

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# ***Thèse de Doctorat***

*Présentée par*

**Mr DJEFAL Abdelkader**

*Spécialité: Physique*

*Option: Sciences des Matériaux*

*Intitulé*

**Structure électronique des matériaux  
ferromagnétiques de type pérovskite double:  
Étude par la technique DFT+U**

*Soutenu le.....2018*

*Devant le jury composé de :*

<i>Président :</i>	<i>AMERI Mohammed</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>
<i>Examineurs:</i>	<i>FERHAT Mohammed</i>	<i>Professeur, USTOMB</i>
	<i>ABBAR Boucif</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>
	<i>BENSTALI Wissam</i>	<i>MCA, U. Mostaganem</i>
	<i>BOUADJEMI Bouabdellah</i>	<i>MCA, U. Mostaganem</i>
<i>Encadreur :</i>	<i>BOUHAFS Bachir</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>

**Année universitaire 2017-2018**

# *Dédicace*

*À mes chers parents,*

*À ma femme,*

*À Ahmed, Iness ... mes enfants,*

*À mes frères et ma sœur et sa petite famille*

# *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au laboratoire de modélisation et simulation en science des matériaux.

Je tiens tout d'abord à adresser mes plus vifs remerciements à BOUHAFS Bachir, Professeur à l'Université Sidi Bel-Abbès, pour m'avoir encadré durant ma thèse, il a supervisé ce travail de recherche dont il a mis, à mon service son expérience. Ses qualités scientifiques et humaines, la disponibilité et la confiance dont il a fait preuve. Je tiens de lui beaucoup de choses, qu'il soit assuré de ma sincère et totale gratitude.

Je suis profondément reconnaissant à AMERI Mohammed, professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Aussi, je remercie chaleureusement, le professeur ABBAR Boucif à l'Université de Sidi Bel-Abbès, le professeur FERHAT Mohamed à l'Université d'Oran, le docteur BENSTAALI Wissam et le docteur BOUADJEMI Bouabdellah à l'Université de Mostaganem d'avoir accepté de participer à ce jury.

Enfin, je tiens à remercier tout mes amis pour leur encouragement durant la préparation de ce travail et à tous les membres du laboratoire (LMSSM) et mes remerciement aussi à Dr AMARI Sihem pour l'aide et l'enthousiasme.

## Abstract

Using first-principle calculations within the framework of density functional theory (DFT), the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method have been performed to investigate structural, electronic and magnetic properties of the double perovskite  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  and  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  within both generalized gradient approximation (GGA) and GGA +  $U$  (Hubbard Coulomb onsite correction) were considered. The structural stability ,magnetic ordering were reported on double perovskite  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  ,our calculation reveal that the compound is half-metallic (HM) and half semiconductor (HSC) ferromagnetic (FM) semiconductor in the monoclinic structure ( $P21/n$ ) with a total magnetic moment of  $6.0 (\mu_B)$  using GGA-PBE and GGA-PBE+ $U$ . Using the Vampire code, an estimation of exchange couplings and magnetic Curie temperature were calculated. In the other hand, an investigation of structural, electronic and magnetic properties of  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  compound were performed, different spin configurations (ferromagnetic (FM), ferrimagnetic (FiM), and antiferromagnetic (AFM1, AFM2) were considered, the value of the Hubbard Coulomb  $U$  parameter was varied in the range of 1-4 eV. We find the FM phase has a half metallic character with a net magnetic moment of  $5.0 \mu_B$  while The ground state of  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  compound is found to be antiferromagnetic and insulating with the (AFM1) state the most favorable. In the (AFM1) spin configuration,  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  compound has a semiconductor nature.

## Résumé

En utilisant un calcul *ab initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), la méthode des ondes plane augmentée linéarisées (FP-LAPW) a été utilisée pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des double pérovskites  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  avec l'approximation de gradient généralisée (GGA) et GGA +  $U$  ( $U$  : paramètre de Hubbard). La stabilité structurale et magnétique ont été rapportés sur le double perovskite  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ , nos calculs montre que le composé est Demi-métallique (DM) et Demi- Semi-Conducteur (DSC) ferromagnétique (FM) dans la structure monoclinique ( $P21/n$ ) avec un moment magnétique total de  $6,0 (\mu_B)$  en utilisant les approximations (GGA) et GGA +  $U$ , respectivement. En utilisant la simulation de Monte-Carlo dans le code Vampire, nous avons calculé les énergies d'échanges, aussi bien une estimation de la température de curie. D'autre part ,une étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  a été effectuée, différentes configurations magnétique (ferromagnétique (FM), ferrimagnétique (FiM) et

antiferromagnétiques (AFM1, AFM2) ont été considérées, avec la variation de la valeur du paramètre Hubbard  $U$  entre 1-4 eV, nous trouvons dans la phase (FM) le composé  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  a un comportement demi-métallique avec un moment magnétique total de 5.0  $\mu\text{B}$  tandis le composé est isolant dans la configuration antiferromagnétique (AFM1) la plus stable. Dans cette configuration (AFM1), le composé  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  a un caractère semi-conducteur.

## ملخص

باستخدام حسابات *ab-initio* في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، تم إجراء طريقة الموجة المستوية الخطية الكاملة باستخدام (FP-LAPW) للتحقيق في الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية للمركبين  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  و  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  باستخدام التقريبيين (GGA) و ( $GGA + U$ ,  $U$ : تصحيح Hubbard). تم التأكد من أن المركب  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  مستقر في الترتيب المغناطيسي (Ferromagnétique) في الهيكل أحادي الميلان ( $P21/n$ ), يتميز المركب بالخاصية نصف ناقلية (DM) باستخدام التقريب (GGA) ونصف أشباه الموصلات (DSC) باستخدام التقريب ( $GGA + U$ ), عزم المغناطيس الكلي في المركب يقدر ب 6.0 ( $\mu\text{B}$ ) باستخدام التقريبيين (GGA) و ( $GGA + U$ ) باستخدام (code) Vampire تم حساب درجة حرارة (Curie) و كذا حساب التبادل الطاقوي. من جهة أخرى, تم إجراء دراسة للخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية للمركب  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$ , عدة ترتيبات مغناطيسية تم توظيفها وهي:

(Ferromagnétique (FM), ferrimagnétique (FiM), antiferromagnétique (AFM1, AFM2)

تم تغيير في قيم  $U$  ( $U$ : تصحيح Hubbard Coulomb) من (-1 - 4 eV) لدراسة هذه الترتيبات المغناطيسية، خلصت الدراسة الإلكترونية و المغناطيسية أن المركب يتميز بالخاصية نصف ناقلية (DM) في الترتيب المغناطيسي (FM) مع عزم المغناطيس الكلي يقدر ب 5.0 ( $\mu\text{B}$ ) بينما عازل ومستقر في الترتيب المغناطيسي (AFM1). بالتالي المركب  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  له طبيعة أشباه الموصلات.

## Sommaire

<b>Chapitre I :Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre II: matériaux magnétiques pour spintronique</b> .....	6
II.1.introduction.....	6
II.2. La magnétorésistance géante .....	6
II.3. La magnétorésistance tunnel.....	7
II.4. Classement des matériaux magnétiques.....	10
II.5. Les interactions d'échanges .....	11
II.5. 1.L'interaction d'échange de Heisenberg .....	12
II.5.1. l'échange direct.....	12
II.5.2. l'échange indirect .....	13
II.5.3. Le super-échange .....	14
<b>Chapitre II: Méthodologie</b> .....	15
III.1.Introduction .....	16
III.2. Hamiltonien exact du cristal.....	16
III.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	17
III.4.Approximation des électrons libres (Hartree) .....	18
III.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	20
III.5.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	20
III.5.2. La méthode de Kohn et Sham.....	23
III.5.3. Fonctionnelle de l'échange et corrélation .....	25
III.5.3.1 Approximation de la densité locale (LDA) .....	25
III.5.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	27
III.5.3.3. Systèmes avec spin polarisés .....	28
III.5.3.4.Fonctionnelle pour les matériaux à électrons fortement corrélés (LDA+U, GGA+U) .....	28
III.5.3.4.1. Effet de la correction d'Hubbard .....	29
III.6 .Application de la DFT aux solides cristallins .....	30
III.7. Méthode de résolution des équations de Kohn-Sham .....	32
III.7.1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	34
III.7.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	34
III.7.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) .....	36
III.7.4 Les rôles des énergies de linéarisation (E <sub>l</sub> ) .....	37
III.7.5 Construction des fonctions radiales.....	38
III.7.6 Détermination des potentiels .....	38

III.7.6.1	La résolution de l'équation de Poisson .....	38
III.7.6.2	Potentiel d'échange et de corrélation .....	40
III.7.7	Amélioration de la méthode FP-LAPW .....	41
III.7.7.1	Les fenêtres d'énergie multiple.....	41
III.7.7.2	Le développement en orbitales locales .....	42
III.7.7.3	Densité de charge de valence .....	43
III.7.7.4	La méthode LAPW+LO.....	44
III.7.7.5	La méthode APW+lo .....	45
III.7.7.6	La méthode APW+lo+LO .....	46
III.8.	Le code Wien2k .....	46
III.8.a	L'initialisation .....	47
III.8.b	Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent) .....	47
III.2.6.c	Détermination des propriétés.....	47
III.9	méthode de simulation de Monte-Carlo .....	49
III.9.1	Application de l'algorithme métropolis de Monte Carlo à un système de spin classique.....	49
III.9.2	L'énergie d'échange .....	50
III.9.3	Simulation de température de Curie en utilisant le code Vampire .....	50
<b>Chapitre IV: Résultats et discussion</b>	.....	<b>53</b>
IV.1	Introduction.....	54
IV. 2	Détails de calculs .....	54
<b>Partie I : le composé Ca<sub>2</sub>CoMoO<sub>6</sub></b>	.....	<b>56</b>
IV.I.1.	Propriétés structurale et Stabilité magnétique du Ca <sub>2</sub> CoMoO <sub>6</sub> .....	56
❖	Propriétés structurale.....	56
❖	Stabilité magnétique.....	59
IV.I.2.	Propriétés électroniques et magnétiques de Ca <sub>2</sub> CoMoO <sub>6</sub> .....	62
❖	Structures de bandes.....	62
❖	Densité d'états.....	65
IV.I.3.	Les interactions d'échanges magnétiques et température du Curie du composé Ca <sub>2</sub> CoMoO <sub>6</sub> .....	68
<b>Partie II : le composé Ca<sub>2</sub>MnMoO<sub>6</sub></b>	.....	<b>71</b>
IV.II.1.	Propriétés structurale et Stabilité magnétique du Ca <sub>2</sub> MnMoO <sub>6</sub> .....	71
❖	Propriétés structurale.....	71
❖	Stabilité magnétique.....	74

IV.II.2.Propriétés magnétiques : .....	76
IV.II.3.Propriétés électroniques de $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$ .....	78
❖Densité d'états.....	78
Conclusion générale .....	83
Références .....	86

## Listes des Figures

<b>II.1</b> : principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (a) Magnétisation parallèle et (b) magnétisation antiparallèle .....	7
<b>II.2</b> : Effet tunnel entre deux métaux ferromagnétiques séparés par une barrière isolante, densités d'états des électrodes ferromagnétiques séparées par une couche isolante dans le cas où les aimantations sont parallèles (a), et antiparallèles (b) d'après [49]. .....	9
<b>II.3</b> : Schéma typique de la densité d'états pour (a) : semi-conducteur, (b) : demi-métal, (c) : spin gapless semi-conducteur (SGS) d'après [51],(d) : demi-semi-conducteur (DSC) d'après [54]. .....	10
<b>II.4</b> : Densité d'états de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ calculé par l'approximation GGA [Kobayashi 1998]. Ligne pointillée (le niveau de Fermi $E_F=0$ ).....	11
<b>II.5</b> : l'alignement des spins parallèle et antiparallèle pour courte distance (a) long distance (b) .....	12
<b>II.6</b> : la représentation de Bethe-Slater de l'interaction d'échange en fonction de la distance interatomique.....	13
<b>II.7</b> : le coefficient de l'interaction d'échange indirect (RKKY) en fonction de la distance interatomique.....	14
<b>II.8</b> : Illustration super échange pour le MnO .....	14
<b>III.1</b> : Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham. ....	33
<b>III.2</b> : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.....	35
<b>III.3</b> : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation. ....	40
<b>III.4</b> : Exemple des fenêtres avec un état semi-cœur.....	42
<b>III.5</b> : Structure du programme WIEN2K .....	48
<b>IV.I.1</b> : L'énergie total en fonction du volume dans la configuration ferromagnétique (FM) de composé $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ dans les structures cubique, tétragonale et monoclinique en utilisant (a) : GGA-PBE et (b) : GGA-PBE + $U$ .....	57



<b>IV.I.2 :</b> Représentation schématique des trois configurations magnétiques dans la structure monoclinique de $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ (a) : Ferromagnétique (FM), (b) : antiferromagnétique (AFM1) et (c) : antiferromagnétique (AFM2) tracées par VESTA [121].	60
<b>IV.I.3 :</b> L'énergie total en fonction du volume des configurations ferromagnétique (FM) et antiferromagnétiques (AFM1 et AFM2) de la structure monoclinique de $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ en utilisant (a) : GGA-PBE et (b) : GGA-PBE + $U$ .	61
<b>IV.I.6 :</b> Illustration de la zone de Brillouin (BZ) de la structure monoclinique ( $P2_1/n$ ).	62
<b>IV.I.7 :</b> La structure de bande du $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ pour les spins majoritaires (a) et les spins minoritaires (b) en utilisant l'approche GGA Ligne pointillée horizontale (le niveau de Fermi $E_F=0$ )	63
<b>IV.I.8 :</b> La structure de bande du $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ pour les spins majoritaires (a) et les spins minoritaires (b) en utilisant l'approche GGA+ $U$ . Ligne pointillée horizontale (le niveau de Fermi $E_F=0$ ).	64
<b>IV.I.9 :</b> Densité d'état partielle et total du $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ pour les spins majoritaires (positive énergie) et les spins minoritaires (négative énergie) en utilisant (a) : GGA-PBE et (b) : GGA-PBE + $U$ . Ligne pointillée verticale (le niveau de Fermi $E_F=0$ ).	66
<b>IV.I.10 :</b> structure de bande et densité d'état total du la structure monoclinique $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ pour les spins majoritaires et les spins minoritaires dans la phase Ferromagnétique (FM) en utilisant GGA-PBE + $U$ . Ligne pointillée horizontale (le niveau de Fermi $E_F=0$ ).	67
<b>IV.I.11 :</b> la température en fonction de magnétisation de composé $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ dans la structure monoclinique calculé en utilisant (atomistic spin model) implémenté dans le code (Vampire software package [113, 114]).	70
<b>IV.II.1 :</b> Représentation schématique des quatres configurations magnétiques dans la structure monoclinique de $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$ , (a) : ferromagnétique (FM), (b) : antiferromagnétique (AFM1), (c) : antiferromagnétique (AFM2) et (d) : ferrimagnétique tracées par VESTA [121]	71
<b>IV.II.2 :</b> Les différences d'énergie $\Delta E = E^A - E^{\text{FM}}$ (en meV) entre A : (AFM1, AFM2, FiM) et l'état (FM), de la structure monoclinique du double perovskites $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$ en utilisant l'approximation GGA pour déférent valeurs de $U$ .	73
<b>IV.II.3 :</b> L'énergie total en fonction du volume des configurations ferromagnétique (FM), ferrimagnétique et antiferromagnétiques (AFM1 et AFM2) de la structure monoclinique de $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$ en utilisant (a) : GGA-PBE et (b) : GGA-PBE + $U$ .	75
<b>IV.II.4 :</b> Densité d'état partielle et total de la structure monoclinique $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$ pour les spins majoritaires (positive énergie) et les spins minoritaires (négative énergie) dans la phase	

ferromagnétique (FM) en utilisant (a) : GGA-PBE et (b) : GGA-PBE + $U$ . Ligne pointillée verticale (le niveau de Fermi $E_F=0$ ). .....	79
<b>IV.II.5</b> : Densité d'état partielle et total de la structure monoclinique $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$ pour les spins majoritaires (positive énergie) et les spins minoritaires (négative énergie) dans la phase antiferromagnétique (AFM1) en utilisant (a) : GGA-PBE et (b) : GGA-PBE + $U$ . Ligne pointillée verticale (le niveau de Fermi $E_F=0$ ). .....	80
<b>IV.II.6</b> : Densité d'état partielle et total de la structure monoclinique du double perovskites $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$ dans la phase antiferromagnétique (AFM1), en utilisant l'approximation GGA pour différent valeurs de $U$ . .....	81

## Liste des Tableaux

<p><b>IV.I.1 :</b> Les paramètres des réseaux calculés <math>a</math> (Å), <math>c</math> (Å) , <math>b</math>(Å) et <math>\beta(^{\circ})</math> le module de compressibilité <math>B</math> (GPa) et sa dérivée <math>B'</math> pour la structure monoclinique de <math>\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6</math> dans la configuration ferromagnétique (FM) obtenu en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+<math>U</math>. ..... 56</p>	56
<p><b>IV.I.2 :</b> les positions Wyckoff relaxées de la structure monoclinique du composé <math>\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6</math> dans la phase ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+<math>U</math>. ..... 57</p>	57
<p><b>IV.I.4 :</b> le moment magnétique total <math>\mu_{\text{tot}}</math> ( en <math>\mu\text{B}/\text{Cellule}</math>) et les moments magnétiques atomiques <math>\mu_{\text{Co}}</math>, <math>\mu_{\text{Mo}}</math> ( en <math>\mu\text{B}/\text{atome}</math>) de Co et Mo respectivement, le gap énergétique <math>E_g(\text{spin}\uparrow)</math> et <math>E_g(\text{spin}\downarrow)</math> ( en eV) dans la direction de spin majoritaire et minoritaire, respectivement, le gap demi-métallique <math>E_g^{\text{DM}}</math> ( en eV),et gap de demi-semi-conducteur <math>E_g^{\text{DSC}}</math> en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+<math>U</math>..... 66</p>	66
<p><b>IV.I.5 :</b> les énergies d'échanges <math>e_{ij}</math> et les paramètres <math>J_{ij}</math> en (meV) du double perovskite <math>\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6</math> pour les proches voisins calculé par GGA-PBE et GGA-PBE + <math>U</math>. ..... 68</p>	68
<p><b>IV.II.1 :</b> les positions Wyckoff relaxées de la structure monoclinique du composé <math>\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6</math> dans la phase antiferromagnétique (AFM1) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+<math>U</math>. ..... 70</p>	70
<p><b>IV.II.2 :</b> Les paramètres des réseaux calculés <math>a</math> (Å), <math>c</math> (Å) , <math>b</math>(Å) et <math>\beta(^{\circ})</math> le module de compressibilité <math>B</math> (GPa) et sa dérivée <math>B'</math>, Les différences d'énergie <math>\Delta E = E^{\text{A}} - E^{\text{FM}}</math> (en meV/f.u) entre A : (AFM1, AFM2, FiM) et l'état (FM), dans la structure monoclinique du double perovskites <math>\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6</math> pour les configurations ferromagnétique (FM), ferrimagnétique (FiM) et antiferromagnétiques (AFM1, AFM2) en utilisant les approximation GGA et GGA+<math>U</math> (<math>U = 3.6</math> eV),en comparaison avec d'autres travaux expérimentales. .... 74</p>	74
<p><b>IV.II.3 :</b> Le moment magnétique total <math>\mu_{\text{tot}}</math> (en <math>\mu\text{B}/\text{Cellule}</math>) et les moments magnétiques atomiques <math>\mu_{\text{Co}}</math>, <math>\mu_{\text{Mo}}</math> (en <math>\mu\text{B}/\text{atome}</math>) de Mn et Mo respectivement, le gap demi-métallique (DM) <math>E_g^{\text{DM}}</math> (en eV), gap semi-conducteur (SC) <math>E_g</math> (en eV) et métal (M) pour les configurations ferromagnétique (FM), ferrimagnétique (FiM) et antiferromagnétiques (AFM1, AFM2) en utilisant les approximations GGA et GGA+<math>U</math> (<math>U = 3.6</math> eV). ..... 75</p>	75

# Chapitre I :

## Introduction générale

### Introduction générale

L'utilisation des composants à base de matériaux semi-conducteurs, tel que les transistors [1], diodes et circuit intégré ont donné naissance à la microélectronique, ou cette dernière impose la séparation des fonctions de traitement de l'information et le stockage des données. Cette dissociation dans laquelle le calcul et le traitement de l'information est assurée par des courants de charges circulant dans des canaux de conduction, alors que, la fonction de stockage des données est effectuée par des composants magnétiques, où l'information est contenue dans l'aimantation des matériaux magnétiques. Cependant, le traitement de l'information utilisant les propriétés de spin des électrons dans ces matériaux ne sont pas mises à profit.

L'incorporation de propriété de spin a été mise en évidence expérimentalement en 1988 à Orsay par A. Fert et P. Grünberg [2, 3], un transport électrique dépendant du spin dans des multicouches Fe/Cr était le point de départ d'une nouvelle discipline de la physique, l'électronique de spin ou spintronique, l'application la plus répandue de la spintronique est la magnétorésistance géante (GMR) utilisée dans les têtes des lectures des disques durs., un autre effet de magnétorésistance similaire appelé (TMR) : magnétorésistance tunnel, a été observé dans des jonctions tunnel métal/isolant/métal ; dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques. Cet effet est exploité dans des mémoires non volatiles dite (MRAM ; Magnetic Random Access Memories) [2-4]. Toutefois, la réalisation de tels dispositifs à spintronique rencontre de sérieux problèmes à s'intégrer dans l'électronique traditionnelle [5-7] pour cela il faudra fabriquer des structures et des composants hybrides ; associant métaux magnétiques et semi-conducteurs et cela pose des difficultés à la fois techniques et de principe.

A ce stade les doubles perovskites sont actuellement intensivement étudiées compte tenu de leur potentiel industriel, des oxydes présentant des propriétés électroniques qui varient de l'isolant au métallique et parfois demi-métallique. Ils comprennent des phénomènes suivants : phénomènes de magnétorésistance colossale (CMR) [8, 9], piézoélectricité, supraconductivité [10], ferromagnétisme demi-métallique (DM-FM) [11, 12] avec une forte polarisation de spin au niveau de Fermi, températures de Curie ( $T_C$ ) au-dessus de la température ambiante [11, 13], magnéto-transport [14] et les propriétés optiques [15]. Les caractéristiques ci-dessus sont

requis pour des applications en spintronique [16-18], des dispositifs magnéto-optiques [19, 20] et dans le domaine de l'optoélectronique [21, 22].

Donc, ces systèmes présentent une polarisation en spin autour du niveau de Fermi ce qui les rend très intéressants pour polariser ou analyser un courant électrique. Leur formule générale est  $A_2BB'O_6$ , où  $A$  est un métal alcalin comme : Ca, Sr, Ba ou bien lanthanide comme : La, et  $B$  est typiquement un élément de métal de transition magnétique comme par exemple: Fe, Co, Ni, Mn ou Cr et  $B'$  est un alcalin terreux généralement non magnétique comme : Mo, W, etc [23, 24]. La structure est définie par un arrangement régulier d'octaèdres  $BO_6$  et  $B'O_6$  au site substitutionnels alternant le long des trois directions du cristal et dont le cation  $A$  occupe les sites interstitiels [25-27]. Ces oxydes présentent une variété de structures cristallines, autour de la température ambiante, leurs structures pourraient être: cubique ( $Fm\bar{3}m$ ) comme par exemple  $Ba_2FeMoO_6$  [12], tétragonale ( $I4/m$ ) comme exemple  $Sr_2CoWO_6$  [28] et monoclinique ( $P2_1/n$ ) comme exemple  $Ca_2FeMoO_6$  [29].

En 1998, Kobayashi et al. [11] ont rapporté l'existence d'une large magnéto-résistance dans le  $Sr_2FeMoO_6$  et plus précisément la magnéto-résistance à effet tunnel (TMR) à la température ambiante, en suggérant des applications prometteuses pour ce matériau. Récemment, certaines études expérimentales ont été menées pour explorer la structure électronique et magnétique des perovskites  $A_2FeMoO_6$  ( $A=Sr, Ba$  et  $Ca$ ), théoriquement la demi-métallicité dans ces composés ont été obtenus, avec un gap dans la direction de spin majoritaire et une forte polarisation au voisinage de niveau de Fermi pour les spins minoritaires [30, 31], d'autre part la température de Curie dans ces composés peut perdurer au-delà de la température ambiante, par exemple  $Sr_2FeMoO_6$   $T_c=422$  K,  $Ba_2FeMoO_6$ ,  $T_c=334$  K et  $Ca_2FeMoO_6$   $T_c=345$  K [29], ce qui les rend très intéressants aux applications technologiques.

Récemment, le composé double perovskite  $Ca_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) a été synthétisé en utilisant la technique de réaction à l'état solide (solid-state reaction technique) [32], l'étude a montré qu'avec l'augmentation de la concentration de Co, le volume du réseau augmente avec la structure cristalline inchangée et il y a une réduction de la métallicité du système.

Mishra et al. [33] ont observé un caractère demi-métallique dans le composé  $Ca_2MnRuO_6$ , avec l'alignement ferrimagnétique entre les spins de Mn et Ru, de même une

autre étude sur le composé  $\text{Ca}_2\text{BMoO}_6$  avec ( $\text{B} = \text{Cr}, \text{Sm}$  et  $\text{La}$ ) apporté par Gorodea et *al.* [34], Montrant que le composé est ferromagnétique, On a montré que le composé double pérovskite contenant des atomes de Mn et de Mo sur les sites  $B$  et  $B'$  avait des applications technologiques potentielles dans des dispositifs magnéto-électroniques [35]. Le nombre d'oxydation de Mn et Mo dans ce système est déterminé comme étant +2 et +5 [36], respectivement. Cette observation est cohérente avec les résultats trouvés pour les ions Fe et Mo dans  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .

Le composé  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  a été récemment synthétisé en utilisant la technique de diffraction des rayons X (DRX) et caractérisé par spectrophotométrie infrarouge [32]. De plus, la structure et les propriétés de transport électrique ont été mesurées. Il a été montré que  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  cristallise dans la structure monoclinique ( $P2_1/n$ ). Selon la variation de température, la mesure de la conductivité électrique dans la structure cristalline de  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  a montré une transition isolant-métal (I-M) à 209 K [32] similaire à celle rapportée dans le nickelate de terre rare [37]. Kobayashi et *al.* [11] et Poddar et *al.* [32] ont montré que  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  est un candidat prometteur dans les applications magnéto-électroniques. Au meilleur de nos connaissances, peu de résultats expérimentaux et aucune étude théorique ont été rapportés sur ses propriétés électroniques et magnétiques. Martinez-Lope et *al.* [38] ont rapporté la structure cristalline et magnétique de la double pérovskite  $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$  par diffraction des rayons X (DRX) à température ambiante.

Azad et *al.* [39] ont évalué la structure cristallographique et les propriétés magnétiques des doubles pérovskites  $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$  et  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$  polycristallines en utilisant des mesures de (NPD : diffraction par des neutrons) et de magnétisation. Récemment, Ali et *al.* [40] ont calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de  $A_2BB'O_6$  ( $A = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) et ( $BB' = \text{FeRe}, \text{MnMo}$  et  $\text{MnRe}$ ) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec l'approche GGA. Souidi et *al.* [41] ont étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des doubles pérovskites  $\text{Ba}_2\text{XMoO}_6$  avec ( $X = \text{V}, \text{Cr}$  et  $\text{Mn}$ ), dans la structure cubique en utilisant la méthode (FP-LAPW) avec les approximations GGA et GGA +  $U$  ainsi que le potentiel de Becke-Johnson modifié (mbj-GGA).

