REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par :

MEKID Mohamed Amine
AICHAOUI Cherif

Thème :

Etude de premier principe des propriétés magnétiques et électroniques de l'oxyde $BaMnO_3$

Soutenu publiquement le : 24 / 06 /2019, devant le jury composé de :

Mme. AMARI.M	Grade : MCB	Université de Médéa	Président
Mr. DEHBAOUI .M	Grade : MCA	Université de Médéa	Examinateur
Mme. LACHNANI.H	Grade : MAA	Université de Médéa	Examinateur
Mme. CHERAIR .I	Grade : MCB	Université de Médéa	Encadreur
Mr. BOUCHAREF.M	Grade : MCB	Université de Médéa	Co-encadreur

Année universitaire :2018/2019

ملخص

نقدم هذا العمل لدراسة بنية الذرية لأكسيد بيروفسكيت BaMnO3 ، من خلال حسابات المبادئ الأولى ضمن نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، و بالاعتماد على طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا (PP- LAPW) ضمن برنامج الحساب ABINIT لتحديد الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لمركب BaMnO3 تمتلك أكاسيد البيروفسكيت مجموعة واسعة من الخصائص الفيزيائية ، والتي من المحتمل أن تكون مهمة للعديد من التطبيقات التكنولوجية. الغرض الرئيسي من هذه الدراسة هو فهم عميق لخصائص الفيزيائية لـ: BaMnO3 ، من أجل شرح تأثير العنصر Mn على الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لهذا النظام. وبينت النتائج المحصل عليها ان المركب مستقر في الحالة المغناطيسية G-AFM و أنها تتفق مع القيم التجريبية والنظرية المتحصل عليها في دراسات اخرى .

كلمات مفتاحية

أكسيد بيروفسكيت، نظرية الكثافة الوظيفية، نظرية الامواج المستوية خطيا، ABINIT،$BaMnO_3$

Abstract

This memory presents an atomistic study of $BaMnO_3$ perovskite oxides, by first principles calculations, within The Density Functional Theory (DFT). We studied cubic perovskite materials using the method of plane waves pseudo-potential linearized augmented (PP-LAPW) implemented in the ABINIT code, to determine the structural, electronic and magnetic properties of $BaMnO_3$ compound. The electron exchange-correlation energy is described by the Generalized Gradient Approximation (GGA). Perovskite oxides possess a wide variety of physical properties, which are potentially important for many technological applications. The main purpose of this study is to deeply understand the physics in $BaMnO_3$, in order to explain the effect of the cation Mn on the electronic and magnetic properties of this system. The results are in agreement with the experimental and theatrical values.

Keywords:

perovskite oxides, The Density Functional Theory (DFT), the generalized gradient approximation (GGA), *$BaMnO_3$*, ABINIT, the cation, the method of plane waves pseudo-potential linearized augmented (PP- LAPW).

Résumé

Ce mémoire présente une étude atomistique de l'oxyde $BaMnO_3$ de structure pérovskite, par modélisation du premier principe, dans le cadre de la Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant la méthode des pseudopotentiels implémentée dans le code **ABINIT**, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques du composé $BaMnO_3$. L'énergie d'échange-corrélation des électrons est décrite par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les oxydes de structure pérovskite possèdent une grande variété de propriétés physiques, ils sont potentiellement intéressants pour de nombreuses applications technologiques. L'objectif majeur de cette étude est la compréhension des propriétés physiques dans le BaMnO3 afin de mieux expliquer l'effet du Mn sur les propriétés électroniques et magnétiques de ce système. Les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs expérimentales et théoriques disponibles.

Mots clés :

Oxyde pérovskite, la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), l'approximation du gradient généralisé (GGA), $BaMnO_3$, ABINIT.

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'université de Yahya FARES de Médéa, Faculté des Sciences, département de Sciences de la matière

Nous remercions DIEU qui nous a donné la santé, la patience et le courage de terminer ce travail jusqu'à la fin.

Nos plus sincères remerciements vont à nos parents, à nos frères et sœurs qui nous ont épaulés sans faillir. Sans eux, nous n'aurons jamais pu terminer ce mémoire

Nous souhaitons vivement remercier tous les membres du jury, Madame. Dr. AMMARI.M pour avoir présidé notre jury de mémoire, Monsieur Dr. DEHBAOUI.M pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Nos plus grands remerciements vont à Madame Dr. CHERAIR.I notre Directrice de mémoire pour le soutien et les conseils qui nous ont permis de finaliser ce travail dans les meilleures conditions.

Nous remercions aussi Monsieur Dr Boucharef Mohamed pour son co-encadrement de ce travail.

Grands remerciements pour toute l'équipe du département de Sciences de la matière, particulièrement Dr. BOUCHACHIA. . Dr. ZITOUNI.H, Dr. AHMED AMMAR.M, Dr. DEHBAOUI.M, Mme. LACHNANI.H, Mr. RADJAI. , Dr .LARDJEN, Mr Kharoubi .B

Pour finir, nous tenons à remercier toutes les familles MEKID et MEBROUKI, AICHAOUI et ROIADIA sans oublier toute la famille « BORITO », tous nos amis, particulièrement BOUZAYA.M et AOUFI.N, LAHECHE.A OUARED.M et DAHMANI.R

Table des matières

Introduction…… **(1)**

Chapitre. I Généralités et état de l'art …… **(3)**

I.1.Propriétés structurales des pérovskites…… **(4)**

I.1.1- Structure cristallographique…… **(4)**

I.1.2-Distorsions structurales…… **(5)**

Facteur de tolérance…… **(5)**

Classification de Glazer…… **(6)**

I.2. Propriétés électroniques :…… **(7)**

I.2.1. Champ cristallin…… **(8)**

I.2.2. Effet Jahn-Teller…… **(9)**

I.3. Le magnétisme dans les pérovskites :…… **(10)**

I.3.1. Moment magnétique atomique…… **(11)**

I.3.2. Différents ordres magnétiques…… **(12)**

I.3.3. Les interactions d'échanges dans les pérovskites…… **(17)**

I.4.Le BaMnO3…… **(20)**

Chapitre. II. Méthode de calcul…… **(21)**

II.1 Fondements théoriques des calculs du premier principe (ab-initio)…… **(22)**

II.1.1 Système à N-corps…… **(22)**

II.1.2 L'approximation de Born – Oppenheimer…… **(23)**

II.1.3 L'approximation de Hartree-Fock…… **(24)**

Table des matières

II.2 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)…….... (25)
II.2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn**..... (25)**
II.2.2 Les équations de Kohn –Sham**…….. (26)**
II.2.3 Fonctionnelles d'échange et corrélation **……...……... (30)**
Approximation LDA **……. (30)**
Approximation LSDA **..…….…. (31)**
Approximation GGA**...…….…….. (31)**
II.2.4 La méthode de pseudo-potentiels**…….…….……..….. (32)**
II.2.5. Théorème de Bloch et ondes plane**…….. (33)**
II.2.6 Intégration de la zone de Brillouin et points k **……...…….. (34)**
Chapitre III. Résultats et discussions……..……..……...……...… (36)
III.1. Détails de calcul……...…….…… (37)
III.2. Tests de convergence…….……..…. (37)
III.2.1. Convergence en énergie de coupure**……..…….. (37)**
III.2.2. Convergence en grille de points-k**…….....…… (38)**
III.3. Propriétés structurales…….……...……..… (39)
III.4. Propriétés électroniques……..……..……...……..… (41)
III.4.1. La densité d'état électroniques**…….……....…… (41)**
III.5. Propriétés magnétiques……...…… (44)
III.5.1. Le moment magnétique**…….……..…… (44)**
III.5.2. L'ordre magnétique**…...…….……. (45)**
Conclusion ……. (47)
Bibliographie……...…….. (49)

Table des matières

Liste des figures

Généralité et l'état de l'art

Figure. I.1 . Représentation schématique de la structure pérovskite ABO_3.

Figure. I.2 . Rotation des octaèdres dans une pérovskite.

Figure. I.3 . Représentation des trois orbitales de la couche ***p*** de l'oxygène et des cinq orbitales de la couche ***d*** de l'élément de transition.

Figure. I.4 . Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie d'orbitale d.

Figure. I.5 . Levée de dégénérescence dans un champ cristallin et par effet Jahn-Teller.

Figure .I.6 . L'orientation des spins dans les diamagnétiques.

Figure .I.7 . L'orientation des spins dans les paramagnétiques.

Figure .I.8 . L'orientation des spins dans les ferromagnétiques.

Figure .I.9 . L'orientation des spins dans les antiferromagnétiques.

Figure .I.10. L'orientation des spins dans les ferromagnétiques.

Figure .I.11. Exemple d'un couplage antiferromagnétique dans le cas de liaison de 180°.

Figure .I.12. Exemple d'un couplage ferromagnétique dans le cas de liaison de 180°.

Figure .I.13. Le super échange dans le cas de liaisons (M-O-M) à 90°.

Figure .I.14. La possibilité de transfert d'électron entre les deux cations Mn couplés antiparallèlement.

Figure .I.15. Représentation schématique du mécanisme de double échange.

Figure .I.16. La structure cristallographique du $BaMnO_3$.

Méthode de calcul

Figure. II.1. (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction.

(b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

Figure .II.2. La résolution des équations de (K.S) et Principe du cycle auto-cohérent.

Figure .II.3. Le potentiel et la fonction d'onde total (all électrons) en pointille et le pseudo-potentiel et la pseudo-fonction d'onde en contenu, le rayon de coupure.

Résultats et discussions

Figure.III.1. L'évolution de l'énergie totale en fonction de E_{cut}.

Figure.III.2. L'évolution de l'énergie totale en fonction de ngkpt.

Figure.III.3. Évolution de l'énergie totale en fonction du volume.

Figure.III.4. La densité d'états totale du $BaMnO_3$.

Figure.III.5. La densité d'états partielle du $BaMnO_3$.

Figure.III.6. Représentation des différents ordres magnétiques.

Liste des tableaux

Tableau. I.1 : Différentes distorsions possibles dans les pérovskites.

Tableau. I.3 : Classification des ordres magnétiques selon leur susceptibilité.

Tableau .III.1 : Propriétés structurales du $BaMnO_3$ cubique. Une comparaison avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux est aussi donnée.

Tableau .III.2 : Le moment magnétique totale du $BaMnO_3$ et les moments magnétiques partiels de chaque atome.

Tableau.III.3 : Les énergies totales des différents ordres magnétiques du $BaMnO_3$.

Liste des abréviations

Généralités et état de l'art

TM : Transition metal.

JT : Jahn-Teller.

FM : FerroMagnetism.

AFM : AntiFerroMagnetism.

G-AFM : AntiFerroMagnetism of G-type.

A-AFM : AntiFerroMagnetism of A-type.

C-AFM : AntiFerroMagnetism of C-type.

AFD : Antiferrodistorsives.

Méthode de calcul

HF : Hartree-Fock.

SCF : Self-Consistent Field.

DFT : Density Functional Theory.

LDA : Linear Density Approximation.

LSDA : Local Spin Density Approximation.

GGA : Generalized Gradient Approximation.

PP : PseudoPotential.

Résultats et discussions

DOS : Density Of States.

PDOS : Partial Density Of States.

Liste des symboles

Généralité et état de l'art

ABX	Pérovskite.
ABO_3	Oxyde type pérovskite.
a, b, c	Paramètres de maille de la structure pérovskite.
$Pm\bar{3}m$	Groupe d'espace.
r_A	rayon ionique du site A.
r_B	rayon ionique du site B.
r_O	rayon ionique de l'oxygène O.
d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	Des orbitales dans la sous couche *d.*
t	Le Facteur de tolérance.
t_{2g}, e_g	Les deux niveaux d'énergie dans le model du champ cristallin.
$\vec{B}$	Induction magnétique.
$\vec{M}$	L'aimantation.
$\vec{H}$	Champ magnétique.
$\vec{m}$	Le moment magnétique.
$\vec{m_l}$	Le moment magnétique orbital.
$\vec{\mathrm{L}}$	Le moment cinétique orbital.
$\vec{m_s}$	Le moment magnétique de spin.
$\vec{S}$	Le moment cinétique de spin.
$\hbar$	Le constant de Planck.
g	Le Facteur de Landé.
j	Le moment cinétique total.
$\vec{\mathrm{L}}$	Le moment cinétique orbital.
μ_B	Le magnetron de Bohr.

χ_m	La susceptibilité magnétique du milieu.
T	Le température.
T_c	Le température critique.
C	La constante de curie.
S_i et S_j	Les spins.

Méthode de calcul

Ψ	La fonction d'onde.
H	L'hamiltonien.
T_n	L'énergie cinétique des noyaux.
T_e	L'énergie cinétique des électrons.
V_{n-n}	Le potentiel d'interaction électrons-électrons.
V_{n-e}	Le potentiel d'interaction noyaux-électrons.
e	La charge de l'électron.
m	La masse de l'électron.
M	La masse du noyau.
R_k, R_l	Définissent les positions des noyaux (k) et (l) respectivement.
Z_k, Z_l	Les nombres atomiques des noyaux (k) et (l) respectivement.
$\frac{1}{\sqrt{N!}}$	La constante de normalisation.
$\rho(\vec{r})$	La densité électronique.
E_t	L'énergie totale.
V	L'énergie potentielle.
F_{HK}	Fonctionnelle universelle de (H.K).
μ	Le potentiel chimique.
V_H	Le potentiel de Hartree.
V_{xc}	potentiel d'échange et corrélation.
E_{cx}	L'énergie d'échange-corrélation.
∇	Le gradient.

Résultats et discussions

r_c	Le rayon de coupure.
E_{cut}	L'énergie de coupure.
E_0	L'énergie totale.
B_0	Le module de rigidité.
$B_0^{'}$	La dérivée du le module de rigidité par rapport la pression.
a_0	Le paramètre de maille.
$N(E)d(E)$	Le nombre d'états d'énergie compris entre les énergies E et $E+d(E)$.
E_F	L'énergie de Fermi.

Introduction

La science des matériaux joue un rôle très intéressant dans le développement technologique et la recherche scientifique. Dernièrement l'accroissement de la puissance informatique disponible ainsi que le développement d'algorithmes de plus en plus performants ont contribué à l'évolution des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique. Il est actuellement possible de caractériser les propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électrostatique. Même si l'étude pratique de systèmes complexes nécessite quelques approximations, les résultats ne dépendent d'aucun paramètre empirique ajustable. C'est la raison pour laquelle ces techniques sont communément appelées **calculs ab-initio**. Depuis 1990, ces méthodes ont été largement appliquées à l'étude des oxydes, dans le but de trouver des matériaux potentiellement utiles dans plusieurs domaines technologiques **[1]**.

