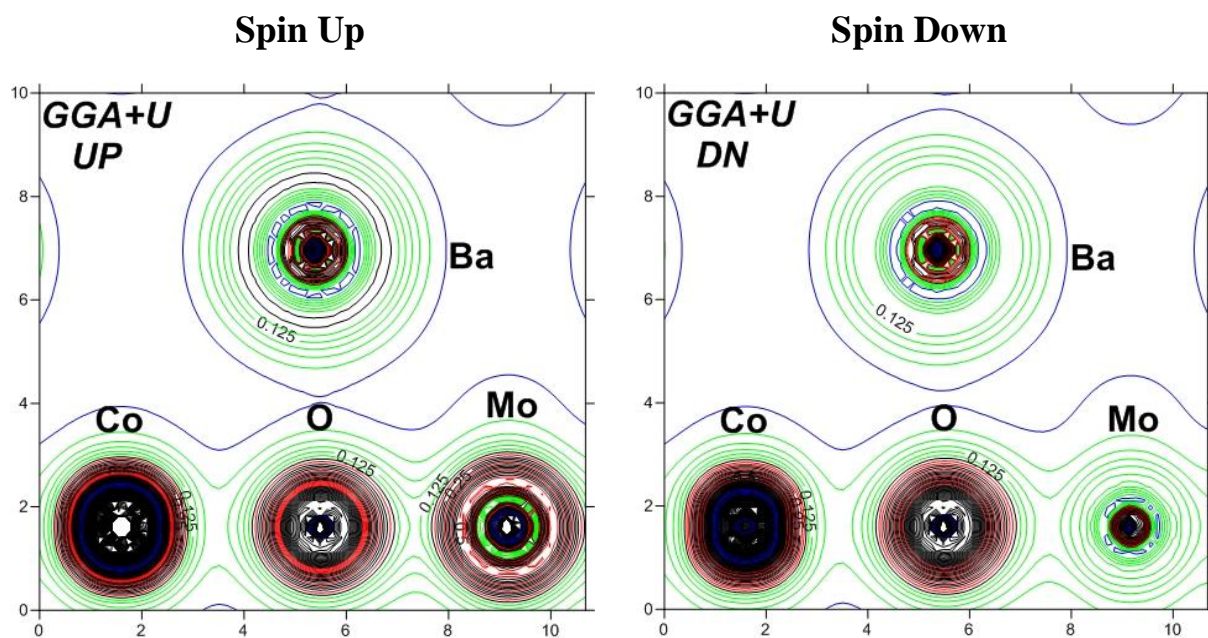


FIGURE. IV.39 : Densité de Charge du $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$ obtenue par GGA+U.

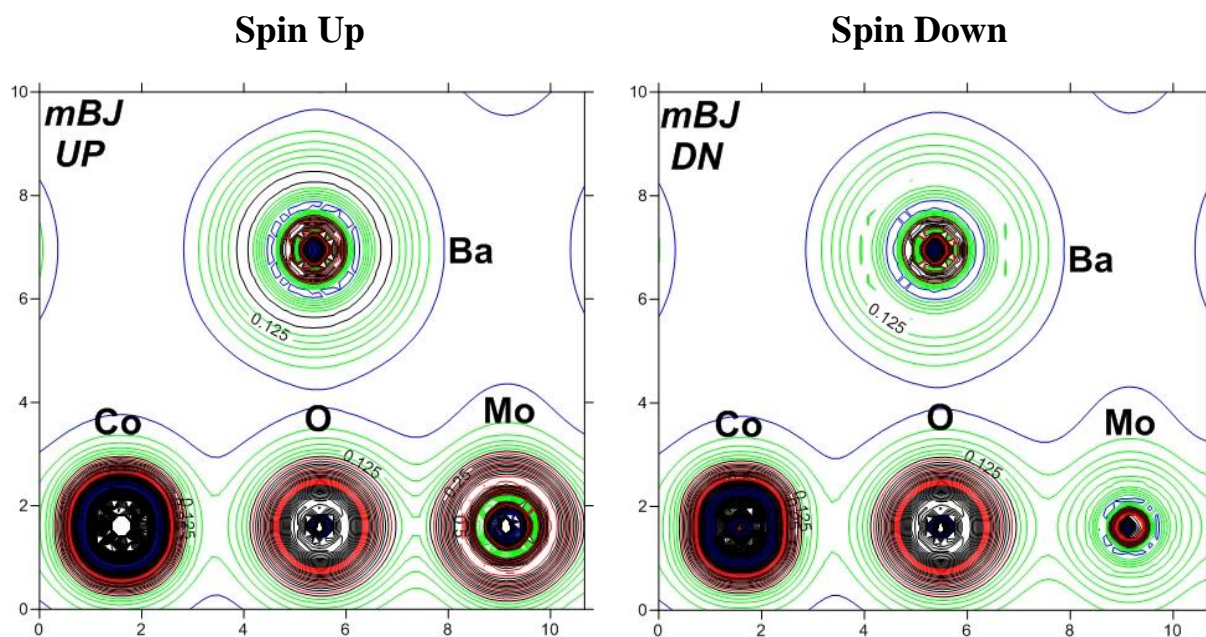


FIGURE. IV.40 : Densité de Charge du $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$ obtenue par mBJ.

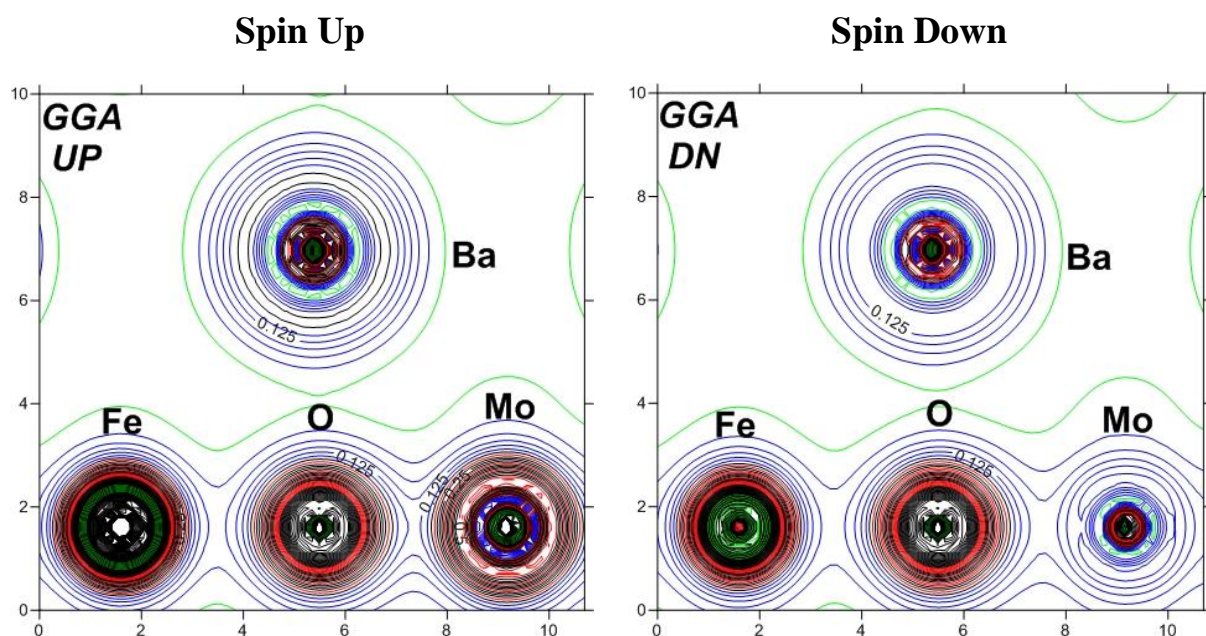


FIGURE. IV.41 : Densité de Charge du $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ obtenue par GGA.

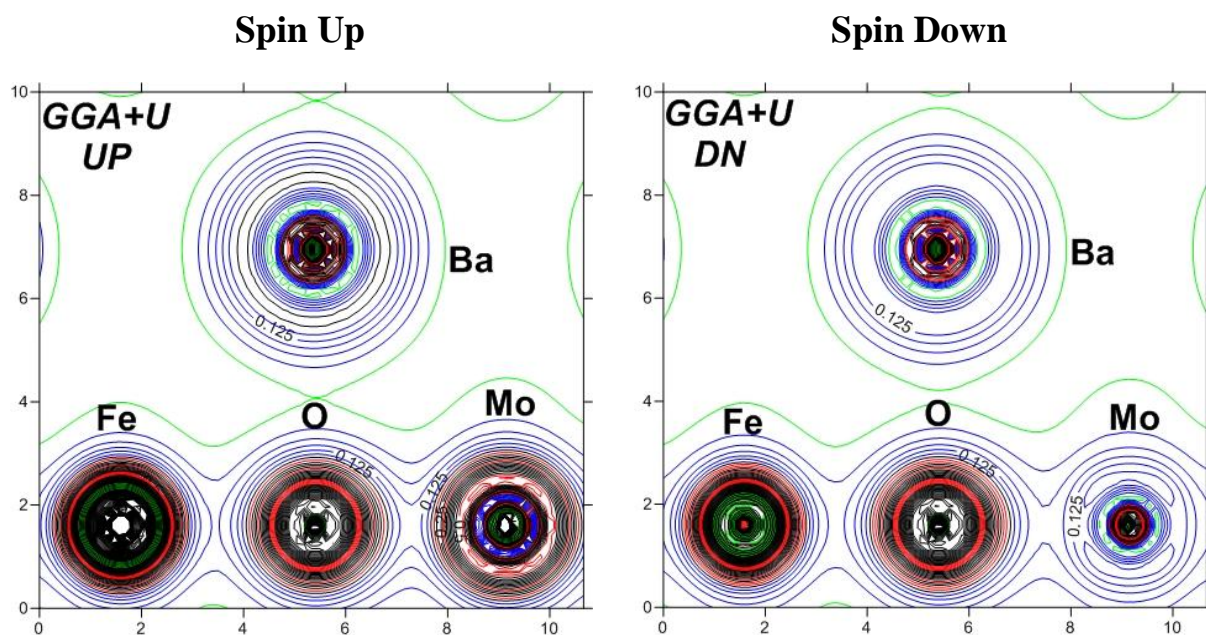


FIGURE. IV.42 : Densité de Charge du $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ obtenue par GGA+U.

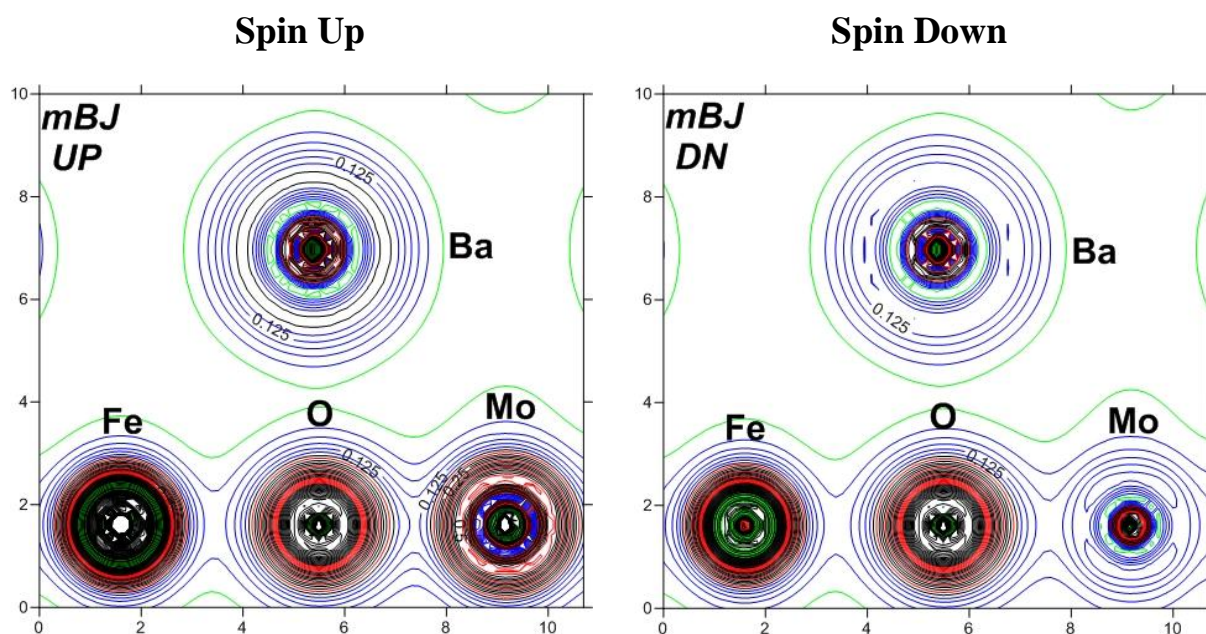


FIGURE. IV.43 : Densité de Charge du $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ obtenue par mBJ.

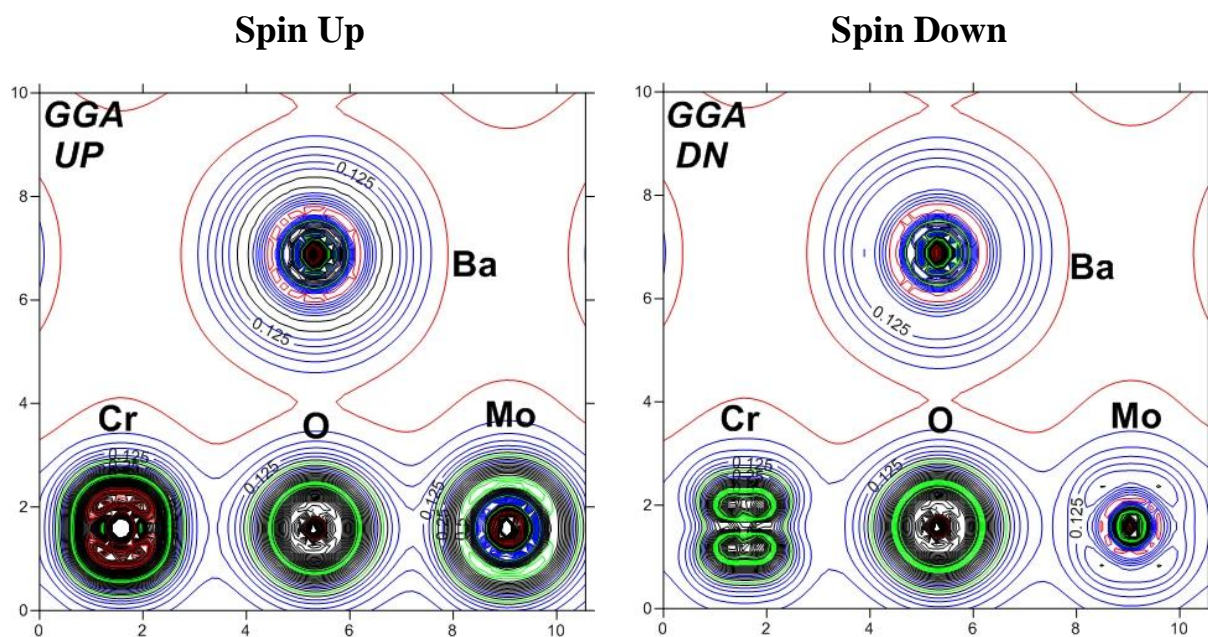


FIGURE. IV.44 : Densité de Charge du $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ obtenue par GGA.

