

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



**UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEM  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



**DIVISION ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX  
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES**

## **MEMOIRE DE MASTER**

**EN  
PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE**

**Présenté par :**

**BERRAHIL Boumediene**

### **THÈME**

**Effet de la substitution du Ca sur les propriétés  
structurales et magnétiques de la pérovskite  
orthorhombique  $TbMnO_3$**

Soutenue le : 01 / 07 / 2017 devant le jury :

Mr.HOUARI Ahmed	Professeur	Président	Centre Universitaire Maghnia
Mr.BENABADJI Mostafa Kerim	MCB	Examineur	Ecole ESGEE - CPST - Oran
M <sup>elle</sup> .SI ABDELKADER Hayet	MCB	Encadreur	Centre Universitaire Maghnia

**Année Universitaire 2016 -2017**

# Remerciements

*Ce mémoire est le résultat d'un travail de recherche de près de deux ans. En préambule, je veux adresser tous mes remerciements aux personnes avec lesquelles j'ai pu échanger et qui m'ont aidé pour la rédaction de ce mémoire.*

*En commençant par remercier Mr Ghouti MERAD professeur à l'université de Tlemcen et responsable de Master.*

*Mes remerciements aussi s'adressent à Mr Ahmed HOUARI et Mr Mostafa Kerim BENABADJI d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.*

*Mes remerciements vont aussi à mon encadreur Melle Hayet SI ABDELKADER, pour son aide précieuse et pour le temps qu'il m'a consacré.*

*Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille : Mes parents, et tous mes proches et amis, qui m'ont accompagné, aidé, soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce mémoire.*

A cœur vaillant rien d'impossible  
A conscience tranquille tout est accessible  
Quand il y a la soif d'apprendre  
Tout vient à point à qui sait attendre  
Quand il y a le souci de réaliser un dessein  
Tout devient facile pour arriver à nos fins  
Malgré les obstacles qui s'opposent  
En dépit des difficultés qui s'interposent  
Les études sont avant tout  
Notre unique et seul atout Ils représentent la lumière de notre existence  
L'étoile brillante de notre réjouissance  
Comme un vol de gerfauts hors du charnier natal  
Nous partons ivres d'un rêve héroïque et brutal  
Espérant des lendemains épiques  
Un avenir glorieux et magique  
Souhaitant que le fruit de nos efforts fournis Jour et nuit, nous mènera vers le  
bonheur fleuri  
Aujourd'hui, ici rassemblés auprès des jurys,  
Nous prions Dieu que cette soutenance Fera signe de persévérance  
Et que nous serions enchantés Par notre travail honoré  
Je dédie ce mémoire a...

A mes parents,

Pour l'éducation et le grand amour dont ils nous ont entourés depuis ma naissance. Et pour leurs patiences et leurs sacrifices.

A tous mes proches ;

A tous mes ami(e)s ;

A tous ceux que j'aime.

# Table des matières

<b><u>Introduction générale</u></b> .....	1
<b><u>Chapitre1 Etat de l'Art de l'oxyde TbMnO<sub>3</sub></u></b>	
1.1. Définition des multiferroïques .....	5
1.2. Application des matériaux multiferroïques .....	6
1.3. Classification des matériaux multiferroïques .....	6
1.3.1. Multiferroïques de type I .....	7
1.3.2. Multiferroïques de type II .....	7
1.4. Exemple de matériaux multiferroïques : Composés de type pérovskite .....	8
Critères de stabilité de la structure pérovskites .....	9
1.5. Manganite de terbium TbMnO <sub>3</sub> .....	10
1.5.1. Propriétés structurales du TbMnO <sub>3</sub> .....	10
1.5.2. Propriétés magnétiques du TbMnO <sub>3</sub> .....	12
1.6. Effet de la substitution au TbMnO <sub>3</sub> .....	12
Références .....	14
<b><u>Chapitre 2 La méthode et le code de calcul</u></b>	
2.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) .....	16
2.1.1 Introduction : un problème à N-corps .....	16
2.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer .....	17
2.1.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	18
2.1.4. Les équations de Kohn-Sham .....	18
2.1.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation .....	19
2.1.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA) .....	20
2.1.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	20
2.1.6. Résolution des équations de Kohn-Sham .....	21
2.1.7 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes .....	21
2.1.8. Approximation des pseudopotentiels .....	21
2.2. Le code VASP .....	23
Références .....	25
<b><u>Chapitre 3 Résultats et discussions</u></b>	
3.1. Introduction .....	27
A. Etude du composé TbMnO <sub>3</sub> non dopé .....	27

A.1. Structure cristalline du TbMnO <sub>3</sub> .....	27
A.2. Détails de calcul .....	28
A.3. Test de convergence .....	28
A.4. Propriétés structurales du TbMnO <sub>3</sub> .....	31
A.5. Propriétés magnétiques du TbMnO <sub>3</sub> .....	32
A.6. Propriétés électroniques du TbMnO <sub>3</sub> .....	35
B. Etude du composé TbMnO <sub>3</sub> dopé par Ca .....	37
B.1. Structure cristalline du TbMnO <sub>3</sub> dopé Ca .....	37
B.2. Détails de calcul .....	39
B.3. Propriétés structurales et magnétiques du TbMnO <sub>3</sub> dopé Ca .....	39
B.4. Propriétés électroniques du TbMnO <sub>3</sub> dopé Ca .....	40
Références .....	43
<b><u>Conclusion</u></b> .....	44

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Au début des années 1990, les matériaux susceptibles de présenter un effet ferroélectromagnétique sont appelés « multiferroïques » pour prendre en compte des propriétés « ferroïques » qu'ils présentent. Aujourd'hui, le terme s'est étendu à tous les matériaux contenant au moins deux des propriétés de magnétisme, ferroélectricité et/ou ferroélasticité. La coexistence de ces propriétés est rare au sein d'un même composé. C'est pourtant le cas de certains oxydes de structure pérovskite contenant des ions magnétiques. Les oxydes pérovskites, sont connus pour les nombreuses propriétés physiques et chimiques qu'ils présentent, et nombre d'entre eux sont ferroélectriques, c'est pourquoi ils ont été et sont encore très étudiés dans le cadre de l'étude du couplage entre ordre magnétique et ordre électrique.

C'est au début des années 2000 que l'intérêt pour les multiferroïques est revenu grâce à de grandes avancées expérimentales. Tout d'abord, l'amélioration des techniques de synthèse et de fabrication des composés multiferroïques a permis en 2003 la croissance, par le groupe de R. Ramesh, de couches minces de  $\text{BiFeO}_3$ . Une autre avancée majeure a été réalisée en 2003 avec la découverte d'une nouvelle classe de multiferroïques dans laquelle le magnétisme induit la ferroélectricité. Le groupe de Y. Tokura et T. Kimura découvre ce phénomène dans  $\text{TbMnO}_3$ .

Les Manganites de terre rare  $\text{REMnO}_3$  dopés de formule générale  $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  ont attiré un intérêt de recherche intense au cours de ces dernières années par l'observation des phénomènes complexes tels que l'amélioration des propriétés magnétiques. De nombreuses études ont porté sur les propriétés magnétiques des systèmes  $\text{RE}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  où RE est un plus grand ion de terre rare ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ) et M est réservée par les alcalino-terreux ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$  ou  $\text{Be}$ ). Cependant, il n'y a que quelques rapports sur les propriétés magnétiques des  $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  avec R est un plus petit ion de terre rare ( $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}$  ou  $\text{Gd}$ ).

Nous proposons dans ce travail d'étudier les deux composés  $\text{TbMnO}_3$  et  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  afin d'examiner l'effet du dopage par Calcium sur  $\text{TbMnO}_3$ .

Ce travail comporte deux volets principaux :

- Etudier des propriétés structurales, magnétiques et électroniques du composé  $\text{TbMnO}_3$  dans la structure orthorhombique.

## Introduction générale

- Examiner l'effet du dopage par Calcium sur les propriétés structurales, magnétiques et électroniques du  $\text{TbMnO}_3$ .

Pour cela, nous avons effectué les calculs à l'aide du logiciel VASP, basé sur la méthode des pseudo potentiels à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce mémoire est organisé de la manière suivante :

- *Le premier chapitre* présente une recherche bibliographique sur les multiferroïque et leurs applications, les propriétés structurales et magnétiques du composé  $\text{TbMnO}_3$  pur et dopé.
- *Dans le second chapitre* nous présentons la méthode et le code de calcul.
- *Le troisième chapitre* nous présentons et discutons nos résultats concernant les propriétés structurales, magnétiques et électroniques du  $\text{TbMnO}_3$  pur et dopé par Ca.
- *Enfin*, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus.



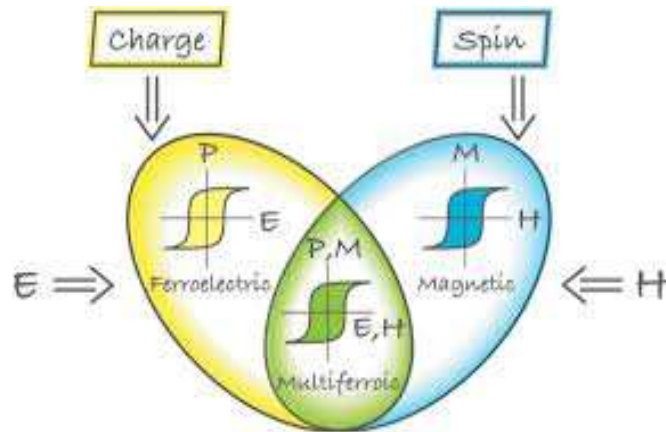
# **Chapitre 1**

**Etat de l'Art de l'oxyde  $\text{TbMnO}_3$**

### **1.1. Définition des multiferroïques :**

Les oxydes constituent une famille de matériaux très intéressante pour la réalisation de fonctions électroniques innovatrices. Leur principal avantage consiste en l'existence d'un grand nombre de propriétés électriques et magnétiques différentes au sein d'une même famille structurale. Par exemple les pérovskites, parmi lesquels on trouve des composés supraconducteurs, des ferromagnétiques, des ferroélectriques, etc. Bien que le magnétisme et l'électricité ont à la combinés pour la première fois au dix-neuvième siècle à travers les lois de Maxwell, les ordres magnétiques et électriques dans les solides demeurent souvent traités séparément. En effet, la charge électrique de l'électron est généralement liée aux effets électriques alors que le spin des électrons gouverne les propriétés magnétiques. Cependant, il existe des cas où ces degrés de liberté sont fortement couplés. En 1959, Landau et Lifshitz, dans leurs manuscrits de cours théoriques, ont prédit l'existence des matériaux qui montrent un couplage entre l'aimantation et le champ électrique. Une année plus tard, Astrov et al [1] ont observé expérimentalement ce type de couplage, qu'on appelle maintenant l'effet magnétoélectrique. Suite à cette découverte, plusieurs travaux de recherche tant expérimentaux que théoriques ont mis en évidence plusieurs systèmes avec différentes symétries présentant cet effet. En particulier, ils ont découvert des systèmes qui présentent une coexistence spontanée d'un ordre magnétique et d'un ordre électrique en absence de tout champ électrique ou magnétique externe. Ces matériaux sont maintenant appelés « les multiferroïques ». Un schéma explicatif est présenté dans la figure 1.1.