Depuis plus de deux décennies, les oxydes pérovskites ont suscité un grand intérêt technologique aussi bien que fondamental, grâce à de leurs propriétés électroniques et magnétiques. Ces oxydes de type Pérovskite (particulièrement les oxydes de métaux de transition) ont attiré beaucoup d'attention car ils ont une large gamme de propriétés intéressantes telles que la ferroélectricité **[2]** et le ferromagnétisme **[3],** de plus la possibilité de moduler ou modifier leurs propriétés en fonction des paramètres externes (température, champ, contrainte, etc..), et les distorsions structurales qu'ils peuvent présenter sous l'effet de ces paramètres **[4]**. En effet, ces oxydes ont des applications intéressantes dans de nombreux domaines technologiques **[5]** tels que la microélectronique, l'énergie, les capteurs et le stockage des données. qui a progressé à pas de géant avec la découverte des matériaux pérovskites multifonctionnels ou plus précisément multiferroïques (la combinaison de deux ou plusieurs propriétés, soit la ferroélectricité, ferromagnétisme ou la ferroélasticité ...)**[6,7].**

L'objectif de notre travail est l'étude de quelques propriétés physiques d'un oxyde pérovskite à base de manganèse est le composé $BaMnO_3$ dans la phase cubique.

Dans le premier chapitre de ce mémoire nous donnons une brève description des pérovskites et ses propriétés. Nous décrivons d'abord la structure cristallographique de pérovskite, ensuite nous exposons les propriétés électroniques ; le champ cristallin et l'effet Jahn-Teller, suivi par les différents ordres magnétiques et les interactions d'échange dans les pérovskites et nous finissons par lister les travaux expérimentaux et théoriques réalisés relativement à l'oxyde $BaMnO_3$.

Dans le deuxième chapitre nous présentons la méthode de calculs utilisée est la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT). Nous exposons les différents modèles et approches permettant de modéliser les propriétés des matériaux en se basant sur les fondements de la (DFT).

Le troisième chapitre est dédié aux résultats obtenus, nous discutons par ordre les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du *BaMnO3*.

Nous finissons le mémoire en englobant les principaux résultats et en présentant les perspectives envisagées.

Chapitre I

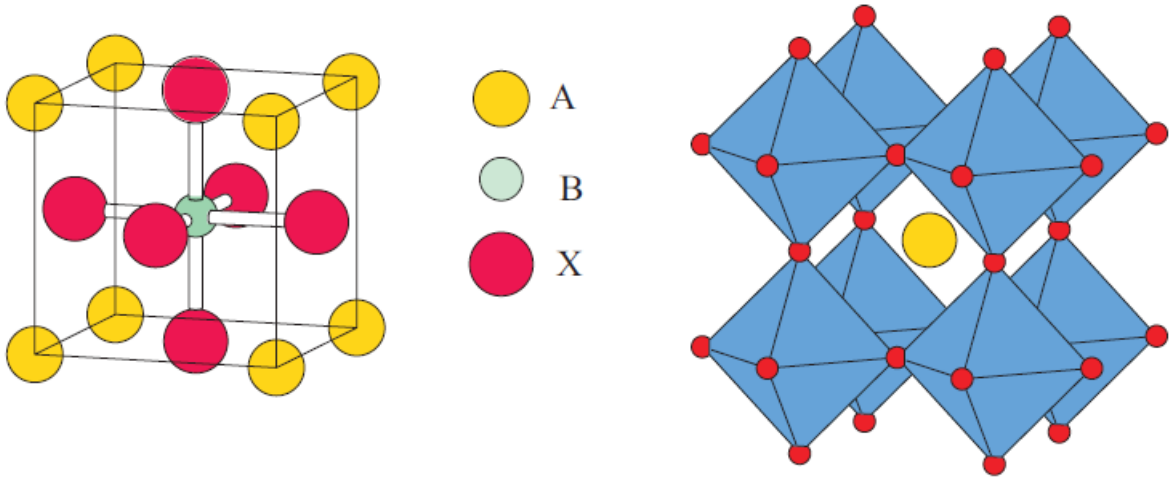
Généralités et état de l'art

Nous verrons dans ce chapitre les propriétés structurales des oxydes pérovskites, ensuite on va parler du champ cristallin et de l'effet Jahn-Teller dans les structures octaédriques, suivi par les différents ordres magnétiques et les interactions d'échange dans les pérovskites, dans le but de comprendre la particularité de ces oxydes. Finalement nous reporterons les différents travaux qui ont été réalisés sur l'oxyde pérovskite $BaMnO_3$

I-1-Propriétés structurales des pérovskites

I-1-1- Structure cristallographique :

Les oxydes pérovskites constituent une large famille d'oxydes cristallins la plus étudiée dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium ($CaTiO_3$) identifié par le minéralogiste russe **Lev Aleksevichvon Perovski.** Généralement un composé possédant une structure cristalline similaire à celle de $CaTiO_3$ décrit par la stœchiométrie ABX_3, tel que "A" représente un cation de grande taille (comme les alcalins, alcalino-terreux ou encore les terres rares), "B" représente un cation de petite taille (comme les métaux de transition) et "X" est un anion. Dans le cas des oxydes pérovskites, l'anion X correspond à l'oxygène "O". La structure pérovskite idéale ABO_3 est de symétrie cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) N° 221. C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation, B, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant relies entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes. **[8,9]**



(a) **(b)**

Figure.I.1 : Représentation schématique de la structure pérovskite ABO_3. **[10]**

La maille élémentaire représentée par la figure.I.1, est un cube avec 5 atomes occupant des positions de haute symétrie. En fait, en fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première (figure.I.1(a)), (A) se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), (B) se trouve au centre du cube, dans la position 1b (½, ½, ½), et les oxygène se trouvent au milieu de chaque face, dans la position 3c (½, ½, 0), (½,0, ½), (0, ½, ½)

Dans la deuxième façon (figure.I.1(b)), l'origine est déplacée d'un vecteur (½, ½, ½), ce qui amène (A) à occuper la position 1b (½, ½, ½), B la position 1a (0, 0, 0) et les oxygènes occupant la position 3d (½, 0, 0), (0, ½, 0), (0, 0, ½) au milieu de chaque arrête.

On peut distinguer deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

- Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$....
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$,...**[11]**

I-1-2-Distorsions structurales

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

-Déformation des octaèdres (BO6).
-Déplacements des cations B dans les octaèdres.
-Inclinaison des octaèdres.

Les deux premiers sont la conséquence des instabilités électroniques (ex. effet Jahn-Teller). Le troisième peut être réalisé par inclinaison des octaèdres (BO6) rigides reliés par le sommet. Ce type est observé lorsque le rayon du cation (A) est faible.

a- Facteur de tolérance t

Goldschmidt a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite **[12]**.

$$t = \frac{(r_a + r_o)}{\sqrt{2}(r_b + r_o)} \qquad \textbf{(I.1)}$$

Où, r_a , r_b , r_o sont les rayons ioniques respectifs des ions A, B et l'oxygène. Le facteur de tolérance t exprime un équilibre entre les longueurs des liaisons A-O et B-O et nous renseigne sur la distorsion que subit la structure telle que la déformation, la

rotation, le basculement des octaèdres ou bien la déformation du polyèdre liée aux phénomènes de dilatation thermique et de compressibilité des liaisons.

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

	t= 0.96	t=0.99	t = 1.06
	Distorsion rhomboédrique	structure cubique	Distorsion hexagonale
Distorsion orthorhombique			
	Exemples		
PbTiO3 GdFeO3 LaMnO3	RbTaO3 KNbO3	BaZrO3	BaTiO3, NaNbO3

Tableau I.1 Différentes distorsions possibles dans les pérovskites. **[13]**

b- Classification de Glazer

Les rotations d'octaèdres d'oxygènes sont considérées parmi les distorsions les plus connues au sein des oxydes pérovskites. En 1972 Glazer, a proposé une notation permettant de classer toutes les rotations d'octaèdres autour des 3 axes de la pérovskite cubique en les classifiant en 23 systèmes de tilts (un mot anglais désigne la rotation des octaèdres autour de trois axes éventuels) **[14]**. La notation de Glazer consiste à utiliser 2 symboles, le premier est une lettre (a, b ou c) pour décrire l'amplitude de la rotation autour des axes x y z respectivement **[4]**. Si l'amplitude est la même, la même lettre est utilisée pour chaque axe. Inutile le deuxième un exposant pour représenter le sens de la rotation **[15].** Si chaque octaèdre d'oxygène tourne dans la même direction (en phase) le long d'un axe, un signe "+" est associé à la lettre, tandis que le signe "-" est attribué si l'octaèdre d'oxygène tourne en opposition de phase avec l'octaèdre de la couche suivante. L'exposant "0" indique qu'il n'y a pas de rotation autour de l'axe considéré **[4]** Les trois systèmes les plus utilisés sont présentés sur la figure.I.2.

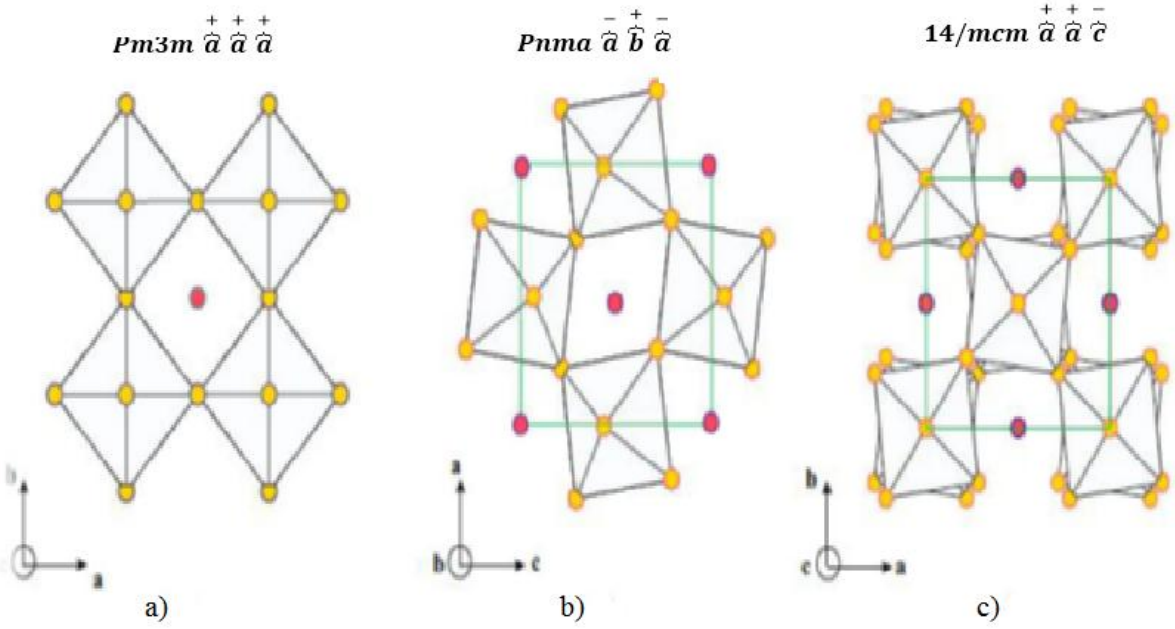


Figure.I.2 : Rotation des octaèdres dans une pérovskite **[15]**

I-2- Propriétés électroniques :

En plus des déformations structurales liées aux effets de taille des cations, les pérovskites supportent aussi des distorsions liées à des instabilités électroniques. Ces déformations peuvent être dues à l'élongation ou la décompression des octaèdres (BO6).

I-2-1- Le champ cristallin :

En 1929 et en 1935, Bethe et Van Vleck **[16]**, ont proposé un modèle électrostatique pour décrire la distribution électronique dans les sous-couches *d* ou *f* de l'atome (ou ion) central dans des entourages de diverses symétries **[13]**. Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal central et les ligands, c'est-à-dire une interaction ionique (atome centrale = charge positive ; ligand avec double libre = charge négative).

Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3*d* sont dégénérés (même énergie). Mais quand le cation (atome centrale) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands (oxygène) vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales de la couche électronique supérieure d du cation, Ces orbitales atomiques se séparent en 2 niveaux d'énergie : t_{2g} et e_g , (il y a levée de dégénérescence) **[17]**.

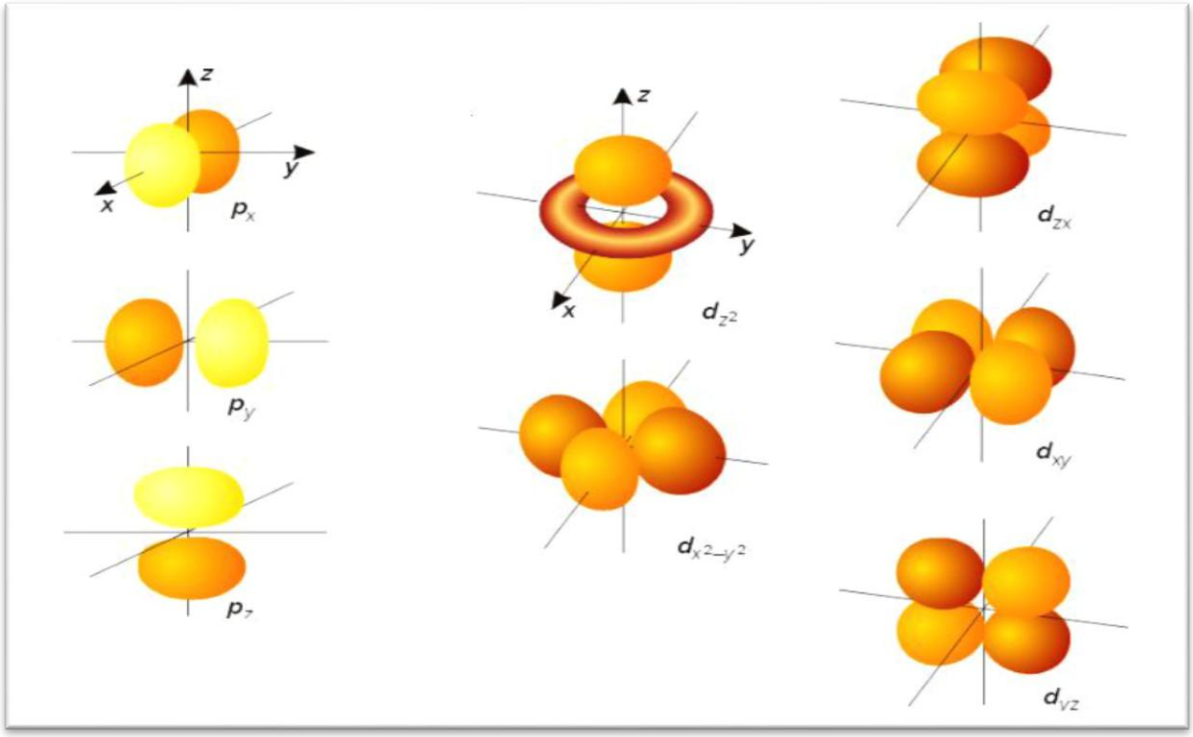


Figure.I.3 : Représentation des trois orbitales de la couche **p** de l'oxygène et des cinq orbitales de la couche **d** de l'élément de transition **[18]**.

- Les orbitales d_{xy} d_{yz} d_{xz} sont stabilisées, elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont appelées t_{2g} .
- Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées e_g **[17]**.