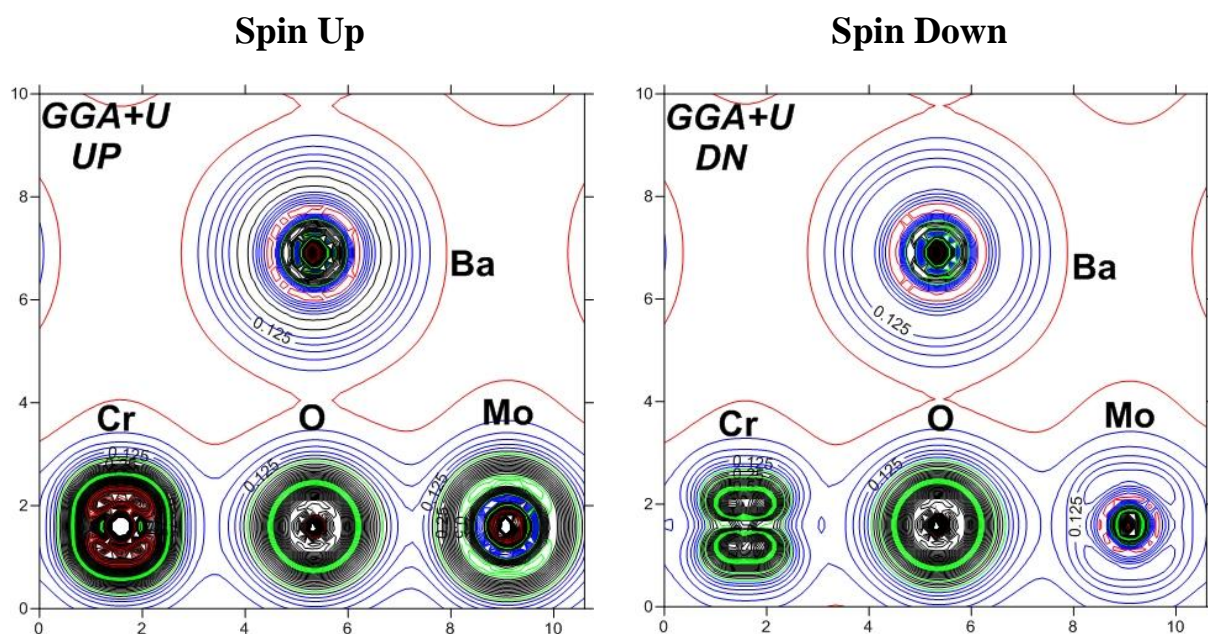


FIGURE. IV.45 : Densité de Charge du $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ obtenue par GGA+U.

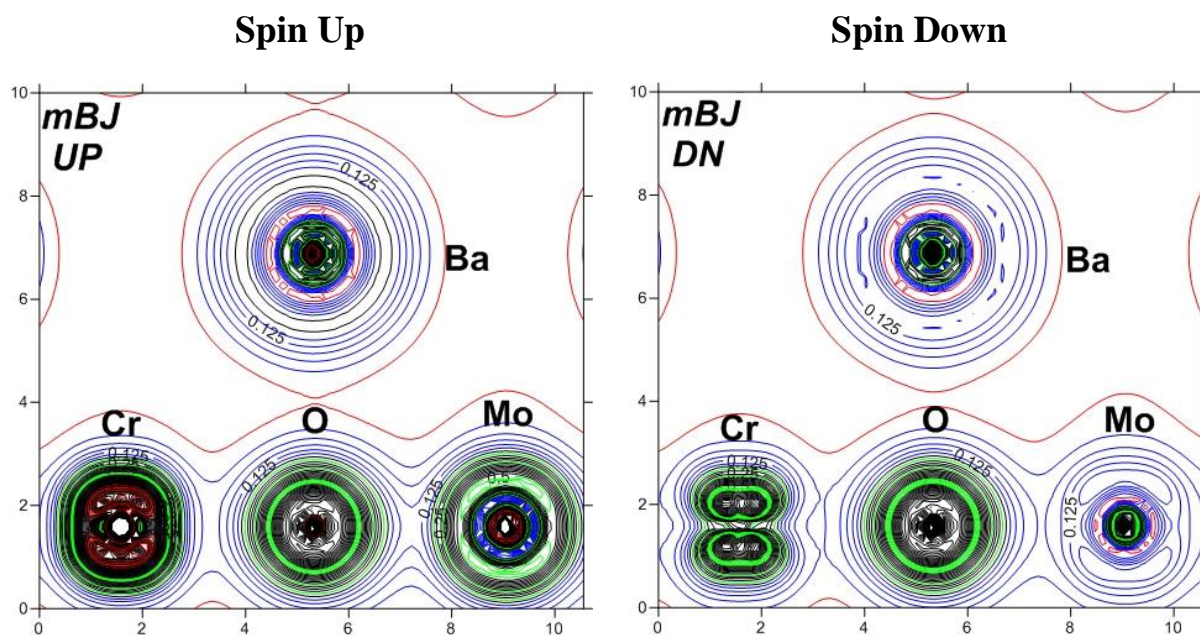


FIGURE. IV.46 : Densité de Charge du $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ obtenue par mBJ.

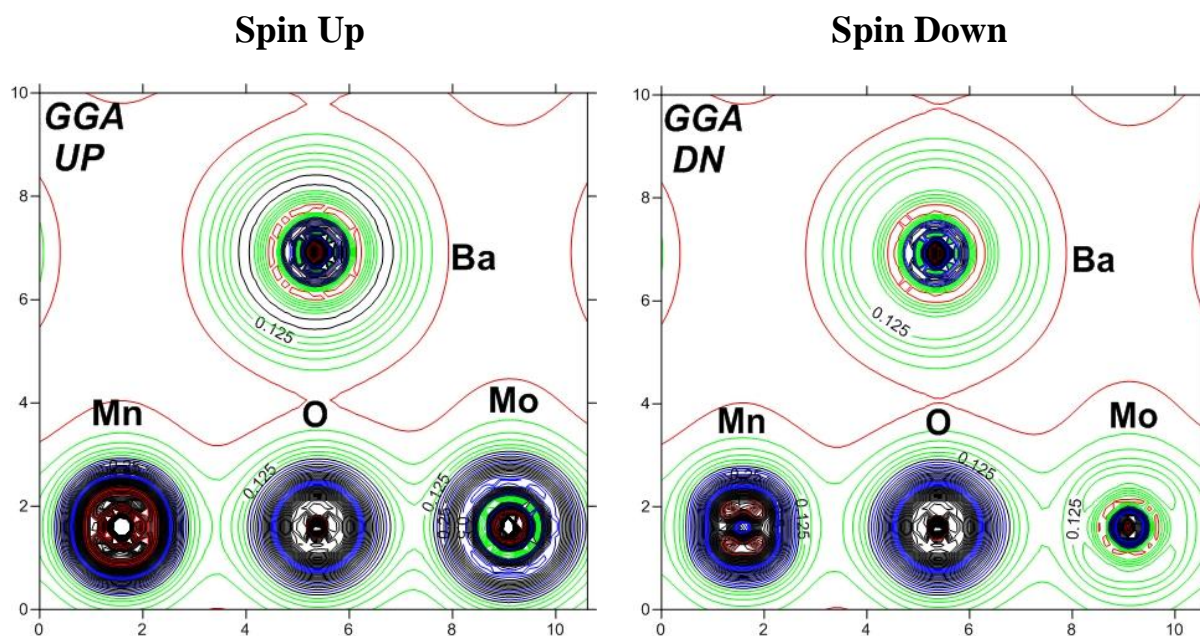


FIGURE. IV.47 : Densité de Charge du $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ obtenue par GGA.

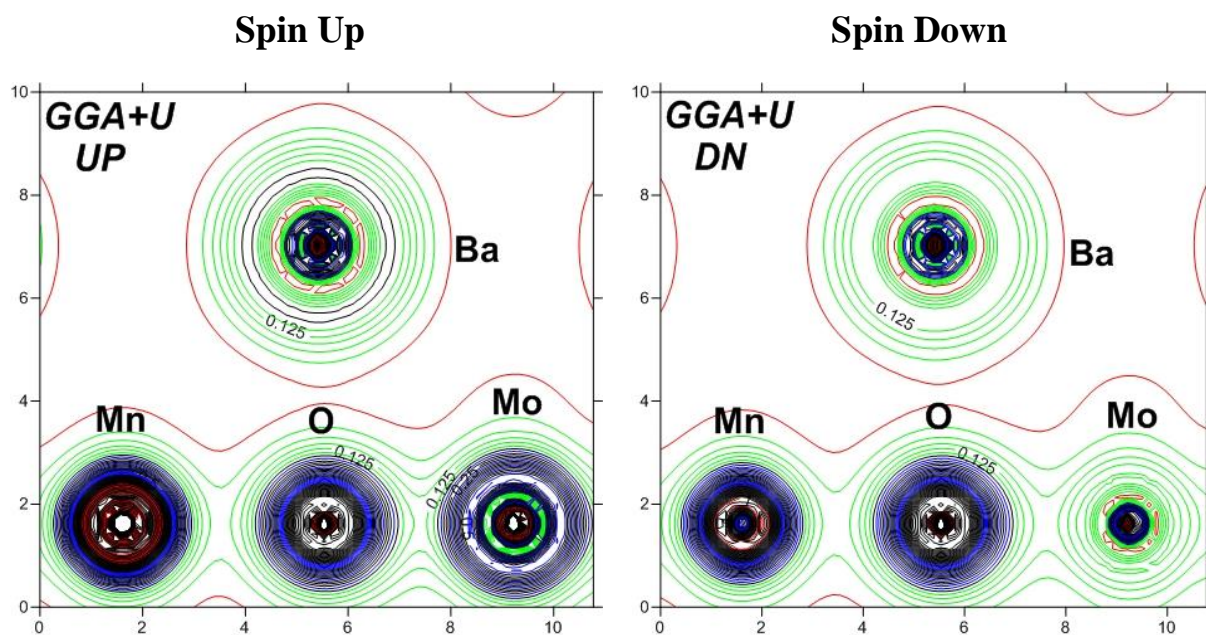


FIGURE. IV.48 : Densité de Charge du Ba_2MnMoO_6 obtenue par GGA+U.

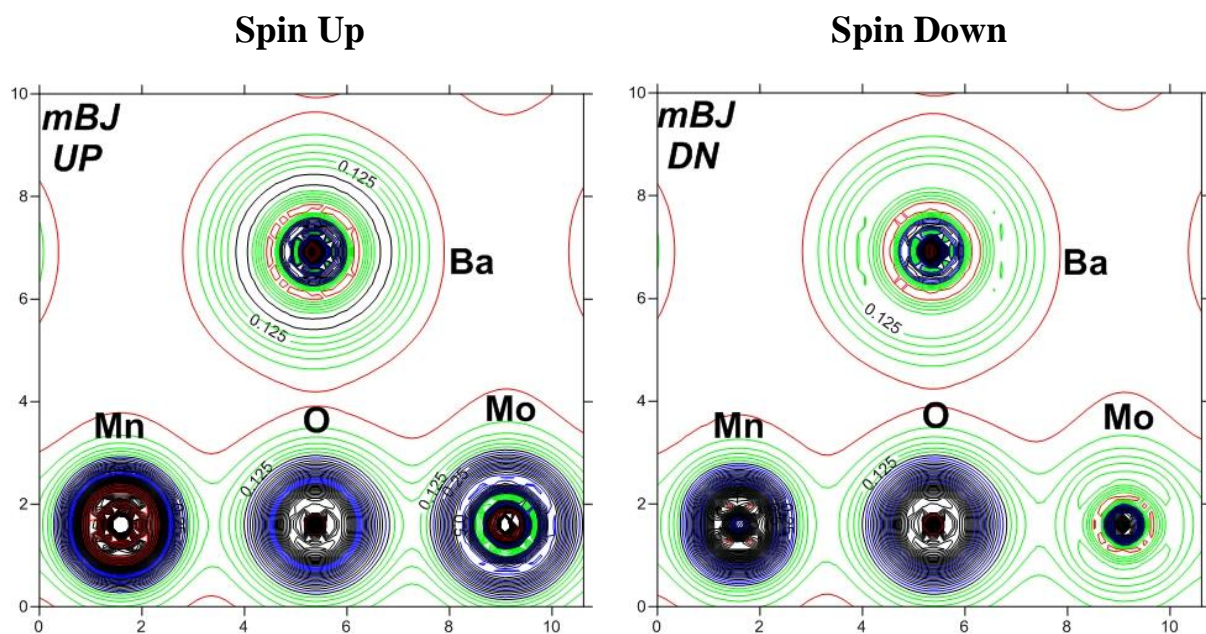


FIGURE. IV.49 : Densité de Charge du Ba_2MnMoO_6 obtenue par mBJ.

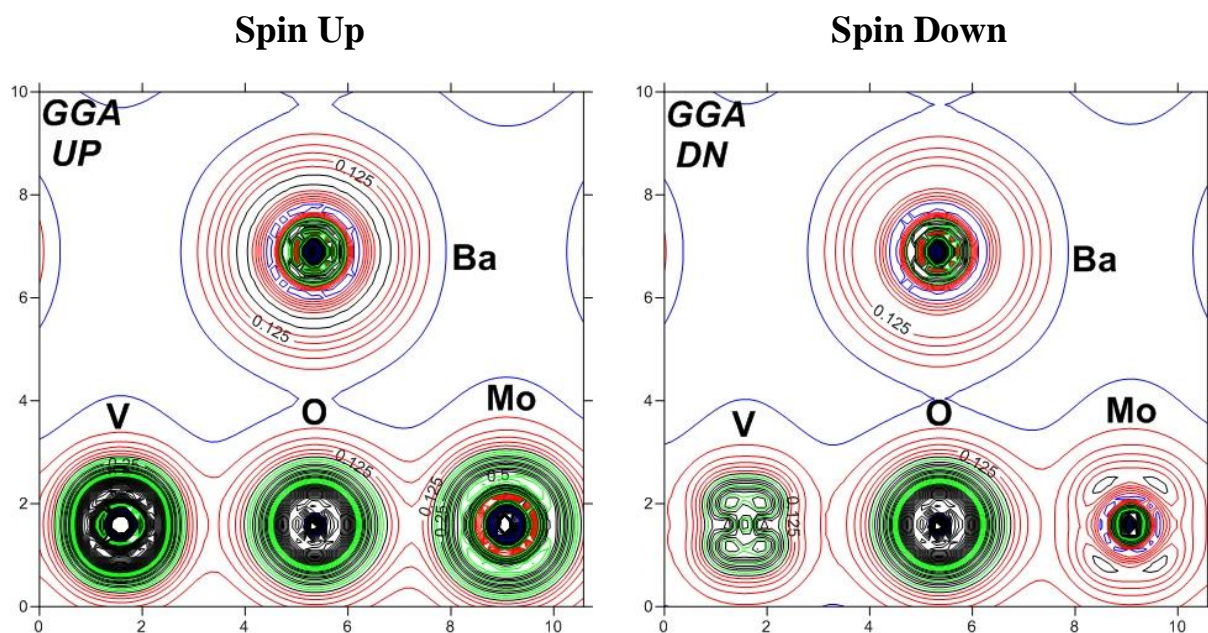


FIGURE. IV.50 : Densité de Charge du Ba_2VMoO_6 obtenue par GGA.