Dans le présent travail, nous analysons les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composées double perovskites  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$ . En utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT, Density Functional Theory), ayant recours à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K [42] en utilisant les approches de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) et (GGA-PBE+ U) [43]. Une analyse comparative de l'approche GGA et GGA +  $U$  sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composées  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  sont présentée, la présentation de ce travail va s'articuler comme suit :

**Le second chapitre**, nous présentons une brève description de la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétoresistance à effet tunnel (TMR), classement des matériaux magnétiques et nous présentons aussi un résumé sur l'origine du magnétisme en l'occurrence les interactions d'échanges.

Dans **le troisième chapitre**, nous présentons La théorie de la fonctionnelle de densité et les différentes approximations utilisées dans cette thèse et les méthodes *ab initio* ayant permis L'étude de la structure électronique et les propriétés magnétiques des composées  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$

**Le quatrième chapitre**, nous exposons les résultats obtenus avec analyse et discussion. Il comporte deux parties : une première partie consacrée au composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  dont on expose les résultats de l'étude *ab initio* des propriétés structurales, électronique et magnétiques, calcul des interactions d'échanges et une estimation de température de curie est donné à la fin de cette partie. la seconde partie est dédiée à l'étude des propriétés structurales, électronique et magnétiques de composé  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$ .

Une conclusion générale est donnée en fin du manuscrit qui récapitule les motivations et les aboutissements de notre travail, complétée par un aperçu sur des perspectives.



Chapitre II:  
Matériaux magnétiques  
pour  
spintronique

### II.1.introduction

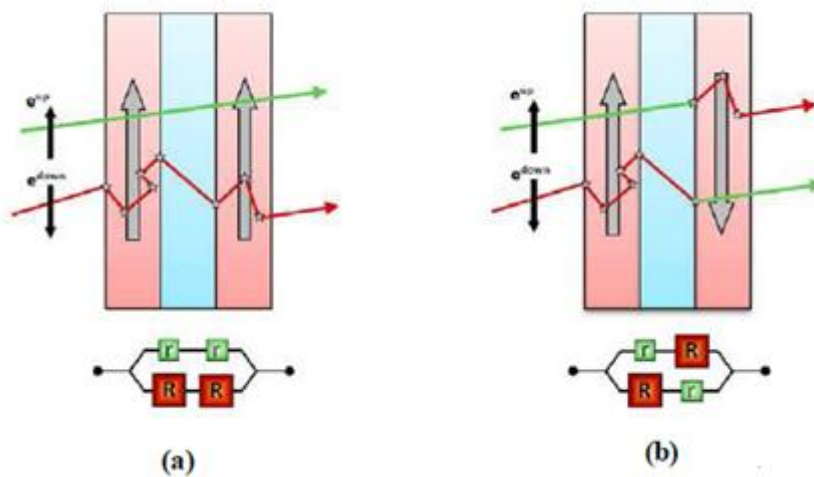
Le développement technologique des dispositifs en électronique classique qui ont envahi notre quotidien est basé sur le contrôle de courant de charge. C'est le cas dans tous les composants des plus simples (amplificateurs, filtres, ...) aux plus complexes (mémoires, microprocesseurs...). Cependant, l'amélioration de la puissance des systèmes électroniques passe par une miniaturisation des composants. Une activité scientifique importante a permis d'entrevoir une voie vers une nouvelle génération de dispositifs capables non seulement d'exploiter la charge des électrons (ou des trous) mais également un degré supplémentaire porté par les porteurs de charge : le spin. C'est ainsi qu'à vue le jour ce l'on appelle l'électronique de spin « spintronique ». L'application la plus répandue de la spintronique est la magnétorésistance géante (GMR) utilisée dans les têtes des lectures des disques durs. Elle fut découverte par A. Fert et P. Grünberg en 1988 à Orsay. Depuis un autre effet de magnétorésistance similaire appelé TMR : magnétorésistance tunnel, a été observé dans des jonctions tunnel métal/isolant/métal ; dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques.

### II.2. La magnétorésistance géante

Le principe de la magnétorésistance géante (Giant Magnetoresistance ou GMR) est basé sur superposition des couches ultra-minces de matériaux ferromagnétiques (comme Fe et Cr) [44, 45] dont les aimantations individuelles peuvent être modifiées par un champ magnétique externe, sous l'effet de ce champ magnétique, les aimantations respectives des deux couches s'alignent et la résistance de la multicouche décroît et devient constante. Dans le cas d'absence de champ magnétique extérieur, les axes d'aimantation des couches ferromagnétiques successives sont opposés et la résistance est maximale. Ainsi, on peut réaliser un alignement parallèle ou antiparallèle. Ce système, appelé vanne de spin ou spin-valve, présente un grand intérêt industriel et commercial car il est utilisé notamment dans les têtes de lecture des disques durs.

Considérons deux configurations caractérisées par une alternance de deux couches Ferro/Métal/Ferro Castro [46], magnétisation parallèle (Figure. II.1(a)) et antiparallèle (Figure. II.1(b)) ou les matériaux ferromagnétiques sont les électrodes. L'une des couches ferromagnétiques doit être capable de s'orienter facilement avec un champ appliqué

d'intensité faible. Cette couche est appelée "douce". La deuxième couche ferromagnétique doit garder une aimantation indépendante de la couche douce et la direction de son aimantation doit rester fixe pour des champs magnétiques de faibles intensités. La diffusion des électrons qui participent à la conduction électrique est déterminée par leur spin qui peuvent avoir un spin parallèle (majoritaire  $\uparrow$ ) ou opposé (minoritaire  $\downarrow$ ) par rapport à l'aimantation des couches. Si la configuration est parallèle le spin des électrons (majoritaire  $\uparrow$ ) passent sans diffusion, par contre si la configuration est antiparallèle, les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de la structure est plus élevée.



**Figure. II.1** : principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (a) Magnétisation parallèle et (b) magnétisation antiparallèle

### II.3. La magnétorésistance tunnel

Un autre effet similaire à la (GMR), appelé magnétorésistance tunnel (TMR). Cette effet quantique peut être observé dans les systèmes Ferro/Isolant /Ferro. Elle se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant traversant la couche isolante (par exemple en alumine d'épaisseur 1,5 nm), très fine, Cette couche constitue une barrière d'énergie pour les électrons de conduction. Ceux-ci peuvent néanmoins traverser la barrière par effet tunnel. Lorsque les électrodes de part et d'autre de la barrière tunnel sont magnétiques, la probabilité de passage des électrons à travers cette barrière dépend de l'angle

entre le spin des électrons et l'aimantation de l'électrode qui reçoit l'électron après passage de la barrière. De ce fait, lorsqu'une tension électrique est appliquée entre les deux électrodes de la jonction, le courant d'électrons à travers celle-ci dépend de l'angle entre les aimantations des deux électrodes.

l'observations de l' effet (TMR) a été faites en 1975 par Julliere [47] , dans une tricouche Fe/GeOx/Co (GeOx; oxyde de germanium amorphe) à basse température. Ce n'est qu'à partir de 1995, assiste par les travaux de Moodera et al. [48], sur des empilements Co/Al2O3/ CoFe que la (TMR) a connu un regain d'intérêt.

Afin d'expliquer ce résultat, Julliere a proposé un modèle descriptif simple La Figure. II.2 basé sur la notion de polarisation P des métaux ferromagnétiques, définie comme étant la différence relative des densités d'états au niveau de Fermi, D spin ( $E_F$ ) pour les deux bandes de spin (de configuration de spin  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ). La polarisation s'exprime par :

$$P = \frac{D^\uparrow(E_F) - D^\downarrow(E_F)}{D^\uparrow(E_F) + D^\downarrow(E_F)} \quad \text{II-1}$$

La Figure. II.2 est une représentation schématique du modèle de Julliere, où le mécanisme de la magnétorésistance tunnel est représenté. Si l'on considère que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin majoritaire « up » et de spin minoritaire « down » peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante.

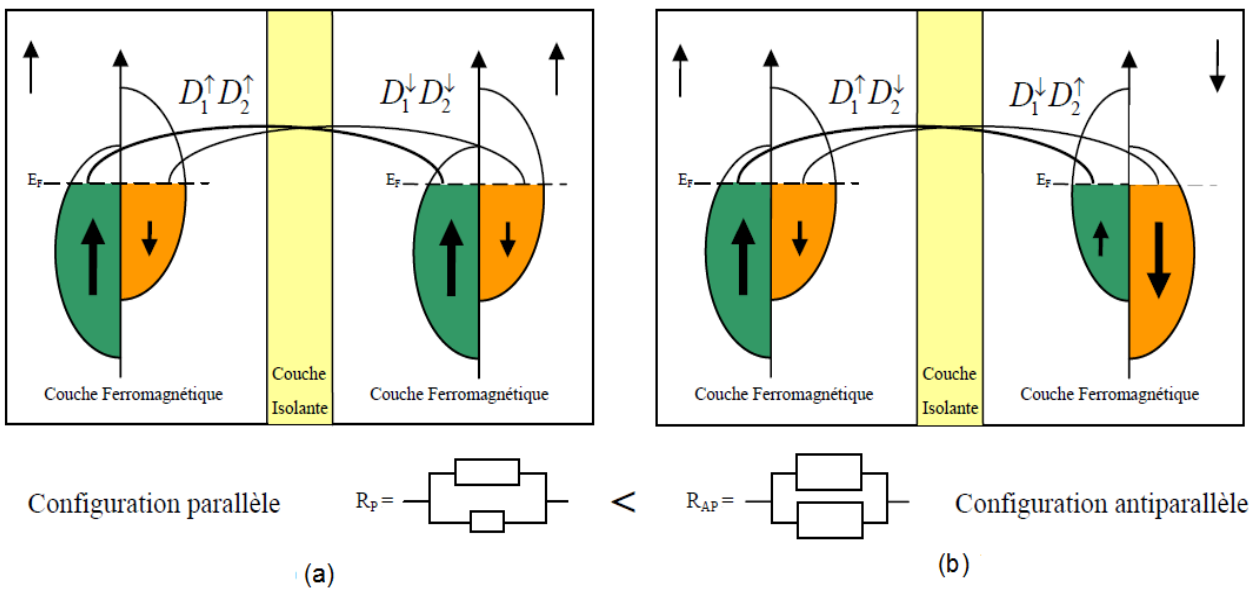
Dans le cas où les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle (Figure. II.2 (a)) :

- Les densités d'états de spin « up » sont majoritaires dans les deux électrodes, le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal est par conséquent faible.
- Les densités d'états de spin « down » sont minoritaires dans les deux électrodes, donc le courant de spin est faible et la résistance est alors élevée pour ce canal de spin.
- La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible.

Dans la configuration antiparallèle (Figure. II.2 (b)) :

- les électrons de spin « up » ou « down » sont majoritaires pour une électrode mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa.
- Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées et la résistance totale de la jonction est donc élevée.

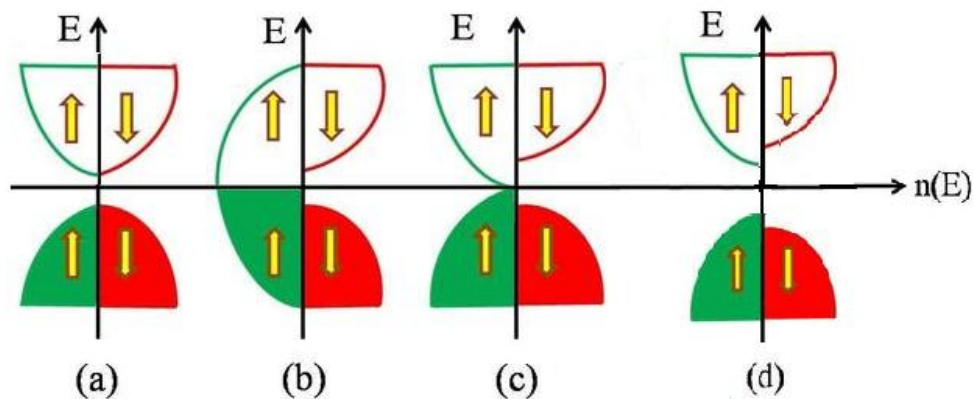
C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs. Un facteur important est le contrôle de l'aimantation dans les deux électrodes magnétiques. On utilise généralement une architecture douce-dure, c'est-à-dire que l'une des couches magnétiques est magnétiquement dure (champ coercitif élevé) tandis que l'autre est magnétiquement douce (champ coercitif faible) [49].



**Figure. II.2 :** Effet tunnel entre deux métaux ferromagnétiques séparés par une barrière isolante, densités d'états des électrodes ferromagnétiques séparées par une couche isolante dans le cas où les aimantations sont parallèles (a), et antiparallèles (b) d'après [49].

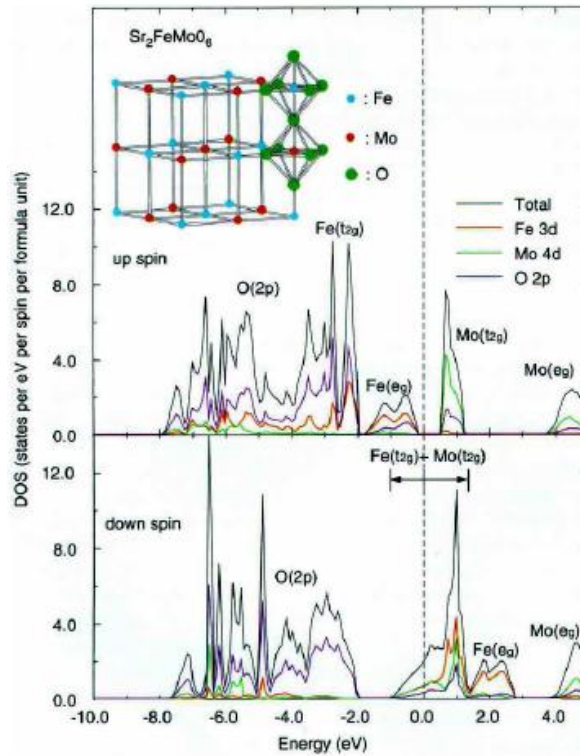
## II.4. Classement des matériaux magnétiques

Des classes des matériaux ont été étudiées récemment tel que les semi-conducteurs magnétiques (Figure. II.3 (a)) dont la densité d'états présente une parfaite symétrie entre spin up et down. La Figure II.3 (b) présente un gap dans la direction de spin up (majoritaire) et une polarisation électronique au niveau de Fermi dans la direction de spin down (minoritaire), ce comportement est dit Demi-Métal (DM) il a été prédit par [de Groot 1983] [50] la Figure. II.3 (c) présente aussi un semi conducteur avec un gap nul dans une direction de spin et un gap dans l'autre direction de spin (Spin Gapless Semiconductors (SGS))[51]. on trouve aussi les Demi-Semi-Conducteur (DSC) [52-54], ce dernier est caractérisé par un large gap dans une direction de spin et par un gap étroit dans l'autre direction du spin (Figure. II.3 (d)), ces classes de matériaux ont été considérées comme des candidats les plus prometteuse pour fabriquer des dispositifs en spintronique [55].



**Figure. II.3 :** Schéma typique de la densité d'états pour (a) : semi-conducteur, (b) : demi-métal, (c) : spin gapless semi-conducteur (SGS) d'après [51],(d) : demi-semi-conducteur (DSC) d'après [54].

Les premiers calculs des propriétés électroniques sur les double perovskites était sur le composé  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  effectuée par [Kobayashi 1998] [11], la structure de bandes obtenue (Figure. II.4) présente un gap dans la direction de spin up (majoritaire) et une polarisation électronique au niveau de Fermi dans la direction de spin down (minoritaire)



**Figure. II.4:** Densité d'états de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  calculé par l'approximation GGA [Kobayashi 1998]. Ligne pointillée (le niveau de Fermi  $E_F=0$ )

## II.5. Les interactions d'échanges :

L'interaction d'échange décrit le couplage entre deux moments intrinsèques, cette interaction est de nature électronique. En effet, contrairement à deux électrons de spin parallèles, le principe d'exclusion de Pauli permet à deux électrons de spins antiparallèles de se trouver sur une même orbital : deux spins opposés vont donc en moyenne d'avantage se repousser que deux électrons de spin identiques, l'interaction d'échange favorise l'état de spin parallèles bien que le Hamiltonien correspondant à l'interaction d'échange entre deux spins soit proportionnel au produit scalaire  $S_1 \cdot S_2$  elle ne doit pas être confondue avec l'interaction magnétique dipolaire d'intensité beaucoup plus faible.

Qu'il s'agisse d'un ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique, l'interaction d'échange entre les ions magnétiques proche voisins forcera les moments individuels à un alignement parallèle (ferromagnétique) ou antiparallèle (antiferromagnétique) avec leurs proche voisins. En particulier l'interaction d'échange est à l'origine du ferromagnétisme. il existe trois types d'échange : l'échange direct, l'échange indirect et le super-échange

## II.6. 1.L'interaction d'échange de Heisenberg

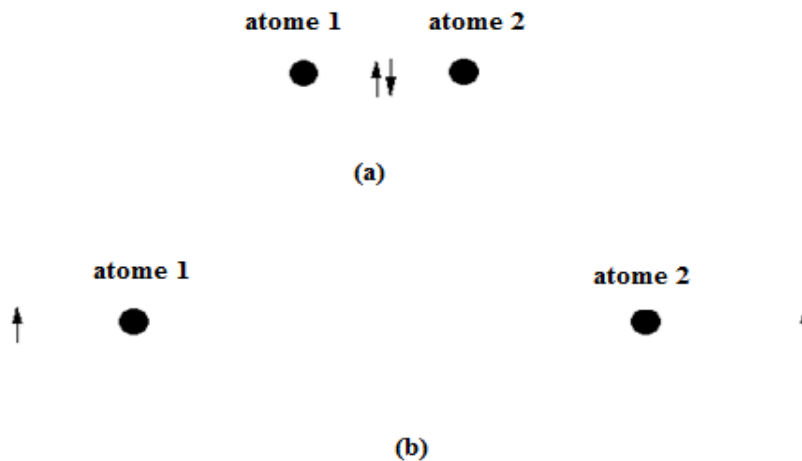
Dans le cas des interactions magnétiques, en introduisant un Hamiltonien, dit Hamiltonien de spin, qui dépend explicitement des spins  $S_1$  et  $S_2$  des électrons des atomes 1 et 2

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad \text{II-2}$$

L'Hamiltonien «  $H$  » dans (II-1) est dit Hamiltonien de Heisenberg et les  $J_{ij}$  sont les constantes d'échange.  $S$  = spins de l'électron,  $i$  et  $j$  sont les indices des deux atomes.

### II.5.1. l'échange direct

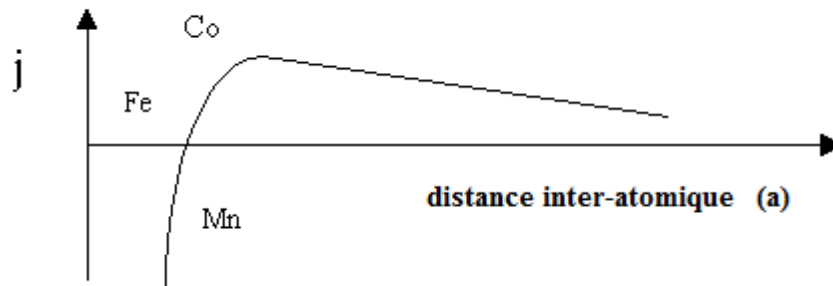
Elle provient de l'interaction coulombienne entre les électrons de deux ions et obéit au principe d'exclusion de Pauli, Selon Bethe et Slater, lorsque la distance interatomique des atomes voisins est faible, cela donne lieu à un alignement antiparallèle et donc la constante d'échange  $J$  est négative (antiferromagnétisme) Figure. II.5 (a).et si la distance interatomique est grande cela minimise la répulsion électron-électron et favorise l'alignement parallèle signifie la constante d'échange  $J$  est positive (ferromagnétisme) Figure. II.5 (b).



**Figure. II.5:** l'alignement des spins parallèle et antiparallèle pour courte distance (a) et long distance (b)



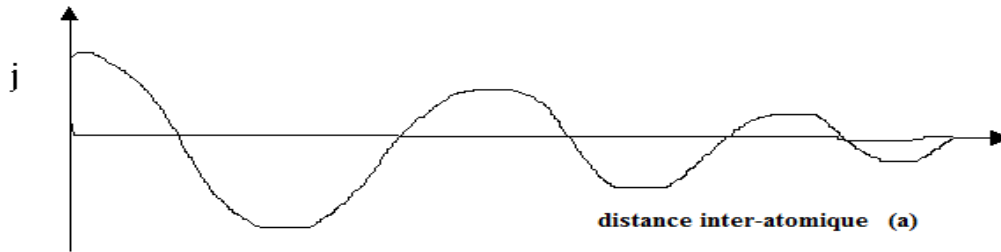
Pour l'échange direct, la constante d'échange peut être positive ou négative selon la balance entre l'énergie cinétique et l'interaction coulombienne. la courbe de Bethe-Slater représente l'allure de l'échange direct en fonction de la distance inter-atomique pour le Cobalt (Co), Fer (Fe) et Manganèse (Mn) (voir Figure. II.6).



**Figure. II.6:** la représentation de Bethe-Slater de l'interaction d'échange en fonction de la distance interatomique

### II.5.2. l'échange indirect

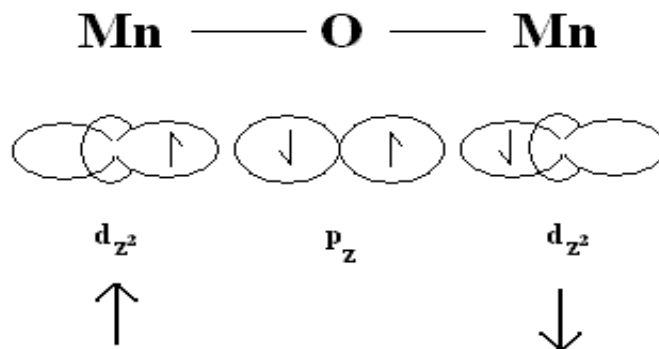
L'interaction d'échange indirect est le couplage des moments magnétiques pour les distance relativement large, cette interaction est dominante dans les métaux, ou il y a pas d'échange direct entre les proches voisins, elle agit via les électrons de conduction (électrons itinérant), ce type d'interaction est connu sous le nom de l'interaction (RKKY) (**R**uderman, **K**ittel, **K**asuya and **Y**oshida). La constante d'échange  $J$  oscille de positive au négative selon l'ion intermédiaire Figure. II.7 .Cependant, le couplage peut être ferromagnétique ou bien antiferromagnétique



**Figure. II.7:** le coefficient de l'interaction d'échange indirect (RKKY) en fonction de la distance interatomique

### II.5.3. Le super-échange

Le super-échange décrit l'interaction entre deux ions très éloignés l'un de l'autre, en connexion avec un échange direct, l'interaction à travers un ion non-magnétique, on prend comme exemple une interaction entre pair cationique Manganèse « Mn » séparé par anion d'Oxygène « O » comme illustré sur Figure. II.8.



**Figure. II.8 :** illustration super échange pour le MnO

# Chapitre III: Méthodologie

### III.1.Introduction

L'origine des propriétés physiques d'un matériau est entièrement définie par les électrons des atomes qui le constituent. La prédiction de ces propriétés est donc ramenée à la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système quantique composé des noyaux et des électrons en interaction. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [56] c'est imposée actuellement comme étant l'outil théorique le plus intéressant pour la description et l'analyse des propriétés électroniques des systèmes physiques et chimiques, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons. Elle assure l'exploration des propriétés de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Développée dans le milieu des années 60, la densité électronique  $\rho(r)$  y occupe la place centrale au lieu de la fonction d'onde à N corps  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Dans ce chapitre, on exposera les fondements de la DFT. Nous détaillons ensuite les différentes approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique.

### III.2. Hamiltonien exact du cristal

La compréhension des propriétés de la matière condensée se ramène principalement à l'étude d'un système composé d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction. Selon la mécanique quantique, le comportement de ce système est gouverné par l'équation de Schrödinger à plusieurs corps qui tient compte de toutes les interactions présentes dans le système en question. Elle s'écrit dans ce cas:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{III.1}$$

Où H représente l'Hamiltonien du système

$$H = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} + T_n + E_{ij} \tag{III.2}$$

Tel que :

$T_e$  L'énergie cinétique des électrons

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \tag{III.3}$$

$V_{e-n}$  représente l'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux

$$V_{e-n} = \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad \text{III.4}$$

$V_{e-e}$  définit l'énergie d'interaction ou de répulsion entre les électrons (Hartree).

$$V_{e-e} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad \text{III.5}$$

$T_n$  est l'énergie cinétique des noyaux

$$T_n = -\frac{1}{2} \sum_I M_I \nabla_I^2 \quad \text{III.6}$$

$E_{ij}$  est l'énergie d'interaction électrostatique entre les noyaux

$$E_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad \text{III.7}$$

L'équation de Schrödinger permet d'expliquer ou d'interpréter toutes les différentes interactions entre les atomes. Cependant, la résolution de cette équation devient rapidement très complexe, voire impossible avec les technologies actuelles, en regard de la taille du système étudié. Dans ce contexte, plusieurs méthodes furent élaborées afin de simplifier la résolution d'un problème à plusieurs corps dont l'Hamiltonien. La première simplification est effectuée en adoptant l'approximation de Born-Oppenheimer [57]

### III.3. Approximation de Born-Oppenheimer

La première étape dans la simplification de l'équation (II.2) est l'approximation de Born et Oppenheimer [57]. qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, compte tenu de la grande différence de masse entre noyaux et électrons (rapport supérieur ou égal à 1836), le temps de réponse des électrons est ainsi "instantané" par rapport à celui des noyaux, ce qui va nous permettre d'écrire la fonction d'onde totale comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques (c'est-à-dire ne dépend que de la position instantanée des noyaux et pas de leur dynamique) :

$$\Psi(r, R) = \Psi_N(R)\Psi_e(r, R) \quad \text{III.8}$$

Ou  $\Psi_N(R)$  est la fonction d'onde associée aux noyaux et  $\Psi_e(r, R)$  est la fonction d'onde associée aux électrons avec les noyaux fixés dans la position R.

On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_N$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien de l'équation (III.1) dans l'approximation de Born-Oppenheimer [57] peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad \text{III.9}$$

Si on remplace les équations (II.8) et (II.9) dans l'équation (II.1), on obtient:

$$H\Psi_e(r, R) = E\Psi_e(r, R) \quad \text{III.10}$$

Bien que l'énergie cinétique et les interactions électrons-noyaux ne couplent pas les coordonnées des différents électrons, le potentiel d'interaction électron-électron rend impossible la résolution de l'équation de Schrödinger pour un nombre d'électrons supérieur à un. Afin de contourner ce problème, Hartree [58] puis Fock [59] ont considérés que chaque électron est soumis à un champ moyen crée par tous les autres électrons. Le problème passe d'un système à plusieurs électrons en interaction au problème d'une particule plongée dans un champ moyen : approximation des électrons indépendants.