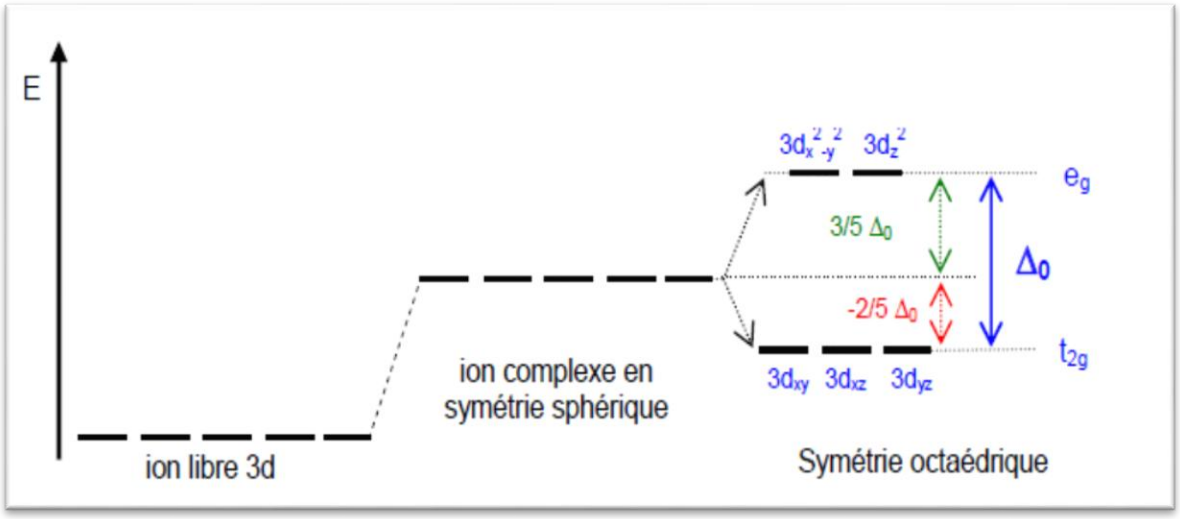


Figure.I.4 : Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie d'orbitale *d* **[17]**

Δ_0 **:** représente l'effet du champ cristallin octaédrique sur l'éclatement des orbitales *d* , en termes d'énergie, exprime la séparation des niveaux t_{2g} et e_g.

I-2-2-Effet Jahn-Teller :

Cet effet est observé dans les complexes octaédriques de certains métaux de transition, en particulier, le cuivre, le chrome, et le manganèse, placés dans un champ de ligands octaédrique. Les niveaux d'énergie subissent ensuite une deuxième levée de dégénérescence afin de minimiser l'énergie. Cela se traduit par la déformation du réseau. La loi établie par Jahn et Teller postule que, pour une occupation non symétrique des orbitales, la molécule doit subir une distorsion de manière à abaisser la symétrie et l'énergie du système. En fonction du nombre d'électrons de la couche d des cations B. C'est à dire dans un complexe octaédrique, l'effet (J.T) est principalement observable lorsqu'un nombre impair d'électrons occupe le niveau e_g car le premier coupable de cette effet est la probabilité d'existence de l'électron dans les deux orbitales ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) du niveau e_g. Chaque position de l'électron donne une dégénérescence donc une distorsion différente. La figure.I.5 explique bien cet effet **[19]**.

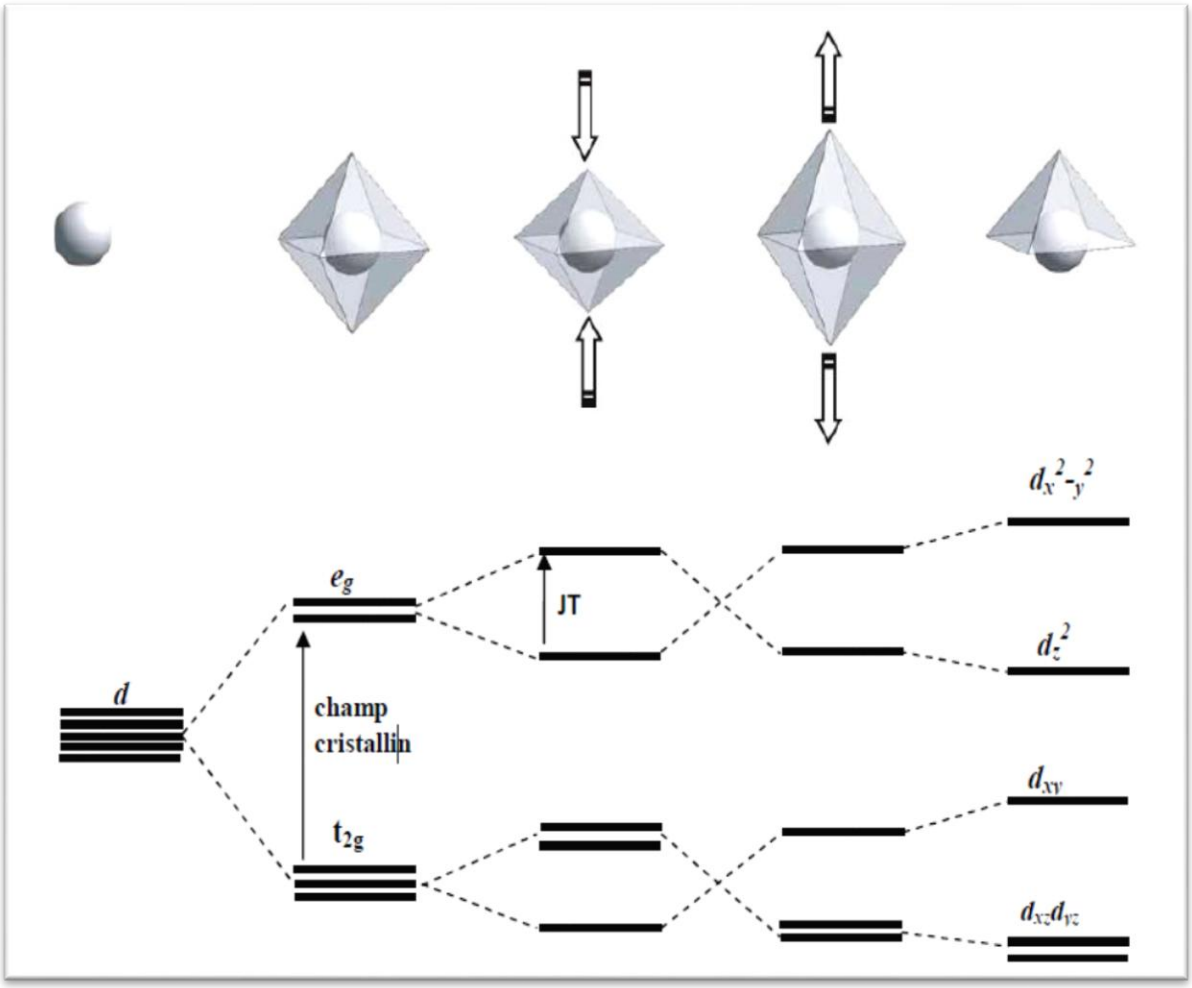


Figure.I.5 : Levée de dégénérescence dans un champ cristallin et par effet Jahn-Teller **[18].**

I.3. Le magnétisme dans les pérovskites

Maintenant nous verrons dans cette section l'origine du magnétisme dans la matière, afin d'expliquer les différentes propriétés électroniques et magnétiques des oxydes pérovskites. Nous rappellerons les différents ordres magnétiques et les interactions d'échange qui peuvent exister dans les oxydes.

Les pérovskites ont une énorme variété de propriétés électroniques et magnétiques intrigantes, cette variété est liée aux propriétés du métal sur le site central B. Les oxydes pérovskites avec des métaux de transition (TM) présentent des propriétés magnétiques qui sont principalement liées au nombre de spin quantique (S) des électrons d'orbitale d de l'ion TM.

I.3.1. Le moment magnétique atomique

Le remplissage des électrons s'effectue selon les règles de Hund c'est à dire lorsque les électrons peuvent occuper des orbitales de même énergie de différentes manières distinctes, l'état de plus basse énergie est celui où le plus grand nombre de spins sont parallèles (électrons non appariés). Le magnétisme est dû aux électrons non appariés des couches localisés *d* ou *f* (métaux de transition et terres rares) partiellement remplies, le moment magnétique atomique provient alors : **[20]**

Une combinaison vectorielle entre deux grandeurs physiques : le moment magnétique orbital $\overrightarrow{m_l}$, dû au mouvement de l'électron autour du noyau et le moment magnétique de spin $\overrightarrow{m_s}$, qui résulte de la rotation de l'électron autour de lui-même. (Voir les relations (I.2).)

$$\vec{m} = \vec{m}_l + \vec{m}_s \qquad \textbf{(I.2.a)}$$

$$\vec{m}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar}\vec{L} \qquad \textbf{(I.2.b)}$$

$$\vec{m}_s = -g\frac{\mu_B}{\hbar}\vec{S} \qquad \textbf{(I.2.c)}$$

Où : $\vec{L}$ représente le moment cinétique orbital, $\vec{S}$ le moment cinétique de spin, $\hbar$ est la constante de Planck, *g* est appelé facteur de Landé. Ce facteur ainsi que le moment cinétique total $\vec{J}$ ($\vec{J}=\vec{S}+\vec{L}$) sont déterminés par les règles de Hund. μ_B est le magnéton de Bohr, numériquement μ_B = 9,27 x10^{-24} A.m^2. **[4]**

L'aimantation $\vec{M}$, est définie comme étant la densité volumique d'un moment magnétique ou bien le moment magnétique m par unité de volume

$$\vec{M} = \frac{d\vec{m}}{dV} = \sum_i \vec{m}N_i \qquad \textbf{(I.3)}$$

Un matériau peut avoir une aimantation nulle, même si ses atomes constituants possèdent un moment non nul. Les moments magnétiques peuvent avoir des orientations aléatoires de sorte que leur somme vectorielle soit nulle. Sauf s'il y'a un champ magnétique $\vec{H}$ appliqué sur un matériau, une interaction entre les moments magnétiques se produit. Le champ donc tend à les orienter et l'aimantation $\vec{M}$ n'est plus nulle dans ce matériau.

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \qquad \textbf{(I.4)}$$

où χ_m est la susceptibilité magnétique du milieu

I.3.2. Différents ordres magnétiques

- **Le diamagnétisme :** Si on applique un champ magnétique *H* sur un composé diamagnétique ça sera une création d'une interaction de ce champ et le cortège d'électrons (mouvement orbitale des électrons). Les gaz rares, certains métaux, un grand nombre de composés organiques et certains matériaux où les ions comportent des couches électroniques complètes sont diamagnétiques à une susceptibilité relative négative, de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} ($cm^3.mol^{-1}$) et une aimantation négative.
  Les oxydes de métaux de transition avec des orbitales *d* non remplies ou n'ayant que des électrons pairs dans la bande de valence sont diamagnétiques. **[21]**



Figure. I.6. *L'orientation des spins dans les diamagnétiques.*

- **Le paramagnétisme :** les composés qui comportent des électrons non appariés sont généralement paramagnétiques. On le rencontre dans les substances dont les atomes possèdent un moment magnétique permanent mais orientés dans des directions aléatoires. Ces moments sont thermiquement désordonnés. La somme vectorielle est

nulle et donc l'aimantation $M = 0$. Sous l'application d'un champ magnétique $\vec{H}$, les moments magnétiques s'orientent et la valeur moyenne de ces derniers est modifiée. Une aimantation donc est induite et dirigée suivant $\vec{H}$; la susceptibilité est positive généralement :

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad \textbf{(I.5)}$$

Où « *C* » est la constante de Curie. **[4]**

La plupart des gaz, certains métaux (en particulier les matériaux alcalins) les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de Curie sont paramagnétique. **[22]**

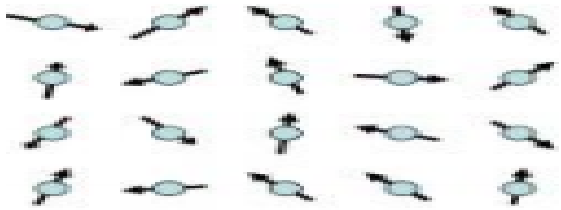


Figure. I.7. *L'orientation des spins dans les paramagnétiques.*

- **Le ferromagnétisme :** est le type de magnétisme résultant de l'alignement des moments magnétiques locaux, ces moments étant orientés parallèlement l'un à l'autre (qui possèdent la même direction et donc la somme ne s'annule pas) par une interaction mutuelle appelée couplage ferromagnétique **[23]**. Les matériaux ferromagnétiques présentent une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique extérieur, et cela au-dessous d'une certaine température, appelée la température de Curie T_c. Si $T > T_c$., l'ordre spontané disparaît donc et le corps devient paramagnétique et suit la loi de Curie-Weiss.
- La susceptibilité magnétique est donnée par la relation suivante

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_c} \quad \textbf{(I.6)}$$

La constante de Curie *C*, ainsi que la température critique T_c sont déterminés expérimentalement, en mesurant la susceptibilité à des températures différentes **[4]**.

La plupart des corps ferromagnétiques sont des métaux comme le fer, le cobalt et le nickel, mais aussi certaines terres rares (Gd, Tb, Er,...). On trouve ainsi les alliages et les oxydes de métaux de transition **[24]**.

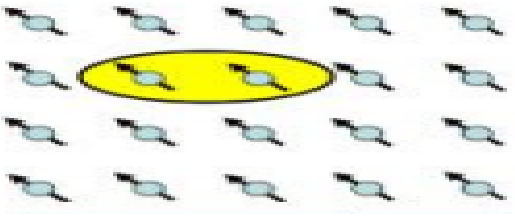


Figure.I.8. *L'orientation des spins dans les ferromagnétiques.*

- **L'antiferromagnétisme :** l'alignement antiparallèle des moments atomiques locaux, ces moments ont la même amplitude mais avec des directions opposées, donc l'aimantation globale s'annulera.

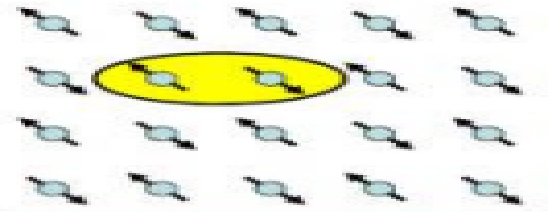


Figure.I.9. *L'orientation des spins dans les antiferromagnétiques.*

On peut distinguer plusieurs arrangements antiferromagnétiques :

Antiferromagnétisme type-A (A-AFM) : c'est un couplage antiparallèle des spins entre deux plans consécutifs. Les moments de spins au sein d'un même plan sont alignés parallèlement.

Antiferromagnétisme type-C (C-AFM) : Les moments de spin des atomes du même plan sont couplés antiparallèlement tandis que sont couplés parallèlement entre deux plans (selon l'axe z).

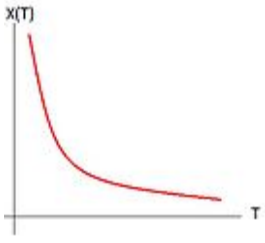
Antiferromagnétisme type-G (G-AFM) : Tous les moments de spin des atomes sont couplés antiparallèlement (dans et entre les plans).