Le terme « multiferroïque », proposé la première fois par H. Schmid en 1994, est spécifiquement utilisé pour définir une nouvelle classe des matériaux qui unit tout composé ayant simultanément, dans une même phase, au moins deux ordres ferroïques. Quant au terme « ferroïque » [2], introduit formellement par Aizu en 1970, il est utilisé pour caractériser tout type de matériau possédant une phase définie par la présence d'une aimantation rémanente, d'une déformation mécanique ou d'une polarisation électrique qui correspondent respectivement aux trois propriétés suivantes : ferromagnétique, ferroélastique et ferroélectrique [3].



**Figure 1.1.** Les multiferroïques combinent les propriétés des systèmes ferroélectriques et magnétiques

### **1.2. Application des matériaux multiferroïques :**

Les applications technologiques possibles des systèmes multiferroïques sont nombreuses, allant de la microélectronique (capteur de champ magnétique, capteur de position...) au stockage de données informatiques. En effet, la recherche incessante visant à minimiser la taille des systèmes technologiques pourrait profiter des matériaux multiferroïques dans la réalisation des systèmes miniaturisés de haute performance. Plutôt qu'utiliser deux matériaux, l'un ferroélectrique et l'autre ferromagnétique, il serait possible d'utiliser un seul système multifonctionnel. Ces matériaux multiferroïques sont aussi prometteurs pour des applications technologiques basées sur la possibilité de contrôler l'état magnétique d'un système par un champ électrique [4, 5]. Ils sont en particulier d'excellents candidats pour de futures mémoires de stockage informatique. L'avantage particulier de ce type de mémoire est le contrôle des données stockées magnétiquement grâce à un champ électrique. Cependant l'efficacité de ce contrôle électrique dépend énormément du degré de couplage entre le magnétisme et la ferroélectricité, qui est à son tour fortement lié aux mécanismes microscopiques qui engendrent le caractère multiferroïque du matériau. Il est alors très intéressant de comprendre l'origine de ce couplage et les mécanismes mis en jeu, tant d'un point de vue théorique qu'expérimental [6].

### **1.3. Classification des matériaux multiferroïques :**

Afin de bien comprendre les phénomènes de base qui engendrent le caractère multiferroïque, il est nécessaire de classer les différents types de matériaux multiferroïques selon les paramètres microscopiques qui déterminent leurs propriétés ferroélectriques [7]. En effet, un ordre magnétique est seulement dû à l'interaction d'échanges entre les différents moments

## Chapitre 1 : Etat de l'Art de l'oxyde TbMnO<sub>3</sub>

magnétiques localisés. Toutefois, la ferroélectricité peut être due à plusieurs sources microscopiques et, par conséquent, il y a aussi différentes origines microscopiques du caractère multiferroïque. La première famille est appelée « multiferroïques de type I » et englobe les matériaux dont la ferroélectricité et le magnétisme apparaissent indépendamment l'un de l'autre. La deuxième famille est nommée « multiferroïques de type II ». Leur caractère ferroélectrique existe uniquement à cause des arrangements magnétiques particuliers [8].

### **1.3.1. Multiferroïques de type I :**

Dans ces matériaux, l'ordre ferroélectrique apparaît souvent à haute température tandis que l'ordre magnétique s'établit à basse température. Selon les mécanismes qui engendrent leur caractère ferroélectrique, il y a environ quatre sous-classes pour ces matériaux [8]. La première sous-classe est celle des « pérovskites multiferroïques » tels que les composés BaTiO<sub>3</sub> et Pb(ZrTi)O<sub>3</sub>. La ferroélectricité dans ces systèmes est expliquée par le déplacement de l'ion du métal de transition par rapport au centre de la maille unitaire. La deuxième sous-classe englobe les matériaux dont la ferroélectricité est due aux paires non-liées (doublet d'électrons), qui ont une forte polarisabilité. La troisième sous-classe contient les multiferroïques dont le caractère ferroélectrique est induit par l'ordre de charges. Dans ces systèmes, comme dans le cas du Pr<sub>0,5</sub>Ca<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub>, la ferroélectricité est engendrée par la distribution inégale des charges dans les différents sites. La quatrième sous-classe renferme les matériaux RMnO<sub>3</sub> hexagonaux, dont la ferroélectricité est introduite purement par des distorsions géométriques. Ces distorsions génèrent des dipôles électriques dont le vecteur de polarisation résultant est non-nul [8].

### **1.3.2. Multiferroïques de type II :**

Les matériaux multiferroïques de type II sont aussi appelés les «multiferroïques magnétiques». Cette dernière appellation provient du fait que leur caractère ferroélectrique existe seulement lorsque certains ordres magnétiques s'installent. Par exemple, le premier ordre magnétique du TbMnO<sub>3</sub> s'établit à  $T_{N1} \sim 41$  K, tandis que son caractère ferroélectrique apparaît uniquement lorsqu'un second ordre magnétique survient à  $T_{N2} \sim 28$  K. Des comportements similaires sont aussi observés dans le composé TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [9]. Selon le mécanisme microscopique qui engendre le caractère ferroélectrique, cette classe des matériaux multiferroïques peut être divisée en deux sous-classes : la première sous-classe englobe les matériaux RMnO<sub>3</sub> orthorhombiques (R = Tb et Dy) dont la ferroélectricité est

## Chapitre 1 : Etat de l'Art de l'oxyde TbMnO<sub>3</sub>

induite par un ordre magnétique non-colinéaire (spiral) et la deuxième sous-classe rassemble ceux dont la ferroélectricité est engendrée par un ordre magnétique colinéaire (quasi antiferromagnétique) tel que le cas des composés REMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Les propriétés extraordinaires des multiferroïques de types I et II sont décrites au tableau 1.1. Par exemple, RMnO<sub>3</sub> hexagonal est ferroélectrique à très haute température,  $T_C \sim 800 - 1200$  K, et antiferromagnétique à basse température,  $T_C \sim 80$  K. Pour cette famille, la polarisation électrique est forte tandis que le couplage entre les deux paramètres d'ordre est faible. Au contraire, pour RMnO<sub>3</sub> orthorhombique, les transitions ferroélectrique et magnétique apparaissent à des températures très proches,  $T_N \sim 39 - 43$  K et  $T_C \sim 18 - 27$  K. Pour cette dernière famille, la polarisation électrique est faible alors que le couplage entre les deux paramètres d'ordre est fort.

Le tableau 1.1 résume les différentes propriétés des multiferroïques de type I et II [8].

**Tableau 1.1.** Propriétés des multiferroïques de type I et II

<b>Multiferroïques de type I</b>	<b>Multiferroïques de type II</b>
Les ordres électrique et magnétique n'apparaissent pas simultanément	La ferroélectricité existe à cause des arrangements magnétiques particuliers
La polarisation électrique est forte	La polarisation électrique est faible
Un faible couplage entre les deux paramètres d'ordre	Un fort couplage entre les deux paramètres d'ordres

### **1.4. Exemple de matériaux multiferroïques : Composés de type pérovskite**

Cette famille de composés est très vaste et correspond aux systèmes cristallisant dans une structure de type ABO<sub>3</sub>. La structure pérovskite est la descriptive de nombreux composés adoptent cette structure, l'appellation provenant de celle du minerai CaTiO<sub>3</sub>. En 1830, le géologue Gustav Rose, qui a été le premier à étudier ce composé naturel, le nomma en l'honneur du Comte Lev Aleksevich von Perovski, célèbre minéralogiste russe. La pérovskite idéale ABO<sub>3</sub> est décrite dans le groupe d'espace Pm-3m. C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation, B, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées (Figure 1.2) [10].

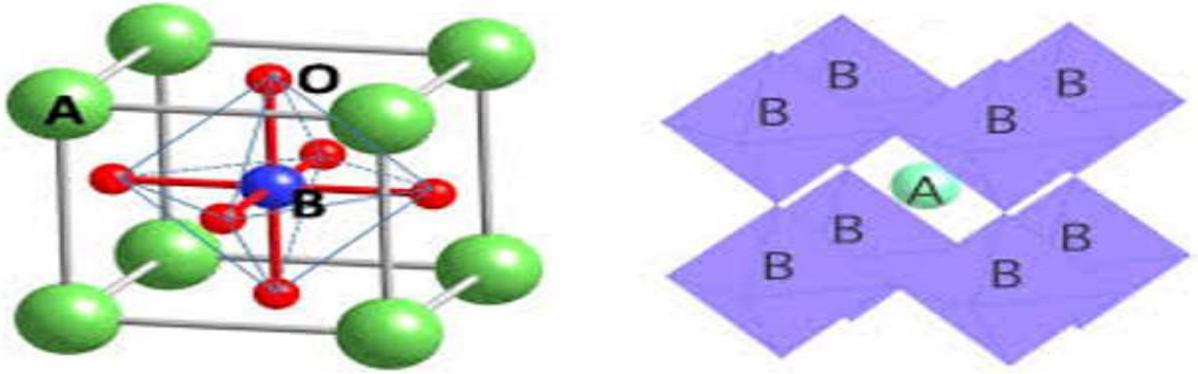


Figure 1.2. Schéma de la structure ABO<sub>3</sub> dans la configuration cubique

La structure ABO<sub>3</sub> est une structure pérovskite pouvant cristalliser dans une maille cubique, quadratique, orthorhombique ou hexagonale suivant les distorsions induites par des effets stériques.

**Critères de stabilité de la structure pérovskites :**

La symétrie cubique de la structure pérovskite prototype peut être abaissée. En effet, dans la structure idéale, les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres BO<sub>6</sub> sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel non déformé de symétrie cubique. La stabilité de cette structure idéale dépend des rayons ioniques respectifs des cations et des anions, ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions.

Ionicité des liaisons  $X = (X_{A-O} + X_{B-O}) / 2$  (1.1)

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

Facteur de Goldschmidt

La distorsion est caractérisée par le facteur de Goldschmidt traduisant la déformation des polyèdres de coordination :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.2)$$

Où :

t : facteur de Goldschmidt

R<sub>A</sub> : rayon ionique du cation A

R<sub>B</sub> : rayon ionique du cation B

R<sub>O</sub> : rayon ionique de l'anion O

## Chapitre 1 : Etat de l'Art de l'oxyde TbMnO<sub>3</sub>

Pour un empilement parfait de sphères, ce facteur est égal à 1. Il s'écarte de 1 quand les ions sont trop gros ou trop petits pour réaliser un empilement parfait. L'empilement reste stable si ce facteur est compris entre 0,75 et 1,06 environ [11].

**Tableau 1.2.** L'empilement de la structure en fonction du facteur t

t < 0.75 ilménite	0.75 < t < 1.06 pérovskite			t > 1.06 hexagonal
	0.75 < t < 0.95 Distorsion orthorhombique	0.96 < t < 0.99 Distorsion rhomboédrique	0.99 < t < 1.06 cubique	

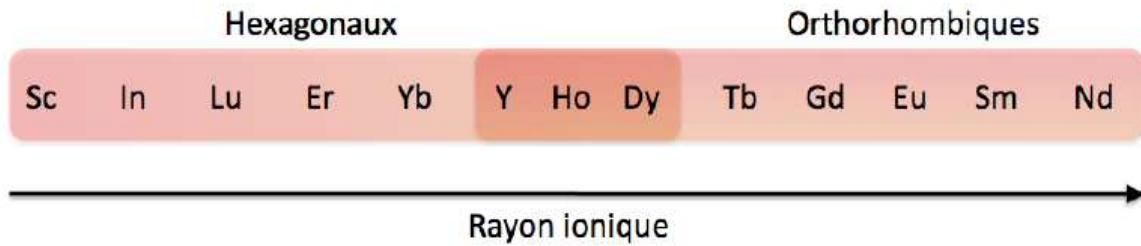
### **1.5. Manganite de terbium TbMnO<sub>3</sub> :**

Dans les matériaux multiferroïques de type II, l'ordre ferroélectrique se développe simultanément avec l'établissement d'un ordre magnétique particulier. Le caractère multiferroïque est souvent attribué à la frustration magnétique des spins. Dans cette partie, nous présenterons les propriétés structurales et magnétiques du composé TbMnO<sub>3</sub>.