### III.4.Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [58] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2) \dots \psi(r_N) \quad \text{III.11}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » Fock [59] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de

L'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{III.12}$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\psi_i(r)$  doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$ , être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule (Les équations de Schrödinger mono-électroniques) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 \psi_i(r) + V_N(r) + V_H(r) = \varepsilon_i \psi_i \quad \text{III.13}$$

Le premier terme potentiel  $V_N(r)$  de cette équation est issu directement du hamiltonien  $\langle H \rangle$ . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais :

$$V_N = \sum -\frac{Ze^2}{|r-R|} \quad \text{III.14}$$

Le second terme potentiel de l'équation (II.13),  $V_H(r)$ , appelé potentiel moyen auto cohérent représente la répulsion coulombienne provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par :

$$V_H = \int -e \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} \quad \text{III.15}$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad \text{III.16}$$

Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (III.13) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r) \psi_i^*(r)$$

III.17

Il existe N équations de la forme (III.13) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $V_H$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

### III.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Bien que les degrés de liberté des ions et des électrons soient à présent découplés par l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde dépend encore de la position de chaque électron dans le système ce qui ne permet pas une résolution numérique simple du problème. Une méthode astucieuse fut proposée au milieu des années soixante par Kohn et Sham [60] suite aux travaux de Hohenberg et Kohn [56].

#### III.5.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

En se basant sur la théorie de Thomas-Fermi, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie fondamentale d'un système poly-électronique ainsi que toutes les autres propriétés sont complètement déterminées par la connaissance de la densité électronique en chaque point de l'espace. Explicitons tout d'abord les deux théorèmes fondateurs [56] de cette technique de résolution de l'équation de Schrödinger :

*Théorème 1 : L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité de particules  $\rho(r)$  pour un potentiel extérieur  $V_{ext}(r)$  donné.*

Ce théorème repose uniquement sur le principe de minimisation de l'énergie du niveau fondamental. On se propose de le démontrer dans le cas limite où l'état fondamental n'est pas dégénéré (mais la démonstration s'étend au cas dégénéré [61] ), en raisonnant par l'absurde : Considérons deux potentiels externes  $V_{ext1}$  et  $V_{ext2}$  provenant de la même densité électronique  $\rho(r)$ .



Nous avons deux Hamiltoniens  $H_1$  et  $H_2$  avec la même densité électronique pour l'état fondamental mais avec des fonctions d'ondes différentes  $\psi_1$  et  $\psi_2$ . Le théorème variationnel nous donne :

$$\langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle$$

$$E_1^0 < \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | H_1 - H_2 | \psi_2 \rangle$$

$$E_1^0 < E_2^0 + \int \rho(r) [V_{ext1} - V_{ext2}] dr \quad \text{III.18}$$

où  $E_1^0$  et  $E_2^0$  sont les énergies des états fondamentaux des Hamiltoniens  $H_1$  et  $H_2$ . Effectuons le même raisonnement sur l'application de  $H_2$  sur  $\psi_1$  et  $\psi_2$ .

$$\langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle$$

$$E_2^0 < \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | H_2 - H_1 | \psi_1 \rangle$$

$$E_2^0 < E_1^0 + \int \rho(r) [V_{ext2} - V_{ext1}] dr \quad \text{III.19}$$

En sommant les deux relations (III.18) et (III.19), nous trouvons l'inégalité :

$$E_1^0 + E_2^0 < E_2^0 + E_1^0 \quad \text{III.20}$$

Cette relation (III.20) est impossible et donc nous avons une relation univoque entre le potentiel externe et la densité.

*Théorème .2 : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.*

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [56] est un principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique. Ce théorème stipule que la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \leq E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{NE}[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] \quad \text{III.21}$$

En d'autre termes, pour une densité  $\rho(r)$  associé un potentiel  $V_{ext}$ , l'énergie résultante est une borne supérieure de la valeur de l'énergie à l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement de systèmes dans un état excité n'est quant à lui pas garanti par cette technique.

Ces deux théorèmes indiquent qu'il y a une correspondance univoque entre l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental.

Attendu que  $\rho(r)$  détermine  $N$  et  $V_{ext}(r)$  et par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique  $T[\rho]$ , l'énergie potentielle  $V[\rho]$  et l'énergie totale  $E[\rho]$  on peut désormais écrire cette dernière comme :

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

avec

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int V_{ext} \rho(r)dr \quad \text{III.22}$$

La fonctionnelle  $F[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]$  est universelle (valable quel que soit le système étudié) en ce sens qu'elle ne dépend pas du potentiel externe  $V_{ext}(r)$ . Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des électrons. La minimisation de cette fonctionnelle fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn n'est pas connue en pratique et, de manière à transformer cette relation en un outil utile. A ce stade, Kohn et Sham [62] se sont intervenues par l'introduction d'un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif originel en un auxiliaire, non interactif dont le but d'avoir une résolution a ce problème.

### III.5.2. La méthode de Kohn et Sham

Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn, prédisent l'existence de la fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  qui joue un rôle fondamental dans la détermination de l'énergie totale du système électronique, sans donner un moyen pratique permettant de déterminer sa forme explicite. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent, de chercher d'autres approximations. Ce n'est qu'en 1965 que Kohn et Sham, en exploitant les propriétés du système de particules indépendantes ont pu d'une part, fournir une forme générale et explicite pour  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  et d'autre part, incorporer une procédure auto-cohérent pour décrire un système à plusieurs électrons interagissant et ceci en le remplaçant par un système plus simple, un système d'équations auto-cohérentes à un électron.

Cela permet de découpler tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation. Dans ce théorème, la fonctionnelle d'Hohenberg et Kohn  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  inconnu est réécrite de la manière suivante :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \text{III.23}$$

D'après le théorème de Kohn et Sham, la fonctionnelle d'Hohenberg et Kohn  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  peut être représentée par la somme de trois fonctionnelles : la première désigne l'énergie cinétique d'un système sans interaction  $T_e[\rho(\vec{r})]$ , la deuxième est l'énergie électrostatique classique de Hartree  $E_H[\rho(\vec{r})]$  et enfin la dernière représente la fonctionnelle dite d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

Ainsi l'énergie totale du système s'écrira :

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\tau + T_e[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \text{III.24}$$

Où l'expression standard pour l'énergie cinétique  $T_e[\rho(\vec{r})]$  d'un système non-interagissant est défini par:

$$T_e[\rho(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i^{KS}(\vec{r}) | \nabla^2 | \psi_i^{KS}(\vec{r}) \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int d^3r |\nabla \psi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad \text{III.25}$$

L'énergie d'Hartree qui s'exprime:

$$E_H(\vec{r}) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r. d^3r' \quad \text{III.26}$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\psi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\psi_i(\vec{r})\rangle \quad \text{III.27}$$

Où  $V_{eff}(\vec{r})$  est un potentiel local défini par:

$$V_{eff}^{KS}(\vec{r}) = V_{XC}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad \text{III.28}$$

Avec le potentiel de Hartree qui s'exprime:

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r. d^3r' \quad \text{III.29}$$

Et celui d'échange et corrélation par :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad \text{III.30}$$

Enfin, on peut réécrire l'énergie totale du système selon Kohn et Sham par:

$$E_{tot} = \sum_i \langle \psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r. d^3r' | \psi_i \rangle + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \sum_{i,l} \frac{Z_l}{|r_i - R_l|} \quad \text{III.31}$$

Les équations de Kohn-Sham sont résolues en respectant l'ortho-normalisation des fonctions

$$d'onde : \int dr \psi_i^* \psi_j(r) = \delta_{ij} \quad \text{III.32}$$

$\delta_{ij}$ : est le symbole de Kronecker standard.

### III.5.3. Fonctionnelle de l'échange et corrélation :

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), la description des propriétés physiques d'un système dans l'état fondamental passe par la résolution de l'équation de Kohn-Sham correspondante (III-27), qui ne peut se faire que si la fonctionnelle d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est déterminée. Comme nous venons de le voir précédemment, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation concentre ce qui est le plus coûteux à calculer de manière exacte car il contient les effets des interactions électron-électron au-delà du terme d'Hartree. La forme explicite exacte de cette fonctionnelle étant théoriquement non connue, elle doit être approximée.

L'énergie d'échange-corrélation est décomposée en deux termes :

- le terme d'échange  $E_X$  qui traduit le fait que les électrons sont des fermions indiscernables ;
- le terme de corrélation  $E_c$  qui est le reste de l'interaction coulombienne entre chaque électron après avoir enlevé le terme de Hartree et le terme d'échange.

$$E_{xc} = E_X + E_c \quad \text{III-33}$$

L'approximation la plus simple et la plus couramment utilisée de la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est celle dite: " Approximation locale de la densité " (LDA) [63]. Nous les détaillons ci-dessous.

#### III.5.3.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

Dans leur article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale LDA [62] on s'appuyant sur les deux hypothèses :

- les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point  $\vec{r}$  ;
- la densité  $\rho(\vec{r})$  est une fonction variant lentement vis-à-vis de  $\vec{r}$ .

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de  $E_{xc}[\rho]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement

uniforme. La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamentale du système électronique peut être écrite selon l'expression:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}([\rho(r)], r) dr \quad \text{III-34}$$

Dans laquelle  $\varepsilon_{xc}^{hom}$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme  $\rho(r)$ . Dans ce cas et puisque la fonctionnelle d'échange et de corrélation est divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation, Le terme d'échange par particule est connu et se déduit de la fonctionnelle énergie d'échange de Dirac [64]. Le terme de corrélation n'est cependant pas connu analytiquement et nécessite d'être approché. Il est estimé à partir d'un calcul d'énergie de type Monte-Carlo quantique [65] pour un gaz d'électrons libres. L'énergie d'échange par électron dans l'approximation de la densité locale est connue et dérive du modèle de Thomas Fermi. Son expression est donnée par la fonctionnelle de Thomas Fermi Dirac :

$$\varepsilon_x(r_s) = \frac{-3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \quad (\text{en Hartree}) \quad \text{III-35}$$

avec

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \frac{1}{a_0} \quad \text{III-36}$$

$a_0$  est le rayon de Bohr et  $\rho$  la densité du gaz d'électrons homogène (1 Hartree = 27, 211 eV).

L'énergie de corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques. Des valeurs numériques pour des gaz d'électrons homogène sont été obtenues grâce à des simulations de type Monte-Carlo. Pour les calculs LDA, nous utiliserons l'équation analytique proposée par Perdew et Wang [66] qui réalise l'interpolation des simulations Monte-Carlo de Cerperley et Alder [65].

Bien qu'elle est très performante et donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace, elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus certaines erreurs, du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas localement uniformes, sont systématiques ;

par exemple dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes. Les améliorations apportées à l'approche LDA doivent considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non locale. Les fonctionnelles de type GGA, meta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

### III.5.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans l'optique d'améliorer l'évaluation de la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , au-delà de ce que fait la LDA, plusieurs alternatives furent proposées pour tenir compte de l'inhomogénéité des densités électroniques des matériaux. En effet, plusieurs fonctionnelles ont ajouté des dépendances du gradient de la densité dans l'énergie d'échange-corrélation [67]. Parmi ces approximations, celles qui ont démontré le plus de gain par rapport à la LDA sont les fonctionnelles basées sur l'approximation du gradient généralisée (GGA) [68, 69] . Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est généralement exprimée sous la forme :

$$\begin{aligned} E_{XC}^{GGA} &= \int d^3 r. \rho(\vec{r}). \varepsilon_{XC}(\rho, |\vec{\nabla}\rho|) \\ &= \int d^3 r. \rho(\vec{r}). \varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho). F_{XC}(\rho, |\vec{\nabla}\rho|) \end{aligned} \quad \text{III-37}$$

où  $F_{XC}$  est une fonction sans dimension qui peut être divisée en deux termes d'échange et de corrélation.

L'utilisation de l'approximation GGA [68, 69] permet en général un raffinement des résultats relatifs des énergies de cohésion, et certaines propriétés physiques dans les matériaux.

L'approximation GGA obtienne de très bon résultats pour les systèmes particuliers comme par exemple, les petites molécules, mais échouent dans le cas à reproduire le comportement des électrons délocalisés d'un gaz d'électron homogène (comme par exemple dans un métal)

### III.5.3.3. Systèmes avec spin polarisés

Certaines études des propriétés électroniques de matériaux nécessite l'utilisation d'une fonctionnelle avec spins polarisés (SDFT). La transformation de la DFT vers la SDFT est assez simple [70].

Premièrement, on définit la densité  $\rho(\mathbf{r})$  comme étant une somme des densités pour les deux orientations de spin up et down.

$$\rho(\vec{r}) = \rho \uparrow (\vec{r}) + \rho \downarrow (\vec{r}) \quad \text{III-38}$$

En définitive, le théorème de Hohenberg et Kohn pour la DFT dans le cas de la polarisation du spin stipule que pour l'état fondamental, la densité des spins up et down ( $\rho \uparrow$  et  $\rho \downarrow$ ) permet de décrire les propriétés du système. En minimisant l'énergie en fonction des composantes  $\rho \uparrow$  et  $\rho \downarrow$ , on obtient l'énergie de l'état fondamental.

### III.5.3.4. Fonctionnelle pour les matériaux à électrons fortement corrélés (LDA+U, GGA+U) :

Théoriquement, les approximations pour décrire la fonctionnelle de la densité d'état devrait être capable de simuler tous les systèmes correctement. Par contre, les approximations LDA et GGA sont insuffisantes dans le traitement des oxydes de métaux de transition et de terres rares. En effet, LDA et GGA ne rend pas compte des effets de corrélation existant dans les couches localisés  $d$  (métaux de transition) et  $f$  (terres rares) partiellement remplis. Pour ces matériaux, l'énergie de corrélation est approximativement du même ordre de grandeur que l'énergie de Hartree ou l'énergie cinétique. Pour remédier à ce problème, une modification de la LDA ou GGA est nécessaire. Pour cela, on ajoute un autre terme (terme d'Hubbard) dans l'énergie d'échange et corrélation des électrons des couches  $d$  et  $f$  incomplètes. Cette correction permet de pallier le problème posé par la localisation des états fortement localisés sans pour autant alourdir le calcul. On appelle cette fonctionnelle LDA+U [71, 72] (GGA+U).

L'application de la correction d'Hubbard dans différents systèmes à électrons fortement corrélés a donné naissance à deux approximations principales : la première qui est « autour du champs moyen » et la deuxième est l'approximation de la limite atomique.



### III.5.3.4.1. Effet de la correction d'Hubbard

Tout d'abord et avant décrire exactement les fonctionnelles utilisées dans l'approximation LDA+U, il convient de décrire qualitativement l'effet de la correction appliqué sur la structure électronique. On considère la correction de type Hubbard la plus simple qui consiste à ajouter dans l'Hamiltonien du système un terme d'interaction coulombienne intra-site  $U$ .

Pour ne pas compter deux fois l'interaction coulombienne contenue dans le nouveau terme de Hubbard et dans la fonctionnelle LDA de base, un terme de double comptage ( $E_{DC}$ ) est aussi adjoint à la fonctionnelle.

L'énergie totale d'un  $d$  d'énergie  $\varepsilon_d$  à  $n$  électrons est donnée par :

$$E = E_{LDA} - E_{DC} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U n_i n_j \quad \text{III-39}$$

Où  $E_{DC} = \frac{1}{2} UN(N-1)$  la formule est supposée exacte de l'énergie de Coulomb du niveau  $d$  occupée par  $N$  électrons donnée par la LDA. L'énergie de l'orbital est alors :

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon_{LDA} + U \left( \frac{1}{2} - n_i \right) \quad \text{III-40}$$

Les niveaux  $\varepsilon_i$  occupées ( $n_i = 1$ ) sont situées à l'énergie  $\varepsilon_{LDA} - \frac{U}{2}$  et ceux non-occupées en  $\varepsilon_{LDA} + \frac{U}{2}$  avec un écart entre les niveaux  $d$  occupés et non-occupés égal à  $U$ .

### III.6 .Application de la DFT aux solides cristallins :

Dans un modèle de cristal parfait, une maille primitive est reproduite indéfiniment dans les trois directions de l'espace pour générer la structure cristalline. Cette maille contient un nœud de réseau (réseau de Bravais) auquel est associée un motif moléculaire.

Qualitativement on peut voir que la forme des fonctions d'ondes  $\psi_i(r)$  dépend de la nature périodique des positions ioniques dans le réseau. Le potentiel externe est nécessairement périodique car lié à la position des ions. Donc pour un déplacement d'un vecteur de translation du réseau  $R$  :

$$V_{ext}(r + R) = V_{ext}(r) \quad \text{III-41}$$

$$V_{eff}(r + R) = V_{eff}(r) \quad \text{III-42}$$

Les équations de Kohn-Sham étant vérifiées dans tout l'espace, une fonction d'onde  $\psi_i(r)$  doit dépendre de cette périodicité. La formulation rigoureuse de cette idée est le théorème de Bloch [73]. Lorsque le potentiel possède la périodicité de translation du réseau cristallin, alors la fonction d'onde est de la forme :

$$\psi_{i,k}(r) = e^{ik \cdot r} U_{i,k}(r) \quad \text{III-43}$$

$$U_{i,k}(r+R) = U_{i,k}(r) \quad \text{III-44}$$

Cette formulation est intéressante puisqu'elle exprime chaque fonction d'onde comme le produit d'une onde plane  $e^{ik \cdot r}$  par une fonction  $U_{i,k}$  ayant la périodicité du réseau cristallin pour chaque vecteur d'onde  $k$  appartenant à l'espace réciproque. Chaque fonction  $U_{i,k}$  peut s'écrire de manière explicite sous forme d'une série de Fourier :

$$U_{i,k}(r) = \sum_{-\infty}^{+\infty} c_{i,k,G} e^{iG \cdot r} \quad \text{III-45}$$

Avec  $G$  un vecteur de translation du réseau réciproque tel que  $G \cdot r = 2\pi p$  avec  $p$  entier ; on vérifie alors immédiatement que :

$$U_{i,k}(r+R) = U_{i,k}(r) \quad \text{III-46}$$

En combinant les équations (II-43) et (II-46) on exprime chaque fonction d'onde  $\psi_i(r)$  comme

une série de Fourier :

$$\psi_{i,k}(r) = \sum_{-\infty}^{+\infty} c_{i,k,G} e^{i(k+G).r} \quad \text{III-47}$$

Ce qui signifie que chaque fonction d'onde  $\psi_{i,k}(r)$  s'exprime comme une somme infinie d'ondes planes sur un ensemble infini de vecteurs  $k$  dans l'espace réciproque. En pratique il est nécessaire de choisir un ensemble discret de vecteurs  $k$  pertinents pour représenter correctement les états fictifs dans l'espace réciproque ; l'ensemble des vecteurs  $k$  constitue un maillage plus ou moins dense de la zone de Brillouin [74]. En pratique la densité du maillage doit être optimisée à l'aide de tests de convergence sur l'énergie totale de la structure cristalline pour que l'erreur introduite par cet ensemble discret de valeurs soit négligeable sur le calcul de l'énergie totale.

Notons que plus la taille de la maille cristalline est importante plus la zone de Brillouin est petite donc moins le nombre de vecteurs  $k$  à prendre en compte est élevé.

Bien que l'ensemble des vecteurs  $k$  soit maintenant discret et fini, le calcul numérique des  $\psi_{i,k}(r)$  est irréalisable puisque l'équation (III-47) implique que la base d'ondes planes soit infinie pour chaque vecteur  $k$ . D'un point de vue physique les coefficients  $C_{i,k,G}$  prennent des valeurs négligeables lorsque  $|G| \rightarrow \infty$ . Il est donc possible de borner l'ensemble des vecteurs de translation du réseau réciproque en considérant que les valeurs des  $C_{i,k,G}$  sont nulles lorsque  $|G|$  est supérieur à  $|G_c|$  avec  $|G_c|$  le module de coupure. On associe à cette valeur une énergie cinétique de coupure  $E_c$ .

$$E_c = \frac{\hbar^2 |k+G|^2}{2 m_e} \quad \text{III-48}$$

Ceci revient à dire que les fonctions d'onde ayant de faibles énergies cinétiques sont plus importantes que celles présentant des énergies cinétiques élevées. De la même façon que pour la densité du maillage de la zone de Brillouin, l'énergie cinétique de coupure doit être optimisée de telle sorte que la restriction du nombre d'ondes planes dans les bases nécessaires à la représentation des états fictifs ne constitue pas une erreur importante sur l'évaluation de l'énergie totale. Cette simplification impose une limite à la taille de la base d'ondes planes à prendre en compte pour chaque  $\psi_{i,k}(r)$  en chaque vecteur  $k$  :

$$\psi_{i,k}(r) = \sum c_{i,k,G} e^{i(k+G).r} \quad \text{III-49}$$

En substituant les équations (III-49) dans les équations (III-27) puis en intégrant sur l'espace réel pour chaque particule fictive  $i$  en chaque vecteur  $k$ , les équations de Kohn-Sham s'écriront :

$$\psi_{i,k}(r) = \sum \left[ \frac{\hbar^2}{2m_e} |K + G|^2 \delta_{GG'} V_{eff}(G + G') \right] c_{i,k,G'} = \varepsilon_{i,k} c_{i,k,G} \quad \text{III-50}$$

Avec  $\delta$  le symbole de Kronecker.

### III.7. Méthode de résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite premièrement, le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* (*KS*) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad \text{III-51}$$

Où les  $\phi_j(\vec{r})$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham consiste à la détermination des coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les Calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative et ceci en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure. III.1.

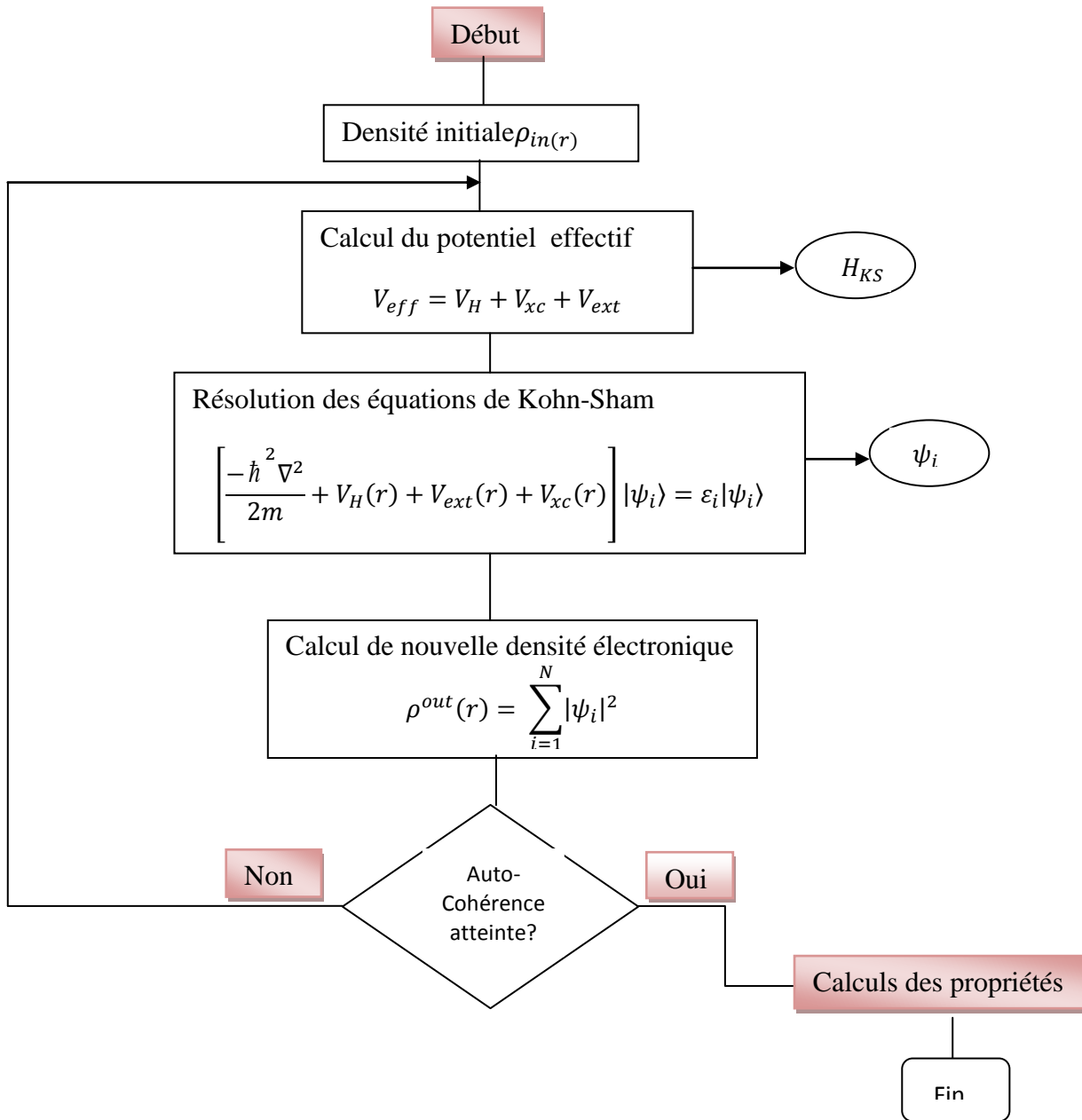


Figure. III.1 : Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham.

### III.7.1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

En se basant sur la DFT il existe plusieurs méthodes pour déterminer les propriétés physiques des matériaux, ces méthodes ont été adoptées pour la description des systèmes dont on retient : la méthode du pseudo potentiel [75], les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (linear combination of atomic orbitals ou LCAO) [76, 77], la méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin(LMTO) [78] et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) [79].

Dans notre travail on s'y appuyé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) introduite par Andersen. Sert, cette méthode est lourde en temps de calcul, mais elle est la plus précise. Ces détails seront développés dans ce qui suit.

### III.7.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Le but de la méthode des ondes planes augmentées APW [80], est de combler les lacunes laissées par le formalisme “norme conservée”, dans deux axes: le premier axe, au niveau de la rapidité (faire baisser l'énergie de coupure dans les cas pathologiques) et le deuxième axe dépend de la précision (prendre en compte tous les électrons explicitement).Le formalisme de APW a été développé par Peter E. Blöchl au milieu des années quatre-vingt dix 1990 [81].

Dans cette méthode, Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (Figure. III.2): région de cœur et région interstitielle, La région de cœur est près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (donc le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon  $r_0$  et le potentiel possède une symétrie sphérique. Par contre, dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\varphi_{\vec{G}}^k(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^{\alpha}(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_{\alpha} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{III-52}$$

où

$\Omega$  : Le volume de la maille élémentaire

$u_l^{\alpha}(r, E)$  : La fonction radiale

$Y_{lm}(\hat{r})$  : L'harmonique sphérique

$A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{G}}$  : Les coefficients du développement en harmoniques sphériques

$R_\alpha$  : Le rayon de la sphère « Muffin-Tin »

$lm$  : est l'index du moment angulaire

$\vec{k}$  : Un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite (IBZ)

$\vec{G}$  : Un vecteur du réseau réciproque

La fonction  $u_l^\alpha(r, E)$  est une solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie  $E$ , mathématiquement elle est donnée par l'expression :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad \text{III-53}$$

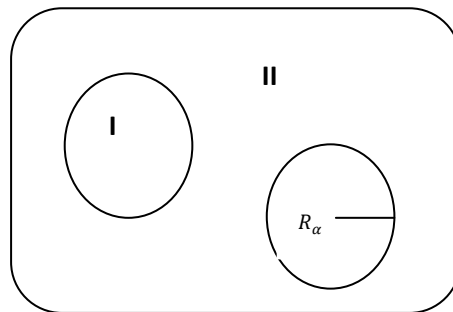
$V^\alpha(r)$  et  $E_l$  représentent, respectivement, le potentiel de la sphère Muffin-Tin et l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [82] cependant cette orthogonalité disparaît en limite de sphère, le chevauchement de ces dernières est bien remarquer dans l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad \text{III-54}$$

où  $u_1$  et  $u_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_2$  et  $E_1$  respectivement.