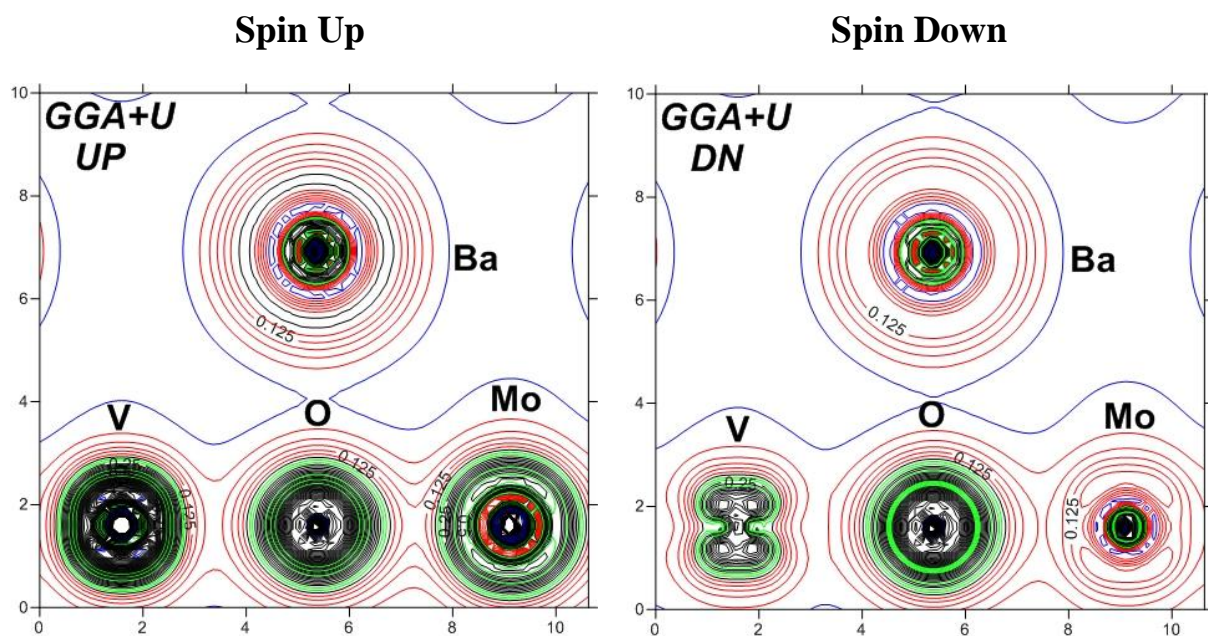


FIGURE. IV.51 : Densité de Charge du Ba_2VMoO_6 obtenue par GGA+U.

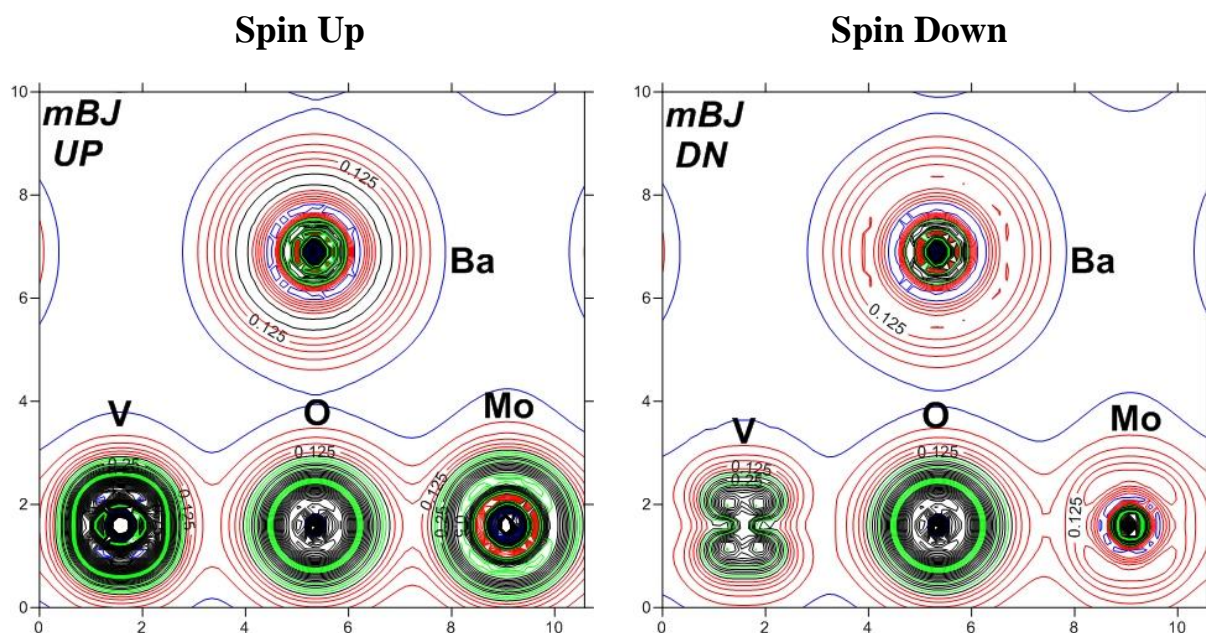


FIGURE. IV.52 : Densité de Charge du Ba_2VMoO_6 obtenue par mBJ.

Ces figures indiquent clairement le caractère ionique de la liaison **Ba–O**. Aussi, nous pouvons observer un maximum de densité de charge entre les atomes Mo et O dans les spins up tandis que pour les spins down on remarque une diminution de la densité de charge ce qui suggère que la liaison entre **Mo–O** est covalente. De l’autre côté, le transfert de charge est relativement moyen entre les atomes Co/Fe/Cr/Mn/V et O ce qui indique la présence des deux aspects covalent et ionique avec une légère différence entre les spins up et down. Finalement, la répartition de charge est principalement concentrée autour des sphères atomiques tandis qu’elle est absente dans les régions interstitielles. Donc, à partir de tout ça, on peut conclure que les liaisons dans les doubles pérovskites $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ et Ba_2VMoO_6 se caractérisent par une mixture covalente-ionique.

IV. 5. Propriétés Magnétiques

Dans les doubles pérovskites étudiées, la nature magnétique des atomes qui compose ces matériaux est varié ; le Baryum, Molybdène, Vanadium, Manganèse sont des métaux paramagnétiques (Para) et le Fer, Cobalt sont des métaux ferromagnétiques (FM) tandis que le Chrome est un métal antiferromagnétique (AFM). La combinaison de ses différents métaux donne des différents matériaux : ferromagnétiques, ferrimagnétiques (FiM) et antiferromagnétiques (voire tableau IV.6).

TABLEAU. IV.6 : Le comportement des atomes dans Ba_2XMoO_6 ($X = Co, Fe, Cr, Mn$ et V).

Matériaux	Ba	X	Mo	O	Nature de Matériaux
Ba_2CoMoO_6	Para	FM	Para	Para	Ferrimagnétique
Ba_2FeMoO_6	Para	FM	Para	Para	Ferrimagnétique
Ba_2CrMoO_6	Para	AFM	Para	Para	Ferromagnétique
Ba_2MnMoO_6	Para	Para	Para	Para	Ferromagnétique
Ba_2VMoO_6	Para	Para	Para	Para	Ferromagnétique

La prédiction de la nature magnétique des matériaux à partir de la nature magnétique des atomes n'est pas recommandée. Car les transitions entre les phases sont possibles.

Nous avons calculé les moments magnétiques existant dans chaque double pérovskite. Le tableau IV.7 présente les valeurs des moments magnétiques totales, partiels et interstitiels en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ.

TABLEAU. IV.7 : Moments Magnétiques Partiels, Totaux et Interstitiels du Ba_2XMoO_6 (X = Co, Fe, Cr, Mn et V).

Composé	Approximation	μ_{Ba}	μ_{X}	μ_{Mo}	μ_{O}	μ_{Tot}	$\mu_{\text{interstitiel}}$
Ba₂CoMoO₆	GGA	-0.003	2.593	-0.060	0.076	2.995	0.008
	GGA+U	-0.003	2.698	-0.077	0.067	3.000	-0.020
	mBJ	-0.004	2.844	-0.130	0.076	3.000	-0.162
	Autres	-	-	-	-	3.87 ^[27]	-
Ba₂FeMoO₆	GGA	-0.004	3.643	-0.167	0.080	3.997	0.048
	GGA+U	-0.004	3.914	-0.304	0.075	4.004	-0.051
	mBJ	-0.006	3.992	-0.359	0.101	4.000	-0.228
	Autres	-	-	-	-	3.63 ^[26] 3.70 ^[18]	-
Ba₂CrMoO₆	GGA	-0.002	2.147	-0.298	0.012	2.000	0.080
	GGA+U	-0.004	2.459	-0.437	0.004	2.034	-0.001
	mBJ	-0.003	2.472	-0.543	0.029	2.000	-0.102
	Autres	-	-	-	-	2.69 ^[26]	-
Ba₂MnMoO₆	GGA	-0.003	3.073	-0.287	0.019	2.914	0.021
	GGA+U	-0.001	4.177	0.067	0.027	4.776	0.370
	mBJ	-0.004	3.630	-0.361	0.028	3.371	-0.061
	Autres	-	-	-	-	3.8 ^[28] 5.8 ^[29]	-
Ba₂VMoO₆	GGA	0.000	0.300	-0.029	0.002	0.315	0.030
	GGA+U	0.001	1.593	0.088	0.000	2.024	0.344
	mBJ	0.002	1.725	0.505	0.010	2.826	0.530
	Autres	-	-	-	-	-	-

À partir du tableau ci-dessus, on remarque que :

- ☞ Le moment magnétique total est dû principalement au moment magnétique du métal de transition (TM) X avec une très légère contribution de l'oxygène et de la région interstitiel.
- ☞ Les cinq TM possèdent un moment magnétique très important alors que le Molybdène a un moment magnétique faible.
- ☞ Les valeurs négatives du moment magnétique des atomes Ba et Mo réduire le moment magnétique total et confirme qu'ils sont alignés antiparallèlement aux Cr. Par contre, dans le Ba_2VMO_6 , ils sont alignés parallèlement aux V ce qui augment le moment total.
- ☞ Nos résultats sont en accord avec les valeurs expérimentales et théoriques [18, 26-29]

Somme toute, la valeur entière du moment magnétique affirme la nature demi-métallique des matériaux Ba_2CoMoO_6 , Ba_2FeMoO_6 , Ba_2CrMoO_6 et leur pouvoir d'exploitation dans le domaine de la spintronique.

IV. 5.1. Les interactions d'échanges

Les propriétés magnétiques des doubles pérovskites résultent des interactions magnétiques entre les moments magnétiques sur les sites des métaux de transition via les électrons p_σ des atomes d'oxygène. Ces interactions sont appelé le super-échange et le double échange. Pour expliquer le mécanisme d'échange pour les composés étudiés nous avons exposé les figures IV.53-IV.55.

La première figure IV.53 représente le cas super-échange dans les doubles pérovskites Ba_2MnMoO_6 , Ba_2CrMoO_6 et Ba_2VMO_6 . Le manganèse est dans l'état d'oxydation Mn^{3+} et possède quatre électrons $3d^4$, le chrome est dans l'état d'oxydation Cr^{3+} et possède trois électrons $3d^3$ et le vanadium est dans l'état d'oxydation V^{3+} et possède deux électrons $3d^2$, ont tous le même spin, le transfert de charge s'effectue entre l'orbitale p_σ de l'oxygène et d (t_{2g} ou e_g) de Mn/Cr/V, Mo. Selon la règle de Hund, l'électron ajouté à l'atome doit avoir le même spin que les autres déjà présentés dans les orbitales 3d, donc l'interaction de super-échange est antiferromagnétique faible suivant les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson.

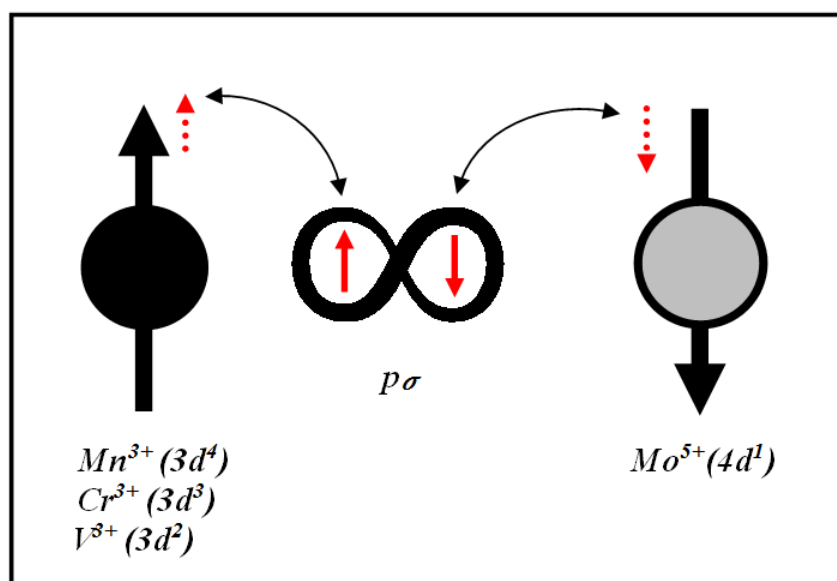


FIGURE. IV.53 : Mécanisme super-échange dans Ba_2MnMoO_6 , Ba_2CrMoO_6 et Ba_2VMO_6 .
Le couplage Mn-O-Mo, Cr-O-Mo et V-O-Mo est antiferromagnétique faible.

La deuxième figure IV.54 représente le cas super-échange dans Ba_2CoMoO_6 . Le cobalt est dans l'état d'oxydation Co^{2+} et possède sept électrons $3d^7$ et le molybdène est dans l'état d'oxydation Mo^{6+} avec des orbital 4d vacants. En respectant la règle de Hund, l'interaction de super-échange Co-O-Mo est ferromagnétique faible suivant les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson.