#### **1.5.1. Propriétés structurales du TbMnO<sub>3</sub> :**

La structure des manganites de terre rare RMnO<sub>3</sub> stabilise en fonction du rayon de la terre rare. Ces composés existent en deux variétés suivant la terre rare utilisée (Figure 1.3) :

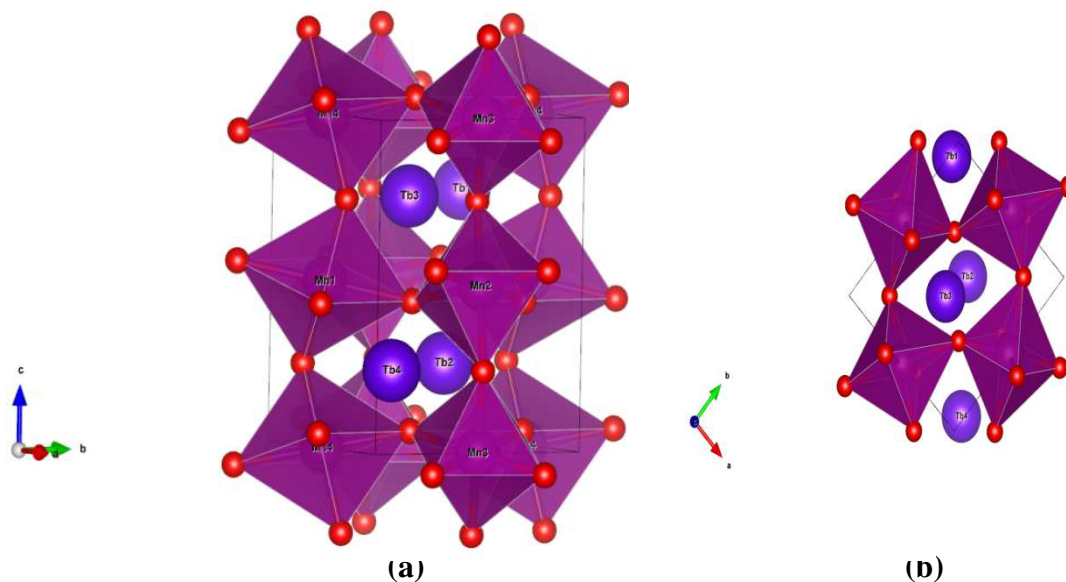
- Les composés dont le rayon ionique de la terre rare est le plus petit cristallisent dans une structure hexagonale (groupe d'espace P6<sub>3</sub>cm). Il s'agit des composés Ho, Dy, Er, Tm, Yb, Lu et YMnO<sub>3</sub>.
- Les composés dont le rayon ionique de la terre rare est le plus élevé cristallisent dans une structure de type pérovskite orthorhombique (groupe d'espace Pbnm). Il s'agit des composés La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Y, Ho et DyMnO<sub>3</sub>.
- Les composés Ho, Y et DyMnO<sub>3</sub> cristallisent dans une structure soit orthorhombique soit hexagonale suivant les conditions de synthèse utilisées [12].



**Figure 1.3.** Evolution de la structure stabilisée par les composés RMnO<sub>3</sub> en fonction du rayon de la terre rare

La structure du TbMnO<sub>3</sub> est orthorhombique : les ions du terbium sont entourés par des octaèdres de MnO<sub>6</sub> qui sont liés entre eux par les coins selon les trois axes cristallins tels qu'illustrés à la figure 1.4. A haute température, la symétrie cristalline de cette famille est Pbnm avec un facteur de Goldschmidt  $t = 0.83$ . Cette symétrie possède un centre d'inversion et ces systèmes sont donc non-polaires.

La maille orthorhombique est caractérisée par 3 paramètres de réseau distincts  $a$ ,  $b \approx a$  et  $c \approx \sqrt{3}a$  et 3 angles  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Le composé TbMnO<sub>3</sub> a pour paramètre de maille à température ambiante :  $a = 5.29\text{\AA}$ ,  $b = 5.83\text{\AA}$  et  $c = 7.4\text{\AA}$  [12].



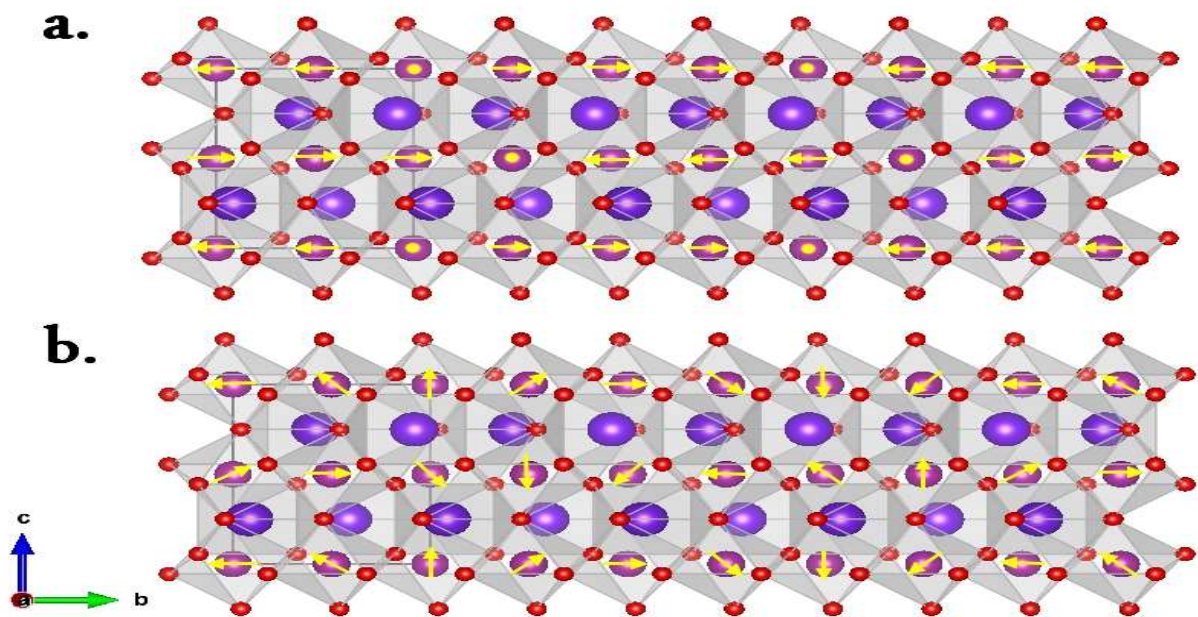
**Figure 1.4.** Structure orthorhombique du TbMnO<sub>3</sub> **(a)** suivant le plan bc et **(b)** suivant le plan ab



### 1.5.2. Propriétés magnétiques du TbMnO<sub>3</sub> :

TbMnO<sub>3</sub> possède trois phases magnétiques, deux phases sont dues à l'ordonnement des spins de Mn<sup>3+</sup> avec une température de Néel  $T_{N1} = 42$  K et  $T_{N2} = 28$  K. La troisième phase magnétique est associée à l'ion Tb<sup>3+</sup> à une température de transition de  $T_N^{Tb} = 7$  K [13]. En dessous de  $T_{N1} = 42$  K, les spins de Mn<sup>3+</sup> s'ordonnent antiferromagnétiquement en formant une structure sinusoidale incommensurable suivant l'axe b. La structure magnétique est de type A. A  $T_{N2} = 28$  K la structure devient plus complexe. On passe d'une structure colinéaire à une structure non colinéaire, qui met en évidence la compétition entre l'interaction premier et second voisins. Les spins forment une structure magnétique cycloïdale.

A  $T_N^{Tb} = 7$  K un nouvel ordre magnétique apparaît mais celui-ci est dû à l'organisation antiferromagnétique des spins de l'ion Tb<sup>3+</sup>. Les moments de Tb<sup>3+</sup> s'alignent parallèlement à l'axe a [13].



**Figure 1.5.** Structure magnétique de TbMnO<sub>3</sub> (a) Ordre magnétique incommensurable colinéaire dans le plan bc pour  $T < T_{N1}$  phase sinusoidale (b) Phase magnétique cycloïdale avec un vecteur de propagation dans la direction b et un plan de rotation des spins bc.

### 1.6. Effet de la substitution au TbMnO<sub>3</sub> :

Les Manganites de terre rare RMnO<sub>3</sub> dopés de formule générale  $R_{1-x}M_xMnO_3$  ont attiré un intérêt de recherche intense au cours de ces dernières années par l'observation des

## Chapitre 1 : Etat de l'Art de l'oxyde TbMnO<sub>3</sub>

phénomènes complexes tels que l'amélioration des propriétés magnétiques. De nombreuses études ont porté sur les propriétés magnétiques des systèmes  $R_{1-x}M_xMnO_3$  avec R est un plus grand ion de terre rare (R = La, Pr ou Nd) et M est un cation alcalino-terreux (M = Ca, Sr ou Be). Dans  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ , par exemple à  $0.2 < x < 0.5$  l'état dominant était ferromagnétique (FM) alors que  $x \geq 0.5$  le préférable était antiferromagnétique (AFM). Dans le cas d'un composé lourdement dopé  $x = 0.8$  ( $La_{0.2}Ca_{0.8}MnO_3$ ) semblait avoir un état fondamental antiferromagnétique de type C stable [14]. D'autres études [15-17] sur certains manganites de  $R_{1-x}Ca_xMnO_3$  légèrement dopé à moitié dopé ( $x = 0.5, 0.35$ ; R = La, Nd, Pr). Il y a plusieurs calculs des premiers principes de l'état fondamental, qui montrent les bonnes adaptations aux données expérimentales. Deux travaux typiques sont les groupes de Pickett [18] et Lorenz [19], qui ont prédit les états fondamentaux corrects pour  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x = 0, 1, 0.25, 0.5$  et  $0.33$ ).

Par contre, il n'y a que quelques rapports sur les propriétés magnétiques de  $R_{1-x}M_xMnO_3$  avec des ions R plus petits (R = Tb, Dy, Gd). Par exemple, dans  $GdMnO_3$  et  $DyMnO_3$  dopé de Ca ou Sr avec  $0.2 \leq x \leq 0.4$ , ils ont observé que les moments de Gd ou Dy s'alignent de manière antiparallèle et les moments de Mn d'ordre ferromagnétique [20,21].

Avec un degré plus élevé de substitution de Ca ( $x \geq 0.5$ ) dans  $GdMnO_3$  et  $DyMnO_3$ , un état de type spin-glass apparaît à basse température [22,23]. Sharma et al. [24] ont étudié les propriétés structurales et magnétiques des manganites de terbium dopés  $Tb_{1-x}A_xMnO_3$  avec A = Gd, Dy et Ho à l'aide de calculs des premiers principes (où  $x = 0.25$ ) et confirmés par des études expérimentales (où  $x = 0.33$ ). Les études théoriques et expérimentales suggèrent que TbMnO<sub>3</sub> substitué par Gd, Dy et Ho montre une augmentation de la susceptibilité magnétique et renforce le composant ferromagnétique du moment magnétique.