Slater a justifié le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes présentent des solutions de l'équation de Schrödinger si le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans un potentiel sphérique lorsque  $E_l$  est égale à une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.



**Figure. III.2:** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Le problème majeur engendré par cette méthode est la discontinuité de la fonction  $\varphi_{\vec{G}}^k(\vec{r}, E)$  à la surface de la sphère MT. Pour assurer une continuité en cette limite, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développées en fonction des coefficients  $C_G$ . Dans ce développement, si la partie radiale  $u_l^\alpha(r, E)$  s'annule pour une valeur de  $E$ , il n'y aura pas de continuité. Pour surmonter ça, plusieurs modifications de la méthode ont été proposées [82-84] en l'occurrence : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized APW), la méthode LAPW+ les orbitales locales (LAPW+lo) et la méthode du potentiel entier LAPW (FP-LAPW: Full Potential-LAPW). On verra par la suite ces méthodes.

### III.7.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) a été proposée par Anderson Andersen [82] en 1975, elle fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à celui d'APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $u_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$  et de leurs dérivées

$\dot{u}_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$  avec la fixation de l'énergie  $E_l$ . Ce choix résout le problème de la méthode APW qui consiste à utiliser un  $u_l^\alpha(r, E)$  construit à partir de l'énergie propre que nous cherchons. Or la méthode LAPW, propose la construction de  $u_l^\alpha(r, E)$  à partir des quantités connues. En effet un  $u_l^\alpha(r, E)$  est construit à une énergie  $E_0$  puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$u_l^\alpha(r, \varepsilon_k^n) = u_l(r, E_i) + (\varepsilon_k^n - E_i)\dot{u}_l(r, E_i) + O[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \text{ ou } \dot{u}_l(r, E_i) \left. \frac{\partial u_l(r, E_i)}{\partial E} \right|_{E=E_i} \quad \text{III-55}$$

Les fonctions  $u_l^\alpha(r, E)$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $\dot{u}_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$  doit satisfaire la condition suivante [85] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = r u_l^\alpha(r, E) \quad \text{III-56}$$



Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales  $U_1$  et  $U_2$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III-57}$$

où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés de sorte que chaque fonction de base et sa dérivée soient continues au niveau du passage sphères Muffin-Tin / région interstitielle. Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$  une combinaison linéaire de  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale.

La convergence de cette base est contrôlée par les deux paramètres cut-off ( $R_\alpha^{min} k_{max}$ ) et  $l_{max}$  ou :

$R_\alpha^{min}$  : Représente le plus petit rayon des sphères Muffin-tin.

$k_{max}$  : La coupure des ondes planes dans la région interstitielle.

$l_{max}$  : La coupure du moment angulaire dans les sphères Muffin-tin.

### III.7.4 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $u_l$  et  $\dot{u}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ . Par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, cependant dans la méthode FP-LAPW, le non orthogonalité de quelques états de cœur exige un choix délicat de  $E_l$ . Par conséquence, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ . La solution idéale dans ce genre de cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### III.7.5 Construction des fonctions radiales :

Dans la zone interstitielle, les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie et Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un outil pour la détermination du cut-off du moment angulaire  $l_{max}$  et pour la représentation du cut-off  $G_{max}$  des ondes planes dans la sphère MT

.Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces coupures, tels que  $R_\alpha^{min} k_{max} = l_{max}$

En pratique  $l_{max}$  est fixé à 10 et  $R_\alpha^{min} k_{max}$  appartient à l'intervalle [7, 10]

### III.7.6 Détermination des potentiels

#### III.7.6.1 La résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel utilisé dans les équations de Kohn-Sham comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien  $V_C(r)$ . Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ( $V_H(r)$ ) et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$  est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad \text{III-58}$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la « *pseudo-charge* » proposé par Hamann [86] et Weinert [87] est basée sur deux observations :

-La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle, par contre, la variation est beaucoup plus rapidement dans les sphères.

- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) \exp iG.r \quad \text{III-59}$$

Les ondes planes  $\exp iG.r$  sont calculées à partir de la fonction de Bessel  $j_l$  :

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad \text{III-60}$$

Et

$$\exp iG.r = 4\pi \exp iG.r_\alpha \sum_{lm} i^l (|G||r - r_\alpha|) y_{lm}^*(G) y_{lm}(r - r_\alpha) \quad \text{III-61}$$

Avec  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  la position de la sphère  $\alpha$  et  $R_\alpha$  est son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad \text{III-62}$$

Le potentiel interstitiel VPW a été trouvé directement par intégration de (III.61).

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad \text{III-63}$$

Où

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} y_{lm}(r) \quad \text{III-64}$$

Alors,

$$V_{PW} = \sum_{lm} C_{vm} V_{lm}^{PW}(r) \quad \text{III-65}$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère muffin-tin (MT) par l'utilisation de la fonction de Green :

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left[ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' dr'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' dr'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' dr'^{l+2} \rho_v(r') \right] \quad \text{III-66}$$

Où les  $\rho_v(r)$  sont les parties radiales de la densité de charge.

### III.7.6.2 Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Donc, il doit être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la Figure. III.3. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [88, 89]. Mattheiss [90] a utilisé la formule de Wigner [91] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{XC} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.896\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad \text{III-67}$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de  $\rho$  et un potentiel à symétrie sphérique

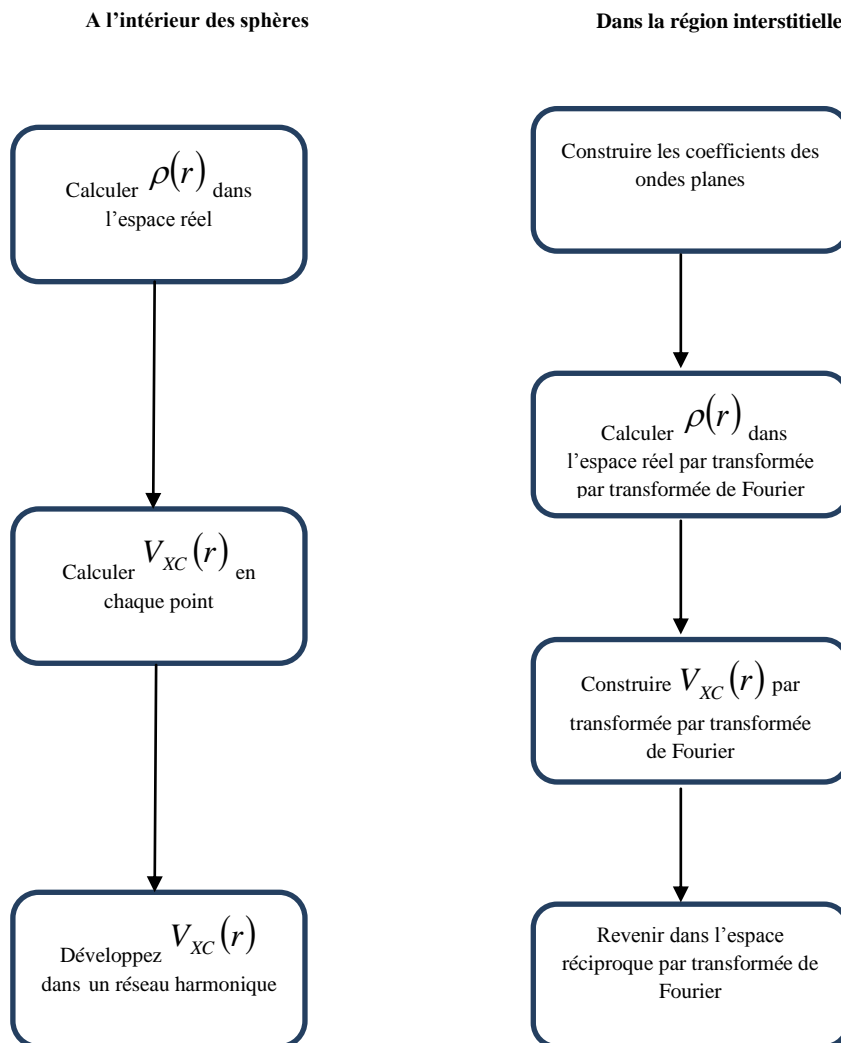


Figure. III.3 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

### III.7.7 Amélioration de la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie  $E_l$  au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie  $E_l$  peut s'avérer insuffisant : Par exemple, les matériaux avec des orbitales  $4f$  [92, 93] et les éléments des métaux de transition Singh [94-96]. Pour soulever cette problématique, on s'appuie a :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales

#### III.7.7.1 Les fenêtres d'énergie multiple

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  Singh [85, 94, 97]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure. III.4.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

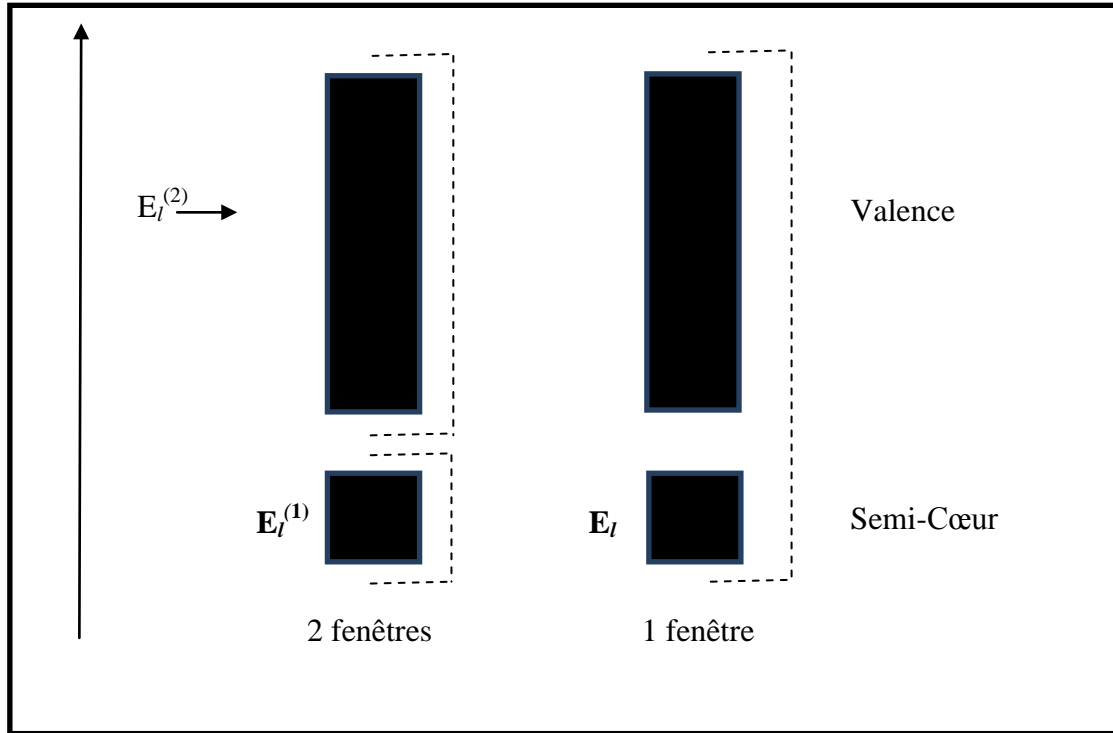


Figure. III.4: Exemple des fenêtres avec un état semi-cœur.

### II.7.7.2 Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste à faire une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs suggestions ont été faites par Takeda [98], Smrcka [99], Petru [100] et Shaughnessy [101]. Récemment Singh [102] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{lm} = [A_{lm}u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}(r, E_{2,l})]y_{lm}(r) \quad \text{III-68}$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$ . Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

### III.7.7.3 Densité de charge de valence

Dans un cristal la fonction d'onde d'un électron de valence n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir la valeur de grandeurs physiques observables. La densité de charge électronique d'un matériau est calculée en fonction de la fonction d'onde qui est obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger. La probabilité de trouver l'électron dans un volume donné est représentée par le carré de module de sa fonction d'onde.

$$\sum_{nk} |\psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega \quad \text{III-69}$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène : La distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. Par conséquent, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale antiliante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées:

$$\rho(r) = 2 e \sum_{n,k} |\psi_{n,k}(r)|^2 \quad \text{III-70}$$

Où  $\psi_{n,k}$  est la fonction d'onde de l'électron de valence,  $n$  l'indice de la bande et  $k$  représente le vecteur d'onde.

La densité de charge de valence est calculée dans différents plans et directions cristallographiques par la méthode LAPW présente deux composantes [97]:

La première composante est la densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \phi_{G',k,j}^* \phi_{G,k,j} e^{i(G-G')r} \quad \text{III-71}$$

Où le vecteur  $r$  est limité aux régions interstitielles, les  $\phi_{G,k,j}$  représentent les coefficients du vecteur propre de la  $j^{ime}$  bande et  $W(k, j)$  étant le poids associé au point  $k$ .

La deuxième est celle de la densité de charge située dans la sphère, qui est donnée par:

$$\begin{aligned} \rho(r) = \sum_v \rho_v(r) K_v(r) = \sum_{k,j} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} [a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \mu_l(r) \mu_{l'}(r) \\ + b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{\mu}_l(r) \mu_{l'}(r) + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \mu_l(r) \dot{\mu}_{l'}(r) \\ + b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{\mu}_l(r) \dot{\mu}_{l'}(r)] y_{lm}^*(r) y_{l'm'}(r) \end{aligned} \quad \text{III-72}$$

Avec

$$\begin{aligned} A_{lm} &= \sum_G C_G a_{lm}(G) \\ B_{lm} &= \sum_G C_G b_{lm}(G) \end{aligned} \quad \text{III-73}$$

La sommation sur  $k$  doit être faite dans toute la zone de Brillouin. La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont formées à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

### III.7.7.4 La méthode LAPW+LO

En 1991 Singh [102] a introduit l'idée des orbitales locales (LO) qui mène à la méthode LAPW+LO. Les orbitales locales améliorent la flexibilité variationnelle et permettent un traitement efficace des états semi-cœurs pareils, ils sont locales dans le sens qu'ils sont complètement confinés dans les sphères MT. Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Les orbitales locales sont construits par les fonctions radiales de LAPW  $U_l$  et  $\dot{U}_l$ .

$$\varphi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{U}_l^\alpha(r, E_l) + C_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r, E_{LO})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III-74}$$

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné  $\alpha$ . Une orbitale locale est nulle dans la région interstitielle et dans les sphères Muffin-tin des autres atomes d'où son nom d'orbitale locale. Les coefficients  $A_{lm}^{\alpha,LO}$ ,  $B_{lm}^{\alpha,LO}$  et  $C_{lm}^{\alpha,LO}$  sont déterminés de sorte que l'orbitale locale est normalisée et que sa valeur et sa tangente soient nulles aux limites



de sphère Muffin-Tin de l'atome  $\alpha$ . Alors, ils ne sont pas connectés aux ondes planes dans la région interstitielle. Si pour chaque atome les orbitales locales des états  $p$  et  $d$  sont ajoutées, la base augmente de  $3+5=8$  fonctions par atome dans la cellule unité. Avec ce système qui augmente légèrement la taille de la série de base, tous les électrons (y compris les états semi-cœurs) peuvent être traités avec précision. Alors l'addition des orbitales locales augmente la taille de la série de base de la LAPW.

### III.7.7.5 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concerne la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [103] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les caractéristiques de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant un  $U_l$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base «APW+lo» est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- (a) des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III-75}$$

- (b) des orbitales locales :

$$\varphi_{lm}^{\alpha, lo}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha, lo} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha, lo} U_l^{\alpha, lo}(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III-76}$$

Les orbitales locales « *lo* » sont relativement similaires aux orbitales « LO », mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients  $A_{lm}^{\alpha,lo}$  et  $B_{lm}^{\alpha,lo}$  ne dépendent plus de  $\vec{k}$  et sont déterminés par la condition que ces orbitales « *lo* » sont nulles en limite de sphère Muffin-Tin de l'atome  $\alpha$  et normalisées.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit  $R_{\alpha}^{min}k_{max}$  d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

### III.7.7.6 La méthode APW+*lo*+LO

Avec la méthode APW+*lo* le même problème des états semi-cœur apparaît comme dans la méthode LAPW. Il sera traité de la même manière: par addition d'une orbitale locale dans la base [104].

$$\varphi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^{\alpha}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO} j_l^{\alpha}(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{III-77}$$

Les coefficients  $A_{lm}^{\alpha,LO}$  et  $B_{lm}^{\alpha,LO}$  sont déterminés par la condition que ces orbitales « LO » sont nulles en limite de sphère Muffin-Tin de l'atome  $\alpha$  et normalisées.

## III.8. Le code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [105]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [106], les minéraux [107], les surfaces des métaux de transition [108], les oxydes non ferromagnétiques [109], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [110]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97, qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [111]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la Figure. III.5. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils

peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

### III.8.a L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

**NN** : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

**SYMMETRY** : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

**KGEN** : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

**DSART** : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

### III.8.b Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent) :

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

**LAPW0** : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

**LAPW1** : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : il calcule les états et les densités de coeur.

**MIXER** : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de coeur).

### III.2.6.c Détermination des propriétés :

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

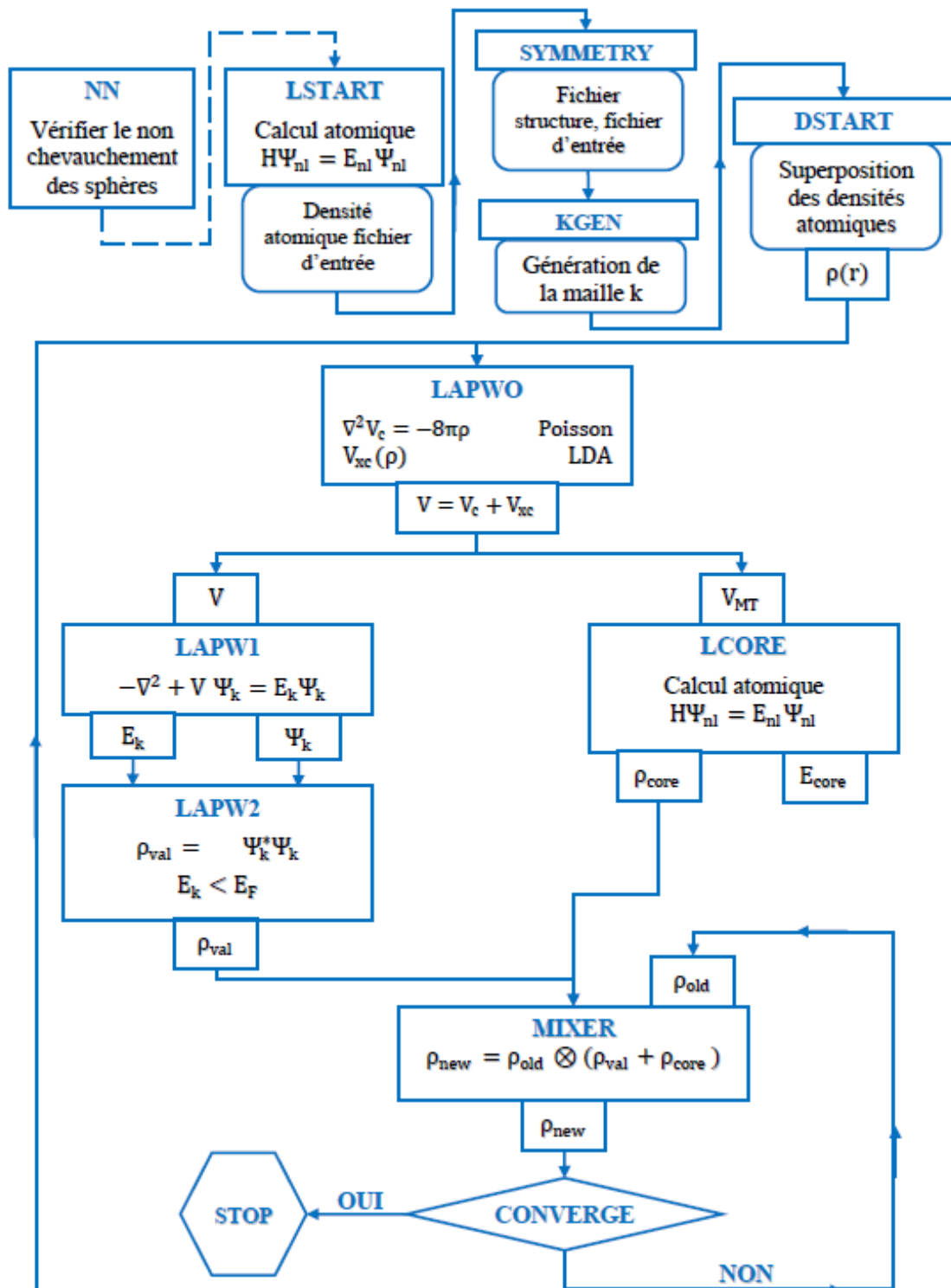


Figure. III.5 : Structure du programme WIEN2K

### III.9 méthode de simulation de Monte-Carlo

les méthodes Monte-Carlo ont été inventées dans le contexte du développement de la bombe atomique dans les années 1940, sont une classe d'algorithmes de calcul qui peuvent être appliquées à de vastes gammes de problèmes, ils ne sont pas un outil statistique, ces méthodes s'appuient sur des échantillonnages aléatoires répétés fournissant généralement des solutions approximatives, ils sont utilisées dans les cas où les solutions analytiques ou numériques n'existent pas ou sont trop difficiles à mettre en œuvre, les méthodes de Monte-Carlo suivent généralement les étapes suivantes:

- ✚ Déterminer les propriétés statistiques des entrées possibles,
- ✚ Générer de nombreux ensembles d'entrées possibles qui suivent les propriétés ci-dessus,
- ✚ Effectuer un calcul déterministe avec ces ensembles,
- ✚ Analyser statistiquement les résultats.

#### III.9.1 Application de l'algorithme métropolis de Monte Carlo à un système de spin classique

L'algorithme métropolis de Monte Carlo pour un système de spin classique se déroule comme suit. Tout d'abord, un spin aléatoire  $S_i$  est choisi et sa direction de rotation initiale  $S_i$  est changée de façon aléatoire en une nouvelle position d'essai  $S'_i$ , ce que l'on appelle un mouvement d'essai. Le changement d'énergie  $\Delta E = E(S'_i) - E(S_i)$  entre l'ancienne et la nouvelle position est ensuite évalué, et le mouvement d'essai est alors accepté avec la probabilité suivante :

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad \text{III-78}$$

Les probabilités supérieures à 1, correspondant à une réduction d'énergie, sont acceptées sans condition. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que N essais aient été tentés, où N est le nombre de spins dans le système complet. Chaque ensemble de N essais comprend une seule étape de Monte Carlo.

La nature du mouvement d'essai est importante en raison de deux exigences de tout algorithme de Monte Carlo: l'ergodicité et la réversibilité. Ergodicité exprime l'exigence que tous les états possibles du système soient accessibles, alors que la réversibilité, exige que la probabilité de transition entre deux états est invariant, explicitement  $P(S_i \rightarrow S'_i) = P(S'_i \rightarrow S_i)$ . D'après

l'équation III-78 , la réversibilité est évidente puisque la probabilité d'un changement de spin dépend uniquement de l'énergie initiale et finale. L'ergodicité est facile à satisfaire en déplaçant le spin sélectionné à une position aléatoire sur la sphère unité, mais cela a une conséquence indésirable à basses températures car de grandes déviations de spins de la direction colinéaire sont hautement improbables en raison de la force de l'interaction d'échange.

### III.9.2 L'énergie d'échange

la constante d'échange est donnée par l'expression de champ moyen :

$$J_{ij} = \frac{3k_B T_c}{\epsilon z} \quad \text{III-79}$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T_c$  est la température de Curie  $z$  est le nombre de plus proches voisins.  $\epsilon$  est un facteur de correction de l'expression habituelle du champ moyen due aux ondes de spin dans le modèle 3D de Heisenberg [112].

### III.9.3 Simulation de température de Curie en utilisant le code Vampire

La température du Curie dans un matériau magnétique est définie principalement par les interactions d'échanges, responsable de l'alignement de spin des atomes, et rendre le matériau ferromagnétique a l'échelle macroscopique. nous avons utilisée un code de simulation basée sur la méthode de Monte-Carlo , en l'occurrence (Vampire software package [113, 114] ),ce dernier contient des fonctions prédéfinie pour le calcul de la température du Curie ,par la variation de température en fonction de magnétisation, donnant ainsi une courbe magnétisation en fonction de température (M-T) .

La première étape consiste à définir le matériau que nous souhaitons simuler. En raison de la force relative de l'interaction d'échange dans la plupart des matériaux, nous pouvons ignorer en toute sécurité les autres contributions énergétiques habituelles, telles que le champ appliqué et l'anisotropie, et ainsi l' hamiltonien de spin de notre système s'écrit :

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad \text{III - 80}$$

Après avoir défini l'hamiltonien que nous souhaitons utiliser, nous pouvons maintenant spécifier le fichier de matériau:

```

#-----
# Number of Materials
#-----
material:num-materials=1
#-----
# Material 1 Generic Ferromagnet
#-----
material[1]:material-name=FM
material[1]:damping-constant=1.0
material[1]:exchange-matrix[1]=6.72e-21
material[1]:atomic-spin-moment=1.5 !muB
material[1]:uniaxial-anisotropy-constant=0.0

```

dans le programme ci-dessus nous définissons l'interaction d'échange (exchange-matrix [1]=,exemple : 6.72e-21 )d' un matériau avec une anisotropie nulle (uniaxial-anisotropy-constant =0.0), nous définissons également le moment magnétique atomique (atomic-spin-moment , exemple :1.5  $\mu B$ ), la constante d'amortissement (damping-constant=1.0, utilisée pour les simulations dynamiques) et un nom d'identification pour notre matériau.(material-name=FM)

L'étape suivante consiste à définir le fichier d'entrée pour la simulation. Afin de supprimer les effets de surface, nous définissons également des conditions aux limites périodiques dans les trois dimensions spatiales puisque nous voulons approximer un matériau en bulk, nous définissons un système de taille raisonnable exemple : (10 nm)<sup>3</sup>

```

create:periodic-boundaries-x
create:periodic-boundaries-y
create:periodic-boundaries-z

```

dans la troisième étape, la méthode de Monte Carlo est excellente pour le calcul des propriétés d'équilibre, et nous l'avons choisi comme suit:

```

sim:integrator = monte-carlo

```

Pour exécuter le calcul de la température de Curie, nous sélectionnons le programme intégré comme suit:

```

sim:program = curie-temperature

```

Dans le code Vampire, le programme de température du curie comprend à la fois des boucles d'équilibrage et de moyennage, qui peuvent être réglées en utilisant respectivement les variables (`sim: equilibration-time`) et (`sim: loop-time-steps`). Un autre point à noter est que généralement le temps nécessaire pour l'équilibrage dépend de la température, et devient significativement plus long autour de la température de Curie, un effet connu sous le nom de ralentissement critique. Généralement, 10 000 étapes d'équilibrage sont suffisantes pour la plupart des systèmes, et nous pouvons donc définir les temps de boucle et d'équilibrage comme suit:

```
sim:equilibration-time-steps = 10000
sim:loop-time-steps = 10000
sim:time-steps-increment = 1
```

Le programme de température Curie permet également de définir les températures minimales (`minium-temperature = 0`) et maximales exemple (`maximum-temperature =1000`), ainsi que l'incrément de température (exemple : `temperature-increment = 25`)

```
sim:minimum-temperature = 0
sim:maximum-temperature = 1000
sim:temperature-increment = 25
```

Enfin, nous spécifions la sortie de données que nous voulons, cette fois simplement la température et la magnétisation moyenne dans le fichier de sortie comme suit:

```
output:temperature
output:mean-magnetisation-length
```



# Chapitre IV:

## Résultats et discussion

### IV.1 Introduction

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des oxydes double perovskites fait un objet très essentielle dans ces deux derniers décennies dans la mesure où grâce aux leurs propriétés physiques, on trouve des applications dans l'énergie renouvelable et aussi dans le domaine de l'électronique de spin (la spintronique). Les doubles perovskites  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  présente un potentiel candidat dans ce domaine, il y a peu d'étude sur ces matériaux, à travers notre étude théorique, on comprendra davantage les résultats expérimentales obtenu sur ces classe des matériaux.