Le Ferrimagnétisme : le couplage entre deux atomes proches voisins favorise l'alignement antiparallèle de leurs spins mais avec des amplitudes différentes conduisant à une magnétisation totale non nulle **[4]**.



Figure.I.10. *L'orientation des spins dans les ferrimagnétiques.*

On peut résumer les ordres magnétiques dans le tableau suivant :

Valeur de χ_m	**Signe de χ_m**	**Moment magnétique des atomes**	**Variation de χ_m en fonction de la température**	**Exemples**
		Diamagnétisme		
Extrêmement faible, de l'ordre de 10^{-5}	-	Aucun	χ_m = constante	Argent, or, presque tous les composés organiques
		Paramagnétisme		
Très faible, de l'ordre de 10^{-3}	+	Orientés au hasard	$\chi_m = \frac{C}{T}$ 	Platinum, Aluminium
		Ferromagnétisme		
Très grande, il peut atteindre 10^5	+	Alignés et parallèles 	Au-dessus de T_C $\chi_m = \frac{C}{T - T_c}$	Fer, Cobalt, Nickel, Aciers

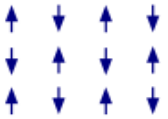
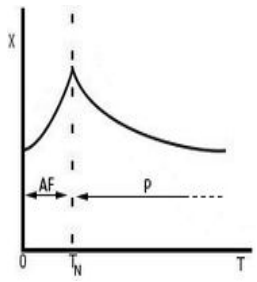
		Antiferromagnétisme		
Très grande	+	Alignés et antiparallèles 		Chrome, oxyde de manganèse,
		ferrimagnétisme		
Très grande, il peut atteindre 10^5	+	Alignés, antiparallèles et inégaux 		Ferrite de baryum

Tableau.I.3 : *Classification des ordres magnétiques selon leur susceptibilité magnétique.*

I.3.3. Les interactions d'échanges dans les pérovskites

L'occupation particulière d'un orbital spécifique permet d'optimiser non seulement les propriétés de transport, mais aussi l'état magnétique des oxydes de métaux de transition (OMT). La nature de l'ordre magnétique dans les solides est étroitement liée au caractère des interactions d'échange entre les atomes magnétiques. Heisenberg a introduit un hamiltonien qui définit l'interaction d'échange entre deux atomes i et j les plus proches voisins dans un cristal avec le spin total S_i et S_j respectivement. Ce hamiltonien d'échange s'écrit donc :

$$H = -2J_e \sum_{i,j} \overrightarrow{S_i}\ \overrightarrow{S_j} \qquad \textbf{(I.7)}$$

Où le terme J_e s'appelle intégrale d'échange.

On voit d'après cette relation que si la distance interatomique est grande, l'intégrale d'échange J_e est positive, et l'énergie est minimale si seulement si les spins S_i et S_j sont parallèles, donc le corps est ferromagnétique. Cependant, l'interaction pour Je négative (les

spins sont proches) favorise un alignement antiparallèle des spins S_i et S_j et le corps est antiferromagnétique

L'interaction responsable de l'ordre magnétique peut être de courte portée et sans intermédiaire, appelée interaction d'échange directe, ou un échange indirect, d'un intervalle moyen à travers un ion non magnétique placé entre deux atomes magnétiques non voisins. Pour les oxydes de pérovskite, l'interaction d'échange dominante est l'interaction indirecte puisque les ions magnétiques interagissent à travers un atome d'oxygène situé entre eux. Deux mécanismes sont plus probables : le super échange et le double échange.

- **Super échange :** ou (le super échange de Kramers et Anderson). Ce type d'échange indirect se trouve notamment dans les solides ioniques, est le couplage indirect entre deux cations qui sont deuxièmes voisins à travers un anion non-magnétique. **[25]**

  Le mécanisme de super-échange a été proposé pour la première fois par Kramers en 1934 lorsqu'il remarque que dans des cristaux tels que ceux des oxydes de manganèse, il y a une interaction entre les atomes de Mn malgré la présence des atomes non magnétiques d'oxygène entre eux. Ensuite en 1950 le modèle a été amélioré et développé dans les isolants par Philip Anderson **[26]**. Dans les années 1950 John B. Goodenough **[27]** et Junjiro Kanamori **[28]** ont défini un ensemble des règles qui décrivent l'interaction de super-échange, sont basées sur les relations de symétrie et les nombres d'électrons qui occupent les orbitales atomiques, aussi ces règles dépendent principalement de l'angle de la liaison (cation magnétique-oxygène-cation magnétique)

  Par exemple dans le cas de liaisons (M-O-M) à 180°, le super échange donne des couplages antiferromagnétiques entre deux cations magnétiques ont des orbitales e_g à moitié remplie, ou bien les deux orbitales vides, où même entre une orbitale pleine et une autre vide.

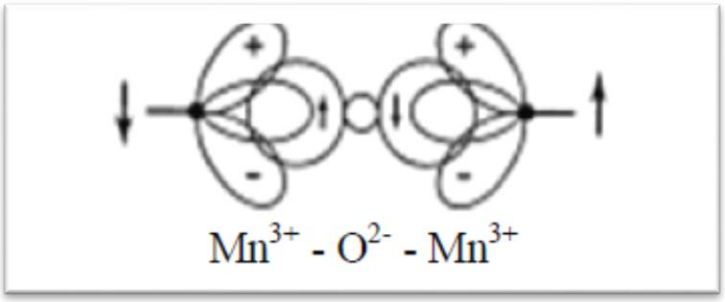


Figure.I.11. *Exemple d'un couplage antiferromagnétique dans le cas de liaison de 180°.*

Le super échange donne des couplages ferromagnétiques entre deux cations magnétiques ont des orbitales à moitié remplie et l'autre presque pleine ou presque vide.

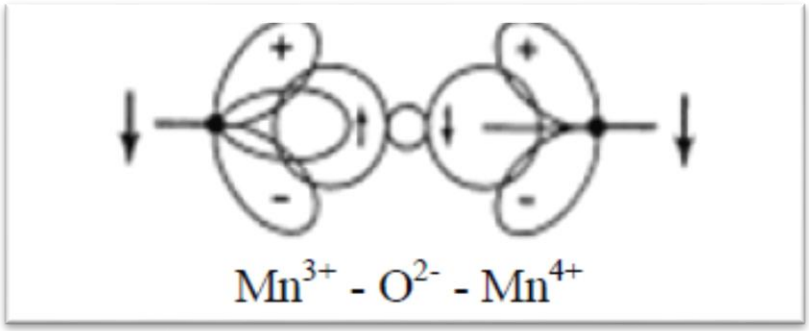


Figure.I.12. *Exemple d'un couplage ferromagnétique dans le cas de liaison de 180°.*

Dans le cas de liaisons (M-O-M) à 90°, le super échange donne des couplages ferromagnétiques entre deux cations magnétiques ayant des orbitales à moitié remplie. **[29]**



Figure.I.13. *Le super échange dans le cas de liaisons (M-O-M) à 90°.*

- **Double échange :** Ce mécanisme a été proposé en 1951 par Zener **[30]**, est une interaction entre deux cations de valence mixte (dans différents états d'oxydation) à travers un ion d'oxygène qui assure le transfert d'électrons entre ces deux cations ($Mn^{+}3$ et Mn^{+4}), qui sont séparés par une distance assez grande et pour laquelle l'échange direct (cation-cation) est improbable**. [4]** figure.I.14**.**

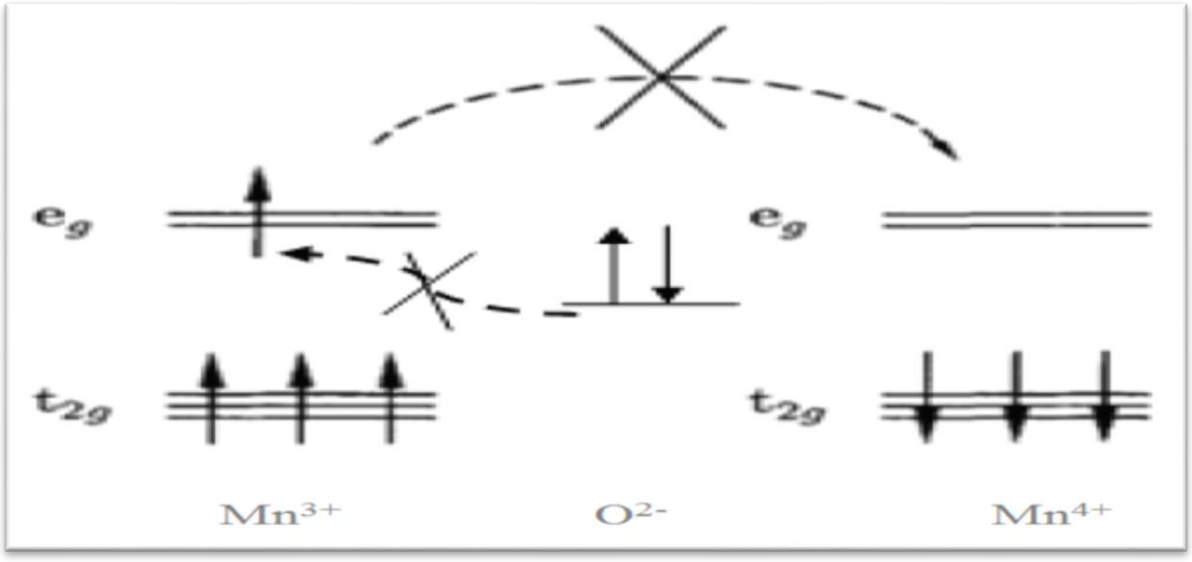


Figure.I.14. *La possibilité de transfert d'électron entre les deux cations Mn couplés antiparallèlement.*

Il se produit dans le cas de la configuration avant et après le transfert électronique, Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+} et Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{3+}, pour laquelle les ions Mn peuvent échanger leur valence par deux sauts simultanés de l'électron e_g de Mn^{3+} sur l'orbitale p de l'oxygène O^{2-} et de l'orbitale p de l'oxygène vers l'orbitale e_g vide de Mn^{4+}. Les deux électrons : celui arrivant et l'autre quittant l'oxygène doivent avoir un spin haut comme celui de l'orbitale du Mn. Ces nouveaux porteurs de charge se déplacent librement à travers le cristal et utilisés pour décrire l'échange magnétique entre deux couches minces métalliques magnétiques séparées par une autre non magnétique. Une interaction ferromagnétique entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} appelée double échange **[29]**, se produit comme le montre la figure.I.15.

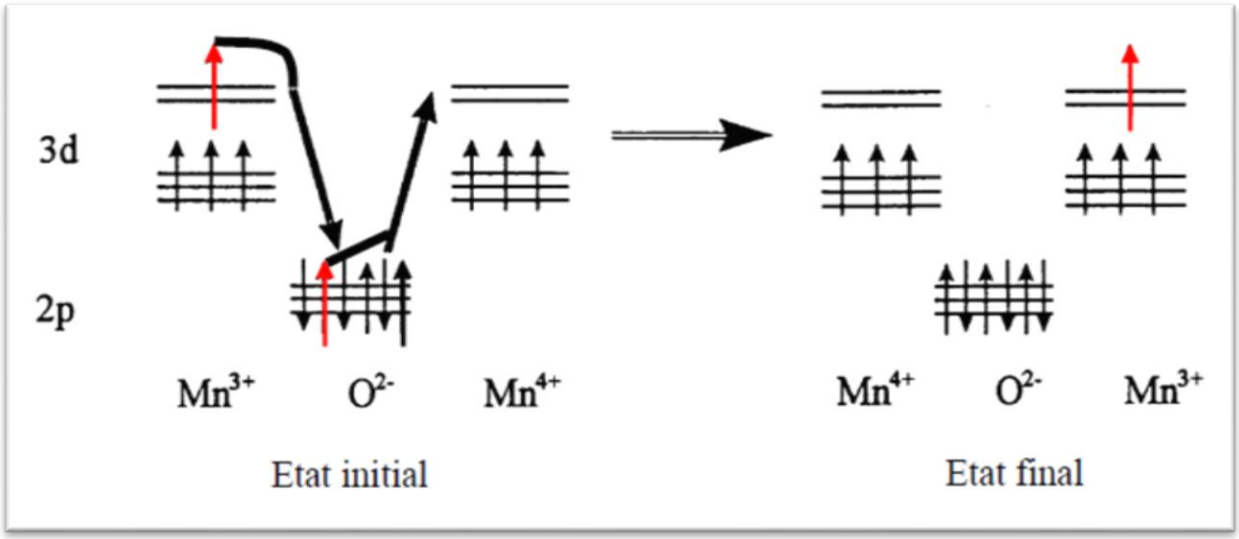


Figure.I.15. *Représentation schématique du mécanisme de double échange.*

Telle que la flèche rouge représente le spin échangé entre Mn^{3+}et Mn^{4+} via l'anion O^{2-}**[31]**.

I.3.4. Le $BaMnO_3$:

Les oxydes pérovskites de manganèse ont suscité un grand intérêt au cours des dernières décennies en raison de leurs propriétés électroniques et magnétiques particulières, comme dans le composé $BaMnO_3$. **[32]**

Le BaMnO3 se cristallise dans la phase cubique à haute température et dans l'hexagonale à basse température, le facteur de tolérance étant (**t=1.04)** telle que : (r_{Ba}=2.5 Å, r_O=0.9 Å, r_{Mn}=1.4 Å) **[33]**. Cette transition est induite par la rotation légère des octaèdres d'oxygène. Récemment, la structure cubique est la plus largement étudiée de point de vue expérimental et théorique**. [34,35,36]** Des études théoriques ont montré que la structure cubique du $BaMnO_3$ présente des instabilités ferroélectriques et antiferrodistorsives (AFD) dépendant du volume de la maille élémentaire du matériau **[37]**

Pour les mailles avec volume important, les instabilités ferroélectriques dominent. Néanmoins, la structure cubique des pérovskites du manganèse peuvent être stabilisée sous contrainte épitaxiale **[38]**

Ces propriétés intéressantes de la structure cubique du $BaMnO_3$ le font un bon candidat de dépôt en films minces et même en super-réseaux.

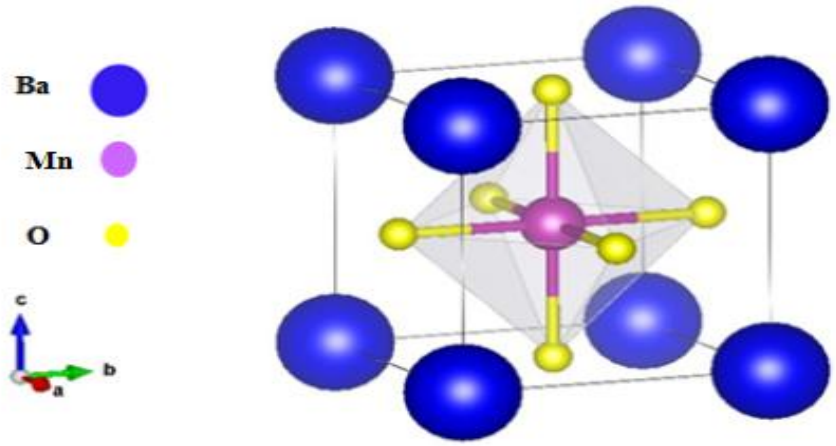


Figure.I.16 : *La structure cristallographique du $BaMnO_3$*

Chapitre II

Méthode de calcul

Les propriétés physiques d'un système solide à N-corps sont expliquées par la mécanique quantique. Ces propriétés sont décrites à l'échelle atomique en résolvant1'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce (problème à N-corps) en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de 1'équation de Schrödinger.