**Références:**

- [1] D. N. Astrov, The magnetoelectric effect in antiferromagnetics. Soviet Physics JETP , 11, 708 (1960).
- [2] H. Schmid. Multiferroic magnetoelectrics. ferroelectrics, 162, 665 (1994).
- [3] K. Aizu. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric and Ferroelastic Crystals. Phys. Rev. B, 2, 754 (1970).
- [4] Y. J. Choi, C. L. Zhang, N. Lee et S-W. Cheong. Cross-Control of Magnetization and Polarization by Electric and Magnetic Fields with Competing Multiferroic and Weak-Ferromagnetic Phases. Phys. Rev. Lett. 105, 097201 (2010).
- [5] Dimitri N. Argyriou. Towards colossal magnetoelectricity. Physics3, 72 (2010).
- [6] Etude magnéto-optique des composés multiferroïques : DyMnO<sub>3</sub> et TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Thèse de doctorat de Sabeur Mansouri.
- [7] Nicola A. Spaldin et Manfred Fiebig. The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics. Science 309 (2005).
- [8] D. Khomskii. Classifying multiferroics : Mechanisms and effects. Physics 2,20 (2009).
- [9] N. Hur, S. Park, P. Sharma, J. Ahn, S. Guha, and S.-W. Cheong. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. Nature 429, 392 (2004).
- [10] Structure cristalline et magnétique de perovskites RBaMn<sub>2</sub>O<sub>6-d</sub> (où d=0 et 0.5). Thèse de doctorat de Cristian Perca
- [11] Landolt-Bornstein, Magnetic oxides and related compounds III/4a, Springer Verlag (1970).
- [12] J.A. Alonso and M.J. Martinez-Lope, Evolution of the Jahn–Teller Distortion of MnO<sub>6</sub> Octahedra in RMnO<sub>3</sub> Perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): A Neutron Diffraction Study, Inorg. Chem. 39 (2000) 917.
- [13] Quezel, S., Tcheou, F., Rossat-Mignod, J., Quezel, G., & Roudaut, E. Magnetic structure of the perovskite-like compound TbMnO<sub>3</sub>. Physica B 916 (1977) 86-88.
- [14] V. Markovich, I. Fita, A. Wisniewski, D. Mogilyansky, R. Puzniak, L. Titelman, C. Martin, G. Gorodetsky, Phys. Rev. B81 (2010) 094428.
- [15] T. Sarkar, B. Ghosh, A.K. Raychaudhuri, Phys. Rev. B77 (2008) 235112.
- [16] A. Biswas, I. Das, Phys. Rev. B 74 (2006) 172405.
- [17] T. Zhang, M. Dressel, Phys. Rev. B 80 (2009) 014435.
- [18] W.E. Pickett, D.J. Singh, Phys. Rev. B53 (1996) 1146.
- [19] R. Lorenz, R. Hafner, D. Spisak, J. Magn. Mater. 226–230 (2001) 889.
- [20] O. Pena, M. Bahout, K. Ghanimi, P. Duran, D. Gutierrez and C. Moure, J. Mater. Chem. 12 (2002) 2480.
- [21] M. Moullem-Bahout, O. Pena, D. Gutierrez, P. Duran and C. Moure, Solid State Commun. 122 (2002) 561.
- [22] S. Harikrishnan, C.M. Naveen Kumar, H.L. Bhat, S. Elizabeth, U.K. Roßler, K. Dorr, S. Roßler and S. Wirth, J. Phys.:Condens. Matter 20 (2008) 275234.
- [23] A.A. Wagh, P.S. Anil Kumar, H.L. Bhat and S. Elizabeth, J. Supercond. Novel Magn. 24 (2010) 665.
- [24] V. Sharma, A. McDannald, M. Staruch, R. Ramprasad and M. Jain, Dopant-mediated structural and magnetic properties of TbMnO<sub>3</sub>, Appl. Phys. Lett. 107 (2015) 012901.

# **Chapitre 2**

**La méthode et le code de calcul**

## **2.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)**

Contrairement à la méthode de Hartree-Fock [1] où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde  $\Psi$ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$ . Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger. Ici, les  $N$  électrons ( $3N$  coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste à reformuler un problème quantique à  $N$  corps, en un problème mono-corps (fonction du spin) avec la densité électronique comme variable.

### **2.1.1 Introduction : un problème à N-corps**

La compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [2].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien,  $\Psi$  est la fonction d'onde et  $E$  est l'énergie totale du système.

Un solide est une collection de particules lourdes chargées positivement (noyaux) et de particules légères chargées négativement (électrons). Si nous avons  $N$  noyaux, nous sommes confrontés à un problème de  $(N+ZN)$  particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (2.2)$$

Où  $(\hat{T}_N, \hat{T}_e)$  sont les énergies cinétiques des électrons et des noyaux,  $\hat{V}_{NN}$  l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux,  $\hat{V}_{Ne}$  l'énergie potentielle d'interaction électrons-noyaux et  $\hat{V}_{ee}$  l'énergie potentielle d'interaction électron-électron.

Les valeurs propres de l'équation (2.1) ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïdes. Dans le cas d'un système polyélectronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [3].

### 2.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons et une différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires. De ce fait, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{nucl}(\vec{R}) + \Psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.3)$$

Où  $\Psi_{nucl}(\vec{R})$  est la fonction d'onde associé aux noyaux et  $\Psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R})$  est la fonction d'onde associée aux électrons avec noyaux fixés dans la position  $\vec{R}$ . L'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$E = E_{nucl}(\vec{R}) + E_{elec}(\vec{R}) \quad (2.4)$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.

La position des noyaux devient alors un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes.

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{elec}(\vec{R}) \Psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.5)$$

$$[T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{nn}(\vec{r}) + V_{ne}(\vec{r}, \vec{R})] \Psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{elec}(\vec{R}) \Psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.6)$$

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (2.6). Les premières sont celles de Hartree-Fock [1] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont très utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. La DFT s'avère être une méthode plus moderne et probablement plus puissante. Son histoire revient à la première trentaine du 20<sup>ème</sup> siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [4]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(\vec{r})$  au lieu de sa fonction d'onde.

### 2.1.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [4] suivants :

1. La densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$ , associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$ , détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de  $\rho_0(\vec{r})$ . La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.7)$$

Où  $\int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$  représente l'interaction noyaux-électrons,  $F[\rho(\vec{r})]$

est une fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$  indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  ; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.8)$$

Où  $T[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree  $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$  (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$  et l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  ne sont pas connues exactement.

### 2.1.4. Les équations de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [5] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.9)$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie

$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.10)$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_H$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{xc}$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation et  $V_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r})$$

$$i = 1, \dots, N \quad (2.11)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial V_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.12)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (2.12), appelés équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes  $V_H + V_{xc} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de  $r$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

### **2.1.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation**

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Trois catégories d'effets résultent des interactions entre les électrons :

1. L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron.



## Chapitre 2 : La méthode et le code de calcul

L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\Psi$ .

2. La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en  $1/|r-r'|$ . Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.
3. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de 'self-interaction', qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

### 2.1.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$  ; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

La fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est ainsi remplacée par celui d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$  :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.13)$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$ .

### 2.1.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations) [6-7] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité  $\rho(\vec{r})$  alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale  $\nabla\rho(\vec{r})$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (2.14)$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [8-9] et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [10-11].

## Chapitre 2 : La méthode et le code de calcul

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

### **2.1.6. Résolution des équations de Kohn-Sham**

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour représenter la densité électronique  $\rho(r)$ , le potentiel  $V(r)$  et les orbitales de Kohn-Sham. Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour représenter la densité électronique  $\rho(r)$ , le potentiel  $V(r)$  et les orbitales de Kohn-Sham  $\varphi_i$ .

### **2.1.7 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes**

Le théorème de Bloch [12] énonce que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique est le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique  $f_i$  de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\phi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.15)$$

Où  $\vec{k}$  est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) du potentiel périodique.

### **2.1.8. Approximation des pseudopotentiels**

La majeure partie des propriétés chimiques et physiques d'un solide ou d'une molécule ne dépendent quasi-exclusivement que des électrons de valence des atomes qui les composent. Les électrons les plus internes, appelés électrons de cœur, ne participent pas aux liaisons chimiques.

Dès lors que ces électrons ne sont pas directement impliqués dans la cohésion globale du système, leur description explicite est inutile puisque l'on pourra considérer, en première approximation, qu'ils restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. De plus, ces électrons, proches du noyau, sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes pour être décrites, ce qui accroît la taille de la base nécessaire et donc le temps de calcul.

L'approximation des pseudopotentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. La région de cœur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudopotentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur (Figure 2.1),

## Chapitre 2 : La méthode et le code de calcul

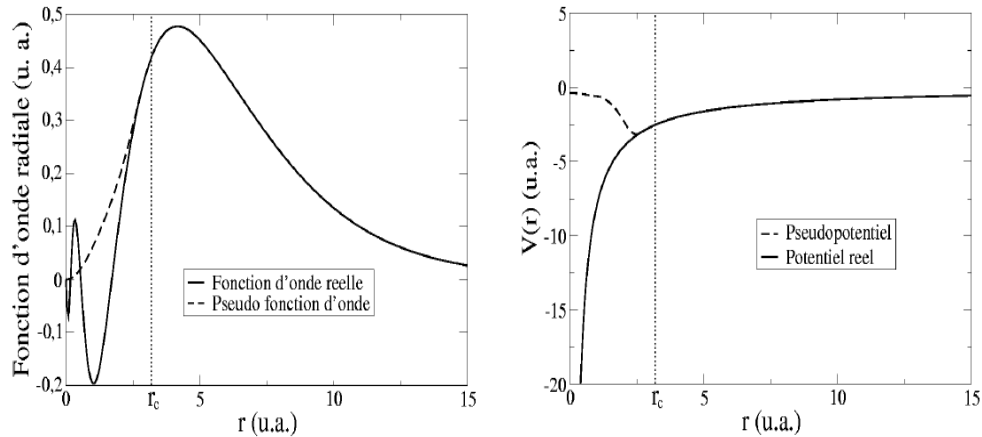


Figure 2.1 : Exemple de pseudisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ( $r_c = 3.2$  u.a.).

Il existe plusieurs formalismes de pseudopotentiels qui diffèrent de par la conservation ou non de la charge dans la région de cœur. Les pseudopotentiels ne conservant pas cette norme sont appelés ultra-doux (ultra-soft). La première génération de pseudopotentiels ultra-doux a été proposée par Vanderbilt [13], ce sont les pseudopotentiels appelés USPP. Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à normes conservées, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'ondes planes inférieures et donc une énergie de coupure également très inférieure. Par contre, leur construction est plus complexe et leur utilisation dans un code de calcul nécessite des routines supplémentaires et donc un temps et une complexité de programmation accrus. Par la suite, Blöchl [14] a introduit la méthode PAW (Projector Augmented Wave) qui permet également de générer des pseudopotentiels ultra-doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstruire la densité autour de chaque atome est radiale. Bien que les pseudopotentiels USPP permettent d'obtenir une très bonne précision, les pseudopotentiels PAW sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques [15]. Cette efficacité accentuée provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudopotentiels PAW est exacte, avec tous les nœuds dans la région de cœur, et ceci pour des rayons de coupure inférieurs.

Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle de concordance entre le pseudopotentiel et le potentiel réel est grand mais plus le nombre d'ondes planes nécessaires est important. Le choix d'un rayon de coupure faible augmentera la transférabilité du pseudopotentiel c'est-à-dire sa capacité à rester le plus efficace possible dans un large domaine d'application. Il a été mentionné précédemment que les électrons de cœur sont décrits par des fonctions d'ondes

## Chapitre 2 : La méthode et le code de calcul

avec d'importantes variations d'amplitudes qui nécessitent un grand nombre d'ondes planes pour être décrites correctement. Avec un grand rayon de coupure, la pseudo fonction d'onde sera décrite par peu d'ondes planes ce qui permettra une convergence plus rapide et un lissage dans la zone de cœur, on parlera alors de pseudopotentiel « doux ». Mais, toutes les fonctions radiales étant gelées jusqu'au rayon de coupure, y compris celles des électrons de valence qui sont eux traités explicitement, elles ne pourront pas toujours être adaptées en fonction de l'environnement de l'atome. La transférabilité du pseudopotentiel sera donc diminuée. Ainsi, l'utilisation d'un pseudopotentiel plus « dur », c'est à dire avec un rayon de coupure plus petit, pourra être nécessaire dans certains cas pour bien décrire le système.

Tous les pseudopotentiels utilisés dans les calculs VASP ont été pris dans la bibliothèque fournie avec le code.

### 2.2. Le code VASP

Le code VASP [16-17] (Vienna *ab initio* Simulation Package), est un code permettant d'effectuer des calculs de DFT en utilisant l'approche périodique. Dans cette approche, le système est défini par une supercellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résoud par la même occasion, le problème des effets de bords.

Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est-à-dire que les données de sortie du pas  $n-1$  servent de données d'entrée au pas  $n$  (Figure 2.2). Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité  $\rho_0$ . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité  $\rho_1$ . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante  $\rho_2$  est soumise aux tests de convergence.

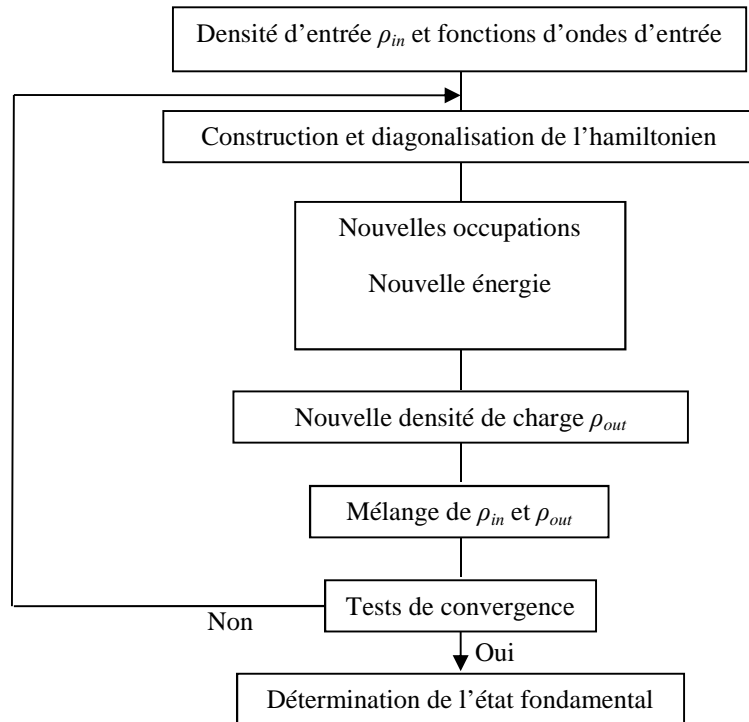


Figure 2.2 : Principe du cycle auto-cohérent de VASP.

Tant que la différence n'est pas inférieure au critère de convergence, on considère que l'état fondamental n'est pas atteint. Ainsi, si le test est négatif,  $\rho_2$  est réinjectée dans le cycle auto-cohérent en tant que densité d'entrée. La procédure est répétée jusqu'à ce que le mélange des densités satisfasse les tests de convergence. Ce mélange des densités permet une convergence plus rapide car il atténue les fluctuations d'un cycle à l'autre et évite donc à priori, de fortes variations dans l'énergie totale du système.

**Références:**

- [1] D.R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts I, II, III”, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24 (1928), 89, 111, 426.
- [2] P.M.A. Dirac, “Quantum Mechanics of Many-Electron Systems”, Proc. Roy. Soc (Londres) 123 (1929), 714-733.
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln”, Ann. Phys. 87 (1927), 457-484.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas”, Phys. Rev. 136 (1964), B864-B871.
- [5] W. Kohn, L.J. Sham “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, Phys. Rev. 140 (1965), A1133-A1138.
- [6] J.P. Perdew, P. John, “Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole”, Phys. Rev. Lett. 55 (1985), 1665–1668.
- [7] J.P. Perdew, “Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward”, Physica B 172 (1991), 1-6.
- [8] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”, Phys. Rev. B 46 (1992), 6671-6687.
- [9] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. “Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”. Phys. Rev. B 48 (1993) 4978-4978.
- [10] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, Phys. Rev. Lett. 77 (1996), 3865-3868.
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. “Erratum: Generalized gradient approximation made simple”. Phys. Rev. Lett. 78 (1997), 1396-1397.
- [12] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169-11186.
- [13] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223-16233.
- [14] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892-7895.
- [15] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953-17979.
- [16] T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, J. Colloid Interf. Sci. 184 (1996) 680-692.
- [17] G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15-50.

# **Chapitre 3**

## **Résultats et discussions**

### 3.1. Introduction :

Notre travail a pour objectif d'étudier l'effet de la substitution du Calcium sur les propriétés structurales et magnétiques de la pérovskite orthorhombique  $TbMnO_3$ . Nous commencerons par l'étude des propriétés structurales, magnétiques et électroniques du  $TbMnO_3$  non dopé. Ensuite, les propriétés du  $TbMnO_3$  dopé par Ca.

### A. Etude du composé $TbMnO_3$ non dopé :

#### A.1. Structure cristalline du $TbMnO_3$ :

Le composé  $TbMnO_3$  cristallise dans la structure orthorhombique (groupe d'espace Pbnm). Les ions du terbium sont entourés par des octaèdres de  $MnO_6$  qui sont liés entre eux par les coins selon les trois axes cristallins (Figure 3.1). Les positions atomiques pour la distorsion de Pbnm sont détaillées dans le tableau 3.1.

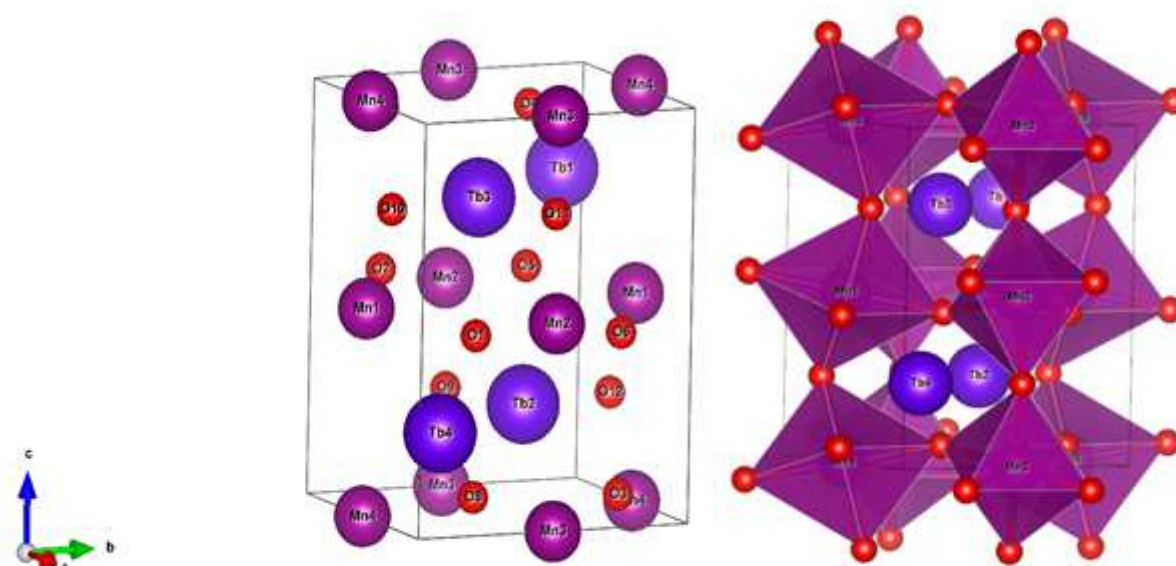


Figure 3.1. Structure orthorhombique du  $TbMnO_3$

Tableau 3.1. Positions atomiques de la structure orthorhombique du  $TbMnO_3$

Atome	Site	X	Y	Z
Tb	4c	0.018781	0.918347	0.750000
Mn	4b	0.500000	0.000000	0.500000
O <sub>1</sub>	4c	0.702028	0.324505	0.444529
O <sub>2</sub>	8d	0.202028	0.175495	0.555471



### A.2. Détails de calcul :

Les calculs que nous avons effectués sont de type ab initio, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats présentés ici sont issus des calculs auto-cohérents menés à l'aide du code VASP à base de pseudo-potentiels (chapitre 2). Nous avons remarqué le manque de pseudo-potential de l'atome de Tb dans la bibliothèque des pseudo-potentiels ultra-doux. Ensuite, nous avons été amenés à utiliser les pseudo-potentiels PAW qui sont plus performants pour les systèmes magnétiques. La configuration électronique considérée dans les pseudo-potentiels PAW du composé TbMnO<sub>3</sub> est donnée dans le tableau 3.2. Les effets d'échange-corrélation ont été traités dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew et Wang (PW91) [1] et paramétrée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [2].

**Tableau 3.2.** Configuration électronique considérée dans les pseudo-potentiels PAW du TbMnO<sub>3</sub>

Atome	Configuration électronique
Tb	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>
Mn	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>
O	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>

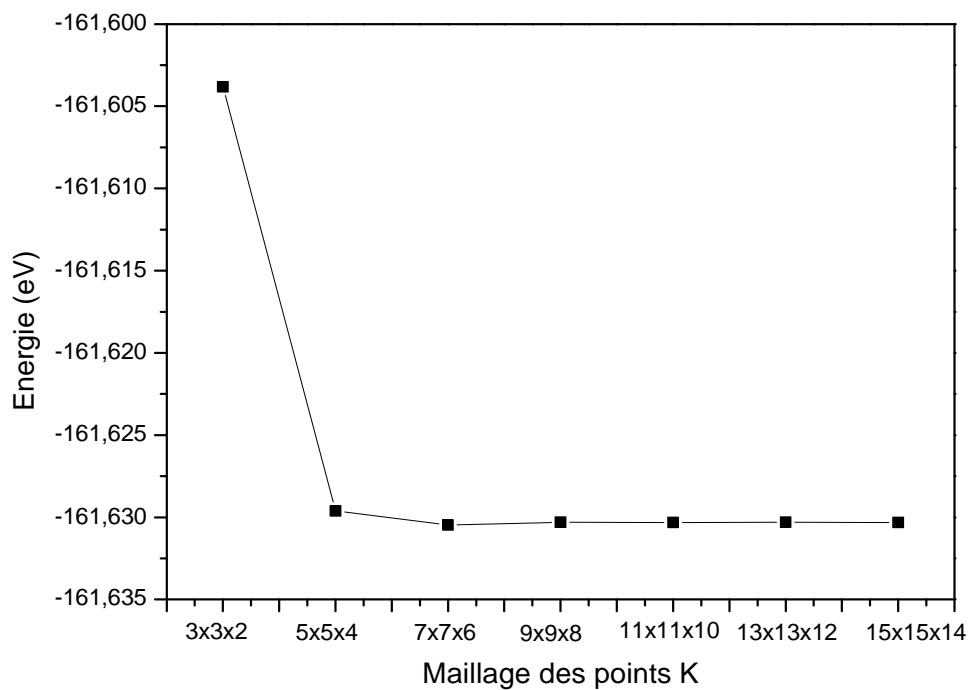
### A.3. Test de convergence :

Avant d'entreprendre les calculs sur les propriétés structurales du TbMnO<sub>3</sub>, des tests de convergence sur le nombre de points K et l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  doivent être effectués.