Le présent travail est subdivisé en deux parties :

- ✚ Dans la première partie, nous avons étudiée les propriétés structurales, la stabilité magnétiques et la structure électronique de composées  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ , nous envisageons l'effet de  $U$  (paramètre Hubbard) sur la structure électronique et magnétique du composé, nous calculons les interactions d'échanges magnétique, nous estimons aussi par la méthode de Monte-Carlo la valeur de la température du curie.
- ✚ La deuxième partie, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de composées  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$ , l'effet de Hubbard dans le composé affirme le comportement semi-conducteur aussi bien la phase magnétique la plus stable

### IV. 2 Détails de calculs

L'étude des propriétés structurales , électroniques et magnétiques des composées  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  ont été réalisés grâce à la méthode FP-LAPW implémenter dans le code WIEN2K [42, 103], pour la modélisation des effets d'échange et corrélation électroniques, nous avons utilisé les deux approximations (GGA-PBE) (GGA: Generalized Density Approximation) paramétrisée par Perdew–Burke et Ernzerhof [115] et (GGA+ PBE+U) ou  $U$  est le paramètre de la répulsion électrostatique dans l' hamiltonien de Hubbard (Anisimov et *al*,(1991)) [116] introduit dans la DFT à cause de fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre les électrons  $3d$  et  $4d$ , cependant La méthode GGA-PBE+ $U$  inclut deux paramètres le paramètre Hubbard  $U$  et  $J$  ( $J$  est le paramètre qui décrit l'échange entre les orbitales  $d$ ).

Pour le composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ , nous avons utilisé les valeurs de  $U$  comme suit;  $U = 5$  eV pour les états  $3d$  de Co [117], et un paramètre  $U=1$  eV pour faible corrélation des états  $4d$  de Mo [118], La configuration électronique utilisée dans notre étude pour le composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  est : Ca:[Ar] $4s^2$ , Co:[Ar] $3d^7 4s^2$ , Mo:[Kr] $4d^5 5s^1$ , et O:[He] $2s^2 2p^4$ , ces calculs ont été effectués sur une base d'ondes planes avec un cutoff de  $R_{mt}k_{max} = 8.0$  (où  $R_{MT}$  est le rayon moyen des sphères muffin-tin et  $k_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres), l'échantillonnage de la zone de Brillouin est basé sur une grille de  $10 \times 10 \times 7$  points  $k$  suivant la méthode de Monkhorst et Pack [4]. nous avons choisi des rayons de Muffin-tin ( $R_{MT}$ ) la valeur de 2.02 bohr pour calcium, 2.04 bohr cobalt, 1.75 bohr pour le Molybdène et 1.55 bohr pour l'oxygène.

Pour estimer l'interaction électron-électron associé aux états Mn- $3d$  [116, 119], nous avons utilisé le paramètre Hubbard  $U$ , les valeurs de  $U$  sont variées dans une marge entre 1-4 eV. la valeur calculée pour les oxydes des métaux de transition est  $U = 3.6$  eV [117], on a aussi utilisé cette valeur pour les états Mn- $3d$  fortement corrélés pour le composé  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$ . La configuration électronique utilisée dans notre étude pour le composé  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  est : Ca:[Ar] $4s^2$ , Mn:[Ar] $3d^5 4s^2$ , Mo:[Kr] $4d^5 5s^1$ , et O:[He] $2s^2 2p^4$ . Une base d'ondes planes avec un cutoff de  $R_{mt}k_{max} = 7.0$ . L'échantillonnage de la zone de Brillouin est basé sur une grille de  $8 \times 8 \times 6$  points  $k$  dans la structure monoclinique pour les configurations ferromagnétique (FM) et ferrimagnétique (FiM), tandis qu'une grille de  $9 \times 8 \times 6$  points  $k$  pour les configurations (AFM1 et AFM2). Le cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à convergence de 0.01 mRy. nous avons choisi des rayons de Muffin-tin ( $R_{MT}$ ) la valeur de 2.0 bohr pour calcium et manganèse, 1.75 bohr pour le Molybdène et 1.55 bohr pour l'oxygène, le calcul de la densité d'état (DOS) est obtenu en utilisant (modified tetrahedron method [67]) avec une mesh de  $19 \times 18 \times 13$  points  $k$ .

## Partie I : le composé $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$

### IV.I.1. Propriétés structurale et Stabilité magnétique du $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$

#### ❖ Propriétés structurale

Pour l'identification de la stabilité de la phase structurale dans le composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ , nous avons calculé la variation de l'énergie total du système en fonction du volume dans les trois phases [cubique ( $Fm\bar{3}m \# 225$ ), tétragonale ( $I4/m \# 87$ ) et monoclinique ( $P2_1/n \# 14$ )] en utilisant les approximations GGA-PBE et GGA-PBE +  $U$  (voir Figure. IV.I.1 (a)- IV.I.1 (b)).

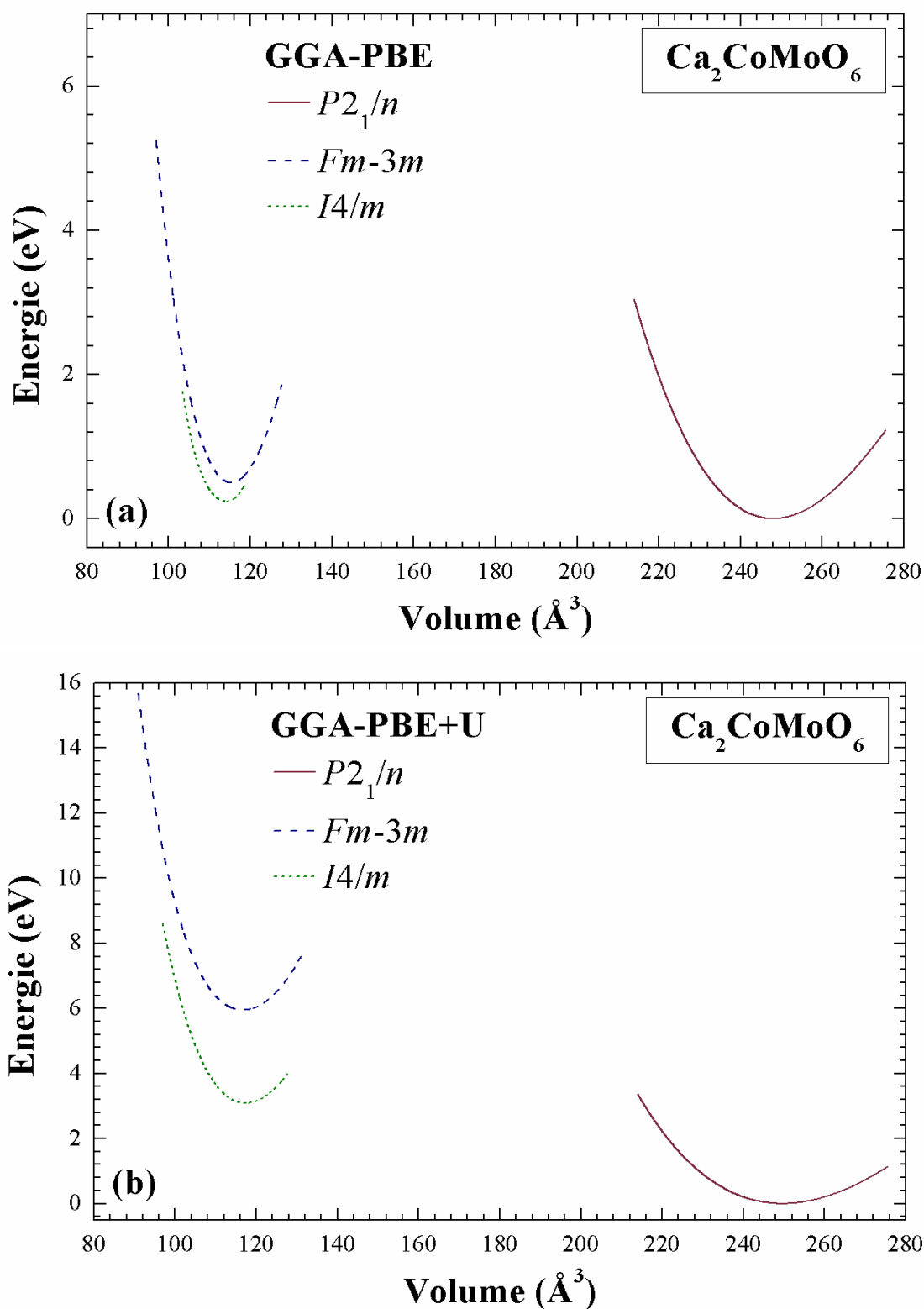
Les paramètres des réseaux, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  pour les trois phases ont été déterminées en ajustant les courbes de l'énergie total en fonction de volume par l'équation de Murnaghan [120] qui est donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV.I.1})$$

Avec :

$E_0$ ,  $V_0$ ,  $B$  et  $B'$  sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. Le module de compressibilité est déterminé par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.I.2})$$



**Figure. IV.I.1 :** L'énergie total en fonction du volume dans la configuration ferromagnétique (FM) de composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  dans les structures cubique, tétragonale et monoclinique en utilisant (a) : GGA-PBE et (b) : GGA-PBE +  $U$ .

A notre connaissance, aucune donnée expérimentale ou *ab initio* sur les propriétés structurales n'est disponible dans la littérature sur le composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ , nous préférons donc faire une comparaison avec les données expérimentales de  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$ . Les résultats sont rapportés dans le Tableau IV.I.1. Les paramètres structuraux dans la configuration ferromagnétique (FM) pour la structure monoclinique ont été déterminés après avoir étudié la stabilité des configurations (FM) et (AFM) dans cette structure. L'accord avec nos résultats est comparable à celui obtenu par A. Poddar et *al* [9].

**Tableau IV.I.1 :** Les paramètres des réseaux calculés  $a$  (Å),  $c$  (Å),  $b$ (Å) et  $\beta$ (°) le module de compressibilité  $B$  (GPa) et sa dérivée  $B'$  pour la structure monoclinique de  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  dans la configuration ferromagnétique (FM) obtenu en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+U.

			$a$	$b$	$c$	$\beta$	$B$	$B'$
$\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$	$P2_1/n$	GGA-PBE	5.55	5.65	7.91	90.2	163	4.38
		GGA-PBE+U	5.56	5.65	7.92	90.2	162	4.45
	$I4/m$	GGA-PBE	5.40	5.40	7.80		184	4.60
		GGA-PBE+U	5.45	5.45	7.88		178	4.45
	$Fm\bar{3}m$	GGA-PBE	7.72	7.72	7.72		201	4.38
		GGA-PBE+U	7.75	7.75	7.75		184	4.52
$\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$	$P2_1/n$	Réf.[32]	5.41	5.52	7.78	89.91		

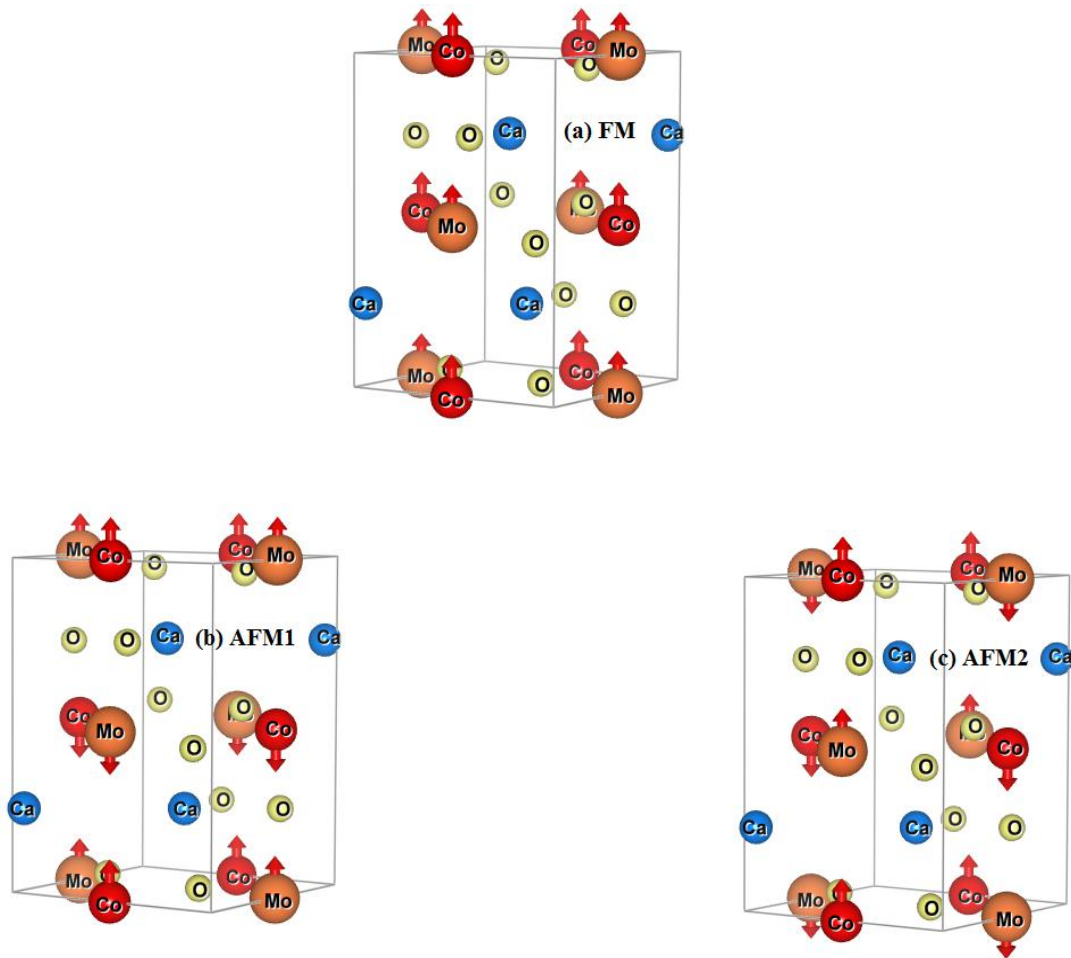
Les constantes de réseau obtenues par GGA-PBE +  $U$  sont légèrement supérieur par rapport à celles calculé par l'approximation GGA-PBE. Nous avons aussi calculé les positions atomiques du composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  dans la structure monoclinique cité dans le Tableau IV.I.2.

**Tableau IV.I.2** : les positions Wyckoff relaxées de la structure monoclinique du composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  dans la phase ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$ .

			Ca	Co	Mo	O (1)	O (2)	O (3)
		Site	4e	2c	2d	4e	4e	4e
Notre travail	GGA-PBE	x	0.0110	0.5	0	0.2842	0.3090	0.9116
		y	0.0531	0	0.5	0.3024	0.2797	0.4699
		z	0.2548	0	0	0.0422	0.4488	0.2382
	GGA-PBE+U	x	0.0119	0.5	0	0.2829	0.3135	0.9065
		y	0.0535	0	0.5	0.3070	0.2806	0.4664
		z	0.2543	0	0	0.0444	0.4452	0.2355

### ❖ Stabilité magnétique

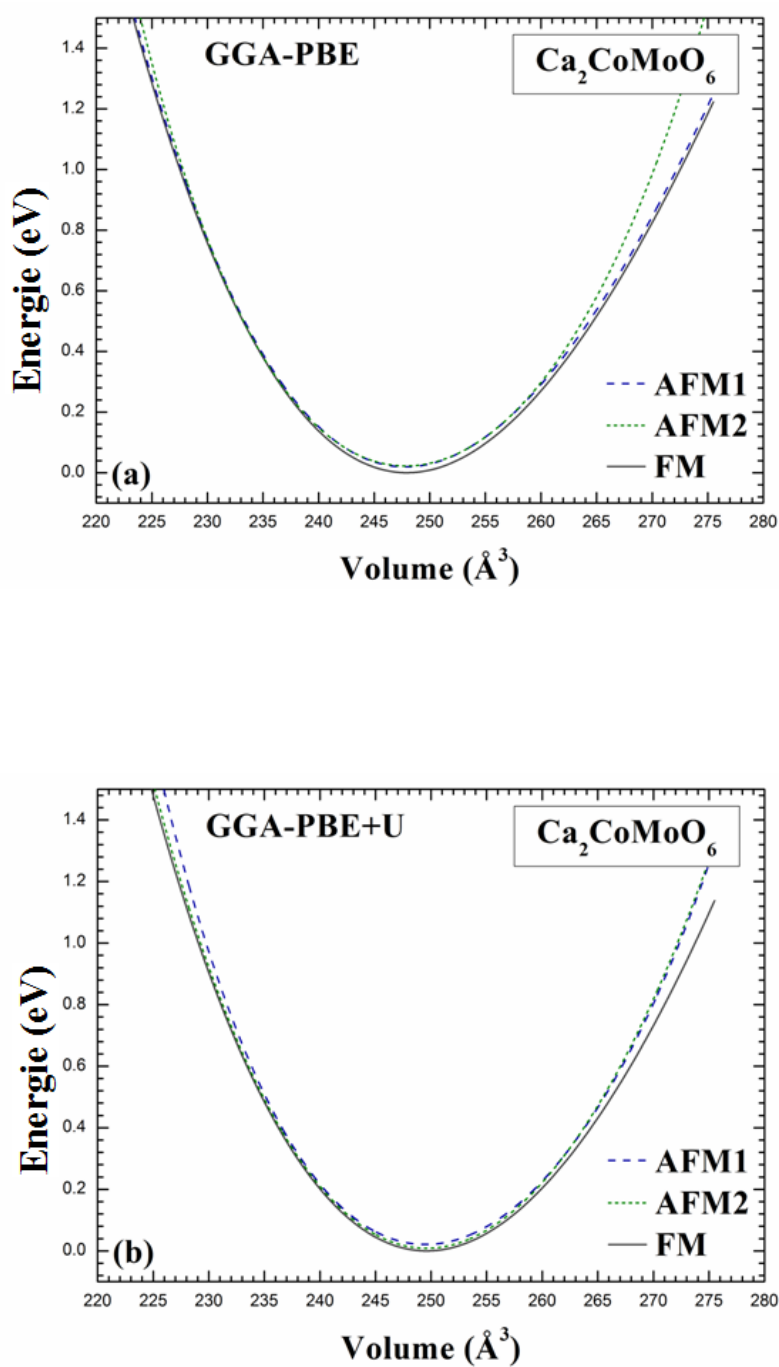
Dans le but d'examiner la stabilité magnétique de double pérovskite  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ , trois différents configurations magnétiques ont été optimisé dans la structure monoclinique, à savoir, une configuration ferromagnétique (FM) et deux configurations antiferromagnétique (AFM1 et AFM2), dont on a un couplage antiferromagnétique de Co et Mo le long de l'axe c, comme indiqué sur la Figure. IV.I.2.



**Figure. IV.I.2 :** Représentation schématique des trois configurations magnétiques dans la structure monoclinique de  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  (a) : Ferromagnétique (FM), (b) : antiferromagnétique (AFM1) et (c) : antiferromagnétique (AFM2) tracées par VESTA [121].

L'énergie totale en fonction de volume des trois configurations est représentés sur la Figure IV.I.3 (a) -IV.I.3 (b). On trouve bien que l'ordre ferromagnétique est plus stable par rapport aux deux autres configurations (AFM1 et AFM2) en utilisant l'approximation GGA-PBE, la stabilité de l'ordre (FM) par rapport aux AFM1 et AFM2 est plus accentuée lorsqu' on utilise l'approximation GGA-PBE+ $U$ , ainsi, on conclu bien que le composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  a un comportement ferromagnétique dans la structure monoclinique ce qui le rend un matériau promoteur dans des applications en spintronique.



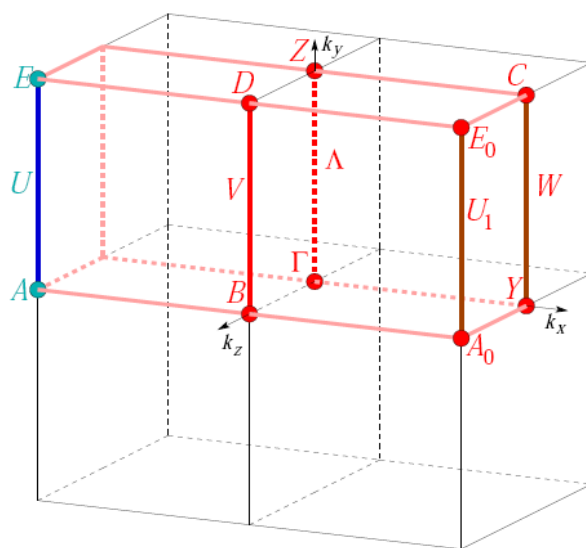


**Figure. IV.I.3 :** L'énergie total en fonction du volume des configurations ferromagnétique (FM) et antiferromagnétiques (AFM1 et AFM2) de la structure monoclinique de  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  en utilisant (a) : GGA-PBE et (b) : GGA-PBE +  $U$ .

## IV.4.2. Propriétés électronique et magnétiques du $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ :

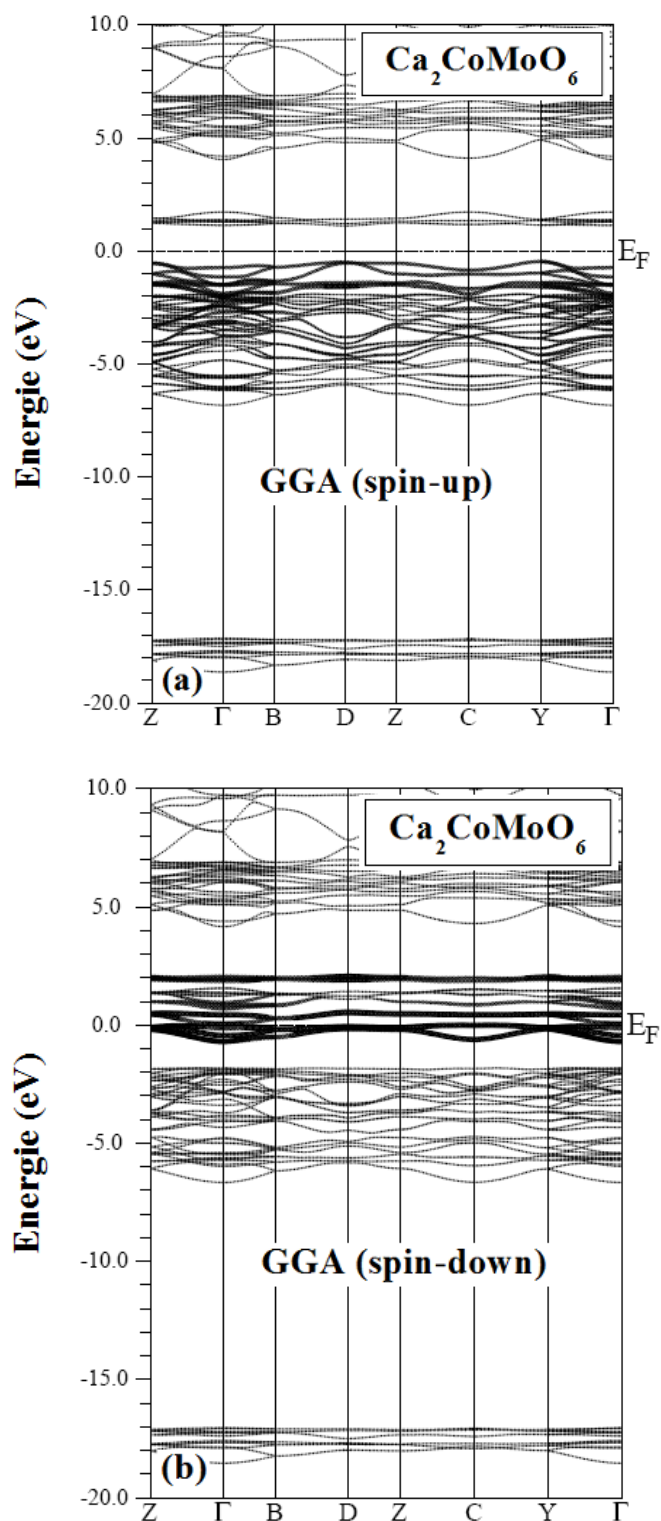
### ❖ Structures de bandes

La structure de bandes est calculée le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure monoclinique ( $P2_1/n$ ), cette dernière illustrée dans la Figure. IV.I.4.