II.1 Fondements théoriques des calculs du premier principe (ab-initio)

II.1.1 Système à N-corps

Les matériaux (système à N-corps) sont constitués d'électrons de charge négative et de noyaux de charge positive en interaction. La fonction d'onde de N électrons dépend de 3N coordonnées spatiales et de N coordonnées de spins. Où N est le nombre d'électrons. Le problème général est d'essayer de résoudre une équation aux valeurs propres de N variables.

L'équation de Schrödinger **[39]** Indépendante du temps pour les états stationnaires est :

$$H\Psi = E\Psi \qquad \textbf{(II.1)}$$

Où $\Psi \; et \; H$ sont respectivement la fonction d'onde et l'hamiltonien du système à N-corps.

$$H_{tot} = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \qquad \textbf{(II.2)}$$

Avec :

T_n : L'énergie cinétique des noyaux

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M}\sum_k^{M'} \Delta_k \qquad \textbf{(II.3)}$$

T_e: L'énergie cinétique des électrons

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i^{N} \Delta_i \qquad \textbf{(II.4)}$$

V_{n-n}: Le potentiel d'interaction nucléaire

$$V_{n-n} = \frac{1}{2}\sum_k^{M'} \sum_{l\neq k}^{M'} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\varepsilon_0 |\overrightarrow{R_k} - \overrightarrow{R_l}|} \qquad \textbf{(II.5)}$$

V_{e-e}:Le potentiel d'interaction électrons-électrons

$$V_{e-e} = \frac{1}{2}\sum_i^N \sum_{j\neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r_i}-\vec{r_i}|} \quad \textbf{(II.6)}$$

V_{n-e}: Le potentiel d'interaction noyaux-électrons

$$V_{n-e} = -\sum_k^{M'} \sum_{i\neq k}^N \frac{e^2 Z_k}{4\pi\varepsilon_0|\vec{R_k}-\vec{r_i}|} \quad \textbf{(II.7)}$$

e: La charge de l'électron.

m : La masse de l'électron.

M': La masse du noyau.

r_i, r_j : définissent les positions des électrons (i) et (j) respectivement.

R_k, R_l : Définissent les positions des noyaux (k) et (l) respectivement.

Z_k, Z_l: Les nombres atomiques des noyaux (k) et (l) respectivement.

II.1.2 L'approximation de Born – Oppenheimer

Dans un système physique de N-corps la résolution de l'équation de Schrödinger est très difficile, des approximations sont nécessaires afin de pouvoir estimer une solution à ce problème. En 1927, Born et Oppenheimer (B.O) **[40**] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant le mouvement des électrons et des noyaux. L'hamiltonien *H* s'écrit comme la somme de deux parties électronique et nucléaire :

$$H_{tot} = H_n + H_e \quad \textbf{(II.8)}$$

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, l'idée de l'approximation de (B.O) est de négligé l'énergie cinétique des noyaux T_n et les considéré comme des positions fixes. L'énergie totale du système à N corps (électrons+ noyaux) est obtenue en ajoutant le potentiel d'interaction noyaux –noyaux V_{n-n}.

$$H_{tot} = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad \textbf{(II.9)}$$

$$H = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad \textbf{(II.10)}$$

La résolution du problème reste toujours difficile et elle nécessite d'autres approximations.

II.1.3 L'approximation de Hartree-Fock

Après l'approximation de (B.O), la résolution de l'équation de Schrödinger reste toujours difficile à cause du terme de l'interaction électron-électron et l'antisymétrie des fonctions d'onde, c'est-à-dire la fonction d'onde change le signe **[41]**.

$$\Psi(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2}) = -\Psi(\overrightarrow{r_2},\overrightarrow{r_1}) \qquad \textbf{(II.11)}$$

En 1928, Hartree **[42]** a substitué le système à N électrons en interaction par un autre système dont les électrons sont indépendants l'un à l'autre, et la fonction d'onde comme étant un produit des fonctions d'ondes mono-électroniques. L'Hamiltonien s'écrit alors :

$$H = \sum H_e \qquad \textbf{(II.12)}$$

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_e + V_{e-e} + V_H \qquad \textbf{(II.13)}$$

Mais tant que l'électron est un fermion la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport de deux particules, ce qui a été négligé par Hartree.

En1930 Fock **[43]** a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli **[44],** donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi_e = \Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,\dots\dots,\vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{bmatrix}\Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \Psi_1(\vec{r}_n)\\ \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1)\Psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \Psi_n(\vec{r}_n)\end{bmatrix} \qquad \textbf{(II.14)}$$

Avec $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ la constante de normalisation.

Malgré l'approximation de Hartree-Fock (H.F) conduit à des bons résultats en physique moléculaire mais elle est limitée dans le cas des solides cristallins.

II.2 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

En 1920, Thomas **[45]** et Fermi **[46]** ont trouvé que le système d'un gaz d'électrons peut être décrit par sa densité électronique et non pas par sa fonction d'onde. Mais cela n'a pas été utilisé qu'en 1964 par Hohenberg et Kohn (H.K) **[47].** En deux théorèmes fondamentaux pour résoudre le problème de N-corps.

II.2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

- **Premier théorème de (H.K)**

  Dans un état fondamental d'un système électronique les propriétés physiques comme l'énergie cinétique T_n, l'énergie potentielle V et l'énergie totale E_t, sont fonctionnelles de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. A partir de laquelle nous pouvons écrire l'énergie totale dans le système étudié comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}\rho(\vec{r}) + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr^3 \quad \textbf{(II.15)}$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{e-e}[\,\rho(\vec{r})] \quad \textbf{(II.16)}$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$: Fonctionnelle universelle de (H.K).

$E_{e-e}[\,\rho(\vec{r})]$: Terme d'interaction électron-électron.

- **Deuxième théorème de (H.K)**

  Le deuxième théorème de (H.K) s'appuie sur le principe variationnel la densité électronique qui minimise l'énergie du système est la densité de l'état fondamental.

$$E[\rho_0(\vec{r})] = minE[\rho(\vec{r})] \quad \textbf{(II.17)}$$

$$\mu = \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \textbf{(II.18)}$$

$$\mu = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + \frac{\partial F_{HK}\rho(\vec{r})}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \textbf{(II.19)}$$

μ: est le potentiel chimique.

La fonctionnelle universelle $F_{HK}\rho(\vec{r})$ est définie indépendamment du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, malgré cela, il n'est pas possible de déterminer de manière exacte les fonctionnelles $T_e[\rho(\vec{r})]$ et $E_{e-e}[\rho(\vec{r})]$ d'un gaz d'électrons en interaction.

II.2.2 Les équations de Kohn –Sham

Pour résoudre le problème de la fonctionnelle F_{HK}, en 1965 Kohn et Sham (K.S) **[48]** ont proposé une idée en changeant le système réel **(a)** qui contient N électrons en interaction par un système fictif **(b)** constitue un ensemble de particules non interactives comme la figure suivante :

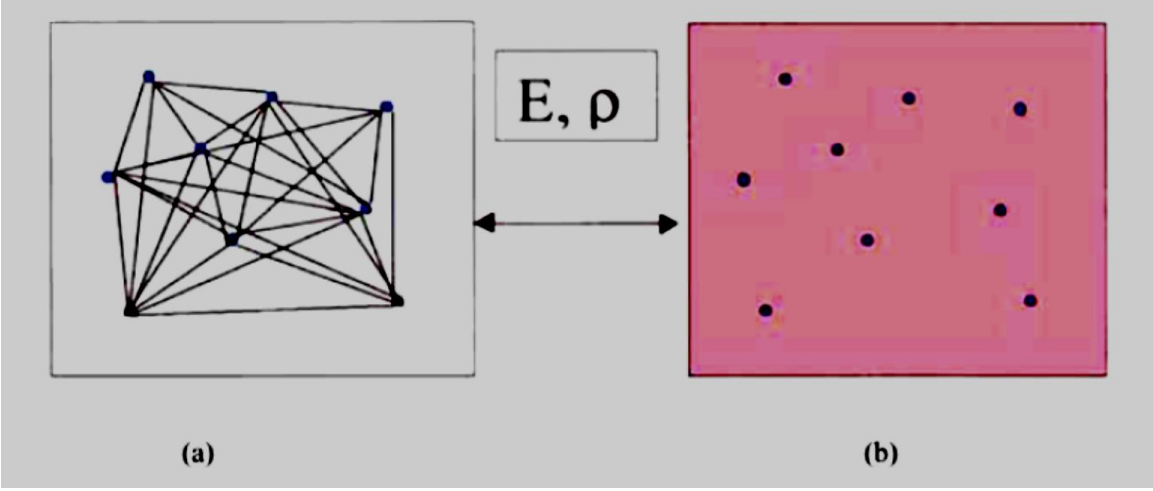


Figure.II.1:*(a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction. (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.*

À condition que les deux systèmes réel et fictif aient la même densité électronique $\rho(\vec{r})$ dans son état fondamental , l'énergie cinétique du système réel et du système fictif $T[\rho(\vec{r})]$, $T_0[\rho(\vec{r})]$ respectivement sont égaux. A partir de cela nous pouvons écrire l'énergie totale du système réel dans un potentiel externe V_{ext} sous la forme suivante:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \textbf{(II.20)}$$

Avec :

$T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique du système.

$V_H[\rho(\vec{r})]$: Le potentiel de Hartree.

$V_{xc}[\rho(\vec{r})]$: Le potentiel d'échange et corrélation.

Donc :

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_H(\vec{r})}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \textbf{(II.21)}$$

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{cx}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \textbf{(II.22)}$$

$$E_{cx}[\rho(\vec{r})] = E_c[\rho(\vec{r})] + E_x[\rho(\vec{r})] \quad \textbf{(II.23)}$$

$E_{cx}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie d'échange-corrélation.

La fonction d'onde électronique du système, peut s'écrire comme le produit antisymétrique des fonctions d'ondes mono-électroniques, qui sont obtenues en résolvant le système d'équations auto-cohérentes (SCF), En partant d'une densité initiale $\rho(\vec{r})$ de (K.S) suivante:

$$H_{KS}\Psi_e(\vec{r}) = E_e\Psi_e(\vec{r}) \quad \textbf{(II.24)}$$

Utilisant le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono électroniques dans le but d'obtenir $\Psi_e(\vec{r})$.

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} \quad \textbf{(II.25)}$$

$$V_{eff} = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \textbf{(II.26)}$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right]\Psi_e(\vec{r}) = E_e\Psi_e(\vec{r}) \quad \textbf{(II.27)}$$

Cela indique comment accéder à la densité électronique à partir des N fonctions mono électroniques $\Psi_e(\vec{r})$.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N}|\Psi_e(\vec{r})|^2 \quad \textbf{(II.28)}$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente Figure .II.2, l'ensemble de ces équations aux valeurs propres.

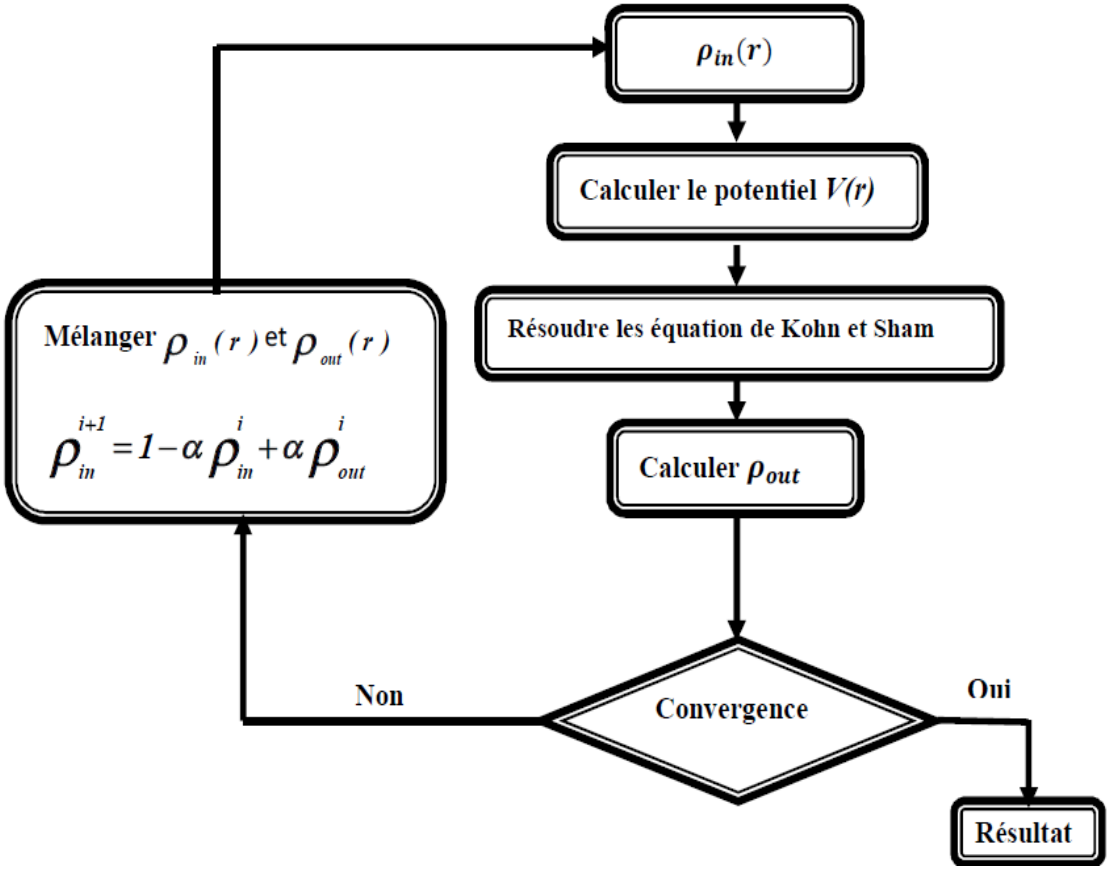


Figure.II.2 : *La résolution des équations de (K.S) et Principe du cycle auto-cohérent.*

Ce problème est résolu en l'algorithme suivant :

- Définir une densité électronique initiale.
- Résoudre l'équation de (K.S) en utilisant la densité initiale, pour trouver la fonction d'onde d'une seule particule.
- Calcule la densité électronique en utilisant la fonction d'onde définie dans l'étape précédente.
- Comparer la densité électronique calculée avec la densité initiale si elles sont égales donc la densité initiale est bien la densité électronique de l'état fondamental donc en peut calculer l'énergie totale. Sinon en recommence par l'étape 2

Ce processus donc est une méthode répétitive auto-cohérente qui permet de résoudre les équations de (K.S).