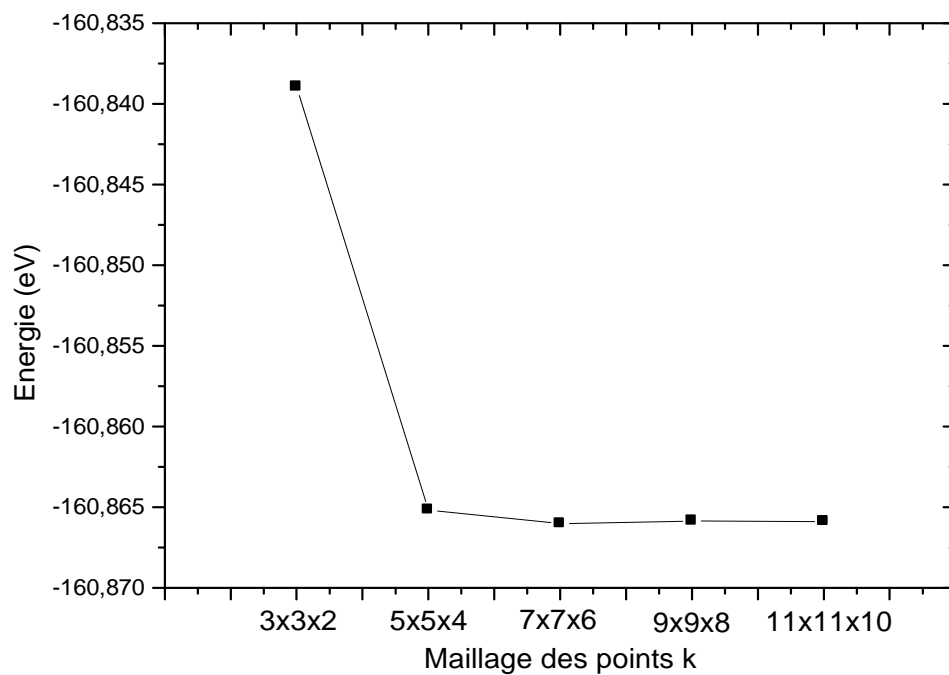
#### Choix du nombre de K-points :

Les calculs sont effectués avec une grille de points k de taille finie, pour générer automatiquement cette grille de points k dans VASP, nous avons utilisé la méthode de Monkhorst-Pack [3]. La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points K du TbMnO<sub>3</sub> en utilisant les approximations GGA-PW91 et GGA-PBE est représentée sur la figure 3.2. On remarque que pour des faibles valeurs des points K, l'énergie du système varie fortement. En revanche, à partir de 5x5x4, l'énergie du système ne varie que faiblement. Ceci veut dire que le calcul a convergé, et que la valeur 5x5x4 représente la valeur optimisée.

### Chapitre 3 : Résultats et discussions



(a)

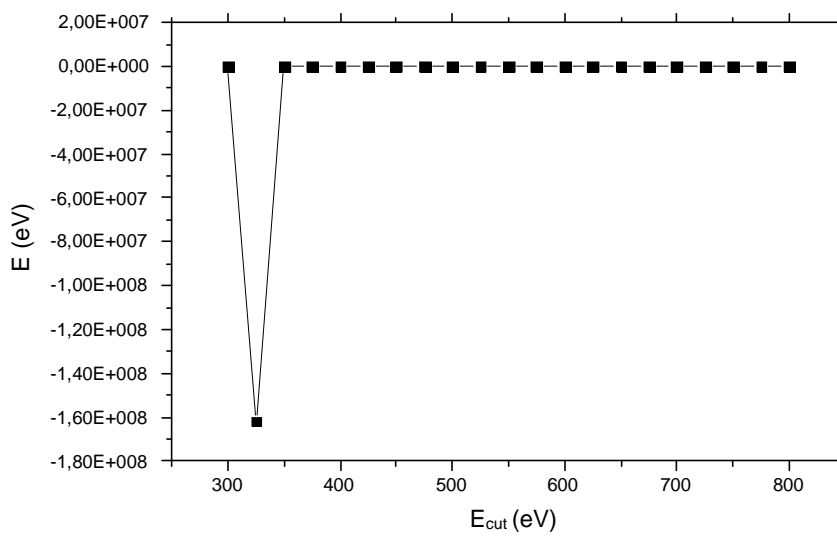


(b)

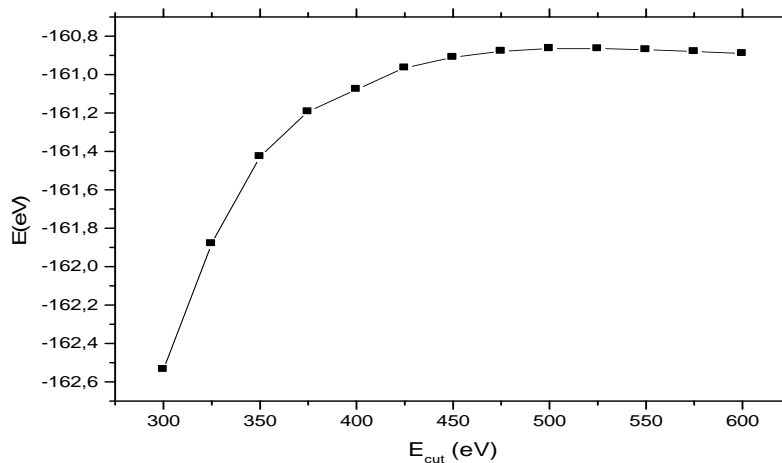
**Figure 3.2.** Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de K-points du  $\text{TbMnO}_3$   
(a) GGA-PW91 (b) GGA-PBE

**Choix de l'énergie de coupure :**

La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de l'énergie de coupure du  $TbMnO_3$  en utilisant les approximations GGA-PW91 et GGA-PBE est représentée sur la figure 3.3. On remarque que pour des faibles valeurs des énergies de coupure, l'énergie du système varie fortement. En revanche, à partir de 400 eV pour l'approximation GGA-PW91 et 500 eV pour l'approximation GGA-PBE, l'énergie du système ne varie que faiblement. Ceci veut dire que le calcul a convergé, et que les valeurs 400 eV et 500 eV représentent les valeurs optimisées pour les approximations GGA-PW91 et GGA-PBE, respectivement.



(a)



(b)

**Figure 3.3.** Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure du  $TbMnO_3$

(a) GGA-PW91 (b) GGA-PBE

**A.4. Propriétés structurales du TbMnO<sub>3</sub> :**

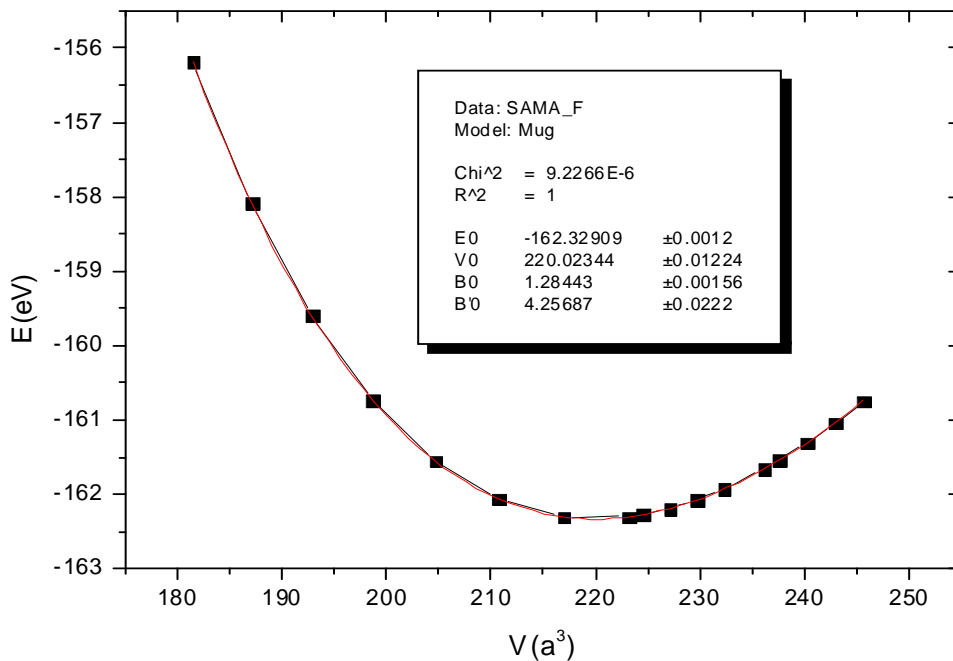
La détermination des structures d'équilibre est la première étape dans tout calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité. Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [4] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{BV}{B'(B'-1)} \right] \times \left[ B' \left( 1 - \left( \frac{V_0}{V} \right) \right) + \left( \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right) \right] \quad (3.1)$$

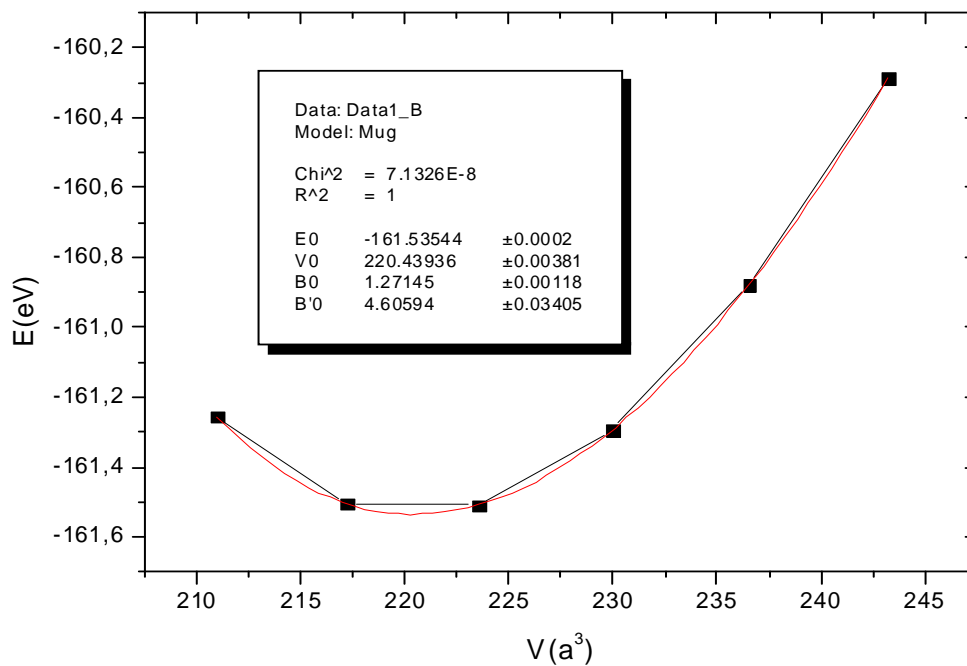
Où  $E_0$ ,  $B$ ,  $V_0$  sont respectivement : l'énergie de l'état fondamental, le module de compression et le volume à l'équilibre.  $B'$  est la dérivée première du module de compression.