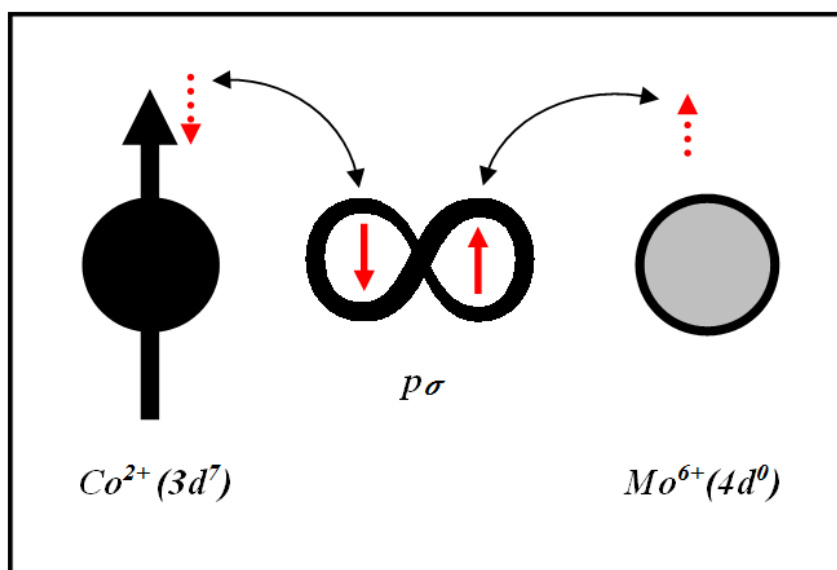


FIGURE. IV.54 : Mécanisme super-échange dans Ba_2CoMoO_6 . Le couplage Co-O-Mo est ferromagnétique faible.

La troisième figure IV.55 représente le cas double échange dans $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$, l'électron t_{2g} down (Fe) peut facilement sauter entre les états générant une interaction de type double échange.

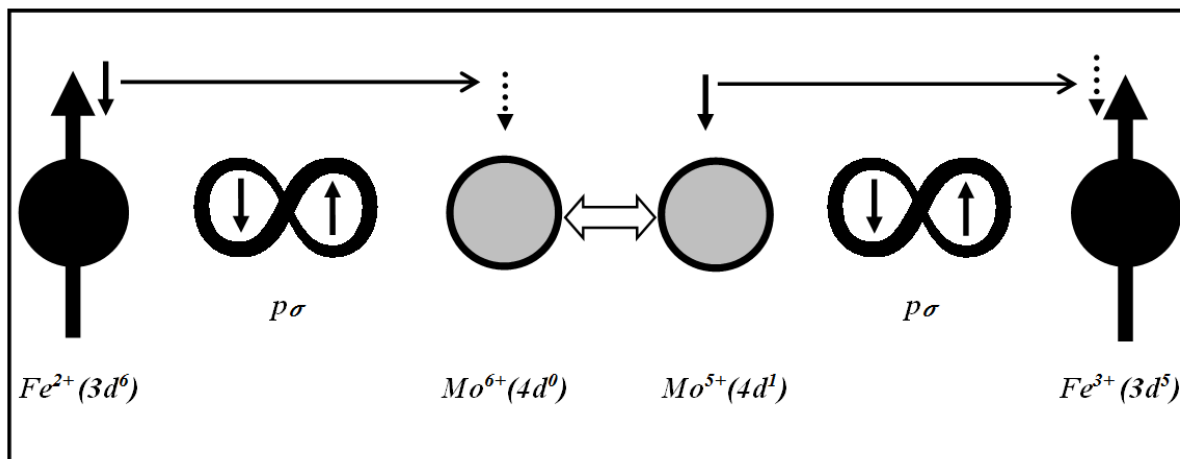


FIGURE. IV.55 : Mécanisme double-échange dans $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV

- [1] K. Momma and F. Izumi, « VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data », *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).
- [2] R. D. Shanon, *Acta Cryst. A* 32, 751 (1976).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz and Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001 ISBN 3-9501031-1-2.
- [4] W. Zhigang and R. E. Cohen. *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006).
- [5] F. Tran and P. Blaha. *Physical Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [6] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, *Physical Rev. B* 85, 155109 (2012).
- [7] J. Cheng and Z.Q. Yang, *Phys. Status. Solidi. B* 243 (6) 1151(2006).
- [8] Hua Wu, *Phys. Rev. B* 64, 125126 (2001).
- [9] Horng-Tay Jeng and G.Y. Guo, *Phys. Rev. B* 67 (094438) 1(2003).
- [10] C.Q. Tang, Y. Zang and J. Dai, *Solid State. Commun.* 133, 219 (2005).
- [11] Q.F. Li, X.F. Zhu and L.F. Chen, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (255230), 1(2008).
- [12] A. Ciucivara, B. Sahu and L. Kleinman, *Phys. Rev. B* 76, 064412 (2007).
- [13] L. Bi, A.R. Taussig, H. Kim and L. Wang ; G.F. Dionne, D. Bono, K. Persson, *Phys. Rev. B* 78, 104106 (2008).
- [14] Birch, F.: *Phys. Rev.* 71, 809 (1947).
- [15] María J. Martínez-Lope, José A. Alonso, María T. Casais and María T. Fernández, *Eur. J. Inorg. Chem.* (9) 2463-2469 (2002).
- [16] Qin Zhang, Tao Wei and Yun-Hui Huang, *J. Power Sources* 198, 59-65 (2012).
- [17] M. Musa Saad H.-E., Mohamed Anwar K. Abdelhalim and A. El-Taher. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 34, 281-290 (2015).
- [18] H. Han, C.S. Kim and B.W. Lee. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 254-255, 574-576 (2003).
- [19] Sung Baek Kim, Bo Wha Lee and Chul Sung Kim. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 242-245, 747-750 (2002).

- [20] A. Dhahri, J. Dhahri, S.Zemni, M. Oumezzine and H. Vincent, *J. Alloys Compd.* 420, 15 (2006).
- [21] R. Cardona, D.A. Landinez Tellez, J. Arbey, M. Rodriguez, F. Fajardo and J. Roa-Rojas, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, 85 (2008).
- [22] M. J. Martínez-Lope, J.A. Alonso, and M.T. Casais, *Z. Naturforsch* 58b, 571-576 (2003).
- [23] H.-E. Mohamed Musa Saad, *Physica B* 407, 2512-2518 (2012).
- [24] M. I. Aroyo, D. Orobengoa, G. de la Flor, E. S. Tasci, J. M. Perez-Mato and H. Wondratschek "Brillouin-zone database on the Bilbao Crystallographic Server" *Acta Cryst.* A70. doi:10.1107/S205327331303091X (2014).
- [25] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 50, 7279 (1994).
- [26] M. Musa Saad H.-E and M. El-Hagary, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 360, 229-233 (2014).
- [27] T. Hirama, N. Tsujii, H. Kitazawa and G. Kido, *Physica B* 359-361, 1336-1338 (2005).
- [28] R. Cardona, D.A. Landinez Tellez, J. Arbey, M. Rodriguez, F. Fajardo and J. Roa-Rojas, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, 85 (2008).
- [29] A.K. Azad, S.-G. Eriksson, S.A. Ivanov, R. Mathiew, P. Svedlindh, J Eriksen and H. Rundlöf, *J. Alloys Compd.* 364, 77 (2004).



Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans la présente thèse, nous avons réalisé une série de calcul de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, avec l'approximation du gradient généralisée WC-GGA, GGA + U et mBJ+GGA comme potentiel d'échange-corrélation pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des doubles pérovskites Ba_2XMoO_6 avec $X = V, Cr, Mn, Fe$ et Co , les résultats obtenus durant ce travail sont résumés comme-suit :

Tout d'abord, notre étude a porté en premier lieu sur la stabilité magnétique des cinq composés. Où nous avons pris en considération les trois phases ; ferromagnétiques (FM), ferrimagnétique (FiM) et antiferromagnétique (AFM) pour chaque structure. Moyennant le calcul de l'énergie totale, on a trouvé que la phase la plus stable pour les trois composés Ba_2VMoO_6 , Ba_2CrMoO_6 et Ba_2MnMoO_6 est la phase ferromagnétique tandis que pour les deux composés Ba_2FeMoO_6 et Ba_2CoMoO_6 la phase est ferrimagnétiques. Ainsi que, nos résultats des paramètres de maille optimisés sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentales existants.

Par la suite, nous avons étudié les propriétés électroniques dans lequel nous avons calculé la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge. Nos résultats montrent que le Ba_2CrMoO_6 , Ba_2FeMoO_6 et Ba_2CoMoO_6 possèdent un caractère demi-métallique à bande interdite (gap) indirecte avec une polarisation $P = 100\%$ des spins-minoritaires au niveau de Fermi, alors que le Ba_2VMoO_6 et Ba_2MnMoO_6 ont un comportement métallique avec une polarisation $P = 44.47\%$ (mBJ) et $P = 13.62\%$ (mBJ) respectivement. Ainsi, la liaison Ba-O est ionique, la liaison Mo-O est covalente et la liaison X-O ($X=V, Cr, Mn, Fe,Co$) est covalente-ionique.

Finalement, à propos des propriétés magnétiques des composés, on a trouvé que le moment magnétique total est dû principalement au moment magnétique du métal de transition X et concernant les interactions magnétiques, le mécanisme de super-échange suivant les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson pour le $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$ est ferromagnétique faible, et pour le Ba_2VMoO_6 , $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ est antiferromagnétique faible. Cependant, pour le $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ un mécanisme de type double échange est plus fort que super-échange.

Pour les perspectives de ce travail, on peut envisager d'employer à court terme, la méthode mBJ-GGA+U, pour étudier les propriétés électroniques et magnétiques de ces composés est d'effectuée une étude comparative avec les résultats de cette thèse. Puis, à moyen terme on va étudier les propriétés optiques et thermodynamiques.



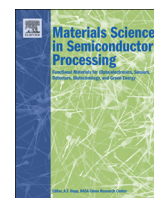
Productions Scientifiques



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science in Semiconductor Processing

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mssp

First principle study of spintronic properties for double perovskites Ba_2XMoO_6 with $\text{X}=\text{V}$, Cr and Mn

A. Souidi^a, S. Bentata^a, W. Benstaali^{a,*}, B. Bouadjemi^a, A. Abbad^b, T. Lantri^a^a Laboratory of Technology and Solid Properties, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem, Algeria^b Department of Electrical Engineering, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 September 2015

Received in revised form

15 December 2015

Accepted 16 December 2015

Keywords:

Double perovskite

Half-metallic ferromagnetic

FP-LAPW method

Mbj

ABSTRACT

Cubic double perovskites Ba_2XMoO_6 ($\text{X}=\text{V}$, Cr and Mn) compounds are studied using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the frame work of density functional theory (DFT). The structural, electronic and magnetic properties are calculated by using the Generalized Gradient Approximation (GGA), GGA+ U and modified Becke–Johnson mBJ-GGA. Density of States and band structure results reveal a similar half-metallic ferromagnetic ground state for $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$. Whereas, a metallic ferromagnetic character is predicted for Ba_2VMoO_6 and a matching metallic ferromagnetic ground state is obtained for $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$. The mBJ calculations yield a better energy-gap than the GGA and GGA+ U methods.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The new market of the spin electronics demands new magnetic materials such as magnetic semiconductors and half metallic ferromagnets to be developed. Although, the term of spin electronics, was primarily used for Mn-based Heusler alloys, the prediction of half-metallicity have been extended to other oxides such as Fe_3O_4 [1], CrO_2 [2], perovskite manganites [3] and double perovskites. The research for novel spin polarized double perovskites has become an important topic of scientific interest since the discovery of colossal magnetoresistance (CMR) in manganese perovskites [4,5] and $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [6–8]. Considering their extraordinary structural, magnetic and electronic properties which includes: ferro/ferrimagnetisms, metallic/half-metallic and CMR [6,9–11], double perovskites have various technological applications such as; nonvolatile magnetic random access memory (MRAM) [12], magnetic read heads for hard drives, tunnel junction [13] and spintronics devices [14].

Double perovskites (DP's) belong to a large family of oxides with general formula $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ [15,16] where A is alkaline earth or rare earth element, B and B' are different transition metals. Their ideal structure is cubic with space group $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, which can be described as a three-dimensional network of alternating BO_6 and $\text{B}'\text{O}_6$ octahedra with the more voluminous A-cations occupying the 12 voids coordinated between the octahedra [17]. Based on the

different elements A, B and B', double perovskites can exhibit a large variety of crystal structure and physical properties. This diversity shows the importance of investigating theoretically: electronic and magnetic properties of these compounds.

In the present work, we performed first principle calculations, using GGA and GGA+ on-site repulsion U (GGA+ U) approximations as well as modified Becke–Johnson potential (mBJ-GGA), to study the structural, electronic and magnetic properties of cubic double perovskites Ba_2XMoO_6 with $\text{X}=\text{V}$, Cr and Mn . Moreover, we presented the physical effects appearing when inserting different transition metals in double perovskites compounds to choose, the best method to use and the transition metals appropriate which to get promising devices in spintronic.

2. Computational details

Calculations of energies and electronic structures of double perovskites Ba_2XMoO_6 ($\text{X}=\text{V}$, Cr and Mn) were performed using the full-potential linearized augmented plane wave method [18–20] as implemented in the WIEN2K code [21] within the framework of the density functional theory (DFT) [22,23]. For the exchange-correlation contribution, we adopt the generalized gradient approximation GGA [24] and GGA+ U , where U is on-site Coulomb interaction correction. We have also used the modified Becke–Johnson (mBJ) exchange potential [25,26] for calculating the electronic property, which can find the band gap in better agreement with the experimental band gap [25–31]. The unit cell

* Corresponding author.

E-mail address: ben_wissam@yahoo.fr (W. Benstaali).

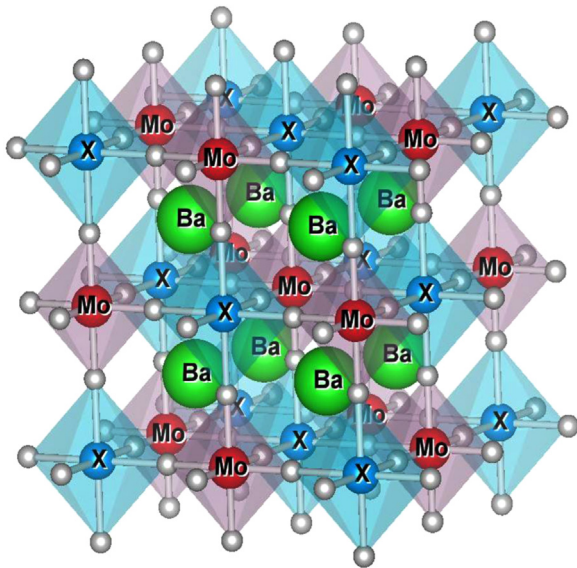


Fig. 1. Crystal structure of Ba_2XMoO_6 ($\text{X}=\text{V}, \text{Cr}$ and Mn).

Table 1

Calculated equilibrium lattice parameters a (Å), bulk modulus B (GPa), its pressure derivative (B') and the total energy difference ΔE (meV) of the cubic ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) double perovskites Ba_2XMoO_6 ($\text{X}=\text{V}, \text{Cr}$ and Mn), using GGA and GGA+ U , in comparison to the available values in the literature.