II.2.3 Fonctionnelles d'échange et corrélation

L'étude d'un système physique réel peut être ramenée à la résolution d'équation de (K.S), bien que la (DFT) soit exacte dans son principe, mais il n'y a aucune forme explicite de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{cx}[\rho(\vec{r})]$. L'introduction des approximations dans ce cas est nécessaire pour déterminer ce terme. Plusieurs types d'approximations existent :

- L'approximation de la densité locale (LDA).
- L'approximation du gradient généralisé (GGA).
- L'approximation de la densité locale de spin (LSDA).

L'approximation de la densité locale (LDA).

Pour résoudre les équations de (K.S) nous devons préciser la fonctionnelle d'échange et de corrélation, en 1965 (K.S) propose l'approximation de la densité locale **[49]**, l'énergie d'échange et corrélation d'un gaz électronique non homogène est l'énergie d'échange et corrélation E_{xc}^{ho} d'un gaz uniforme (homogène) avec une densité électronique **[50]** et une énergie d'échange et de corrélation comme exactement **[51]**.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int [\rho(\vec{r})] E_{xc}^{ho}[\rho(\vec{r})] dr^3 \qquad \textbf{(II.29)}$$

$E_{xc}^{ho}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène.

Donc le potentiel d'échange et de corrélation est donné par l'expression suivante :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = E_{xc}^{ho}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial E_{xc}^{ho}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \qquad \textbf{(II.30)}$$

L'énergie d'échange et de corrélation locale $E_{cx}[\rho(\vec{r})]$peut-être devisée en deux termes comme suit **[52]**.

$$E_{cx}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] \qquad \textbf{(II.31)}$$

Avec la partie d'échange est donnée par la formule de (F.D) **[53]**.

$$E_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \textbf{(II.32)}$$

La partie corrélation a été interpolée sur des calculs de Monte Carlo quantique afin d'obtenir une formule analytique. Pour les fonctionnelles les plus utilisées en (LDA) en trouvant celle proposée par Perdew et Wang.

L'approximation de la densité locale de spin (LSDA).

Pour les matériaux magnétiques (système magnétique), il est nécessaire d'introduire un degré de liberté supplémentaire (le spin), l'approximation (LSDA) où les densités électroniques dépendent de la polarisation spin up ↑ et down ↓. L'énergie d'échange et de corrélation $E_{cx}[\rho(\vec{r})]$ devient donc une fonctionnelle de deux types de la densité de spin up et down:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})\uparrow, \rho(\vec{r})\downarrow] = \int \rho(\vec{r})\, E_{xc}^{ho}[\rho(\vec{r})\uparrow, \rho(\vec{r})\downarrow]dr^3 \quad \textbf{(II.33)}$$

L'approximation du gradient généralisé (GGA).

L'approximation du gradient généralisé (GGA) a été introduite afin de tenir compte de l'inhomogénéité du système réel et qui ne présente pas une densité électronique uniforme **[54]**, la fonctionnelle d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient ∇ ,$E_{cx}[\rho(\vec{r})]$ s'écrire sous la forme suivante:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) E_{cx}\,[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]dr^3 \quad \textbf{(II.34)}$$

Pour un système magnétique $E_{cx}[\rho(\vec{r})]$ s'écrire sous la forme suivante:

$$E_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) E_{xc}^{\uparrow\downarrow}\,[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]dr^3 \quad \textbf{(II.35)}$$

Avec

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad \textbf{(II.36)}$$

$$\nabla\rho(\vec{r}) = \nabla\rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \nabla\rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad \textbf{(II.37)}$$

II.2.4 La méthode de pseudo-potentiels

La méthode des pseudo-potentiels est utilisée dans le but de réduire au maximum le temps de calcul sans perdre de précision. Il y'a deux types d'électrons dans l'atome les électrons de cœur, et les électrons de valence, De cette séparation : les électrons de cœur et le noyau forment un potentiel effectif agissant sur les électrons de valence est le pseudo potentiel. Il comprend toutes les interactions existantes entre le noyau et les électrons de valence, ainsi qu'entre les électrons de cœur et les électrons de valence. Les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, sont localisées près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. En outre, elles sont difficiles à représentées sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux est les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau.

L'idée du pseudo-potentiel est donc de remplacer ce potentiel complexe dû aux électrons de cœur par un potentiel ionique effectif qui aurait le même effet sur les électrons de valence.

Il existe trois grands types de pseudo-potentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Hamann **[55]**
- Le pseudo-potentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt **[56]**
- Les pseudo-potentiels "dual-espace Gaussian" introduit par Goedeckeret**. [57].**

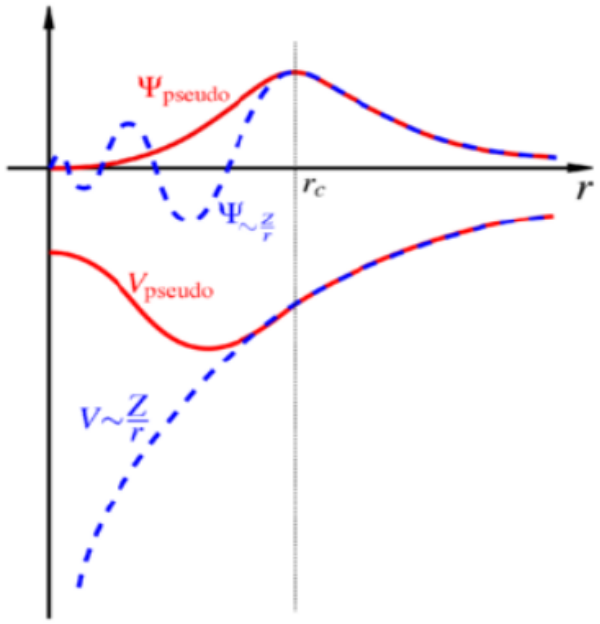


Figure.II.3 : *Le potentiel et la fonction d'onde total (all électrons) en pointille et le pseudo-potentiel et la pseudo-fonction d'onde en contenu, le rayon de coupure.*

II.2.5. Théorème de Bloch et ondes planes

Pour un solide périodique infini avec des conditions périodiques de Born-von-Karman, le théorème de Bloch s'applique, de sorte que les fonctions d'onde des particules fictives peuvent s'écrire sous forme suivante :

$$\Psi_k(r) = e^{ikr} U_K(r) \qquad \textbf{(II.38)}$$

La fonction de Bloch Ψ_k est le produit d'une onde plane par une fonction périodique dans l'espace réel qui peut donc être développée en série de Fourier. On obtient ainsi :

$$\Psi_k(r) = e^{ikr} \sum C_k(G) e^{iGr} = \sum C_k(G) e^{i(k+G)r} \qquad \textbf{(II.39)}$$

Pour décrire exactement une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait théoriquement un nombre infini d'ondes planes, ce qui est irréalisable numériquement. En pratique, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure

$$\frac{\hbar^2\ (k+G)}{2m_e} \qquad \textbf{(II.40)}$$

Une augmentation de permet d'étendre la base et d'améliorer ainsi la précision du calcul, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul.

II.2.6 Intégration de la zone de Brillouin et points k

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k. Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB).

Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack **[58]** qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct.

Ce chapitre présente les notions de bases de la DFT, développé en deux parties.

(1) Afin de résoudre le problème N-corps pour un système ($Ne+ N_N$) en interaction,

(2) Nous étions obligés de passer par des approximations d'origine quantique.

Nous avons utilisé un calcul théorique en utilisant les approches (LDA, LSDA, GGA) pour évaluer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques.

Chapitre III

Résultats et discussions

*L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés physiques (*structurales, *électroniques et magnétiques) de l'oxyde pérovskite cubique ($BaMnO_3$). Avant d'entamer le calcul de ces propriétés, Nous effectuons les tests de convergence pour l'énergie de coupure et le nombre de points-k dans la première zone de Brillouin. Nous commençons par étudier les propriétés structurales de ce composé, telles que : le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée. Ensuite nous rapportons les propriétés électroniques : les densités d'états totales et partielles. Et nous finissons par les propriétés magnétiques.*

III.1. Détails de calcul

Durant ce travail, nos calculs ont été effectués dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT). En utilisant l'approche exposée dans le chapitre II : l'approche des pseudo-potentiels à norme conservée, telle qu'elle est implémentée dans le code Abinit. Ce code ou package représente un ensemble de programmes qui détermine l'état fondamental basé sur le principe variationnel mentionné précédemment, en convergeant vers une solution ayant un minimum d'énergie.

Le code Abinit :

Abinit est un package source libre distribué sous la licence publique générale GNU, adoptant le formalisme des pseudo-potentiels pour décrire les électrons de cœur. Nous avons utilisé les pseudo-potentiels à norme conservée avec les états de valence suivants : ($5s^2 5p^6 6s^2$) pour le Baryum Ba, ($4s^2\ 3d^5$) pour le Manganèse Mn, et ($2s^2 2p^6$) pour l'oxygène O. La convergence en énergie totale est atteinte pour énergie de coupure E_{cut} de 30 *Ha*, avec une grille (Le nombre de points k utilisé dans ce travail, pour échantillonner la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque) de 8 * 8 * 8, pour une cellule élémentaire de 5 atomes.

III.2. Tests de convergence :

Pour améliorer une bonne précision de calculs, il faut faire un test de convergence de l'énergie de coupure et le nombre de points k dans la première zone de Brillouin. Dans cette section, nous allons essayer de vérifier cette convergence.

III.2.1. Convergence en énergie de coupure :

Dans cette section, nous estimons l'évolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) avec une valeur quelconque de nombre de point K. Le graphe obtenu est présenté à la figure.III.1.

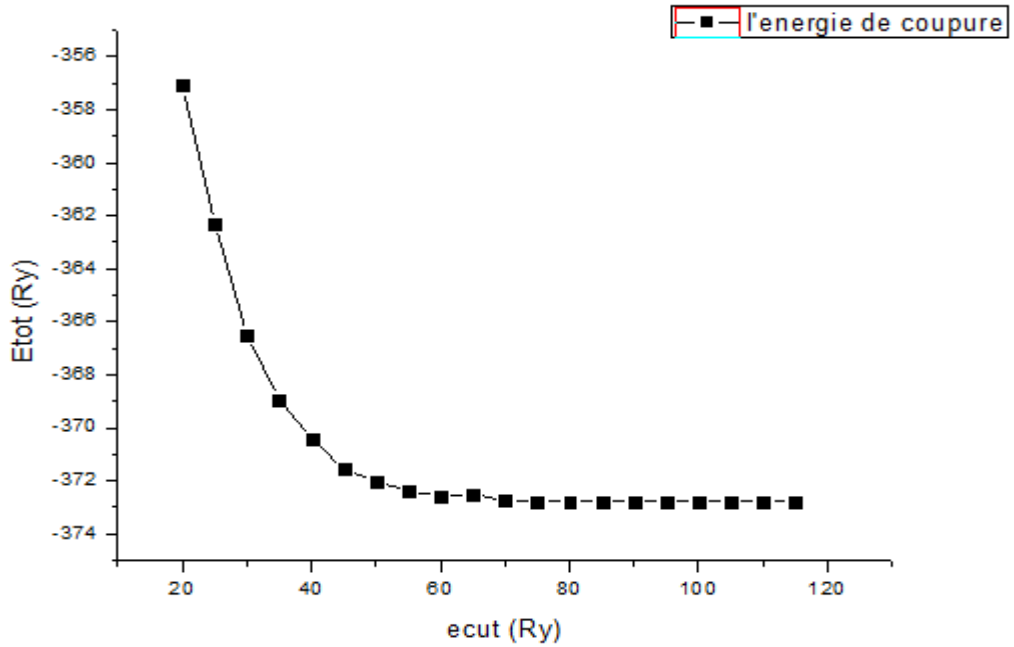


Figure.III.1. *L'évolution de l'énergie totale en fonction de* E_{cut}

Nous remarquons que la convergence est obtenue à partir d'une énergie de coupure égale à 30 *Ha* (E_{cut}=60 *Ry*), donc on peut dire que l'énergie de coupure égale à 60 *Ry*.

III.2.2. Convergence en grille de points-k :

Avec la même méthode précédente on va vérifier la convergence en grille de point k (ngkpt dans Abinit). Nous calculons l'énergie totale en utilisant le paramètre de convergence obtenu précédemment et en variant le k-point. Le graphe obtenu présenté sur la figure.III.2, montre l'évolution de l'énergie totale en fonction de ngkpt.

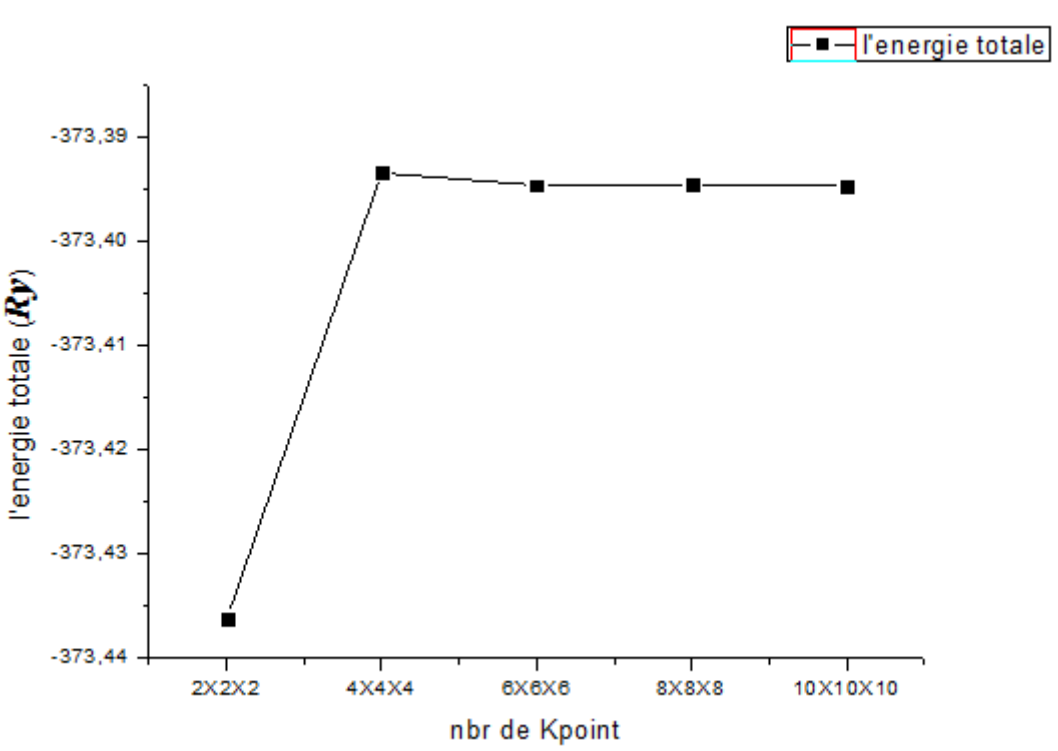


Figure.III.2. *L'évolution de l'énergie totale en fonction de ngkpt*

On peut noter que la convergence est obtenue à partir d'une grille de 8 * 8 * 8, donc on va utiliser cette grille dans nos prochains calculs.