La figure 3.4 montre les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux approximations GGA-PW91 et GGA-PBE.

Les valeurs des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  et des modules de compression  $B$  sont regroupées et comparées aux valeurs théoriques et expérimentales existantes dans la littérature dans le tableau 3.2. Par comparaison avec les résultats expérimentaux et théoriques [5,6], nous notons que nos calculs sous-estiment légèrement les constantes de réseau. Ceci est dû que nos calculs étaient fait dans l'état non-magnétique.



(a)



(b)

Figure 3.4. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du TbMnO<sub>3</sub>

(a) GGA-PW91 (b) GGA-PBE

Tableau 3.3. Paramètres structuraux du TbMnO<sub>3</sub>

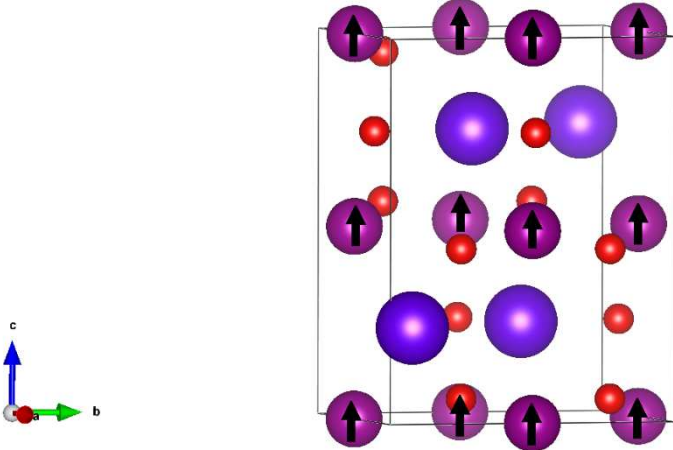
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	B (GPa)
Nos calculs	GGA-PW91	5.22	5.67	7.418	219.946	205.5088
	GGA-PBE	5.2267	5.739	7.349	220.439	203.4320
Exp [5]		5.293	5.838	7.403	228.760	-
Autres calculs [6]		5.340	5.880	7.480	-	-

### A.5. Propriétés magnétiques du TbMnO<sub>3</sub> :

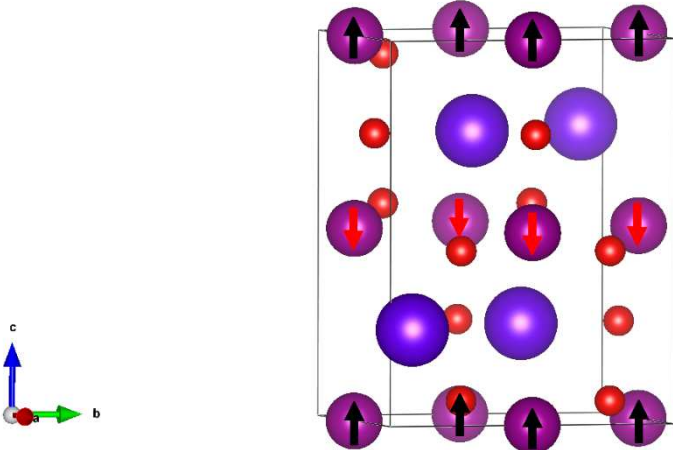
Afin de comprendre l'ordre magnétique du TbMnO<sub>3</sub>, nous avons calculé l'énergie totale pour quatre arrangements de spin différents : ferromagnétique (FM) et trois antiferromagnétique (AFM), AFM de type A (AFM-A) AFM de type C (AFM-C) et AFM de type G (AFM-G) en utilisant l'approche GGA-PBE. La figure 3.5 montre ces configurations magnétiques et le

**Chapitre 3 : Résultats et discussions**

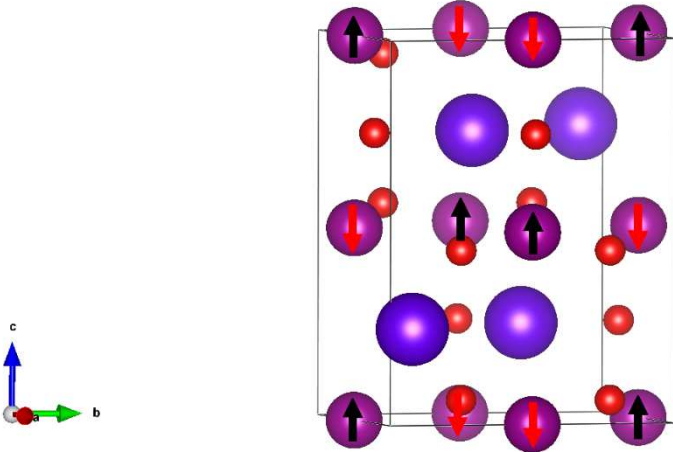
tableau 3.4 regroupe les paramètres de réseau et les énergies totales des quatre configurations magnétiques.



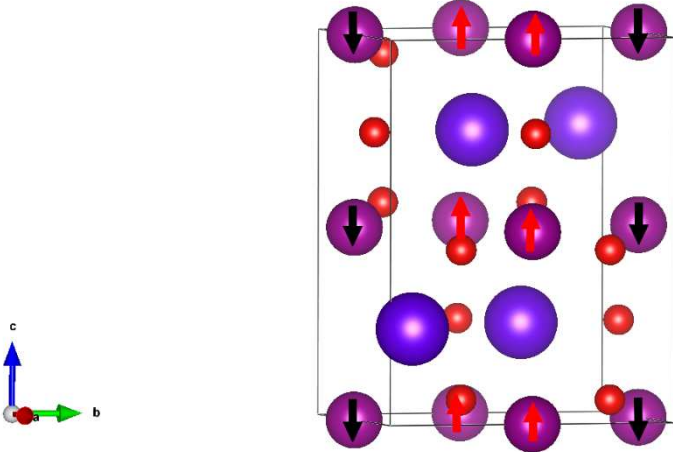
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3.5. Les différentes configurations magnétiques (a) FM, (b) AFM-A, (c) AFM-G et (d) AFM-C

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

**Tableau 3.4.** Paramètres de réseau et les énergies totales des quatre arrangements de spin : ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM-A, AFM-C et AFM-G)

	FM	AFM-A	AFM-C	AFM-G
<b>a</b> (Å)	5.303	5.310	5.291	5.283
<b>b</b> (Å)	5.880	5.874	5.947	5.958
<b>c</b> (Å)	7.531	7.426	7.394	7.374
<b>E</b> (eV)	-167.13793	-167.20505	-167.13789	-167.13910

L'énergie totale de la configuration AFM-A s'est révélée inférieure aux énergies des autres arrangements de spin. Ce qui confirme que la configuration AFM-A est la plus favorisée pour  $\text{TbMnO}_3$ , qu'est en accord avec les résultats expérimentaux [7]. Nos calculs montrent que les moments magnétiques des atomes de Mn sont très importants. Bien sûr que l'ordre magnétique de  $\text{TbMnO}_3$  est dû aux atomes de Mn. Le tableau 3.5 résume les moments magnétiques de Mn pour les quatre configurations comparées aux valeurs théoriques existantes dans la littérature [8].

**Tableau 3.5.** Moments magnétiques de Mn pour les quatre configurations : ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM-A, AFM-C et AFM-G)

M ( $\mu_B$ )	FM	AFM-A	AFM-C	AFM-G
<b>Mn<sub>1</sub></b>	+3.672	-3.597	-3.473	-3.413
<b>Mn<sub>2</sub></b>	+3.619	-3.524	+3.473	+3.428
<b>Mn<sub>3</sub></b>	+3.620	+3.523	+3.473	-3.427
<b>Mn<sub>4</sub></b>	+3.672	+3.593	-3.473	+3.409
<b>Autres calculs</b>	3.67 [8]	-	-	-

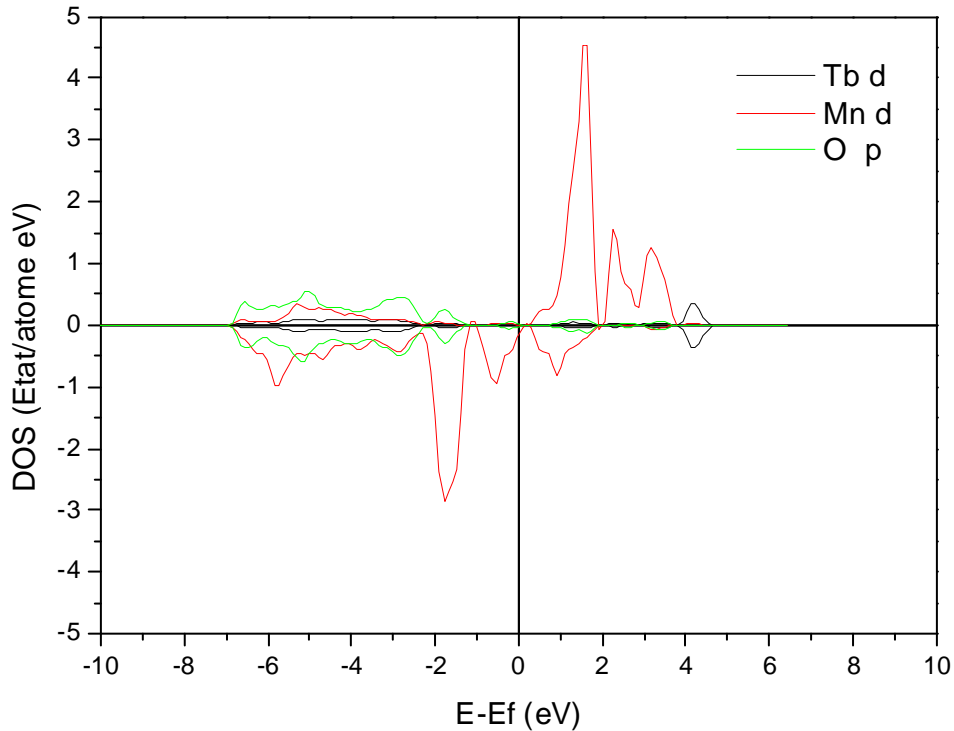
### A.6. Propriétés électroniques du $\text{TbMnO}_3$ :

Pour obtenir une compréhension approfondie de la structure électronique de  $\text{TbMnO}_3$  nous avons tracé la densité d'états électronique de la configuration la plus stable (AFM-A). La densité d'états partielle (PDOS) projetée entre -10 et 10 eV est illustrée dans la figure 3.6. La région de la bande de valence comprise entre -7 eV et -1 eV est dominée principalement par la contribution des états 2p du O et 3d du Mn, on remarque une hybridation entre ces deux états.