Compound	ΔE (meV)	a (Å)		B (Gpa)		B'	
		GGA	GGA+ U	GGA	GGA+ U	GGA	GGA+ U
Ba_2VMoO_6	370.14 487.15×10^3	7.941 ^a	7.98	190.17	180.05	4.271	4.77
$\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$	1.84 414.92	7.925 ^b	7.95	192.61	183.61	4.099	4.69
$\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$	8.15 426.92	7.968 ^{c,d}	8.09	160.29	157.75	4.339	4.49

^a Ref. [33]: Ba_2VMoO_6 , $a=7.9478$ Å in $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

^b Ref. [34]: $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$, $a=8.0098$ Å in $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

^c Ref. [35]: $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$, $a=8.207$ Å in $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

^d Ref. [36]: $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$, $a=8.1816$ Å in $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

crystallizes in the cubic structure space group (225) $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (see Fig. 1) and the atomic positions are: two Ba atoms at (0.25,0.25,0.25) and (0.75,0.75,0.75) respectively, X at (0,0,0), Mo at (0.5,0,0) and six O atoms at $(\pm u,0,0)$, $(0, \pm u,0)$ and $(0,0, \pm u)$, the oxygen position parameters u were calculated for each Double Perovskites (DP's), since it depends on the variant of the transition metal X (3d). On the other hand the non-overlapping muffin-tin radii (RMT) were considered to be 2.40, 2.00, 1.90 and 1.68 a.u (atomic units) for Ba, X, Mo and O atoms, respectively, for all the calculations. The value of $R_{\text{MT}k_{\text{max}}}$ (the smallest muffin-tin radius multiplied by the maximum k modulus for the reciprocal lattice vectors) which determines the matrix size, was set to 8.0. Fourier expanded charge density was truncated at $G_{\text{max}}=24$. The total Brillouin zone was sampled with 1000 k -points and the maximum angular momentum inside the muffin-tin sphere was confined to $l_{\text{max}}=10$. The correlation parameters, Coulomb repulsion (U) and Hund's rule exchange (J) were taken from Ref. [15,32–37]. The U values used are $U=4.0$ eV, $J=0.97$ eV for the strongly correlated X (3d) and $U=1.0$ eV, $J=0.97$ eV for the weakly correlated Mo (4d) states in GGA+ U method. The introduction of the parameter U

permits to see differences on the obtained results, especially on the magnetic moment. The formal oxidation states of X and Mo ions in Ba_2XMoO_6 are 3+ oxidation states with $3d^2$ ($3d^2-t_{2g}^2 \uparrow e_g^0 \uparrow$), $3d^4$ ($3d^4-t_{2g}^3 \uparrow e_g^1 \uparrow$) and $3d^3$ ($3d^3-t_{2g}^3 \uparrow e_g^0 \uparrow$) electronic configurations for V, Mn and Cr, respectively, while, for Mo ions, they are 5+ oxidation states with $4d^1$ ($4d^1-t_{2g}^1 \uparrow e_g^0 \uparrow$) electronic configuration [38,39].

3. Results and discussions

3.1. Structural properties

In order to obtain the equilibrium lattice constant and the stable magnetic structure, we have calculated the total energy as a function of volume for different volumes of cubic Double Perovskites: Ba_2VMoO_6 , $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ and $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ using the GGA and GGA+ U approximations. We have found that the total energy of the ferromagnetic (FM) state is lower than the total energy of antiferromagnetic (AFM) state for the three compounds, which gives a positive value of the total energy difference $\Delta E=E_{\text{AFM}}-E_{\text{FM}}$ (see Table 1), so Ba_2VMoO_6 , $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ and $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ are stable in the FM phase.

In Fig. 2 using the two approximations: GGA and GGA+ U , the calculated total energies as function of unit cell volume were fitted by Birch Murnaghan equation of state [40] as follows:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{(B'_0 - 1)} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{(B'_0 - 1)} \quad (1)$$

The calculated equilibrium lattice constant a , bulk modulus B and the first pressure derivative of the bulk modulus B' , are summarized in Table 1. The lattice parameters obtained are in good agreement with the experimental results [41–44]. From the obtained results we found that the GGA overestimate the bulk modulus B and underestimate the lattice constants comparing to the GGA+ U results. It is also important to notice, that there is no experimental reports for the bulk modulus, and there is only one theoretical value available for $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ which is 95 GPa [43].

3.2. Electronic properties

3.2.1. Band structure and density of states

In this section, we have studied the electronic properties of Ba_2VMoO_6 , $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ and $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ by calculating the energy band structure and the density of states. Figs. 3 and 4, display the calculated band structure of cubic Double Perovskites Ba_2VMoO_6 , and $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ within the GGA, GGA+ U and the modified Becke–Johnson potential (mBJ-GGA). As can be seen, a few spin-up and spin-down bands between -1.0 eV and 1.0 eV cross the Fermi level. Therefore, these compounds have a metallic behavior. In Fig. 3 when mBJ-GGA was applied, we observed that spin-down bands show a large spin splitting, nevertheless a few spin-down bands still crossing the Fermi level (E_F) indicating a metallic nature of the compound.

The spin-up and spin-down band structures were computed for cubic structure of $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ and represented in Fig. 5. For GGA, there is a gap which appears in spin-up bands, while a few spin-down bands between -1.0 eV and 1.0 eV cross the Fermi level E_F . For GGA+ U treatment, the band-gap in spin-up is more important than in GGA, while for mBJ-GGA, we can notice that the band-gap for spin-up is more significant than the previous ones. Since the conduction band minimum is located at L point and the valence band maximum is located at the X point, $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ has an indirect band gap equal to 0.935 eV, 2.026 eV and 2.466 eV, for GGA, GGA+ U and mBJ-GGA, respectively.

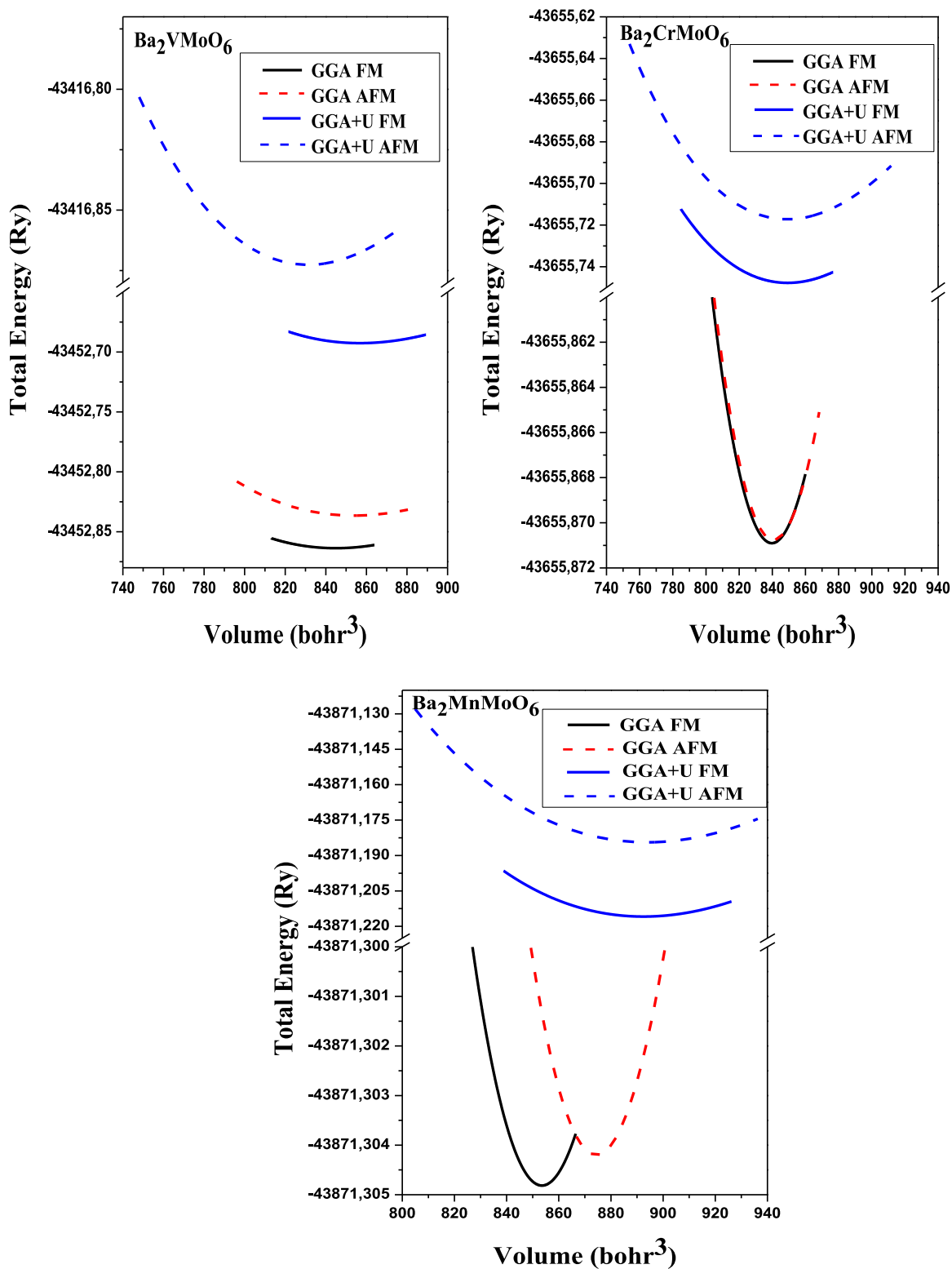


Fig. 2. Calculated total energy (Ry) as a function of volume for Ba_2XMoO_6 ($X=\text{V}$, Cr and Mn) in ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AFM) phase using GGA and GGA+U.

The total and partial densities of states (TDOS and PDOS) for Ba_2VMoO_6 and $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ are shown in Figs. 6 and 7, respectively. The GGA, GGA+U and mBJ-GGA calculations give similar results, it is seen that for spin-up and spin-down orientation, the Ba_2VMoO_6 and $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ exhibit a conductor character. This

metallic nature can be attributed to the dominant spin-up and spin-down contributions of V (3d), Mn (3d) and Mo (4d) states.

As well known, the presence of oxygen atoms around the X and Mo sites in the Ba_2XMoO_6 compounds results in a splitting of the d levels, into doubly degenerate e_g and triply degenerate t_{2g} states

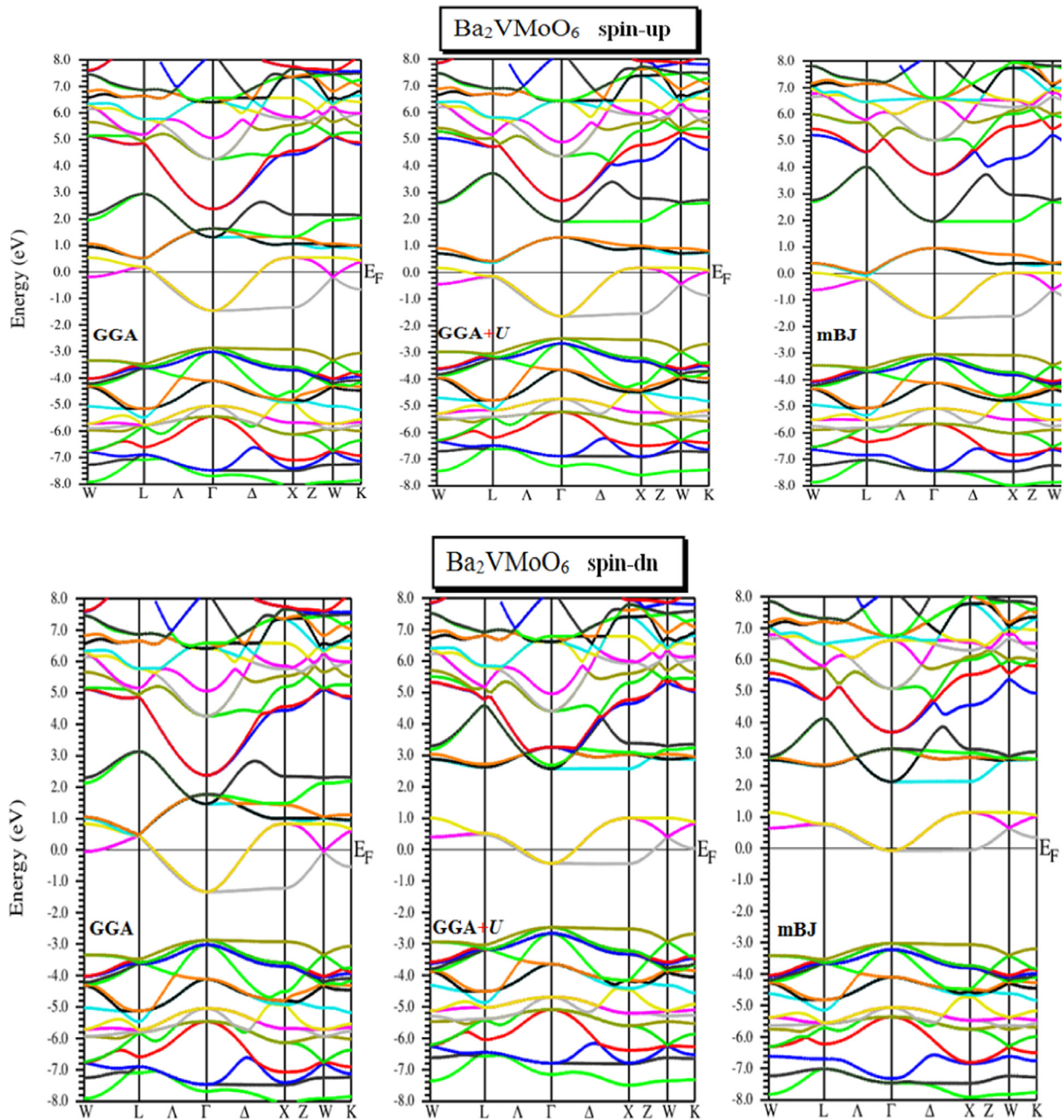


Fig. 3. Spin-up and spin-down band structures of Ba_2VMoO_6 using GGA, GGA+U and mBJ-GGA.

[14] because of the octahedral crystal field. In octahedral crystal field, the t_{2g} state lies lower in energy than the e_g state, in contrast to the tetrahedral field. The magnitude of the crystal field splitting can be calculated by $\Delta E_{\text{crystal}}(\text{spin up or spin down}) = E_{e_g} - E_{t_{2g}}$, where E_{e_g} and $E_{t_{2g}}$ are the energies of the states e_g and t_{2g} , respectively.