III.3. Propriétés structurales

Dans un calcul ab-initio la détermination des propriétés structurales d'un matériau est la plus importante étape à étudier car les résultats obtenus vont nous permettre d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques. Comme nous l'avons mentionné, la (DFT) permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système atomique. Nous pouvons donc optimiser les paramètres géométriques de ce système, en calculant les énergies pour différents volumes. Le volume qui minimise l'énergie (voir la figure.III.3), est celui de l'état fondamental. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan.

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B_0'(B_0'-1)}\left(B_0'\left(1-\frac{V_0}{V}\right)+\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0'}-1\right)+E_0 \qquad \textbf{(III.1)}$$

Où E_0 B_0 B_0' sont respectivement, l'énergie totale, le module de rigidité ou de compression et sa dérivée par rapport à la pression, au volume d'équilibre V_0. Nous pouvons donc déterminer tous ces paramètres à partir des courbes $E(V)$.

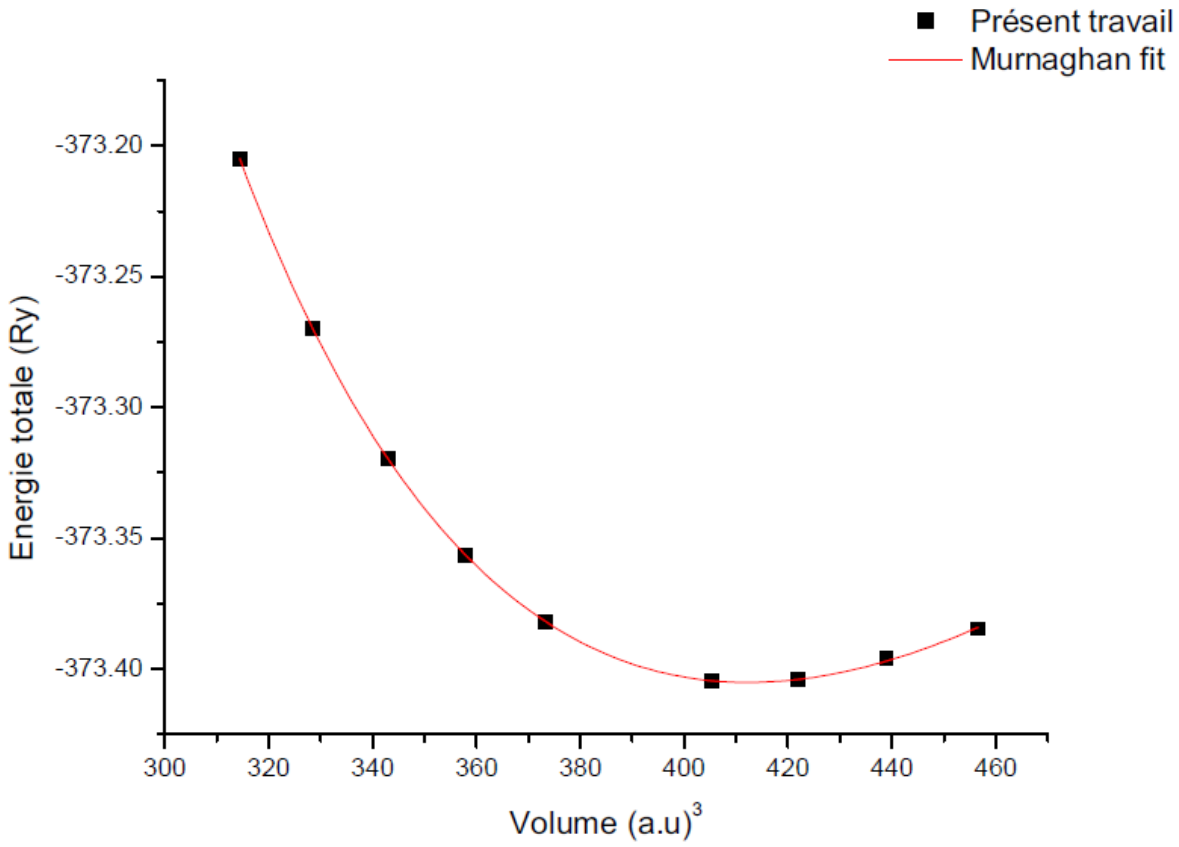


Figure.III.3. *L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume.*

Nous présentons dans le tableau .III.1 nos résultats de l'optimisation du paramètre de maille a_0 , le module de compression B et sa dérivée B' du $BaMnO_3$ dans la phase ferromagnétique cubique. Nos résultats obtenus sont en très bon accord avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

paramètres	$a_0(\AA)$	B(*Gpa*)	B’
Présent travail	3.939	156.2	4.15
		Autre travaux	
Expérimentale	4.040 **[58]**	-	-
Théories	3.936 **[59]**	-	-
	4.053 **[60]**	-	-
	3.900 **[61]**	146.6 **[61]**	-
	3.888 **[62]**	143 **[62]**	4.2 **[62]**

Tableau.III.1. *Propriété structurales du $BaMnO_3$ cubique. Une comparaison avec d’autres travaux théoriques et expérimentaux est aussi donnée.*

III.4. Propriétés électronique

Dans cette section nous allons étudier les propriétés électroniques de l’oxyde $BaMnO_3$ en calculant les densités d’états électroniques.

III.4.1. La densité d’états électronique

La densité d'états électroniques, en anglais (Density of States) ou (DOS) on la définit par la fonction $N(E)$, telle que $N(E)d(E)$ soit le nombre d'états d'énergie compris entre les énergies E et $E+d(E)$. C’est une grandeur physique trèsimportante car elle permet d'obtenir le nombre d'états compris dans un intervalle d'énergie donné et comprendre la nature de la structure électronique du matériau.

Nous avons calculé les densités d’états (DOS) totale et (PDOS) partielles du composé $BaMnO_3$ et cela dans la phase ferromagnétique cubique, en utilisant le paramètre de maille optimisé lors nos calculs des propriétés structurales.

Les densités d’états totales (DOS) et partielles (PDOS) du $BaMnO_3$ fonction de l'énergie en *Ha*, sont représentées dans les figures (III.4, III.5). Le niveau de Fermi E_F est pris comme origine des énergies.

- **La densité d'états totale :**

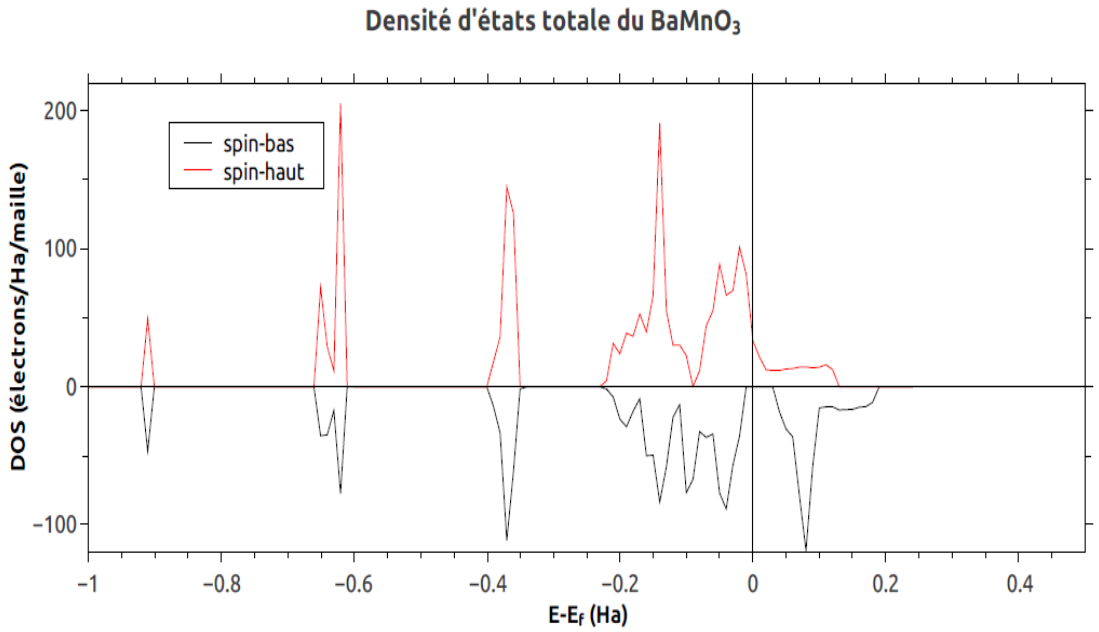


Figure.III.4. *La densité d'états totale de $BaMnO_3$*

Nous observons à partir de la densité totale un gap ouvert de valeurs dans le canal des spins minoritaires (spin-down) résultant à un comportement demi-métallique. Ceci est en accord avec les résultats de[GökhanGökoglu, Hasan Yildirim, Computational Materials Science 50 (2011) 1212–1216].

- **La densité d'états Partielles**

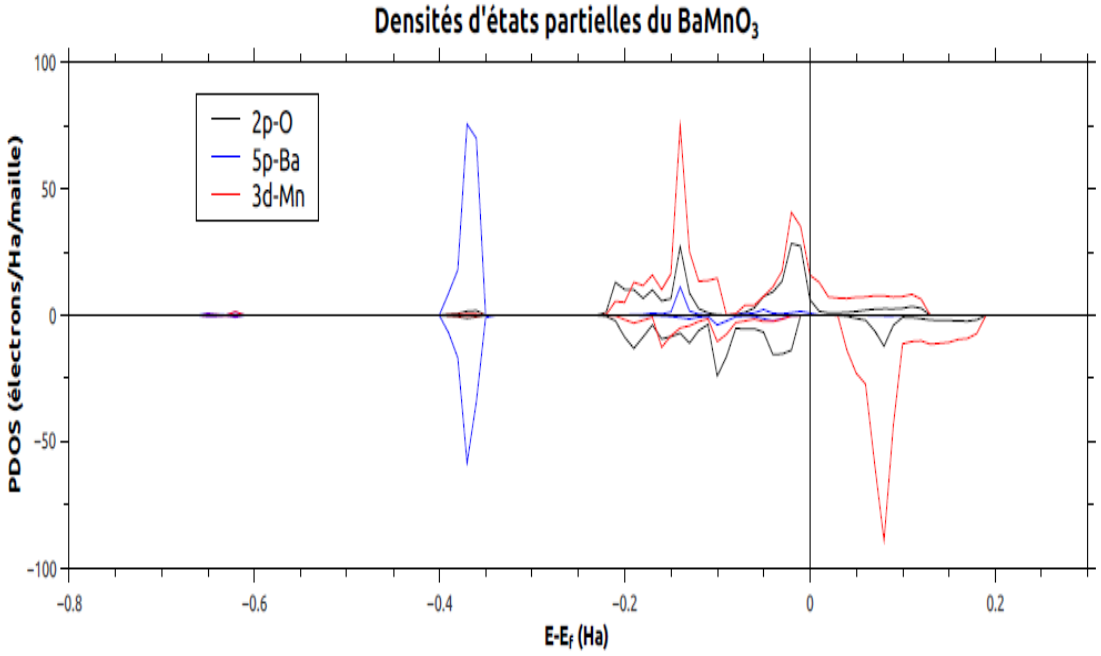


Figure.III.5. *La densité d'états partielle du $BaMnO_3$*

Les densités d'états partielles (PDOS) montrent que les états électroniques proches du niveau de Fermi proviennent essentiellement des états 3*d*-Mn. Nous remarquons aussi, une hybridation entre les états 3*d*-Mn et 2*p*-O en dessous du niveau de Fermi. Les états 5*p*-Ba sont localisés essentiellement dans la bande de valence loin du niveau de Fermi. Nous pouvons aussi observer une séparation (ou splitting en Anglais) des états 3*d*-Mn au niveau de Fermi ce qui donne le splitting d'échange de l'orbitale 3*d*-Mn.

III.5. Propriétés magnétiques

III.5.1. Le moment magnétique

Nous avons calculé le moment magnétique ou magnétisation totale du $BaMnO_3$dans la phase ferromagnétique (FM) cubique ainsi que les moments magnétiques de chaque atome (Ba, Mn, O). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

	$BaMnO_3$(μB)	**Ba(μB)**	**Mn(μB)**	**O(μB)**
Abinit	3.008	0.0012	2.7273	0.0445
	Autres travaux			
Expérimentale	-	-	-	-
Théories	**3.000 [61]**	**-**	**-**	**-**
	3.000 [63]		**2.900 [6]**	

Tableau.III.2. *Le moment magnétique total du $BaMnO_3$ et les moments magnétiques partiels de chaque atome.*

Nos résultats montrent un moment magnétique total de ~ 3 μ_B provenant essentiellement du Manganèse Mn. Notons aussi un accord avec le travail théorique de Gokhan. Ainsi que le travail de N.Hamdad **[64]**.

III.5.2. L'ordre magnétique

Afin d'étudier la phase magnétique la plus stable dans le $BaMnO_3$ cubique, nous avons calculé et comparé les énergies totales de plusieurs ordres magnétiques (voir figure .III.6).

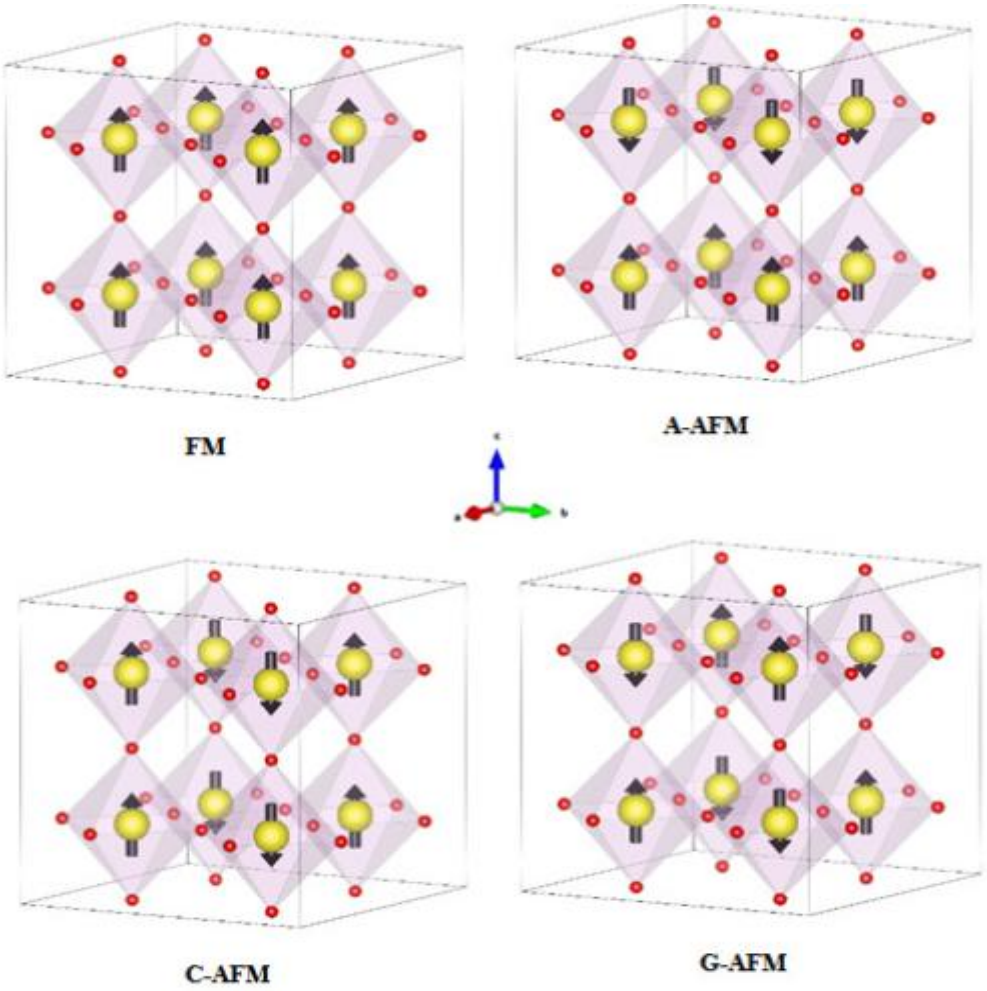


Figure.III.6 : Représentation des différents ordres magnétiques.