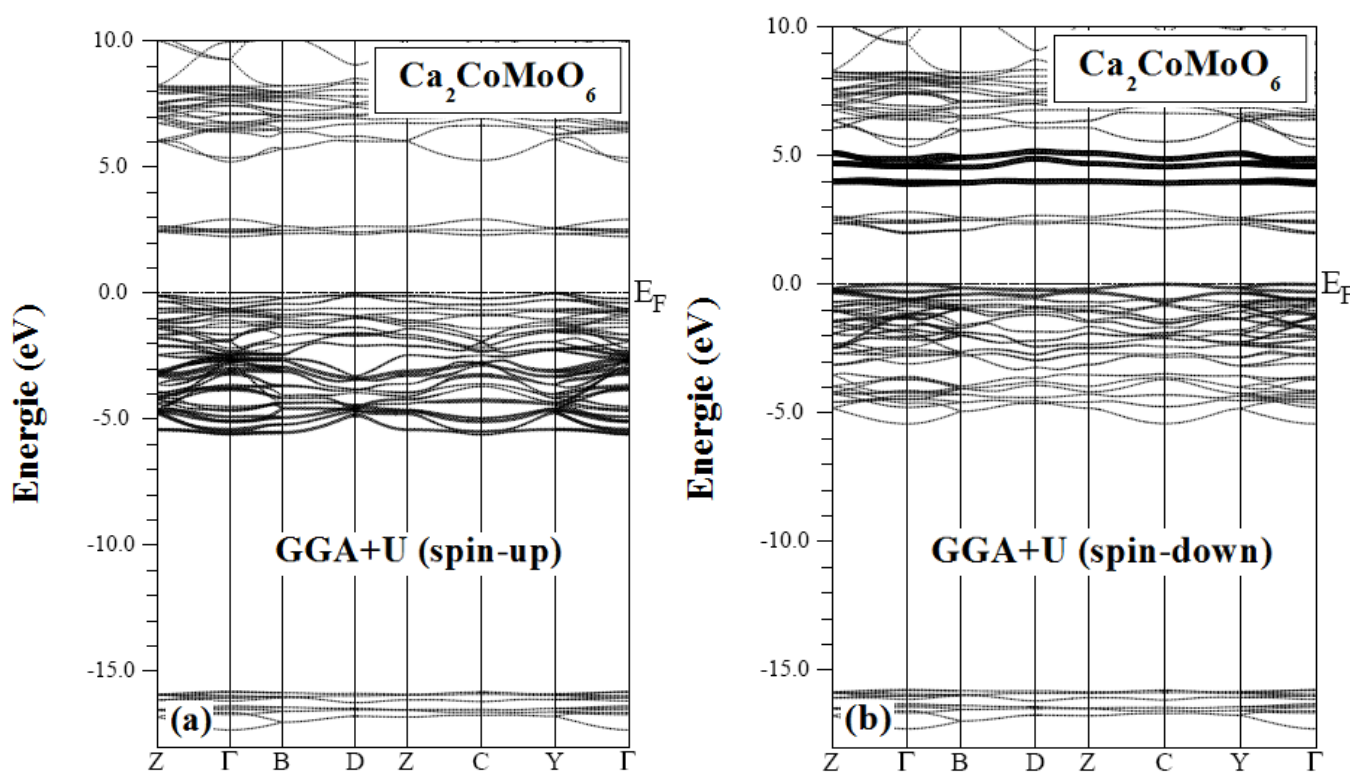
**Figure. IV.I.4** : Illustration de la zone de Brillouin (BZ) de la structure monoclinique ( $P2_1/n$ )

La structure de bandes pour la structure monoclinique du composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  dans la phase ferromagnétique est calculé par les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$ , à partir de la Figure. IV.I.5(a), la structure de bandes du composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  calculé par GGA-PBE est caractérisé par un gap indirecte de valeur  $E_g^{Y-D} = 1.58$  eV dans la direction de spin majoritaire (spin up), d'autre part, il y a un chevauchement des bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi dans la direction de spin minoritaire (spin down), comme on peut le voir dans Figure. IV.I.5(b), ceci indique le caractère demi-métallique (DM) du système, avec une valeur du gap de demi-métallité  $E_g^{DM} = 0.465$  eV, et une valeur du moment magnétique total entier (voir Tableau IV.I.3).



**Figure. IV.I.5 :** La structure de bande du  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  pour les spins majoritaires (a) et les spins minoritaires (b) en utilisant l'approche GGA. Ligne pointillée horizontale (le niveau de Fermi  $E_F=0$ )

Afin de déterminer correctement la structure électronique, nous avons aussi effectué un calcul avec l'approximation GGA-PBE +  $U$ , à partir de la Figure IV.I.6, la structure de bande du composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  a un gap indirect de valeur  $E_g^{Y-\Gamma} = 2.25$  eV dans la direction de spin up ( Figure IV.6 (a) ), et un autre gap indirect dans l'autre direction de spin down (Figure IV.I.6 (b)) de valeur  $E_g^{Y-\Gamma} = 1.98$  eV, nous remarquons que la direction de spin minoritaire (spin down) a un gap étroit en comparaisons avec le gap de la direction de spin majoritaire (spin up) ,comme indiqué sur les Figure IV.I.6 (a)-IV (b),. Cependant, l'effet Hubbard  $U$  dans la structure monoclinique du composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  confirme un caractère Demi-Semi-Conducteur (DSC) [en anglais Half-Semi-Conductor (HSC)], avec un gap de Demi-Semi-Conducteur  $E_g^{\text{DSC}} = 1.98$  eV, et un moment magnétique entier (voir Tableau IV.I.3).

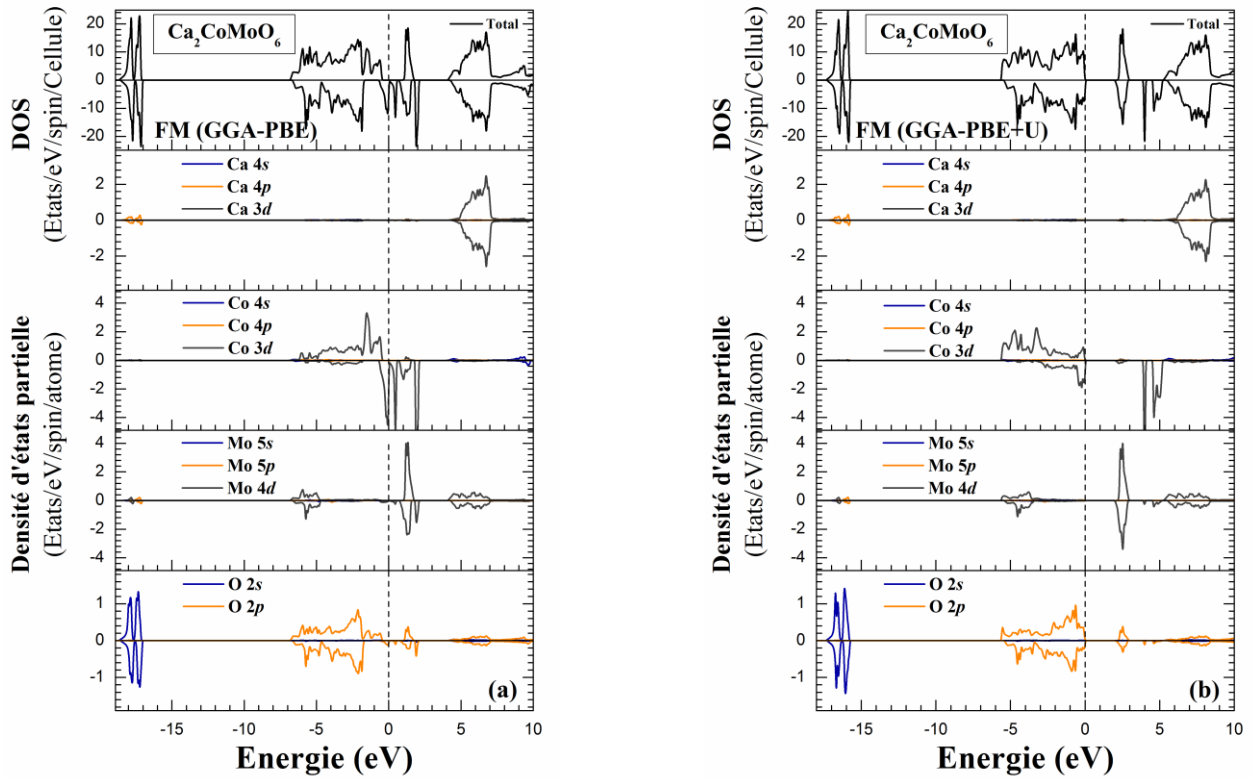


**Figure IV.I.6 :** La structure de bande du  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  pour les spins majoritaires (a) et les spins minoritaires (b) en utilisant l'approche GGA+U. Ligne pointillée horizontale (le niveau de Fermi  $E_F=0$ )

### ❖ Densité d'états

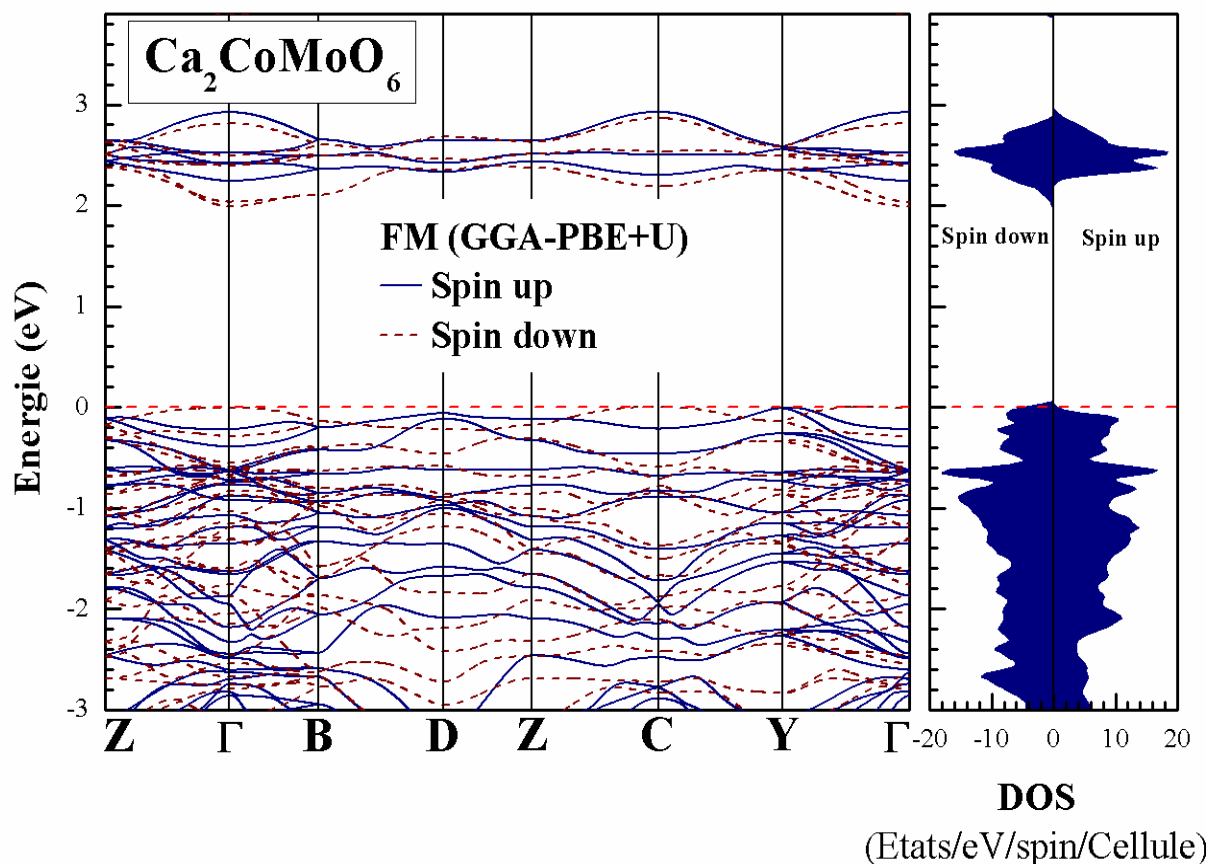
L'analyse de la densité d'états électronique du composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  présentée dans les Figures IV.I.7 (a)-IV (b), en utilisant les approximations GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$ , respectivement, montre bien le caractère demi-métallique (DM) du système, conformément au calcul de la structure de bandes. D'après la Figure IV.I.7 (a), les états  $2p$ -O s'étendent dans l'intervalle énergétique -6.5 eV à -1.2 eV avec l'hybridation des états  $3d$ -Co dans la même région énergétique, tandis que les états  $4d$ -Mo s'étendent dans la bande de conduction entre 1.6-2.5 eV, le gap se trouve bien dans la direction de spin majoritaire (spin up) et les états  $3d$ -Co dominent au voisinage de niveau de Fermi entre -0.5-0.1 eV dans la direction de spin minoritaire (spin down). Cependant, nous remarquons un caractère demi-métallique (DM) du  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  en utilisant l'approximation GGA-PBE.

Pour une meilleure analyse de la structure électronique et en tenant compte de la forte corrélation électron-électron dans le système, nous effectuons un calcul avec l'approximation GGA-PBE+ $U$  (voir Figure IV.I.7 (b)). La bande de valence est constituée principalement des états  $3d$ -Co proche de niveau de Fermi avec une hybridation des états  $4d$ -Mo,  $2p$ -O, et  $3d$ -Co dans la direction de spin minoritaire. Nous trouvons qu'avec l'approximation GGA-PBE+ $U$ , le composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  a un comportement Demi-Semi-Conducteur (DSC), avec un moment magnétique total entier provenant principalement de l'atome du Cobalt (Co) et une légère contribution de l'ion de Molybdène (Mo).



**Figure IV.I.7 :** Densité d'état partielle et total du  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  pour les spins majoritaires (positive énergie) et les spins minoritaires (négative énergie) en utilisant (a) : GGA-PBE et (b) : GGA-PBE +  $U$ . Ligne pointillée verticale (le niveau de Fermi  $E_F=0$ ).

Pour plus de clarté sur la nature Demi-Semi-Conducteur (DSC) du  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ , nous effectuons un calcul par la méthode GGA-PBE+ $U$  de la structure de bande le long des points à haute symétrie dans la zone de Brillouin et de la densité d'états totale présentée dans la Figure IV.I.8. à partir de la structure de bande, il est clair que le gap de Demi-Semi-Conducteur (DSC) ( $E_g^{DSC}$ ), est attribué au canal de spin minoritaire (spin down), le haut de la bande de valence (BV) de spin up et spin down sont presque dans le même niveau énergétique, tandis que le bas de la bande de conduction montre différentes valeurs au point de haute symétrie  $\Gamma$  pour les deux directions de spin, donnant ainsi une différence de gap énergétique  $\Delta E_g = E_g(\text{spin}\uparrow) - E_g(\text{spin}\downarrow) = 0.25$  eV. la densité d'états confirme cette observation comme on peut la voir du côté droit de la Figure IV.I.8.



**Figure. IV.I.8 :** structure de bande et densité d'état total du la structure monoclinique  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  pour les spins majoritaires et les spins minoritaires dans la phase Ferromagnétique (FM) en utilisant GGA-PBE +  $U$ . Ligne pointillée horizontale (le niveau de Fermi  $E_F=0$ ).

Nous avons calculé les propriétés magnétique du  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  en utilisant la GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$ , résumé dans Tableau IV.I.4, le moment magnétique total dans la cellule du composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ . Provenant principalement de l'atome du Cobalt (Co) avec une légère contribution du (Mo), comme mentionnée précédemment.

**Tableau IV.I.3 :** le moment magnétique total  $\mu_{\text{tot}}$  ( en  $\mu_B/\text{Cellule}$ ) et les moments magnétiques atomiques  $\mu_{\text{Co}}$ ,  $\mu_{\text{Mo}}$  ( en  $\mu_B/\text{atome}$ ) de Co et Mo respectivement, le gap énergétique  $E_g(\text{spin}\uparrow)$  et  $E_g(\text{spin}\downarrow)$  ( en eV) dans la direction de spin majoritaire et minoritaire, respectivement, le gap demi-métallique  $E_g^{\text{DM}}$  ( en eV),et gap de demi-semi-conducteur  $E_g^{\text{DSC}}$  en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+U.

	$\mu_{\text{Total}}$	$\mu_{\text{Co}}$	$\mu_{\text{Mo}}$	$E_g(\text{spin}\uparrow)$	$E_g(\text{spin}\downarrow)$	$E_g^{\text{DM}}$	$E_g^{\text{DSC}}$
GGA-PBE	6	2.57	0.01	1.58	Métal	0.465	DM
GGA-PBE+U	6	2.76	0.02	2.25	1.98		1.98 DSC

#### IV.I.5. Les interactions d'échanges magnétiques et température du Curie du composé $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$

On utilisant l'Hamiltonien de l'équation (III-80) suivant :

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$$

Où  $J_{ij}$  les intégrales d'échanges entre les spins proches voisins, et  $S_i$  operateur spin agissant dans le site  $i$  (dans les sous-réseaux de Co et Mo). Il existe une relation entre le énergies magnétique  $e_{ij}$  et les intégrales d'échanges  $J_{ij}$ , donnée par l'expression suivante :

$$e_{ij} = J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j, \quad (\text{IV.I.3})$$

Où  $S_i$  prend soit  $\frac{3}{2}$  et  $\frac{1}{2}$  pour Co et Mo, respectivement, les interactions d'échanges sont obtenus par l'identification des calculs *ab-initio* de la structure électronique avec l'hamiltonien classique de Heisenberg [112], à partir de la déférence d'énergie des trois configurations magnétiques (FM ,AFM1 et AFM2) relativement à la configuration ferromagnétique (FM) et on considérant juste les proches voisins, nous obtenons les équations suivantes :

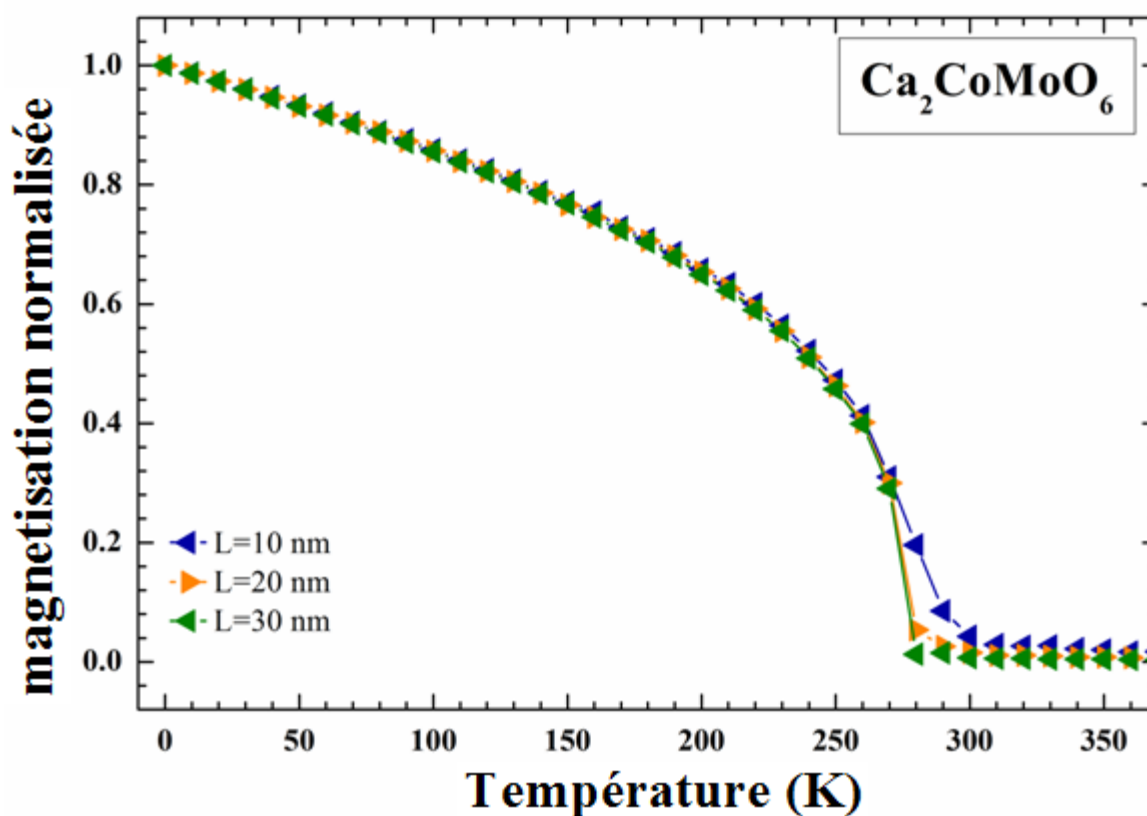


$$\left\{ \begin{array}{l} \theta = 8e_{\text{Co-Mo}} + 3e_{\text{Co-Co}} + 3e_{\text{Mo-Mo}} \\ E_{\text{AFM1}} - E_{\text{FM}} = -e_{\text{Co-Co}} - e_{\text{Mo-Mo}} \\ E_{\text{AFM2}} - E_{\text{FM}} = -4e_{\text{Co-Mo}} - e_{\text{Co-Co}} \end{array} \right. \quad (\text{IV.I.4})$$

Après avoir faire la solution des équations linéaires sous-dessus et trouver les énergies magnétiques  $e_{ij}$ , nous déterminons par la suite les intégrales d'échanges en utilisant l'équation (IV.I.4) par les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$ . les énergies magnétiques et les intégrales d'échanges sont résumées dans le Tableau IV.I.5, comme on peut le constater il y a une grande déférence qualitative de calculs des énergies d'échanges par les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$ . A partir de l'état (FM), l'ordre ferromagnétique est maintenu (les intégrales d'échanges positives), tandis qu'à partir de l'état (AFM), l'ordre antiferromagnétique est maintenu (les intégrales d'échanges négatives), la déférence de résultats de calcul des interactions d'échanges entre GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$  pour la plus long distance de proche voisin Co-Mo est quantitative mais pas vraiment qualitative ,dont on remarque que les énergies d'échanges entre Co-Mo est plus faible devant les énergies d'échanges Co-Co et Mo-Mo, en utilisant les deux calculs GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$ , les paramètres d'échanges  $J_{ij}$  sont 6.89 meV (GGA-PBE) et 9.19 meV (GGA-PBE+ $U$ ) entre les proches voisins Co-Mo ,faible par rapport à celle calculé pour Co-Co et Mo-Mo.il est clair que les interactions d'échanges de Co-Co et Mo-Mo sont plus dominant dans le composée  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  . La condition périodique dans les trois dimensions de cristal est respectivement ( $L=10, 20$  et  $30 \text{ nm}$ ).La valeur  $T_C$  calculé est équivalent à 278 K (voir Figure. IV.I.9).

**Tableau IV.I.4 :** les énergies d'échanges  $e_{ij}$  et les paramètres  $J_{ij}$  en (meV) du double perovskite  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  pour les proches voisins calculé par GGA-PBE et GGA-PBE + $U$ .

	$e_{ij}$ (meV)		$J_{ij}$ (meV)	
	GGA-PBE	GGA-PBE+U	GGA-PBE	GGA-PBE+U
Co-Mo	7.42	9.90	6.89	9.19
Co-Co	-49.08	-21.81	-37.25	-16.55
Mo-Mo	29.27	117	18.87	75.47



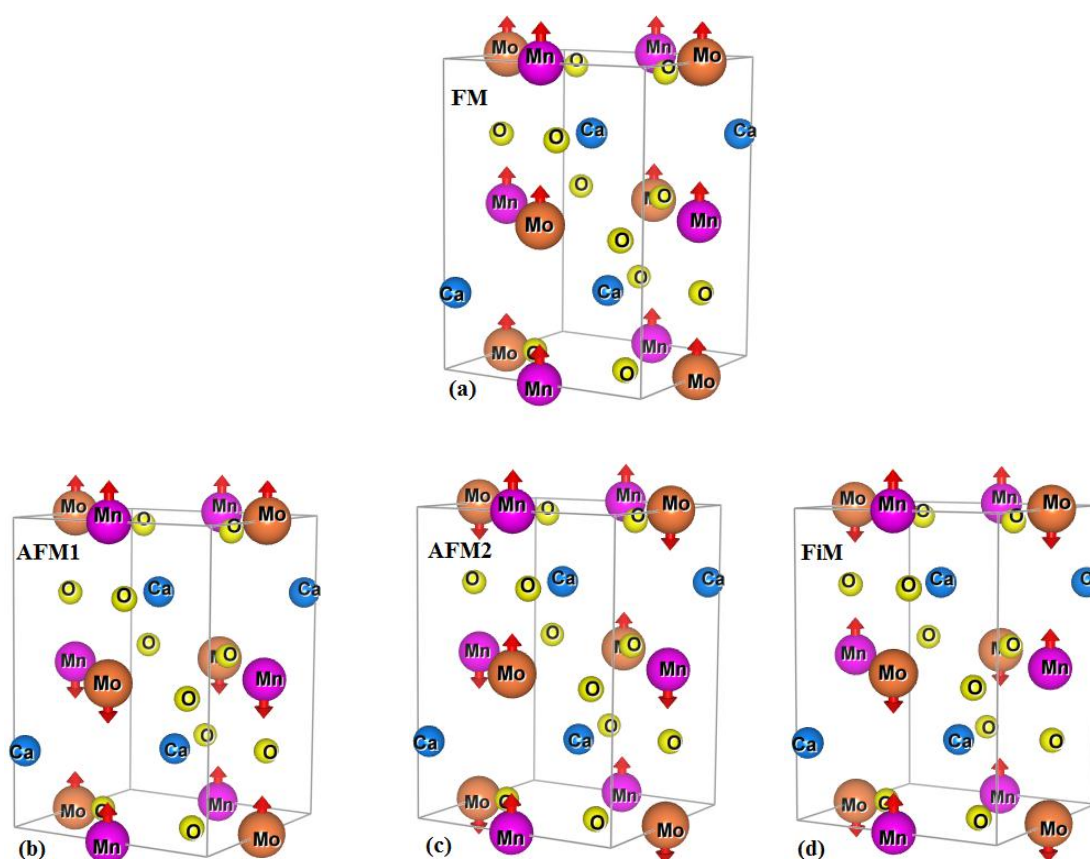
**Figure. IV.I.9 :** la température en fonction de magnétisation de composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  dans la structure monoclinique calculé en utilisant (atomistic spin model) implémenté dans le code (Vampire software package [113, 114]).

## Partie II : le composé $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$

### IV.II.1. Propriétés structurale et Stabilité magnétique du $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$

#### ❖ Propriétés structurale

La stabilité magnétique du composé  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  a été évaluée dans différents configurations magnétiques. Dans la Figure. IV.II.1, nous montrons les quatres ordres magnétique dans la structure monoclinique ( $P2_1/n$ ) à savoir : la phase ferromagnétique (FM), ferrimagnetic (FiM) et deux configurations antiferromagnétiques (AFM1 et AFM2), la relaxation des positions internes du composé  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  dans la structure monoclinique dans la phase antiferromagnétique (AFM1 ) sont résumées dans le Tableau IV.II.1.