We can see from the Partial DOS for V and Mo e_g and t_{2g} states, that in GGA+U, the energy of spin-up channel of V-d and Mo-d spans from 1.29 eV to 1.92 eV and from 1.32 eV to 1.94 eV, this means that the crystal field splitting is very small. We observe the same thing for mBJ-GGA calculations, where the energy spans from 0.91 eV to 1.92 eV and from 0.90 eV to 1.99 eV. The exchange splitting occurring between e_g up and e_g down levels ($\Delta e_g = E_{e_g\downarrow} - E_{e_g\uparrow}$) and between t_{2g} up and t_{2g} down levels ($\Delta t_{2g} = E_{t_{2g}\downarrow} - E_{t_{2g}\uparrow}$) is observed in V-d only for V- e_g state with $\Delta e_g = 1.31$ eV (GGA+U)

and 1.22 eV (mBJ-GGA). For $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$, Fig. 7 is used to estimate the crystal field splitting energies, in the spin-up channel of Mn-d and Mo-d, $\Delta E_{\text{crystal}}$ are 1.38 eV, 2.44 eV and 1.81 eV, $\Delta E_{\text{crystal}}$ is 2.44 eV for GGA+U and 2.64 eV for mBJ-GGA calculations. The exchange splitting values are indexed in Table 2.

The calculated crystal field splitting $\Delta E_{\text{crystal}}$ for the Cr-d in the spin-up channel are 0.54 eV and 0.32 eV for GGA+U and mBJ-GGA, respectively. For the Mo-d spin-down channel $\Delta E_{\text{crystal}}$ and the exchange splitting Δe_g and Δt_{2g} are also given in Table 2.

We have also calculated the total and partial densities of states for $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$. The results are represented in Fig. 8. We can see clearly that $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ exhibits half-metallic character [45] with an energy-gap in the spin-up channel and a continuous band in the spin-down one. Also it is shown that, for the majority spin and minority spin states of this compound; the region between

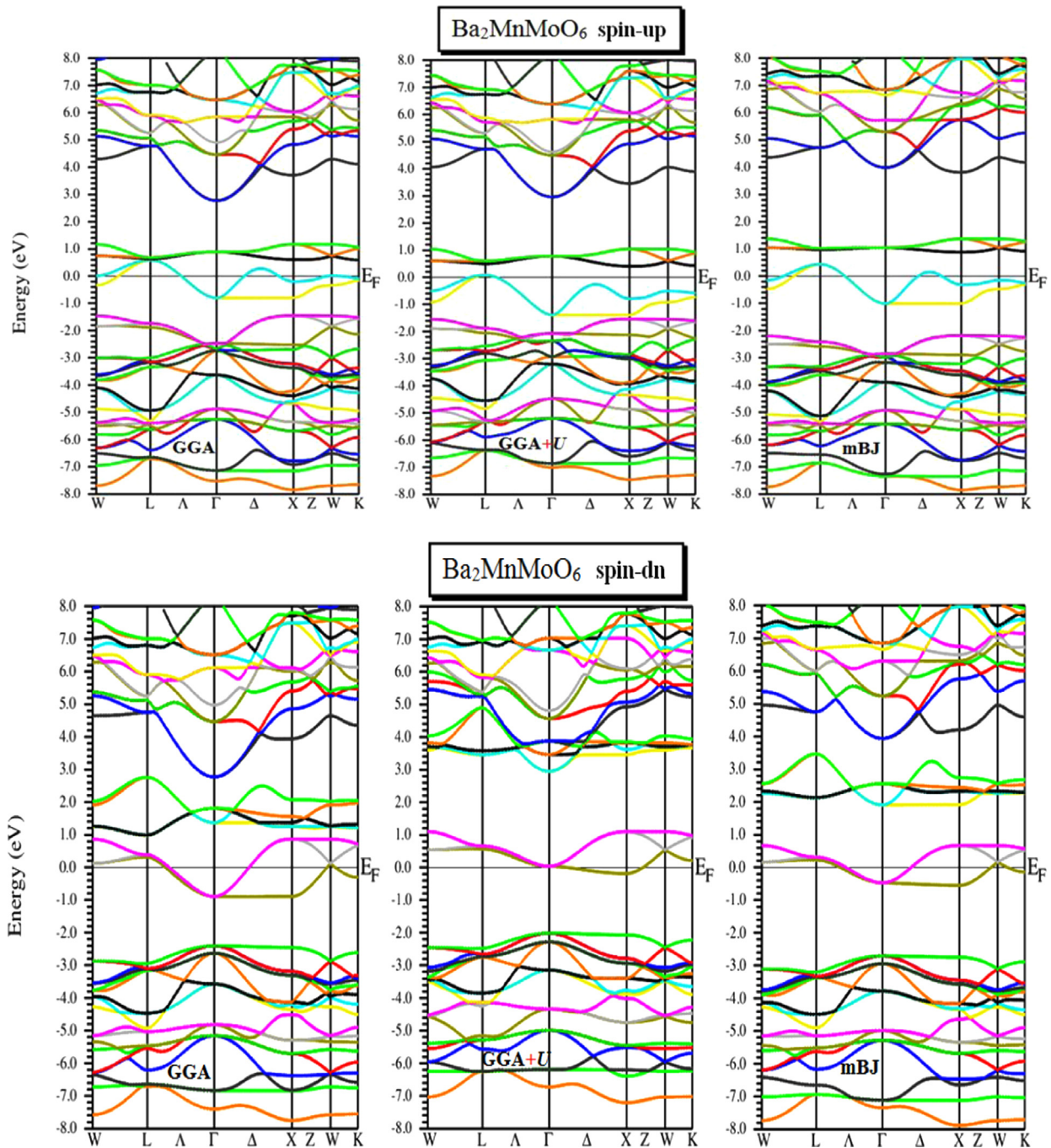


Fig. 4. Spin-up and spin-down band structures of $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ using GAA, GGA+ U and mBJ-GGA.

–5.0 eV and –2.5 eV is mainly dominated by the O (2p) states and between –2.5 eV and 2.5 eV both spin channels are principally due to Cr (3d), O (2p) and Mo (4d) states. It is also clear that in spin down, the Mo (4d) states cross Fermi level and hence the material exhibits metallic behavior. On the other hand, after the introduction of Hubbard coefficient U , the gap is enlarged; this is referred to the effect of repulsion energy in GGA+ U treatment, which influences the positions of Cr (3d) and Mo (4d) states in particular in spin-up channel. Moreover, the mBJ improves half-metallic gaps for various half-metallic materials [46]. So, from Fig. 8, we can see that the mBJ-GGA gives a wider band gap than the GGA and GGA+ U approaches. In addition for all calculations we observed that the difference between majority and minority spins is mainly

due to the hybridization of Mo (4d) and O (2p) states.

3.2.2. Charge densities

The charge densities of Ba_2VMoO_6 and $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ for (1 0 1) planes have been investigated in order to visualize the nature of the bond character and to explain the charge transfer. The charge spin densities for spin-up and spin-down of Ba_2VMoO_6 and $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ using GGA, GGA+ U as well as mBJ-GGA in ferromagnetic phase are shown in Figs. 9 and 10. These results show that the Ba charge density is spherical for both spin-up and spin-down states, which illustrates that the Ba-4d levels are entirely filled. The V, Mn and Mo charge densities are roughly spherical for spin-up and spin-down states, which illustrates that the V-3d, Mn-

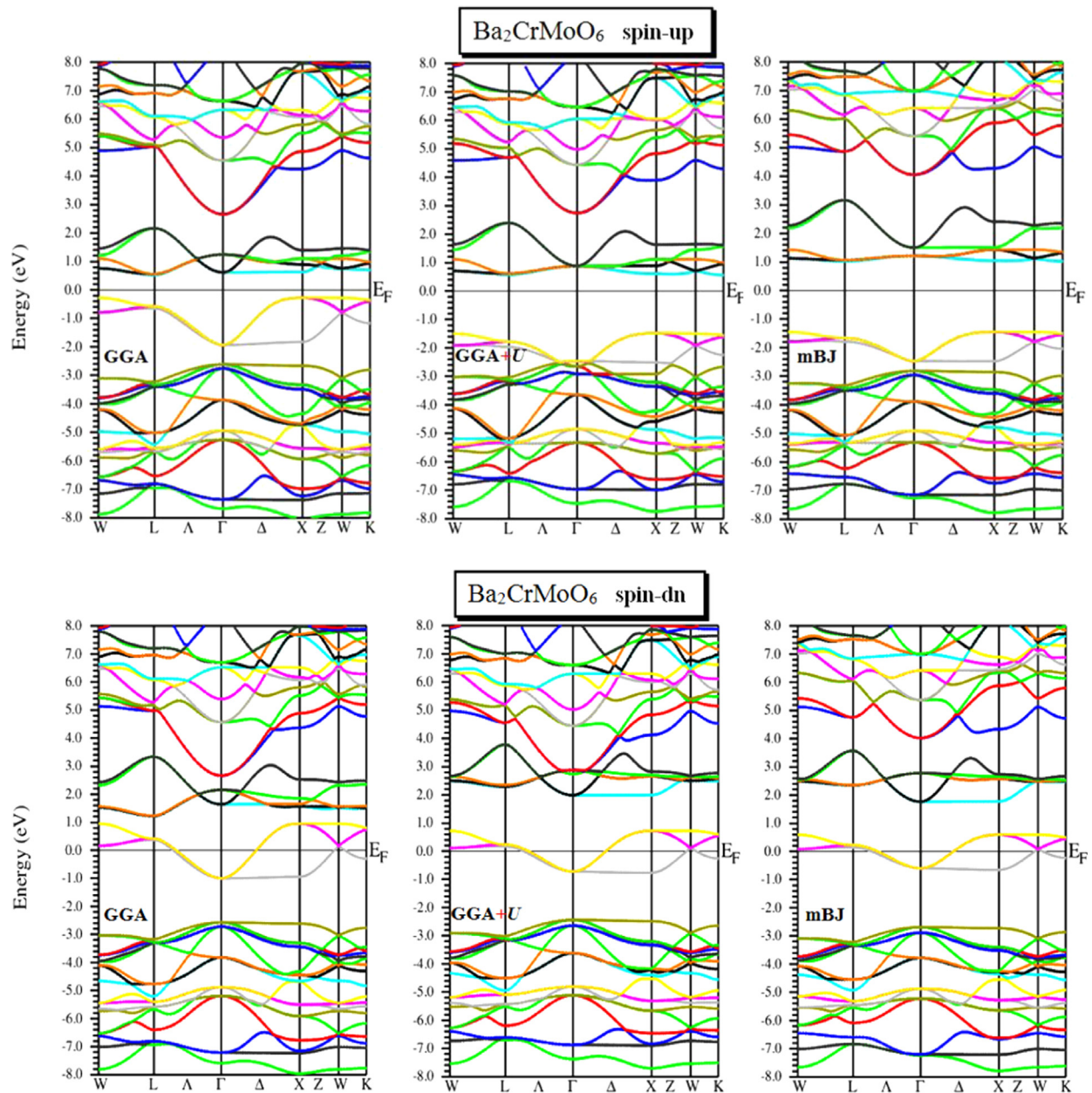


Fig. 5. Spin-up and spin-down band structures of $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ using GAA, GGA+ U and mBJ-GGA.

3d and Mo-4d levels are partially filled. Electron density distribution indicates overlapping of states in Ba with oxygen and explains the covalent nature of bond, while the nature of bond between V–O, Mn–O and Mo–O is ionic. Moreover, the Mn charge affects the bonding in spin-up more than the spin-down.

The curves of Fig. 11 show the charge spin densities for spin-up and spin-down for $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ in the (1 0 1) plane using GGA, GGA+ U and mBJ-GGA. We can clearly see that Cr charge affects the bonding in spin-up more than the spin-down states. We also notice that the Ba charge density is spherical for spin-up and spin-down states, which shows that the Ba-4d levels are entirely filled. The Mo and Cr charge densities are approximately spherical for spin-up and spin-down, which demonstrates that the Mo-4d and Cr-3d levels are partially filled. The results show that a covalent bond is connecting Ba–O atoms, while Cr–O and Mo–O presented an ionic character.

3.3. Magnetic properties

In order to calculate the magnetic properties of Ba_2XMoO_6 ($X=\text{V}$, Cr and Mn), we have optimized these compounds ferromagnetically as well as anti-ferromagnetically. The stable states were found to be ferromagnetic with positive values of the total energy difference ΔE (see Table 1). The information concerning the total, local and interstitial magnetic moments for Ba_2VMoO_6 , $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ and $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ calculated using GGA, GGA+ U and mBJ-GGA are given in Table 3.

For Ba_2VMoO_6 , the positive values of the magnetic moments of the interstitial sites and Vanadium atoms confirm that they are aligned parallel to the magnetic moments of Ba. The total magnetic moments under the GGA, GGA+ U and mBJ-GGA methods are $0.315 \mu_B$, $2.024 \mu_B$ and $2.826 \mu_B$, respectively.

For $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ the negative values of magnetic moments of Ba and Mo atoms in GGA and mBJ-GGA reduce the net magnetic

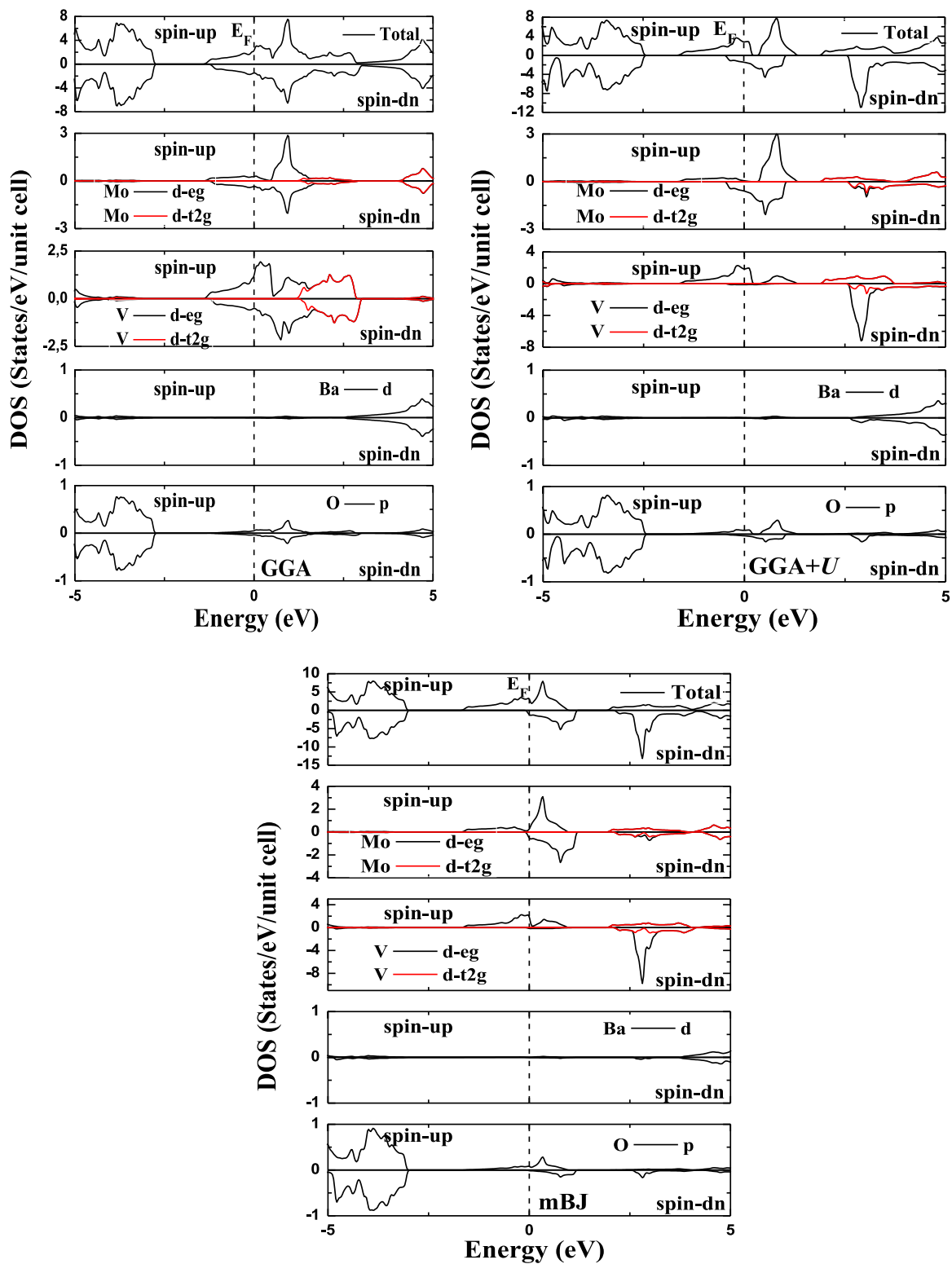


Fig. 6. Calculated total and partial density of states of Ba_2VMoO_6 from GGA, GGA+ U and mBJ-GGA. Fermi level is set to zero.

moments of the compound. So, the total magnetic moments equal to $2.914 \mu_B$ and $3.371 \mu_B$ respectively, comes from the Mn ion with a small contribution of oxygen site. The non integer total magnetic moment in Ba_2VMoO_6 and $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ confirms the metallic nature of these compounds.