Des super-cellules de 2*2*2 contenant 40 atomes ont été considérées afin d'étudier les phases (FM, A-AFM, G-AFM et C-AFM). Les énergies totales de chaque phase ont été calculées et comparées à la phase non magnétique. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau.III.2

Ordre magnétique	FM	A-AFM	C-AFM	G-AFM
Δ(E) (eV/maille)	-1.107	-1.175	-1.340	-1.514

Tableau.III.3. *Les énergies totales des différents ordres magnétiques du $BaMnO_3$.*

L'énergie de la phase non-magnétique est prise comme référence.

Nous observons clairement que l'ordre (G-AFM) est le plus stable, suivi par le (C-AFM) et (A-AFM). Dans le $BaMnO_3$ les moments magnétiques Mn dans le plan sont couplés de manière antiparallèle à travers les atomes non magnétiques d'oxygène. Ce couplage est expliqué par le mécanisme du super échange de Kramers – Anderson, exposé dans le premier chapitre et ce qui donne souvent un état fondamental antiferromagnétique.

Conclusion

Dans ce travail de Master, nous avons étudié par simulations atomistiques les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'oxyde $BaMnO_3$ de structure pérovskite dans la phase cubique.

Nos calculs de premier principe (ab initio) ont été effectués dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) en utilisant la méthode de pseudo-potentiels et l'approximation d'échange et corrélation (GGA) telles qu'elles sont implémentées dans le code de calculs Abinit.

Nos résultats des paramètres structuraux obtenus sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles.

Nos calculs des densités électroniques montrent un comportement demi-métallique du $BaMnO_3$,

L'étude des propriétés magnétiques en calculant les énergies des différents ordres magnétiques nous a mené à trouver que la phase antiferromagnétique de type G est la plus stable.

Notre étude nous a permis de mieux comprendre les propriétés physiques de l'oxyde pérovskite à base du Mn en utilisant les calculs ab initio. L'objectif donc de ce mémoire a été atteint.

Pour approfondir et continuer cette étude, il sera nécessaire d'ajouter la correction d'Hubbard (DFT+U) afin de traiter correctement les états localisés du Mn dans le $BaMnO_3$. Plusieurs perspectives pourraient être également envisagées, comme l'étude de la distorsion Jahn-Teller ou encore l'étude des super-réseaux en combinant le *BaMnO3*

avec un autre oxyde pérovskite et qui présente des propriétés magnétiques différentes dans le but d'observer des nouvelles propriétés pour des applications technologiques potentielles.

Bibliographie

[1] : BAAZAOUI, Mohamed. Elaboration et étude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnétocaloriques d'oxydes mixtes type Pérovskites. 2012. Thèse de doctorat. Université de Grenoble.

[2] : DAWBER, M., RABE, K. M., et SCOTT, J. F. Physics of thin-film ferroelectric oxides. Reviews of modern physics, 2005, vol. 77, no 4, p. 1083.

[3] : GANGULI, Nirmal et KELLY, Paul J. Tuning ferromagnetism at interfaces between insulating perovskite oxides. Physical reviewletters, 2014, vol. 113, no 12, p. 127201.

[4] : CHERAIR, Imène. Etude atomistique des propriétés magnétiques et électroniques des systèmes à trois et à deux dimensions: Cas du Ba (Fe, Nb) O3. 2018. Thèse de doctorat. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

[5] : MilošPetrovic, VijilaChellappan, etSeeram Ramakrishna. Perovskites: Solar cells & engineering applications – materials and device developments. Solar Energy, 2015, vol. 122 p. 678 – 699,.

[6] : KOONCE, C. S., COHEN, Marvin L., SCHOOLEY, J. F., et al. Superconducting Transition Temperatures of Semiconducting SrTiO3. Physical Review, 1967, vol. 163, no 2, p. 380.

[7] : SOLÍS, C., ROSSELL, M. D., GARCIA, G., et al.Microstructure and high temperature transport properties of high quality epitaxial SrFeO3− δ films. Solid State Ionics, 2008, vol. 179, no 35-36, p. 1996-1999.

[8] : SAHRAOUI, Khedidja. Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type BaTiO3-CaTiO3. 2008. Thèse de magister, Université

Mentouri Constantine

[9] : MITCHELL, Roger H. Perovskites: modern and ancient. ThunderBay : AlmazPress, 2002.

[10] : PERCA, Cristian. Structure cristalline et magnétique de perovskites RBaMn2O6-d (où d= 0 et 0.5). 2005. Thèse de doctorat. Université Paris Sud-Paris XI.

[11] : A.Aydi, Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule MSnO3-NaNbO3 (M= Ba, Ca), thèse de doctorat, Université Bordeaux 1. (2005).

[12] : V.M. Goldschmidt, Akad. Oslo J. Mat. Nat. 2 (1926) 7

[13] : MARUCCO, Jean-François. La Chimie des solides. EDP Sciences, 2012.

[14] : GLAZER, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. ActaCrystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1972, vol. 28, no 11, p. 3384-3392.

[15] : AUTRET Cécile, Etude de pérovskite de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnétorésistance colossale, université de Caen/basse Normandie

[16] : http://web.iitd.ac.in/~ashok/cyl%20120/lectures_II.pdf

[17] : http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/06/deug/CHIM204B/pdf/el3d-02.pdf

[18] : CARRÉTÉRO Cécile, Hétéro structures d'oxydes de structure pérovskite : propriétés structurales et électroniques de l'interface LaAlO3/SrTiO3, université de Pierre et Marie Curie.

[19] : https://fr.wikipedia.org/wiki/Effet_Jahn-Teller

[20] : https://fr.wikipedia.org/wiki/magnétisme

[21] : T.L. Etienne Magnétisme, Tome I : Fondements, Collection Grenoble sciences, (1999)

[22] : J. B. Goodenough, K. H. Hellwedge, O. Magnetic and Other Properties of Magnetic Compounds, Landholdt-Bornstein, new series, group III. A Springer Berlin, (1970) Vol.4

[23] : MOUNIER-KUHN, Pierre-Eric. Le CNETet les débuts de l'informatique (1944-1964). Réseaux. Communication-Technologie-Société, 1995, vol. 13, no 70, p. 173-189.

[24] : AKAI, H. et DEDERICHS, P. H. Local moment disorder in ferromagnetic alloys. Physical Review B, 1993, vol. 47, no 14, p. 8739.

[25] : KRAMERS, H. A. L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique. Physica, 1934, vol. 1, no 1-6, p. 182-192.

[26] : ANDERSON, Philip W. Theory of magnetic exchange interactions: exchange in insulators and semiconductors. In : Solid state physics. AcademicPress, 1963. p. 99-214.

[27] : GOODENOUGH, John B., WOLD, A., ARNOTT, R. J., et al. Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing Mn 3+. Physical Review, 1961, vol. 124, no 2, p. 373.

[28] : KANAMORI, Junjiro. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1959, vol. 10, no 2-3, p. 87-98.

[29] : J. N. Lalena et D. A. Cleary, Principles of Inorganic Materials Design, 2e éd., John Wiley & Sons, New York, p. 345-346 (2010).

[30] : ZENER, Clarence. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. Physical Review, 1951, vol. 82, no 3, p. 403.

[31] : GökhanGôkoğluⴖ , Hassan Yıldırım. Electronic structure and surface properties of cubic pérovskite oxide BaMnO3. Article. Université de Karabük. disponible online le 10_12_2010.

[32] : HARDY, Antoine. Structures cristallines de deux varietes allotropiques de

manganite de baryum. Nouvelle structure ABO3. Acta Crystallographica, 1962, vol. 15, no 3, p. 179-181.

[33] : LI, N., YAO, K. L., GAO, G. Y., et al. Surface properties of the (001) surface of cubic BaMnO 3: A density functional theory study. Journal of Applied Physics, 2010, vol. 107, no 12, p. 123704.

[34] : RONDINELLI, James M., EIDELSON, Aaron S., et SPALDIN, Nicola A. Non-d 0 Mn-driven ferroelectricity in antiferromagnetic BaMnO 3. Physical Review B, 2009, vol. 79, no 20, p. 205119.

[35] : GÖKOĞLU, Gökhan et YILDIRIM, Hasan. Electronic structure and surface properties of cubic perovskite oxide BaMnO3. Computational Materials Science, 2011, vol. 50, no 3, p. 1212-1216.

[36] : LEE, Jun Hee et RABE, Karin M. Epitaxial-strain-induced multiferroicity in SrMnO 3 from first principles. Physical review letters, 2010, vol. 104, no 20, p. 207204.

[37] : BHATTACHARJEE, Satadeep, BOUSQUET, Eric, et GHOSEZ, Philippe. Engineering multiferroism in CaMnO 3. Physical review letters, 2009, vol. 102, no 11, p. 117602.

[38] : SHANNON, Robert D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Actacrystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography, 1976, vol. 32, no 5, p. 751-767.

[39] : HAMDAD, Noura. The ground states properties and the spin effect on the cubic and hexagonal perovskite manganese oxide BaMnO3: GGA+ U calculation. Physica B: Condensed Matter, 2011, vol. 406, no 6-7, p. 1194-1203.

[40] : E. Schrödinger. Quantization as an eigenvalue problem. Annalen der Physik, 79(4) :361-376, 1926

[41] : BORN, Max et OPPENHEIMER, Robert. Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der physik, 1927, vol. 389, no 20, p. 457-484.

[42] : OHNO, Kaoru, ESFARJANI, Keivan, et KAWAZOE, Yoshiyuki. Computational materials science: from ab initio to Monte Carlo

methods. Springer, 2018.

[43] : HARTREE, D. R. proc. cambridge Philos. Soc, 1928, vol. 24, p. 89.

[44] : SLATER, John C. A simplification of the Hartree-Fock method. Physical review, 1951, vol. 81, no 3, p. 385.

[45] : PAULI, Wolfgang. The connection between spin and statistics. Physical Review, 1940, vol. 58, no 8, p. 716.

[46] : GILL, Peter MW. Obituary: density functional theory (1927–1993). Aust. J. Chem, 2001, vol. 54, no 11, p. 661-662.

[47] : RESTA, Raffaele. Thomas-Fermi dielectric screening in semiconductors. Physical Review B, 1977, vol. 16, no 6, p. 2717.

[48] : KOHN, Walter, BECKE, Axel D., et PARR, Robert G. Density functional theory of electronic structure. The Journal of Physical Chemistry, 1996, vol. 100, no 31, p. 12974-12980.

[49] : KOHN, W. Sham, Physical Review. A, 1965,vol.140, p.1133;

[50] : COTTENIER, Stefaan. Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction. Instituutvoor Kern-enStralingsfysica, KU Leuven, Belgium, 2002, vol. 4, no 0, p. 41.

[51] : PATTERSON, James D. Density-functional theory of atoms and molecules: Robert G. Parr and Weitao Yang. Oxford University Press, New York, and Clarendon Press, Oxford (1989). US $55. 333 pages. 1989.

[52] : RICHARD L. Martin,1994, vol. 7, no 3-4, p. 87-120.

[53] : GARCIA, A. et ELS, C. isser, J. Zhu, SG Louie and ML Cohen. Phys. Rev. B, 1992, vol. 46, p. 9829.

[54] : ZUPAN, Aleš, BLAHA, Peter, SCHWARZ, Karlheinz, et al. Pressure-induced phase transitions in solid Si, SiO 2, and Fe: Performance of local-spin-density and generalized-gradient-approximation density functionals. Physical Review B, 1998, vol. 58, no 17, p. 11266.

[55] : VANDERBILT, David. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized

eigenvalue formalism. Physical review B, 1990, vol. 41, no 11, p. 7892.

[56] : BERNARDINI, Fabio, FIORENTINI, Vincenzo, et VANDERBILT, David. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. Physical Review B, 1997, vol. 56, no 16, p. R10024.

[57] : GOEDECKER, S., TETER, M., et HUTTER, Jürg. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. Physical Review B, 1996, vol. 54, no 3, p. 1703.

[58] : HARDY, Antoine. Structures cristallines de deux varietes allotropiques de manganite de baryum. Nouvelle structure ABO3. Acta Crystallographica, 1962, vol. 15, no 3, p. 179-181.

[59] : JOANNOPOULOS, John D., VILLENEUVE, Pierre R., et FAN, Shanhui. Photonic crystals. Solid State Communications, 1997, vol. 102, no 2-3, p. 165-173.

[60] : SØNDENÅ, Rune, STØLEN, Svein, RAVINDRAN, P., et al. Corner-versus face-sharing octahedra in A Mn O 3 perovskites (A= Ca, Sr, and Ba). Physical Review B, 2007, vol. 75, no 18, p. 184105.

[61] : NEGAS, Taki et ROTH, Robert S. The system SrMnO3− x. Journal of Solid State Chemistry, 1970, vol. 1, no 3-4, p. 409-418.

[62] : GÖKOĞLU, Gökhan et YILDIRIM, Hasan. Electronic structure and surface properties of cubic perovskite oxide BaMnO3. Computational Materials Science, 2011, vol. 50, no 3, p. 1212-1216.

[63] : HAMDAD, Noura. The ground states properties and the spin effect on the cubic and hexagonal perovskite manganese oxide BaMnO3: GGA+ U calculation. Physica B: Condensed Matter, 2011, vol. 406, no 6-7, p. 1194-1203.

[64] : HAMDAD, Noura. The ground states properties and the spin effect on the cubic and hexagonal perovskite manganese oxide BaMnO3: GGA+ U calculation. Physica B: Condensed Matter, 2011, vol. 406, no 6-7, p. 1194-1203.