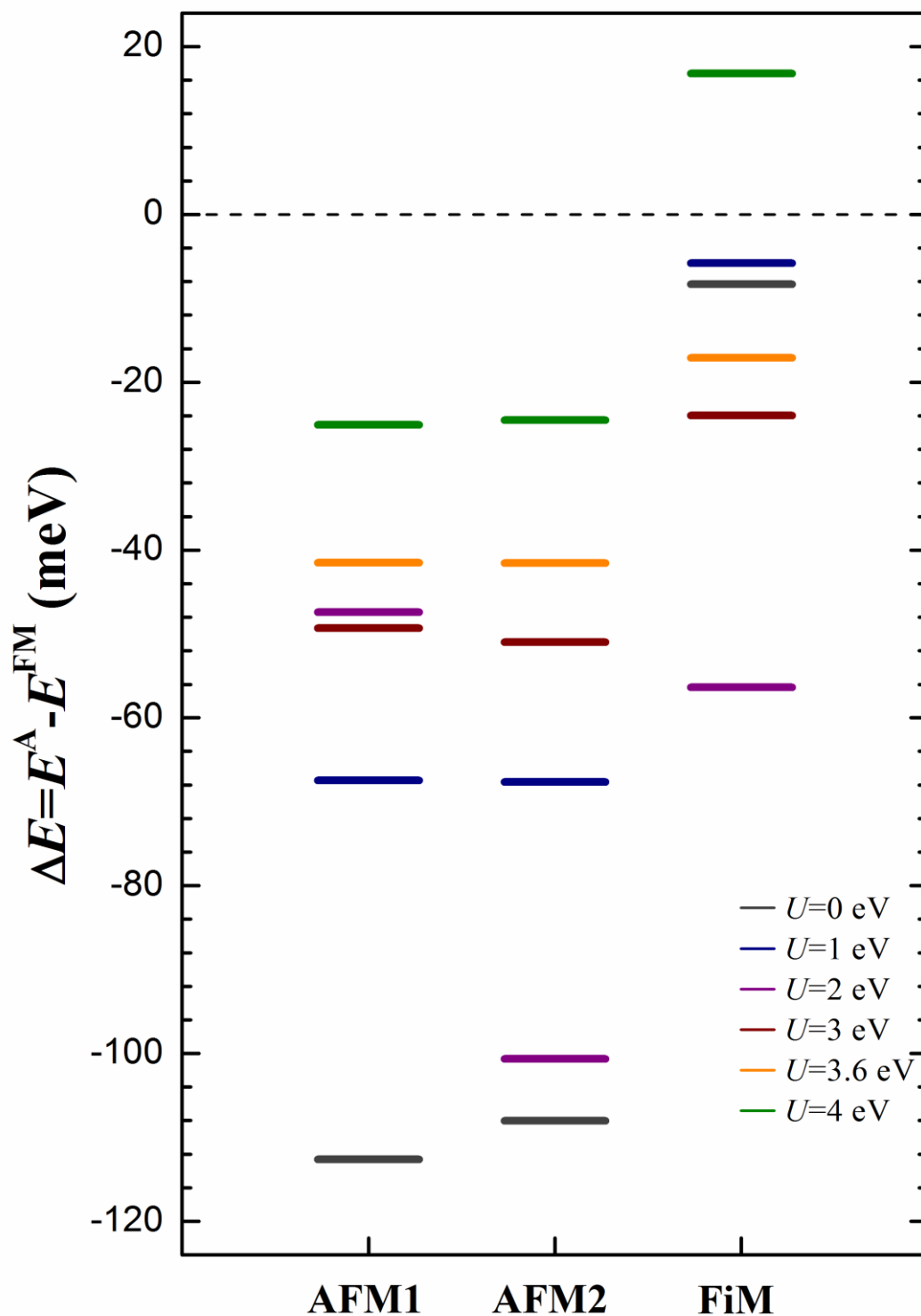


**Figure. IV.II.1 :** Représentation schématique des quatres configurations magnétiques dans la structure monoclinique de  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$ , (a) : ferromagnétique (FM), (b) : antiferromagnétique (AFM1), (c) : antiferromagnétique (AFM2) et (d) : ferrimagnétique tracées par VESTA [121]

**Tableau IV.II.1 :** les positions Wyckoff relaxées de la structure monoclinique du composé  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  dans la phase antiferromagnétique (AFM1) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$ .

Atome	Site	GGA-PBE ( $U=0$ eV)			GGA-PBE + $U$ ( $U=3.6$ eV)		
		$x$	$y$	$z$	$x$	$y$	$Z$
Ca (1)	$2i$	0.48605	0.05637	0.25246	0.48552	0.05816	0.25266
Ca (2)	$2i$	0.01397	0.55637	0.24753	0.01445	0.55841	0.2472
Mn (1)	$1a$	0	0	0	0	0	0
Mn (2)	$1h$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Mo (1)	$1e$	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0
Mo (2)	$1b$	0	0	0.5	0	0	0.5
O (1)	$2i$	0.21169	0.30785	0.04774	0.21231	0.3133	0.04878
O (2)	$2i$	0.28832	0.80786	0.45227	0.28761	0.8133	0.45117
O (3)	$2i$	0.1882	0.28547	0.44555	0.18099	0.28335	0.44194
O (4)	$2i$	0.3118	0.78546	0.05445	0.31926	0.78333	0.05807
O (5)	$2i$	0.59707	0.46693	0.24014	0.60171	0.4626	0.23574
O (6)	$2i$	0.90296	0.96694	0.25985	0.89826	0.96284	0.26445

Afin d'expliquer le choix du paramètre Hubbard dans les calculs des propriétés structurale et la stabilité magnétique, on montre dans la Figure. IV.II.2 les différences des valeurs des énergies totales calculer en utilisant GGA-PBE+ $U$  pour différents valeurs de paramètres Hubbard «  $U$  ».à partir de la détermination des différences d'énergies totales des configurations antiferromagnétiques (AFM1 et AFM2) et la configuration ferrimagnétique (FiM) par rapport à l'énergie total d'équilibre de la phase ferromagnétique (FM).nous observons que les deux configurations (AFM1 et AFM2) sont plus stable que les configurations ferromagnétique (FM) et ferrimagnétique (FiM) quelle que soit la valeur de Hubbard «  $U$  » utilisée.



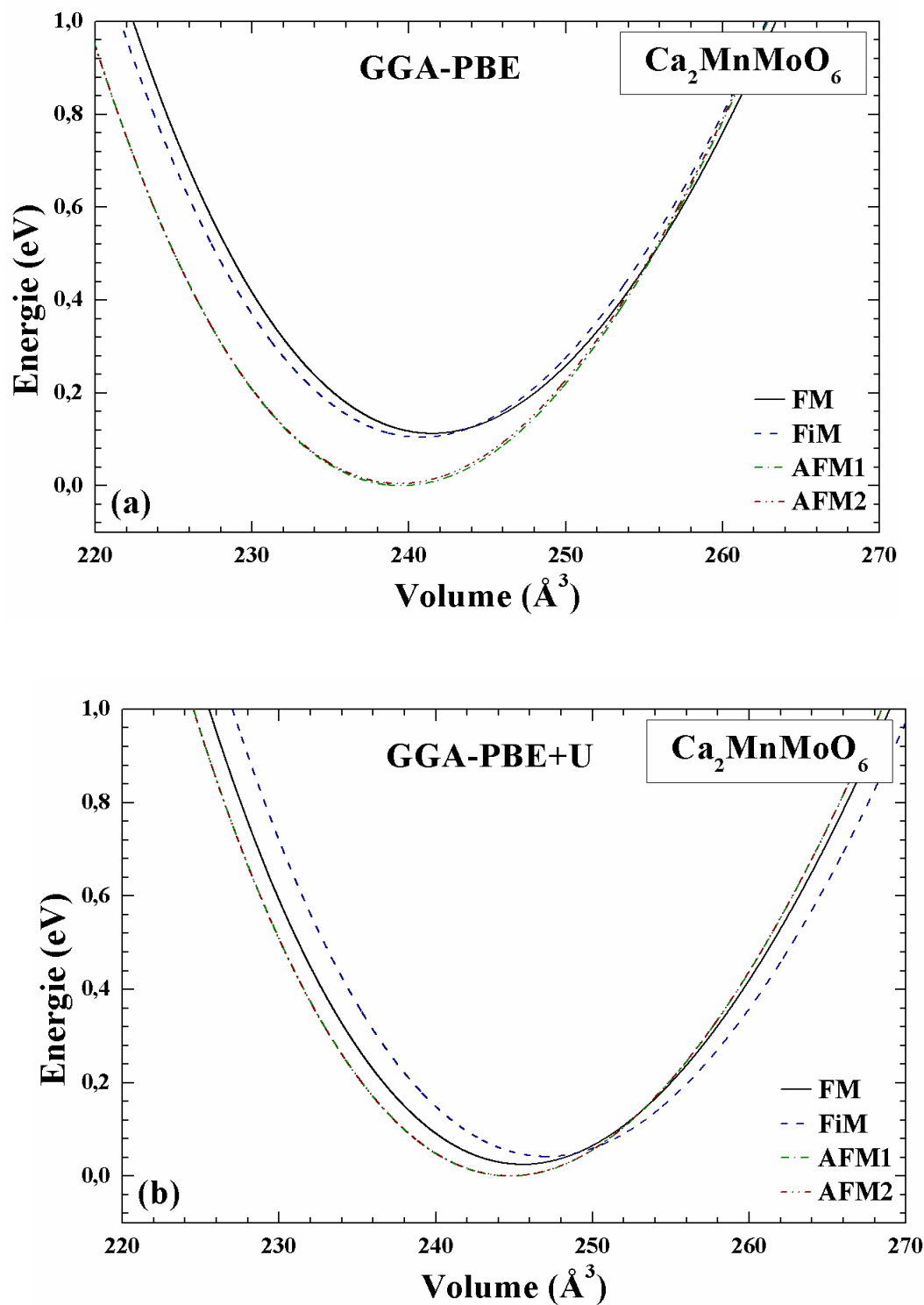
**Figure. IV.II.2 :** Les différences d'énergie  $\Delta E = E^A - E^{\text{FM}}$  (en meV) entre A : (AFM1, AFM2, FiM) et l'état (FM), de la structure monoclinique du double perovskites  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  en utilisant l'approximation GGA pour différentes valeurs de  $U$ .

Dans le cas où  $U = 0$  (GGA-PBE), on constate que la configuration (AFM1) est plus stable. D'autre part les deux configurations (AFM1 et AFM2) ont presque la même différence d'énergie pour des valeurs de  $U = 1, 3.6,$  et  $4$  eV. Pour la valeur de  $U = 2$  et  $3$  eV, on note que la configuration (AFM2) est la plus stable, puisque la différence d'énergie est de l'ordre de quelque meV, on peut considérer pour la valeur de  $U > 3$  eV que le spin de l'atome de Molybdène n'affecte pas sur la stabilité relative de la configuration (AFM1) par rapport à la configuration (AFM2), pour cette raison et pour le reste de notre calcul, on adoptera la configuration (AFM1), la phase la plus stable dans le cas de GGA-PBE ( $U = 0$  eV) et GGA-PBE+ $U$  ( $U = 3.6$  eV) avec une différence énergétique entre AFM1 et AFM2,  $\Delta E = E^{\text{AFM2}} - E^{\text{AFM1}} = 5$  et  $0.6$  meV, respectivement (voir Tableau IV.II.2).

### ❖ Stabilité magnétique

La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour les configurations (FM, FiM, AFM1 et AFM2) du  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$  ( $U=3.6$  eV) sont illustrés dans la Figure. IV.II.3. Nous observons que les configurations (AFM1 et AFM2) sont plus stables dans les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$ . Il y a une différence marginale de l'énergie en fonction de volume pour les configurations (AFM1 et AFM2), nous montrons que la phase (AFM1) est plus stable que la configuration (AFM2), ceci indique que les deux configurations pourraient exister interchangeable dans des conditions variables.

Dans le Tableau IV.II.2, nous présentons le calcul des paramètres du réseau d'équilibre, le module de compressibilité de chaque configuration magnétique en utilisant les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$ , en comparaison avec le résultat expérimental, nos calculs théoriques en utilisant l'approximation GGA-PBE agréent raisonnablement avec le résultat expérimental, le calcul avec GGA-PBE+ $U$  surestime le paramètre du réseau comparé avec GGA-PBE, cette observation est cohérente avec d'autres calculs théoriques [122, 123]. La différence d'énergie  $\Delta E = E^A - E^{\text{AFM1}}$  (meV/f.u.) entre ( $A = \text{AFM1}, \text{AFM2}, \text{FiM}, \text{FM}$ ) et la phase (AFM1) dans la structure monoclinique de double perovskite  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  en utilisant la GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$  sont présentés dans le Tableau IV.II.2, si la valeur de  $\Delta E$  est positive, cela implique que la configuration (AFM1) est plus stable, la valeur de  $\Delta E = E^{\text{AFM2}} - E^{\text{AFM1}}$  pour  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  en utilisant GGA-PBE vaut  $+5$  meV et  $+0.6$  meV en utilisant GGA-PBE+ $U$ .



**Figure. IV.II.3 :** L'énergie total en fonction du volume des configurations ferromagnétique (FM), ferrimagnétique et antiferromagnétiques (AFM1 et AFM2) de la structure monoclinique de  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  en utilisant (a) : GGA-PBE et (b) : GGA-PBE +  $U$ .

**Tableau IV.II.2 :** Les paramètres des réseaux calculés  $a$  (Å),  $c$  (Å),  $b$ (Å) et  $\beta$ (°) le module de compressibilité  $B$  (GPa) et sa dérivée  $B'$ , Les différences d'énergie  $\Delta E= E^A - E^{FM}$  (en meV/f.u) entre A : (AFM1, AFM2, FiM) et l'état (FM), dans la structure monoclinique du double perovskites  $Ca_2MnMoO_6$  pour les configurations ferromagnétique (FM), ferrimagnétique (FiM) et antiferromagnétiques (AFM1, AFM2) en utilisant les approximation GGA et GGA+ $U$  ( $U=3.6$  eV),en comparaison avec d'autres travaux expérimentales.

			$a$	$b$	$c$	$\beta$	$B$	$B'$	$\Delta E= E^A - E^{AFMI}$
Notre travail	FM	GGA	5.499	5.646	7.778	89.9	165	4.02	+113
		GGA+ $U$	5.478	5.701	7.862	89.9	164	4.47	+25
	FiM	GGA	5.499	5.646	7.778	89.9	164	4.01	+104
		GGA+ $U$	5.489	5.712	7.878	89.9	163	4.31	+42
	AFM1	GGA	5.433	5.654	7.797	90.1	165	4.28	0
		GGA+ $U$	5.472	5.695	7.853	90.1	164	4.47	0
	AFM2	GGA	5.432	5.653	7.796	90.1	165	4.51	+5
		GGA+ $U$	5.472	5.694	7.853	90.1	164	4.50	+0.6
Exp.	Réf.[32]		5.4145	5.5149	7.7818	89.913			

### IV.II.2. Propriétés magnétiques :

Le moment magnétique total et individuel des ions Mn and Mo dans le composé  $Ca_2MnMoO_6$  pour les configurations magnétiques FM, FiM, et antiferromagnétiques (AFM1 et AFM2) calculé en utilisant les approches GGA et GGA+ $U$  sont listées dans le Tableau IV.II.3. Le moment magnétique total dans le composé provient principalement de l'atome de Manganèse Mn avec une faible contribution de l'atome de Mo. Dans la phase (FM), le calcul spin polarisée indique que la valeur de moment magnétique total du  $Ca_2MnMoO_6$  est  $5 \mu_B$  par cellule. Cette valeur entier de moment magnétique confirme le caractère Demi-Métallique (DM) du  $Ca_2MnMoO_6$  dans la phase ferromagnétique (FM), le même caractère magnétique est comparée aux d'autre matériaux de même famille comme exemple  $Sr_2MnMoO_6$  et  $Ba_2MnMoO_6$  calculé par GGA-PBE+ $U$  [40]. Cela est dû au manque de données expérimentales et théoriques sur le



composé  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$ . le moment magnétique du Mn est approximativement le même pour les configurations magnétiques (FM et antiferromagnétiques AFM1 et AFM2), en utilisant l'approche GGA-PBE+ $U$ . Tandis que le moment magnétique du Mo faible dans les configurations AFM1 et AFM2 comparée a la configuration (FM), les moments magnétiques des atomes Mn1 et Mn2 dans les configurations (AFM1 et AFM2) sont 4.10 et -4.10  $\mu_B$ /atome, respectivement. Cela implique que le moment magnétique total est nul.

**Tableau IV.II.3 :** Le moment magnétique total  $\mu_{\text{tot}}$  (en  $\mu_B$ /Cellule) et les moments magnétiques atomiques  $\mu_{\text{Co}}$ ,  $\mu_{\text{Mo}}$  (en  $\mu_B$ /atome) de Mn et Mo respectivement, le gap demi-métallique (DM)  $E_g^{\text{DM}}$  (en eV), gap semi-conducteur (SC)  $E_g$  (en eV) et métal (M) pour les configurations ferromagnétique (FM), ferrimagnétique (FiM) et antiferromagnétiques (AFM1, AFM2) en utilisant les approximations GGA et GGA+ $U$  ( $U=3.6$  eV).

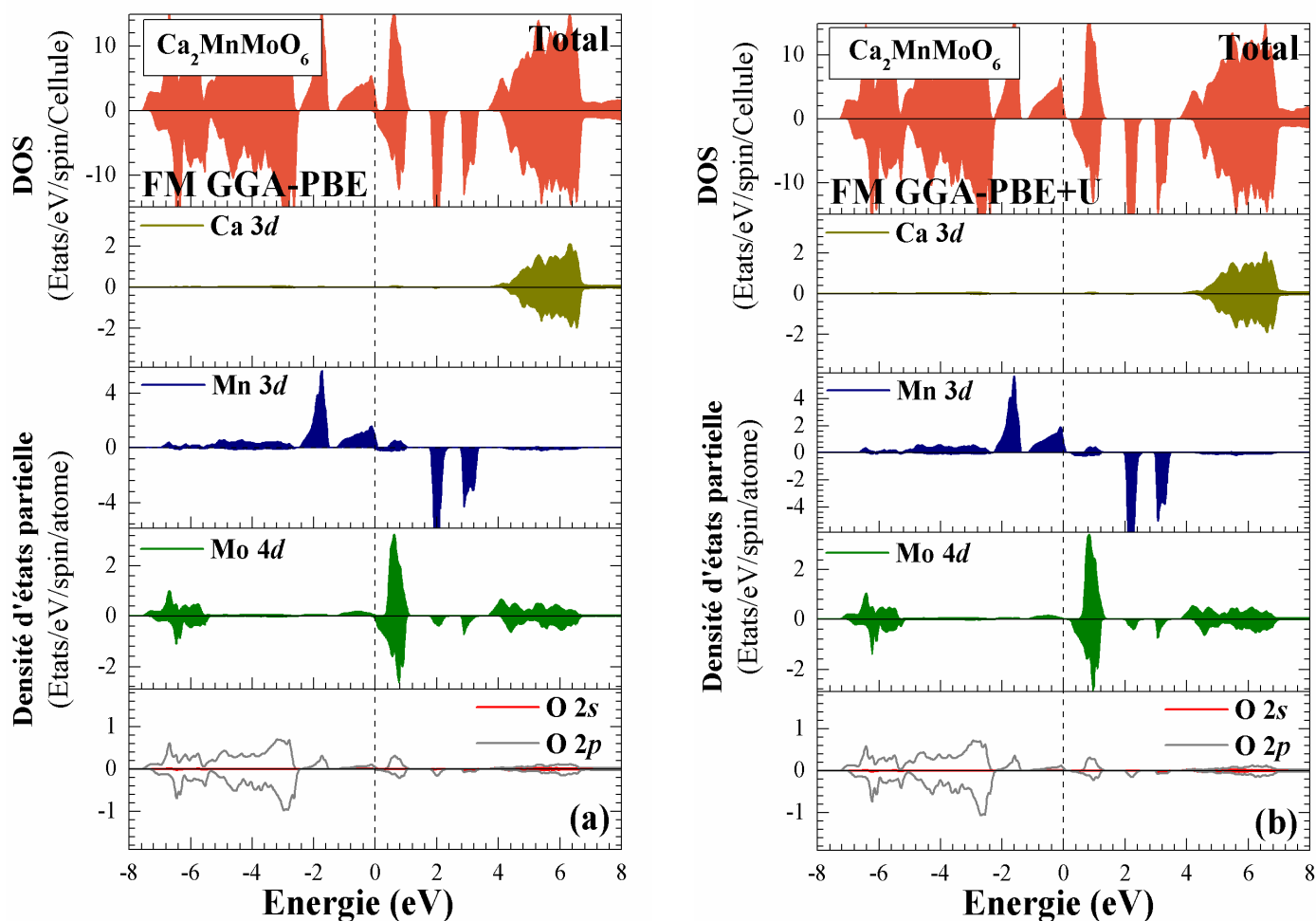
				$\mu_{\text{Total}}$	$\mu_{\text{Mn1}}$	$\mu_{\text{Mn2}}$	$\mu_{\text{Mo1}}$	$\mu_{\text{Mo2}}$	$E_g^{\text{DM}}$	$E_g$
$\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$	FM	GGA	DM	5	4.06		0.22		0.32	
		GGA+ $U$	DM	5	4.13		0.17		0.63	
$\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$	Réf. [40]	GGA+ $U$	DM	5	4.06		0.44			
$\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$	Réf. [40]	GGA+ $U$	DM	5	4.12		0.55			
$\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$	FiM	GGA	DM	5	4.04		0.22		0.27	
		GGA+ $U$	DM	5	4.16		0.15		0.71	
	AFM1	GGA	M	0	3.99	-3.99	0.09	-0.09		-
		GGA+ $U$	SC	0	4.10	-4.10	0.06	-0.06		0.20
	AFM2	GGA	M	0	3.99	-3.99	0.09	-0.09		-
		GGA+ $U$	SC	0	4.10	-4.10	0.06	-0.06		0.19

### IV.II.3. Propriétés électroniques de $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$

#### ❖ Densité d'états

Les densités d'états total (DOS) de  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  sont calculé par les deux approches GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$ , dans la phase ferromagnétique (FM), le composé est caractérisé par un caractère métallique en utilisant l'approximation GGA-PBE ; cependant, l'incorporation de paramètre Hubbard «  $U$  » dans le calcul, nous montre que le composé a un caractère demi-métallique (se comporte comme un métal dans la direction de spin majoritaire (spin up) et un semi-conducteur dans la direction de spin minoritaire (spin down) avec un gap de  $E_g^{\text{DM}} = 0.32$  eV).

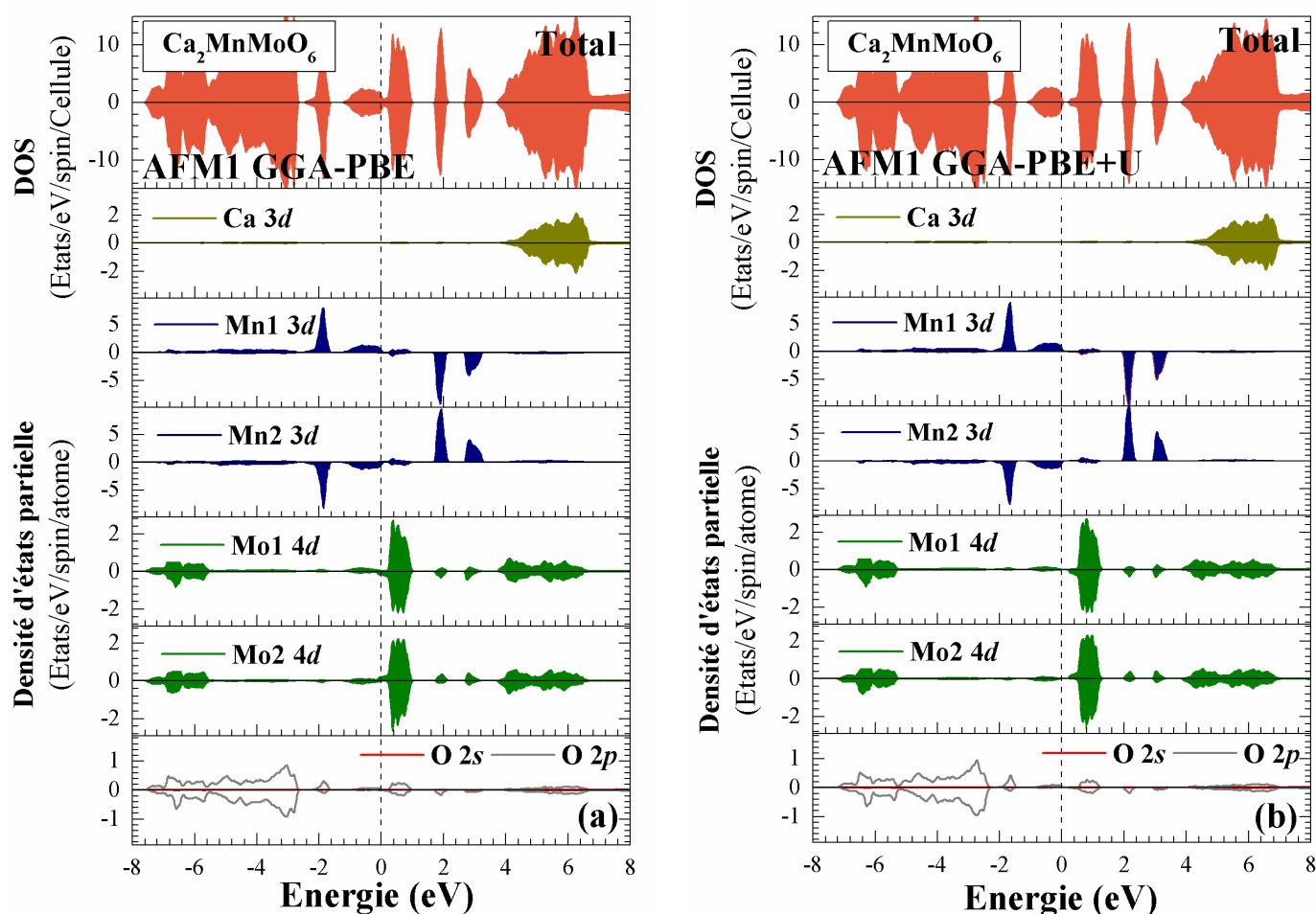
A partir de la Figure IV.II.4, le spectre de densité d'état calculé par GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$ , montre un premier pic plus loin de niveau de Fermi provient des états  $2s$ -O. Les pics qui sont au voisinage de niveau de Fermi provient principalement à travers la contribution des états  $3d$  de Mn, et une légère contribution des états  $2p$ -O et  $4d$ -Mo, pour les deux directions de spin minoritaire et majoritaire .il est a noté que la contribution des états  $4d$ -Mo est moins important que les états  $3d$ -Mn. Juste au dessus de niveau de Fermi ,et dans les deux directions de spin majoritaire et minoritaire ,nous notons que les pics provient principalement de la contribution de  $4d$ -Mo ,nous éloignons un peu au dessus de niveau de Fermi et dans la direction de spin minoritaire ,les pics est constitué principalement par la contribution des états  $3d$ -Mn. la densité d'états (DOS) est presque identique à celle obtenu précédemment par Souidi *et al.* [41] et Ali *et al.* [40] de composé  $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ .



**Figure. IV.II.4 :** Densité d'état partielle et total de la structure monoclinique  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  pour les spins majoritaires (positive énergie) et les spins minoritaires (négative énergie) dans la phase ferromagnétique (FM) en utilisant (a) : GGA-PBE et (b) : GGA-PBE +  $U$ . Ligne pointillée verticale (le niveau de Fermi  $E_F=0$ ).