The negative values of magnetic moments of the Ba and Mo

atoms with the interstitial sites in $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ reduce the net magnetic moments of the compound. Consequently, the total magnetic moments: $2.034 \mu_B$ (GGA+ U) and $2.000 \mu_B$ (mBJ-GGA) is due to the Cr ion with a small contribution of oxygen site. The integer value of the total magnetic moment confirms the half metallicity of this compound.

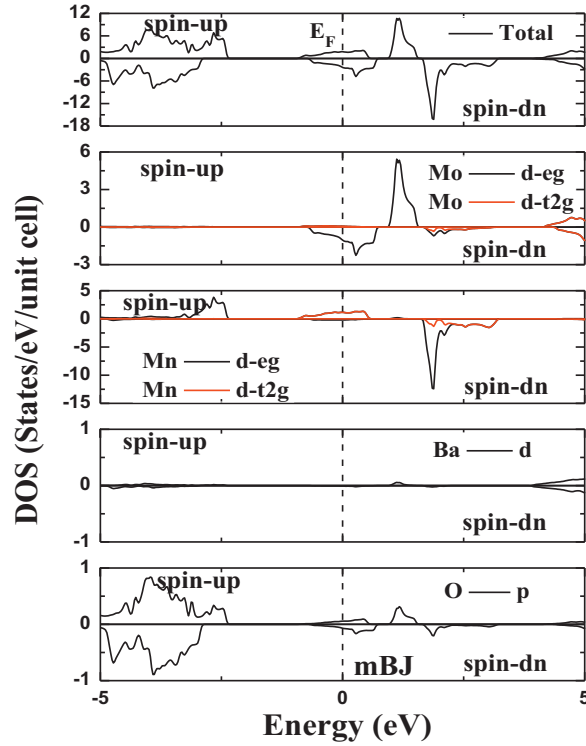
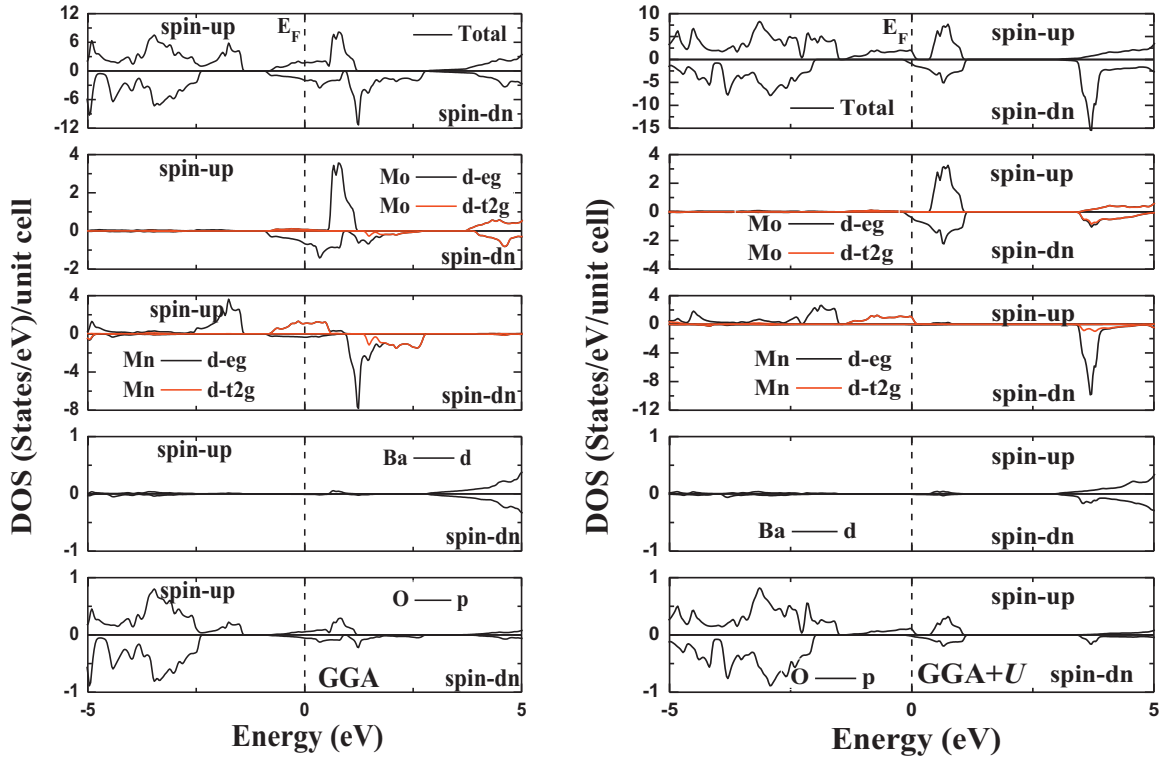


Fig. 7. Calculated total and partial density of states of $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ from GGA, GGA+ U and mBJ-GGA. Fermi level is set to zero.

Table 2
Calculated Crystalline field splitting and exchange splitting for X states and Mo states (eV).

	Ba_2VMoO_6		$\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$		$\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$	
	GGA+ U	mBJ-GGA	GGA+ U	mBJ-GGA	GGA+ U	mBJ-GGA
$\Delta E_{\text{crystal}}(\text{X-d})$	0.625	1.018	1.388	1.815	0.544	0.326
Δe_g	1.306	1.224	1.849	4.027	1.115	0.707
Δt_{2g}	0.625	1.088	3.265	1.115	1.170	1.142
$\Delta E_{\text{crystal}}(\text{Mo-d})$			2.449	2.639		
Δe_g				0.130		0.326
Δt_{2g}				1.251		

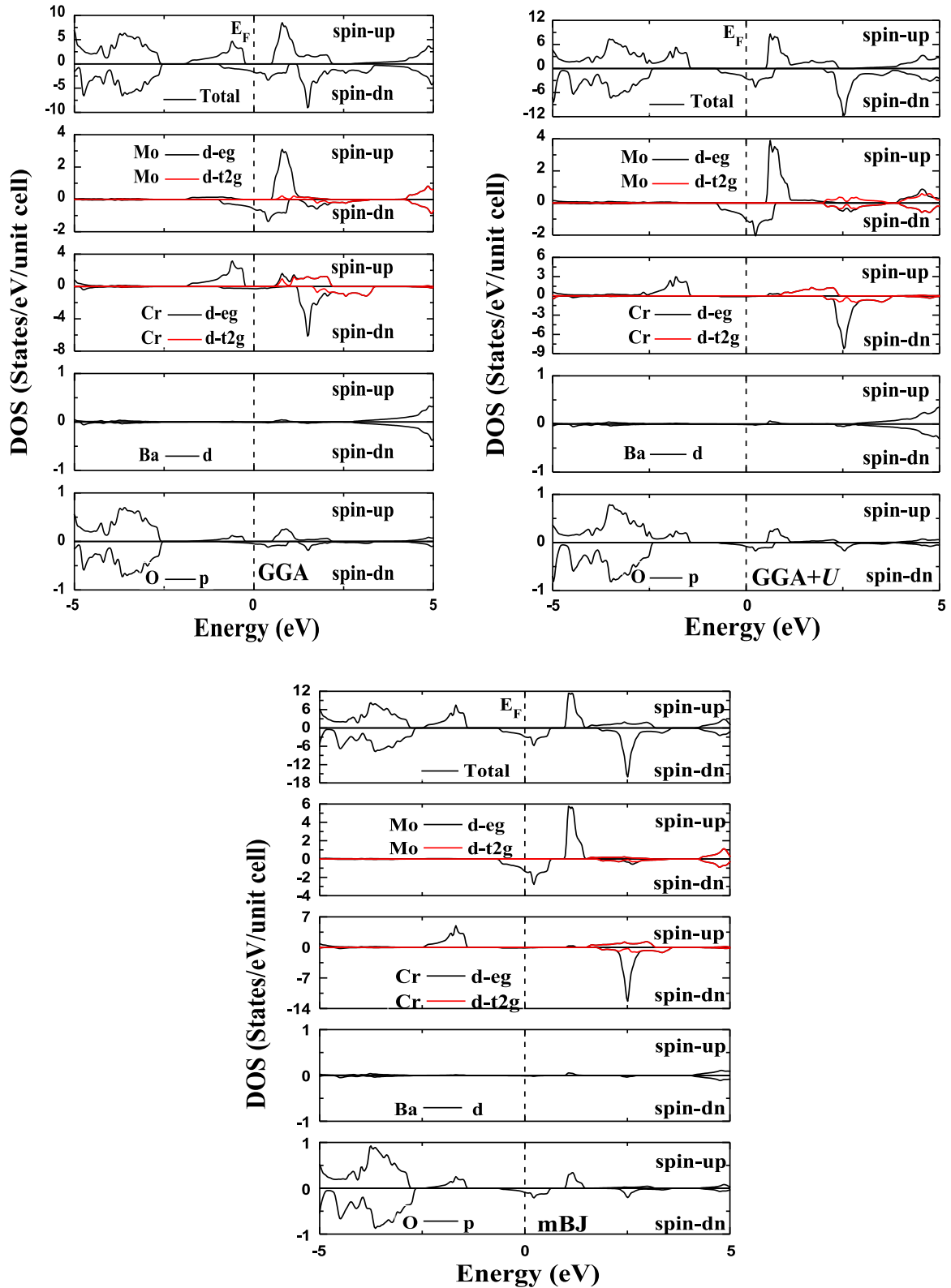


Fig. 8. Calculated total and partial density of states of $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ from GGA, GGA+U and mBJ-GGA. Fermi level is set to zero.

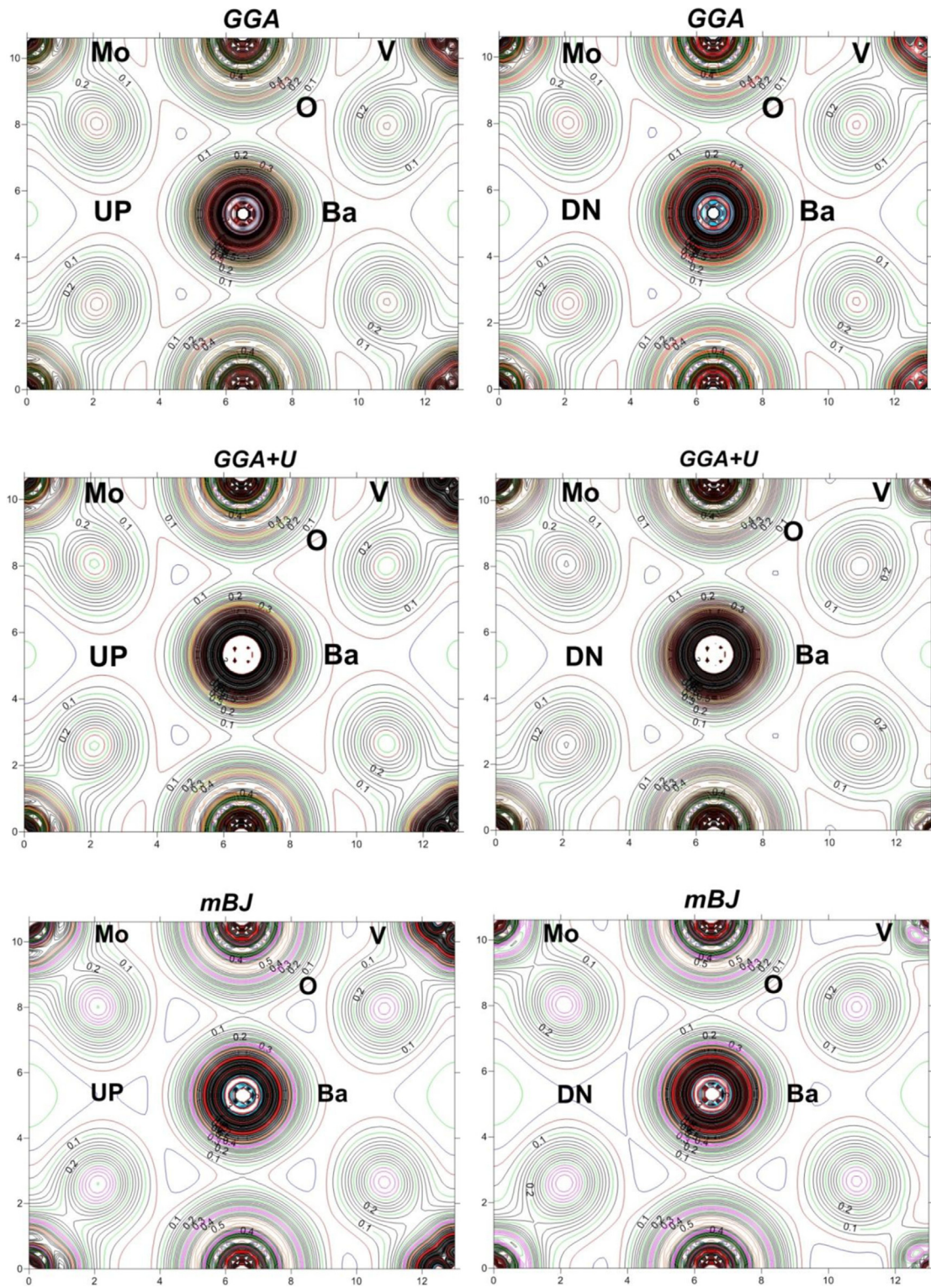


Fig. 9. Charge density for the spin-up and spin-down states of (1 0 1) plane for ferromagnetic Ba_2VMO_6 using GGA, GGA+U and mBJ-GGA.

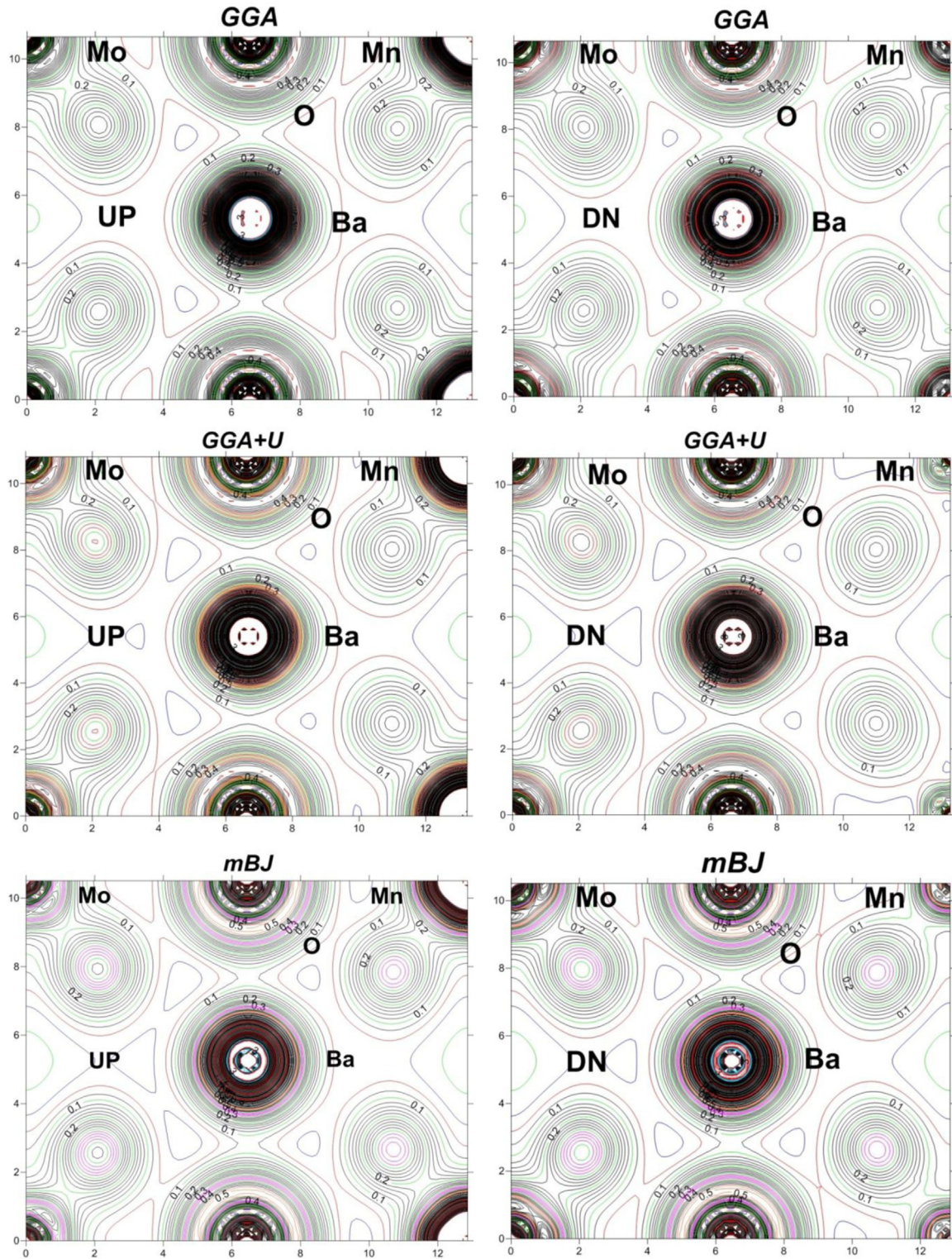


Fig. 10. Charge density for the spin-up and spin-down states of (1 0 1) plane for ferromagnetic $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ using GGA, GGA+U and mBJ-GGA.

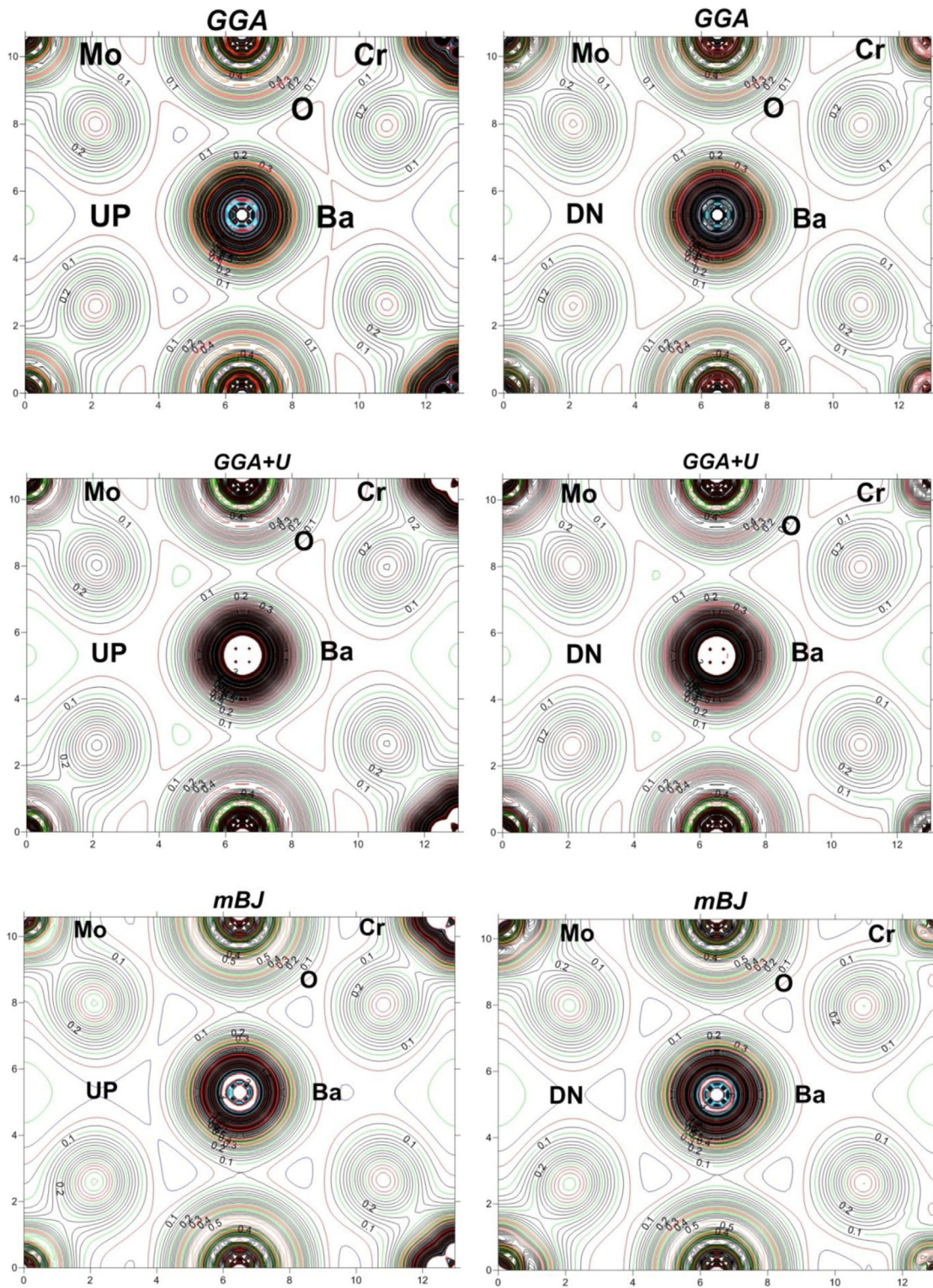


Fig. 11. Charge density for the spin-up and spin-down states of (1 0 1) plane for ferromagnetic Ba_2CrMo_6 using GGA, GGA+U and mBJ-GGA.

Table 3
Calculated total (μ_{Cell}), local and interstitial (μ_{inst}) magnetic moments in the units of (μ_{B}) for Ba_2XMoO_6 (X=V, Cr and Mn).

	Ba_2VMoO_6			$\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$			$\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$		
	GGA	GGA+U	mBJ	GGA	GGA+U	mBJ	GGA	GGA+U	mBJ
μ^{Ba}	0.000	0.001	0.002	−0.002	−0.004	−0.003	−0.003	−0.001	−0.004
μ^{X}	0.300	1.593	1.725	2.147	2.459	2.472	3.073	4.177	3.630
μ^{Mo}	−0.029	0.088	0.505	−0.298	−0.437	−0.543	−0.287	0.067	−0.361
μ^{O}	0.002	0.000	0.010	0.012	0.004	0.029	0.019	0.027	0.028
μ^{Cell}	0.315	2.024	2.826	2.000	2.034	2.000	2.914	4.776	3.371
μ^{inst}	0.030	0.344	0.530	0.080	−0.001	−0.102	0.021	0.370	−0.061

4. Conclusion

To investigate the structural, electronic and magnetic properties of ordered double perovskites Ba_2VMoO_6 , $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ and $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$, a systematic study was performed using the FP-LAPW method within the GGA, GGA+U as well as mBJ-GGA. The calculated structural parameters of cubic Ba_2XMoO_6 with X=V, Cr and Mn are in good agreement with the experimental values. The GGA, GGA+U and mBJ-GGA calculations depicted well the half-metallic ferromagnetic ground state for $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ with an indirect band-gap. Furthermore, a metallic ferromagnetic character is observed in $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ and Ba_2VMoO_6 . The obtained results show that the best method to use is mBJ-GGA for $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ because the value of band gap is very close to the experimental one. Moreover, for $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ and Ba_2VMoO_6 , it is better to use the GGA+U because it permits to correct the underestimation introduced by GGA method.

References

- [1] A. Yanase, K. Siratori, J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 312–317.
- [2] (a) K. Schwartz, J. Phys. F: Met. Phys. 16 (1986) L211;
(b) J.M.D. Coey, M. Venkatesan, J. Appl. Phys. 91 (2002) 8345–8350.
- [3] W. Pickett, D. Singh, Phys. Rev. B 53 (1996) 1146–1160.
- [4] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen, Science 264 (1994) 413.
- [5] R. Von Hemholt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Shultz, K. Samwer, Phys. Rev. Lett. 71 (1994) 2331.
- [6] K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, Nature 395 (1998) 677.
- [7] M. García-Hernández, J.L. Martínez, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, J. A. Alonso, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 2443.
- [8] B.G. Kim, Y.S. Hor, S.W. Cheong, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 388.
- [9] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, Phys. Rev. B 59 (1999) 11159.
- [10] H.-Y. Hwang, S.-W. Cheong, N.P. Ong, B. Battlogg, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 2041.
- [11] M. Ullah, S.A. Khan, G. Murtaza, R. Khenata, N. Ullah, S.B. Omran, J. Magn. Mater. 377 (2015) 197.
- [12] Falak Sher, J. Paul Attfield, Solid State Sci. 8 (2006) 277–279.
- [13] Benjamin Gray, Ho. Nyung Lee, Jian Liu, J. Chakhalian, W. Freeland, Appl. Phys. Lett. 97 (013105) (2010) 1.
- [14] C.M. Bonilla, D.A. Landinez, J. Arbey, E. Vera Lopez, J. Roa-Rojas, Phys. B 398 (2007) 208.
- [15] J. Cheng, Z.Q. Yang, Phys. Status Solidi B 243 (6) (2006) 1151.
- [16] Z. Szotek, W.M. Temmerman, A. Svane, L. Petit, H. Winter, Phys. Rev. B 68 (2003) 104411.
- [17] Y.D. Li, C.C. Wang, Q.L. Lu, S.G. Huang, H. Wang, C.S. Liu, Solid State Commun. 189 (2014) 38–42.
- [18] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [19] K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaikat, Y. Fang, Y. Lei, J. Appl. Phys. 113 (2013) 014304.
- [20] K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaikat, Y. Lei, J. Appl. Phys. 114 (2013) 034901.
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [22] P. Hohenberg, W. Khon, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [23] W. Khon, L.S. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [25] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [26] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B 83 (2011) 195134.
- [27] D.J. Singh, Phys. Rev. B 82 (2010) 155145.
- [28] D.J. Singh, Phys. Rev. B 82 (2010) 205102.
- [29] S. Gong, B.G. Liu, Physics. Lett. A 375 (2011) 1477.
- [30] S.D. Guo, B.G. Liu, Chin. Phys. B 21 (2012) 017101.
- [31] S. Gong, B.G. Liu, Chin. Phys. B 21 (2012) 057104.
- [32] Hua Wu, Phys. Rev. B 64 (2001) 125126.
- [33] Horng-Tay Jeng, G.Y. Guo, Phys. Rev. B 67 (094438) (2003) 1.
- [34] C.Q. Tang, Y. Zang, J. Dai, Solid State Commun. 133 (2005) 219.
- [35] Q.F. Li, X.F. Zhu, L.F. Chen, J. Phys. Condens. Matter 20 (255230) (2008) 1.
- [36] A. Ciucivara, B. Sahu, L. Kleinman, Phys. Rev. B 76 (2007) 064412.
- [37] L. Bi, A.R. Taussig, H. Kim, L. Wang, G.F. Dionne, D. Bono, K. Persson, Phys. Rev. B 78 (2008) 104106.
- [38] A.K. Azad, S.-G. Eriksson, S.A. Ivanov, R. Mathiew, P. Svedlindh, J. Eriksen, H. Rundlöf, J. Alloy. Compd. 364 (2004) 77.
- [39] Qin Zhang, Tao Wei, Yun-Hui Huang, J. Power Sources 198 (2012) 59–65.
- [40] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (9) (1944) 244–247.
- [41] H.-E. Mohamed Musa Saad, Phys. B 407 (2012) 2512–2518.
- [42] A. Dhahri, J. Dhahri, S. Zemni, M. Oumezine, H. Vincent, J. Alloy. Compd. 420 (2006) 15.
- [43] R. Cardona, D.A. Landinez Tellez, J. Arbey, M. Rodriguez, F. Fajardo, J. Roa-Rojas, J. Magn. Mater. 320 (2008) 85.
- [44] M.J. Martínez-Lope, J.A. Alonso, M.T. Casais, Z. Naturforschung 58b (2003) 571–576.
- [45] D.D. Sarma, S. Ray, J. Chem. Sci. 113 (5) (2001) 515–525.
- [46] S.D. Guo, B.G. Liu, Eur. Lett. 93 (2011) 47006.