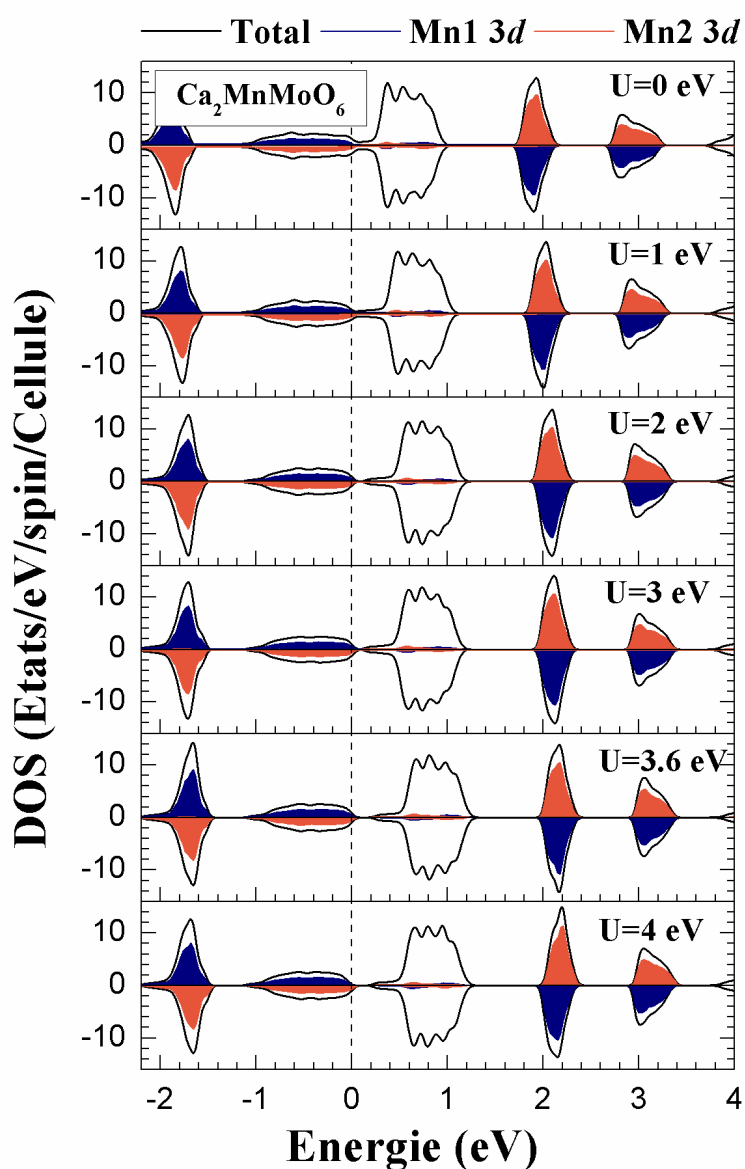
La structure électronique de  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  dans la phase magnétique la plus stable en occurrence, la configuration (AFM1) a été analysée en utilisant la densité d'état. Sur la Figure. IV.II.5, la densité d'état total et partielle (DOS) dans la configuration (AFM1) calculé par les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$ , la structure électronique est identique dans les deux directions de spin, les densités d'états de spin up et down sont parfaitement symétriques. Aussi, le moment magnétique total calculé vaut zéro. Nous remarquons que la bande de valence et de

conduction sont complètement spin polarisée au voisinage de niveau de Fermi avec la contribution exclusive des même éléments, l'analyse de (DOS) correspond bien a un semi-conducteur, à partir du calcul de la densité d'état partielle, nous observons que les états 3d des atomes Mo et Mn jouent un rôle dominant au niveau de Fermi avec une très légère hybridation des états 2p -O.



**Figure. IV.II.5 :** Densité d'état partielle et total de la structure monoclinique  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  pour les spins majoritaires (positive énergie) et les spins minoritaires (négative énergie) dans la phase antiferromagnétique (AFM1) en utilisant (a) : GGA-PBE et (b) : GGA-PBE +  $U$ . Ligne pointillée verticale (le niveau de Fermi  $E_F=0$ ).

La Figure. IV.II.6 présente la densité d'état total et partielle de  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  calculé par GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$  pour des différents valeurs de Hubbard  $U$  dans la configuration (AFM1), le spectre de densité dans la configuration (AFM1) calculé par GGA-PBE ( $U=0$  eV) et GGA-PBE+ $U$  ( $U=1$  eV) ne montre aucun gap, cela implique un caractère métallique. Pour la valeur de  $U \geq 2$  eV, le profil de la densité d'état (DOS) de  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  calculé par GGA-PBE+ $U$  indique une valeur zéro au niveau de Fermi et un gap non-nul dans les deux directions de spin majoritaire et minoritaire



**Figure. IV.II.6 :** Densité d'état partielle et total de la structure monoclinique du double perovskites  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  dans la phase antiferromagnétique (AFM1), en utilisant l'approximation GGA pour différents valeurs de  $U$ .

L'écartement des états  $3d$ -Mn et  $4d$ -Mo au delà de niveau de Fermi est plus grande lorsqu'on utilise l'approche GGA-PBE+ $U$  ( $U \geq 2$  eV), contrairement à l'approximation GGA-PBE ( $U = 0$  eV), les pics au dessous de niveau de Fermi provient principalement de la contribution des états  $3d$  de Mn dans les deux directions de spin majoritaire et minoritaire. Les pics qui apparaissent au dessus de niveau de Fermi sont principalement la contributions des états  $4d$  - Mo. L'écartement des états  $3d$ -Mn et  $4d$ -Mo étant l'origine de gap énergétique et confirme bien la nature semi-conducteur de composé  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$ , le gap énergétique calculé suivant la Figure IV.II.6, en utilisant l'approximation GGA-PBE+ $U$  vaut 0.09, 0.07, 0.20, 0.21 eV pour  $U = 2, 3, 3.6, 4$  eV, respectivement, dans les deux directions de spin majoritaire et minoritaire.

---

# Conclusion générale

Les oxydes double perovskites présentent un grand intérêt en tant que demi-métal ferromagnétique, semi-conducteur magnétique et aussi demi-semi-conducteur, dans ce travail nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT avec les deux approches GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$  pour le terme d'échange et de corrélation. Parmi ces oxydes, nous avons choisi d'étudier les composées  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  comme candidats potentiels pour des applications en spintronique.

Dans la première partie, nous avons étudié la stabilité structurale, parmi les différents symétries cristallines que peut avoir un composé double perovskite sous l'effet de la température, il a été montré que la phase structurale ( $P21/n$ ) est énergétiquement la plus stable pour le composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ , cela a été étudié en utilisant l'approche GGA et confirmé avec GGA+ $U$ , les résultats obtenus pour les propriétés structurales du composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  dans la structure monoclinique ( $P21/n$ ) sont en bon accord avec autres résultats expérimentales des matériaux de même famille, en l'occurrence  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$ , afin d'étudier les propriétés électroniques, nous avons examiné la stabilité magnétique dans les trois configurations magnétiques suivantes : ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM1) et antiferromagnétique (AFM2). Nos calculs montrent bien que le composé est ferromagnétique par les deux approximations GGA et GGA+ $U$ , la structure électronique en utilisant GGA est Demi-Métallique (DM). Toutefois, l'incorporation de paramètre Hubbard  $U$  (GGA+ $U$ ) prévoit un caractère Demi-Semi-Conducteur (DSC), le moment magnétique total dans le composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  est 6.0 (en  $\mu_B/\text{Cellule}$ ), une valeur entière en utilisant GGA-PBE+ $U$ . Sachant que les énergies d'échanges dans un matériau magnétique sont responsables à l'alignement des spins des éléments magnétiques sous une température dite (température de Curie  $T_c$ ), nous avons calculé ces énergies dans le composé  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$  par l'identification des calculs *ab-initio* de la structure électronique avec l'hamiltonien classique de Heisenberg, par la suite estimer la température  $T_c$ , en utilisant la simulation de Monte-Carlo implémentée dans le code Vampire avec une valeur  $T_c = 278$  K.

Dans la seconde partie nous avons étudié les propriétés structurales, électronique et magnétiques du double perovskite  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  dans des différentes configurations magnétiques suivantes: ferromagnétique (FM), ferrimagnétique (FiM) et antiferromagnétique (AFM1, AFM2). Nous vérifions avec l'approximation GGA la stabilité de la phase (AFM1)



par rapport à la phase (FM) et (FiM) , néanmoins, la stabilité de la phase (AFM1) est moins accentué par rapport à la phase (AFM 2), Cependant, le paramètre Hubbard  $U$  dans cette étude a été variée entre ( $U = 0, 1, 2, 3, 3.6,$  et  $4$  eV) dans les configurations magnétiques, la variation de paramètre Hubbard  $U$  étant pour certifier la stabilité (AFM1) ,aussi bien une meilleur description de la structure électronique. Pour les valeurs d'Hubbard  $U$  ( $U \geq 2$  eV), l'analyse de la structure de bande et densité d'état indique que le composé  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  dans la phase (FM) a un comportement demi-métallique avec un moment magnétique total de  $5.0 \mu\text{B}$  est un comportement semi-conducteur dans la phase antiferromagnétique (AFM1). Les moments magnétiques des ions sont calculés pour la configuration ferromagnétique (FM), ferrimagnétique (FiM) et antiferromagnétiques (AFM1, AFM2) en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+ $U$ .

On se propose comme perspective d'effectuer des études expérimentales et théoriques afin de voir l'effet de la stœchiométrie sur les propriétés électroniques et magnétique sur les doubles perovskites  $\text{Ca}_2\text{MnMoO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{CoMoO}_6$ , aussi bien, sur la température de Curie et les configurations magnétiques.

## Références

- [1] Z. Szotek, W. Temmerman, A. Svane, L. Petit, G. Stocks, and H. Winter, "Half-metallic transition metal oxides," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272, pp. 1816-1817, 2004.
- [2] M. Yaiche, A. Bouhanik, S. Bekkouche, A. Malek, and T. Benouaz, "Revised solar maps of Algeria based on sunshine duration," *Energy Conversion and Management*, vol. 82, pp. 114-123, 2014.
- [3] F. Meziani, M. Boulifa, and Z. Ameer, "Determination of the global solar irradiation by MSG-SEVIRI images processing in Algeria," *Energy Procedia*, vol. 36, pp. 525-534, 2013.
- [4] A. B. Stambouli, Z. Khiat, S. Flazi, and Y. Kitamura, "A review on the renewable energy development in Algeria: current perspective, energy scenario and sustainability issues," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, pp. 4445-4460, 2012.
- [5] R. Perez, R. Seals, P. Ineichen, R. Stewart, and D. Menicucci, "A new simplified version of the Perez diffuse irradiance model for tilted surfaces," *Solar Energy*, vol. 39, pp. 221-231, 1987.
- [6] K. Ulgen and A. Hepbasli, "Determination of Weibull parameters for wind energy analysis of Izmir, Turkey," *International Journal of Energy Research*, vol. 26, pp. 495-506, 2002.
- [7] A. El-Sebaili and A. Trabea, "Estimation of global solar radiation on horizontal surfaces over Egypt," *Egypt. J. Solids*, vol. 28, pp. 163-175, 2005.
- [8] W. E. Pickett and D. J. Singh, "Electronic structure and half-metallic transport in the  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  system," *Physical Review B*, vol. 53, p. 1146, 1996.
- [9] S. Youn and B. Min, "Effects of doping and magnetic field on the half-metallic electronic structures of  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ," *Physical Review B*, vol. 56, p. 12046, 1997.
- [10] I. Kuzmanovski, S. Dimitrovska-Lazova, and S. Aleksovska, "Classification of perovskites with supervised self-organizing maps," *Analytica chimica acta*, vol. 595, pp. 182-189, 2007.
- [11] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, "Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure," *Nature*, vol. 395, pp. 677-680, 1998.
- [12] A. Maignan, B. Raveau, C. Martin, and M. Hervieu, "Large Intragrain Magnetoresistance above Room Temperature in the Double Perovskite  $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 144, pp. 224-227, 1999.
- [13] N. Mott, "On metal-insulator transitions," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 88, pp. 5-7, 1990.
- [14] X. Wang, Y. Sui, J. Cheng, Z. Qian, J. Miao, Z. Liu, R. Zhu, W. Su, J. Tang, and C. Ong, "Magnetic and magneto-transport properties of double perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  with Co doping," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, p. 026215, 2007.
- [15] A. Dutta and T. Sinha, "First principles study of electronic structure and optical properties of double perovskite  $\text{Ba}_2(\text{InM})\text{O}_6$  [Ta]," *Solid State Communications*, vol. 150, pp. 1173-1177, 2010.
- [16] H.-T. Jeng and G. Guo, "First-principles investigations of orbital magnetic moments and electronic structures of the double perovskites  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ , and  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ ," *Physical Review B*, vol. 67, p. 094438, 2003.
- [17] B. Gray, H. N. Lee, J. Liu, J. Chakhalian, and J. Freeland, "Local electronic and magnetic studies of an artificial  $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$  double perovskite," *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 013105, 2010.

- [18] C. Bonilla, D. L. Téllez, J. A. Rodríguez, E. V. Lopez, and J. Roa-Rojas, "Half-metallic behavior and electronic structure of Sr<sub>2</sub>CrMoO<sub>6</sub> magnetic system," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 398, pp. 208-211, 2007.
- [19] R. Vidya, P. Ravindran, A. Kjekshus, and H. Fjellvåg, "Huge magneto-optical effects in half-metallic double perovskites," *Physical Review B*, vol. 70, p. 184414, 2004.
- [20] H. Das, M. De Raychaudhury, and T. Saha-Dasgupta, "Moderate to large magneto-optical signals in high T<sub>c</sub> double perovskites," *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 1912, 2008.
- [21] P. Docampo and T. Bein, "A Long-Term View on Perovskite Optoelectronics," *Accounts of chemical research*, vol. 49, pp. 339-346, 2016.
- [22] A. H. Slavney, T. Hu, A. M. Lindenberg, and H. I. Karunadasa, "A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, pp. 2138-2141, 2016.
- [23] E. Fresia, L. Katz, and R. Ward, "Cation Substitution in Perovskite-like Phases 1, 2," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 81, pp. 4783-4785, 1959.
- [24] M. d. C. Viola, M. Martínez-Lope, J. Alonso, P. Velasco, J. Martínez, J. Pedregosa, R. Carbonio, and M. Fernández-Díaz, "Induction of colossal magnetoresistance in the double perovskite Sr<sub>2</sub>CoMoO<sub>6</sub>," *Chemistry of Materials*, vol. 14, pp. 812-818, 2002.
- [25] I. P. Muthuselvam, A. Poddar, and R. Bhowmik, "Disorder Effects in La substituted ferrimagnetic Ca<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> double perovskite," *arXiv preprint arXiv:0811.1876*, 2008.
- [26] C. Ritter, M. Ibarra, L. Morellon, J. Blasco, J. Garcia, and J. De Teresa, "Structural and magnetic properties of double perovskites AA'FeMoO<sub>6</sub> (AA' = Ba<sub>2</sub>, BaSr, Sr<sub>2</sub> and Ca<sub>2</sub>)," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, p. 8295, 2000.
- [27] P. Liang, J.-J. Jiang, X.-G. Ma, and B. Tian, "Nature of Magnetic and Electronic Structure of Double Perovskite A<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 17, pp. s109-s112, 2007.
- [28] N. Moreno, L. Barbosa, D. R. Ardila, and J. P. Andreetta, "Magnetic Measurements on Single Crystal of Double Perovskite Ca<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 26, pp. 2501-2503, 2013.
- [29] R. Borges, R. Thomas, C. Cullinan, J. Coey, R. Suryanarayanan, L. Ben-Dor, L. Pinsard-Gaudart, and A. Revcolevschi, "Magnetic properties of the double perovskites A<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>; A = Ca, Sr, Ba," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 11, p. L445, 1999.
- [30] Z. Szotek, W. Temmerman, A. Svane, L. Petit, and H. Winter, "Electronic structure of half-metallic double perovskites," *Physical Review B*, vol. 68, p. 104411, 2003.
- [31] C. Bonilla, D. Téllez, J. A. Rodríguez Martínez, and J. Roa-Rojas, "Ab Initio study of half-metallic feature and electronic structure of A<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> (A = Ba, Ca) magnetic system," *Brazilian journal of physics*, vol. 36, pp. 1101-1104, 2006.
- [32] A. Poddar, S. Das, and B. Chattopadhyay, "Effect of alkaline-earth and transition metals on the electrical transport of double perovskites," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, pp. 6261-6267, 2004.
- [33] R. Mishra, J. R. Soliz, P. M. Woodward, and W. Windl, "Ca<sub>2</sub>MnRuO<sub>6</sub>: Magnetic Order Arising from Chemical Chaos," *Chemistry of Materials*, vol. 24, pp. 2757-2763, 2012.
- [34] I. A. Gorodea, "Influence of the B-site cation nature on crystal structure and magnetic properties of Ca<sub>2</sub>BMoO<sub>6</sub> (B = Cr, La, Sm) double perovskite," *Acta Chemica Iasi*, vol. 22, pp. 145-154, 2014.
- [35] A. Munoz, J. Alonso, M. Casais, M. Martínez-Lope, and M. Fernandez-Diaz, "Crystal and magnetic structure of the complex oxides Sr<sub>2</sub>MnMoO<sub>6</sub>, Sr<sub>2</sub>MnWO<sub>6</sub> and

- Ca<sub>2</sub>MnWO<sub>6</sub>: a neutron diffraction study," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 8817, 2002.
- [36] T. Nakamura and Y. Gohshi, "FLUORESCENT X-RAY K $\beta$  SHIFT AND MAGNETIC MOMENT OF Mn<sup>2+</sup> ION IN ORDERED PEROVSKITES (BaLa)(MnMo)O<sub>6</sub>,(SrLa)(MnTa)O<sub>6</sub> AND Ba<sub>3</sub>(MnTa<sub>2</sub>)O<sub>9</sub>," *Chemistry Letters*, vol. 4, pp. 1171-1176, 1975.
- [37] J. Torrance, P. Lacorre, A. Nazzal, E. Ansaldo, and C. Niedermayer, "Systematic study of insulator-metal transitions in perovskites RNiO<sub>3</sub> (R= Pr, Nd, Sm, Eu) due to closing of charge-transfer gap," *Physical Review B*, vol. 45, p. 8209, 1992.
- [38] M. Martinez-Lope, J. Alonso, and M. Casais, "Synthesis, crystal and magnetic structure of the new double perovskite Ba<sub>2</sub>MnMoO<sub>6</sub>," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 58, pp. 571-576, 2003.
- [39] A. Azad, S.-G. Eriksson, S. Ivanov, R. Mathieu, P. Svedlindh, J. Eriksen, and H. Rundlöf, "Synthesis, structural and magnetic characterisation of the double perovskite A<sub>2</sub>MnMoO<sub>6</sub> (A= Ba, Sr)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 364, pp. 77-82, 2004.
- [40] S. Ali, W. Khan, G. Murtaza, M. Yaseen, S. M. Ramay, and A. Mahmood, "First principles study of magnetic and electronic properties of A<sub>2</sub>BB'O<sub>6</sub> (A= Ba, Sr)(BB'= FeRe, MnMo, and MnRe) double perovskites," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 441, pp. 113-123, 2017.
- [41] A. Souidi, S. Bentata, W. Benstaali, B. Bouadjemi, A. Abbad, and T. Lantri, "First principle study of spintronic properties for double perovskites Ba<sub>2</sub>XMoO<sub>6</sub> with X= V, Cr and Mn," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 43, pp. 196-208, 2016.
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [43] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [44] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, "Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices," *Physical Review Letters*, vol. 61, p. 2472, 1988.
- [45] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange," *Physical Review B*, vol. 39, p. 4828, 1989.
- [46] M. M. de Castro Souza, "Commutation précessionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire," Université de Grenoble, 2011.
- [47] M. Julliere, "Tunneling between ferromagnetic films," *Physics Letters A*, vol. 54, pp. 225-226, 1975.
- [48] J. Moodera, L. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, and R. Meservey, "Geometrically enhanced magnetoresistance in ferromagnet–insulator–ferromagnet tunnel junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 69, pp. 708-710, 1996.
- [49] D. Zajac, M. Sikora, V. Procházka, M. Borowiec, J. Stpie, C. Kapusta, P. Riedi, C. Marquinag, J. de Teresag, and M. Ibarra, "Local Magnetic and Electronic Properties of the A<sub>2</sub>FeM'O<sub>6</sub> (A= Ba, Sr, Ca, M'= Mo, Re) Double Perovskites," *Acta Physica Polonica A*, vol. 111, p. 797, 2007.
- [50] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. V. Engen, and K. H. J. Buschow, "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets," *Physical Review Letters*, vol. 50, pp. 2024-2027, 1983.

- [51] L. Bainsla, A. Mallick, M. M. Raja, A. Nigam, B. C. S. Varaprasad, Y. Takahashi, A. Alam, K. Suresh, and K. Hono, "Spin gapless semiconducting behavior in equiatomic quaternary CoFeMnSi Heusler alloy," *Physical Review B*, vol. 91, p. 104408, 2015.
- [52] M. M. H.-E. Saad, "Electronic, magnetic, and optical characteristics of half-semiconductor double perovskite oxide Sr<sub>2</sub>CrOsO<sub>6</sub> governed by 3d (t<sub>2g</sub>(3))-5d (t<sub>2g</sub>(3)) antiferromagnetic coupling," *JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS*, vol. 94, pp. 1-11, 2016.
- [53] E. Rudberg, P. Salek, and Y. Luo, "Nonlocal exchange interaction removes half-metallicity in graphene nanoribbons," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 2211-2213, 2007.
- [54] J. He, P. Zhou, N. Jiao, L. Sun, X. Chen, and W. Lu, "Half-Semiconductor antiferromagnets and Spin-Gapless-Semiconductor antiferromagnets," *arXiv preprint arXiv:1308.0253*, 2013.
- [55] I. Žutić, J. Fabian, and S. D. Sarma, "Spintronics: Fundamentals and applications," *Reviews of Modern Physics*, vol. 76, p. 323, 2004.
- [56] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [57] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [58] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [59] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [60] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [61] M. Levy, "Electron densities in search of Hamiltonians," *Physical Review A*, vol. 26, p. 1200, 1982.
- [62] L. J. Sham and W. Kohn, "One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas," *Physical Review*, vol. 145, pp. 561-567, 1966.
- [63] U. Von Barth and L. Hedin, "A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 5, p. 1629, 1972.
- [64] P. A. Dirac, "Quantum mechanics of many-electron systems," in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1929, pp. 714-733.
- [65] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 566-569, 1980.
- [66] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, pp. 13244-13249, 1992.
- [67] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 49, p. 16223, 1994.
- [68] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 6671-6687, 1992.
- [69] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Physical Review B*, vol. 33, pp. 8800-8802, 1986.
- [70] R. M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*: Cambridge university press, 2004.

- 
- [71] V. I. Anisimov, *Strong coulomb correlations in electronic structure calculations*: CRC Press, 2000.
- [72] A. Liechtenstein, V. Anisimov, and J. Zaanen, "Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators," *Physical Review B*, vol. 52, p. R5467, 1995.
- [73] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*: Wiley, 2005.
- [74] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [75] J. C. Phillips, "Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential," *Physical Review*, vol. 112, p. 685, 1958.
- [76] F. Bloch, "Quantum mechanics of electrons in crystal lattices," *Z. Phys*, vol. 52, pp. 555-600, 1928.
- [77] J. C. Slater, *Quantum theory of molecules and solids: symmetry and energy bands in crystals* vol. 2: McGraw-Hill, 1965.
- [78] J. M. Wills and B. R. Cooper, "Synthesis of band and model Hamiltonian theory for hybridizing cerium systems," *Physical Review B*, vol. 36, p. 3809, 1987.
- [79] O. Andersen, "Solid State Comm. 13, 133 (1973); OK Andersen," *Phys. Rev. B*, vol. 12, p. 3060, 1975.
- [80] J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, p. 846, 1937.
- [81] G. Kresse and J. Furhmueller, "Software VASP, Vienna (1999); PE Blöchl," *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 17953, 1994.
- [82] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [83] D. D. Koelling, "Alternative augmented-plane-wave technique: Theory and application to copper," *Physical Review B*, vol. 2, p. 290, 1970.
- [84] D. Koelling and G. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5, p. 2041, 1975.
- [85] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*: Springer Science & Business Media, 2006.
- [86] D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, pp. 662-665, 1979.
- [87] M. Weinert, "Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods," *Journal of Mathematical Physics*, vol. 22, pp. 2433-2439, 1981.
- [88] R. C. Singleton, "An algorithm for computing the mixed radix fast Fourier transform," *Audio and Electroacoustics, IEEE Transactions on*, vol. 17, pp. 93-103, 1969.
- [89] A. McLaren, "Optimal numerical integration on a sphere," *Mathematics of Computation*, vol. 17, pp. 361-383, 1963.
- [90] L. Mattheiss and D. Hamann, "Linear augmented-plane-wave calculation of the structural properties of bulk Cr, Mo, and W," *Physical Review B*, vol. 33, p. 823, 1986.
- [91] E. Wigner, "On the Interaction of Electrons in Metals," *Physical Review*, vol. 46, pp. 1002-1011, 1934.
- [92] D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 7451-7454, 1991.
- [93] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 42, pp. 8858-8863, 1990.
- [94] D. Singh and H. Krakauer, "*H*-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 1441-1445, 1991.

- [95] P. Blaha, D. J. Singh, P. I. Sorantin, and K. Schwarz, "Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 1321-1325, 1992.
- [96] D. J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, "Electric-field gradients in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ : Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 5849-5852, 1992.
- [97] D. J. Singh and P. Planewaves, "the LAPW Method, ed," ed: Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994.
- [98] T. Takeda, "Linear methods for fully relativistic energy-band calculations," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 9, p. 815, 1979.
- [99] L. Smrčka, "Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions," *Czechoslovak Journal of Physics B*, vol. 34, pp. 694-704, 1984.
- [100] J. Petrů and L. Smrčka, "Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations," *Czechoslovak Journal of Physics B*, vol. 35, pp. 62-71, 1985.
- [101] D. Shaughnessy, G. Evans, and M. Darby, "An improved LAPW method for the calculation of self-consistent electronic band structures," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 17, p. 1671, 1987.
- [102] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 6388-6392, 1991.
- [103] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Communications*, vol. 114, pp. 15-20, 2000.
- [104] S. Cottenier, "Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction," *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, vol. 4, p. 41, 2002.
- [105] A. WIEN, "Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz."
- [106] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, "Charge distribution and electric-field gradients in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ," *Physical Review B*, vol. 42, p. 2051, 1990.
- [107] B. Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, "Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite," *American Mineralogist*, vol. 81, pp. 545-549, 1996.
- [108] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, "Frustrated H-Induced Instability of  $\text{Mo}(110)$ ," *Physical Review Letters*, vol. 74, pp. 1387-1390, 1995.
- [109] X. G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, and M. Scheffler, "The Hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry," *Physical Review Letters*, vol. 81, pp. 1038-1041, 1998.
- [110] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Determination of the nuclear quadrupole moment of  $^{57}\text{Fe}$ ," *Physical Review Letters*, vol. 75, p. 3545, 1995.
- [111] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [112] D. A. Garanin, "Self-consistent Gaussian approximation for classical spin systems: Thermodynamics," *Physical Review B*, vol. 53, p. 11593, 1996.
- [113] R. F. Evans, W. J. Fan, P. Chureemart, T. A. Ostler, M. O. Ellis, and R. W. Chantrell, "Atomistic spin model simulations of magnetic nanomaterials," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, p. 103202, 2014.

- 
- [114] R. F. Evans, U. Atxitia, and R. W. Chantrell, "Quantitative simulation of temperature-dependent magnetization dynamics and equilibrium properties of elemental ferromagnets," *Physical Review B*, vol. 91, p. 144425, 2015.
- [115] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 16533-16539, 1996.
- [116] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, "Band theory and Mott insulators: Hubbard  $U$  instead of Stoner  $I$ ," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 943-954, 1991.
- [117] W. Pickett, S. Erwin, and E. Ethridge, "Reformulation of the LDA+  $U$  method for a local-orbital basis," *Physical Review B*, vol. 58, p. 1201, 1998.
- [118] D. Sarma, P. Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, S. Ray, and A. Kumar, "Electronic Structure of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ," *Physical Review Letters*, vol. 85, p. 2549, 2000.
- [119] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky, "Density-functional theory and NiO photoemission spectra," *Physical Review B*, vol. 48, pp. 16929-16934, 1993.
- [120] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, September 15, 1944 1944.
- [121] K. Momma and F. Izumi, "VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 41, pp. 653-658, 2008.
- [122] K. O. Obodo and N. Chetty, "First principles LDA +  $U$  and GGA +  $U$  study of protactinium and protactinium oxides: dependence on the effective  $U$  parameter," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, p. 145603, 2013.
- [123] K. O. Obodo and N. Chetty, "GGA+ $U$  studies of the early actinide mononitrides and dinitrides," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 442, pp. 235-244, 2013/11/01/ 2013.