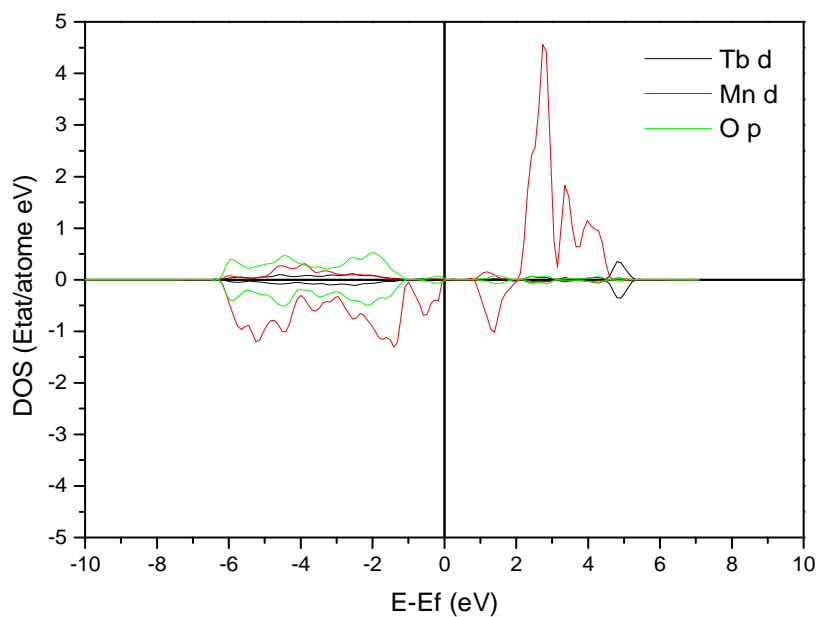
### Chapitre 3 : Résultats et discussions

La région entre -1 à 0 eV est dominée par les états 3d de l'atome Mn. la bande de conduction est constitué principalement par des états 3d du Mn.



**Figure 3.6.** Densité d'états partielle du TbMnO<sub>3</sub> en utilisant GGA-PBE

Afin de décrire correctement la forte corrélation d'électrons 3d dans les oxydes des métaux de transition, nous avons utilisé le terme d'Hubbard (U) qu'est forte devant la largeur de bande. La valeur de U a été fixé 2 eV pour les états 3d de Mn [6]. La densité d'états (DOS) partielle calculé en utilisant GGA-PBE+U est illustrée dans la figure 3.7. Cette figure montre que les bandes de conduction sont séparées des bandes de valence par une énergie de gap de 0.78 eV qui en accord avec la valeur expérimentale de 0.49 eV [9].



**Figure 3.7.** Densité d'états partielle du  $\text{TbMnO}_3$  en utilisant GGA-PBE+U

### **B. Etude du composé $\text{TbMnO}_3$ dopé par Ca :**

#### **B.1. Structure cristalline du $\text{TbMnO}_3$ dopé Ca :**

Pour doper le composé  $\text{TbMnO}_3$  avec Calcium en position substitutionnelle, nous avons étudié trois concentrations :

1. Une concentration de 25%, nous avons remplacé un atome de Terbium par un atome de calcium, avec une formule  $\text{Tb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ .
2. Une concentration de 50%, nous avons remplacé deux atomes de Terbium par deux atomes de calcium, avec une formule  $\text{Tb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ .
3. Une concentration de 75%, nous avons remplacé trois atomes de Terbium par trois atomes de calcium, avec une formule  $\text{Tb}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ .

La figure 3.8 représente les différentes concentrations

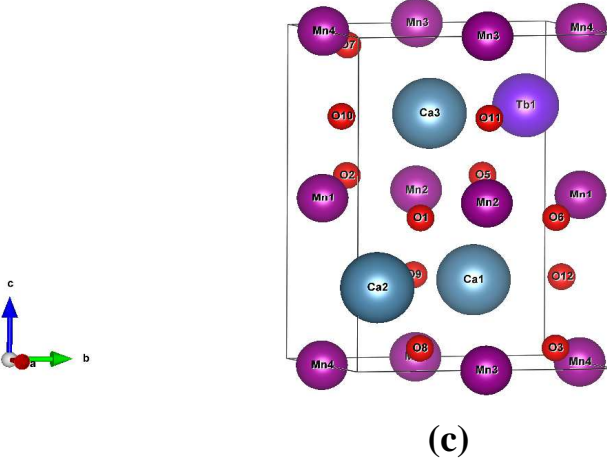
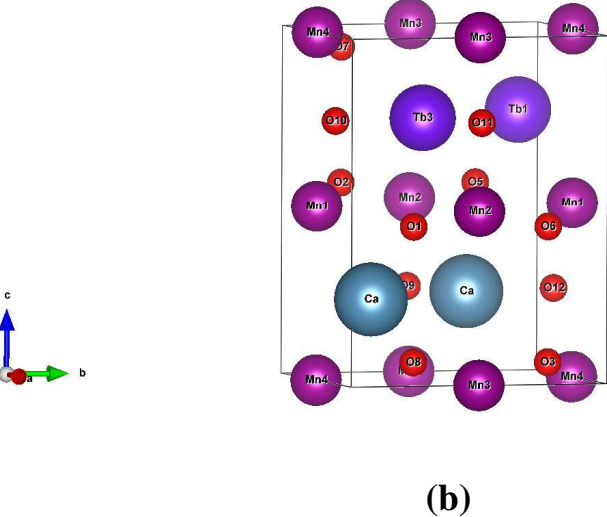
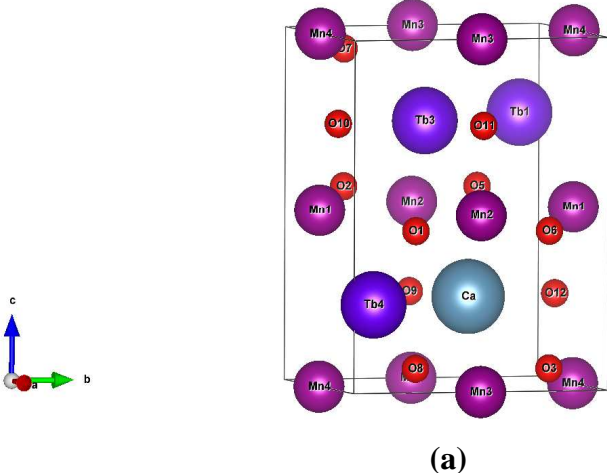


Figure 3.8. Composé TbMnO<sub>3</sub> dopé par Ca avec (a)  $x = 0.25$ , (b)  $x = 0.5$ , (c)  $x = 0.75$

### **B.2. Détails de calcul :**

Les calculs ont été effectués avec le code VASP utilisant les pseudo-potentiels PAW. La configuration électronique Ca est [Ar] 4s<sup>2</sup>. La même approximation des effets d'échange-corrélation GGA-PBE + U avec U = 2 eV pour les états 3d de l'atome Mn est utilisée dans cette partie. Une énergie de coupure de 500 eV et un maillage en points k 5x5x4 ont été aussi utilisés.

Les positions de tous les atomes dans les structures ont été relaxées en minimisant les forces de Hellmann-Feynman [10] en utilisant l'algorithme du gradient conjugué. L'optimisation est conduite jusqu'à ce que toutes les forces agissant sur les atomes soient inférieures à 0.01 eV/Å.

### **B.3. Propriétés structurales et magnétiques du TbMnO<sub>3</sub> dopé Ca :**

Nous avons calculé les paramètres de réseau et les énergies totales pour quatre arrangements de spin différents : ferromagnétique (FM) et trois antiferromagnétique (AFM), AFM de type A (AFM-A) AFM de type C (AFM-C) et AFM de type G (AFM-G) en utilisant l'approche GGA-PBE+U pour les trois concentrations (x = 0.25 ; x = 0.5 ; x = 0.75). Les tableaux 3.9, 3.10 et 3.11 regroupent les paramètres de réseau et les énergies totales des quatre configurations magnétiques pour les trois concentrations 0.25, 0.5 et 0.75, respectivement.

**Tableau 3.9.** Paramètres de réseau et les énergies totales des quatre arrangements de spin : ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM-A, AFM-C et AFM-G) pour x = 0.25

x = 0.25	FM	AFM-A	AFM-C	AFM-G
a (Å)	5,315	5,337	5,265	5,276
b (Å)	5,572	5,694	5,608	5,721
c (Å)	7,591	7,475	7,608	7,457
E (eV)	-163.15423	-158.25982	-162.81609	-162.73476

### Chapitre 3 : Résultats et discussions

**Tableau 3.10.** Paramètres de réseau et les énergies totales des quatre arrangements de spin : ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM-A, AFM-C et AFM-G) pour  $x = 0.5$

x = 0.5	FM	AFM-A	AFM-C	AFM-G
a (Å)	5,307	5,363	5,244	5,280
b (Å)	5,490	5,551	5,430	5,479
c (Å)	7,567	7,459	7,667	7,499
E (eV)	-163.15423	-153.59555	-158.56432	-158.42373

**Tableau 3.11.** Paramètres de réseau et les énergies totales des quatre arrangements de spin : ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM-A, AFM-C et AFM-G) pour  $x = 0.75$

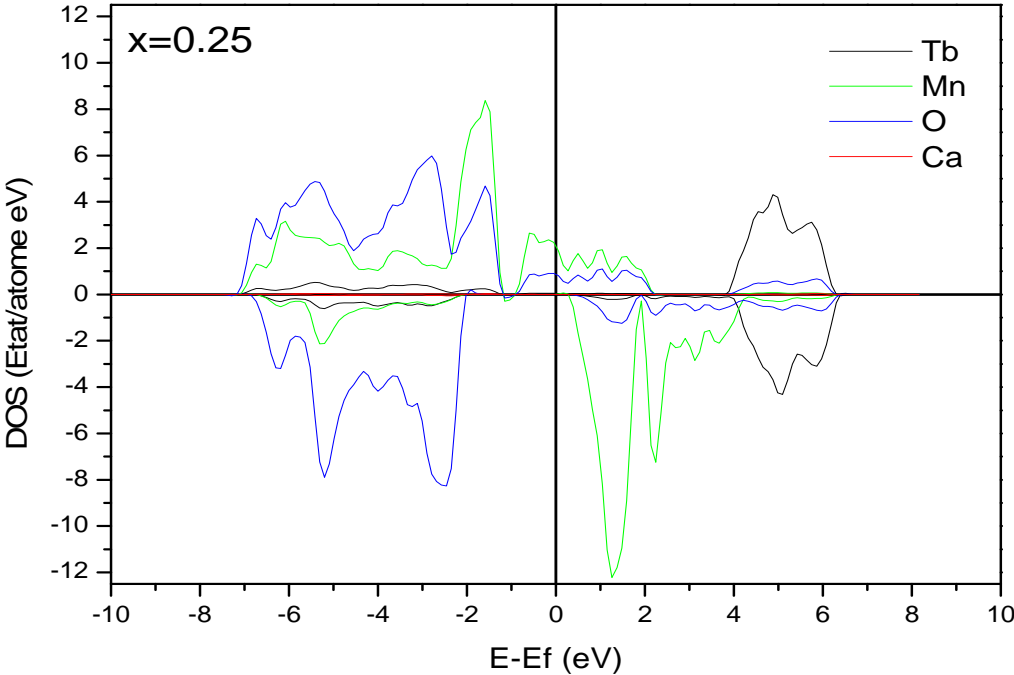
x = 0.75	FM	AFM-A	AFM-C	AFM-G
a (Å)	5,300	5,320	5,244	5,275
b (Å)	5,421	5,443	5,351	5,390
c (Å)	7,522	7,445	7,655	7,510
E (eV)	-154.14.92	-154.17632	-154.14600	-154.05815

Pour les trois concentrations, la substitution du Ca augmente le paramètre de maille a et diminue le b comparé par  $\text{TbMnO}_3$  pure ; en raison de la légère différence entre les rayons atomiques du Tb et Ca ( $r_{\text{Tb}}=1,75 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Ca}}=1,80 \text{ \AA}$ ).

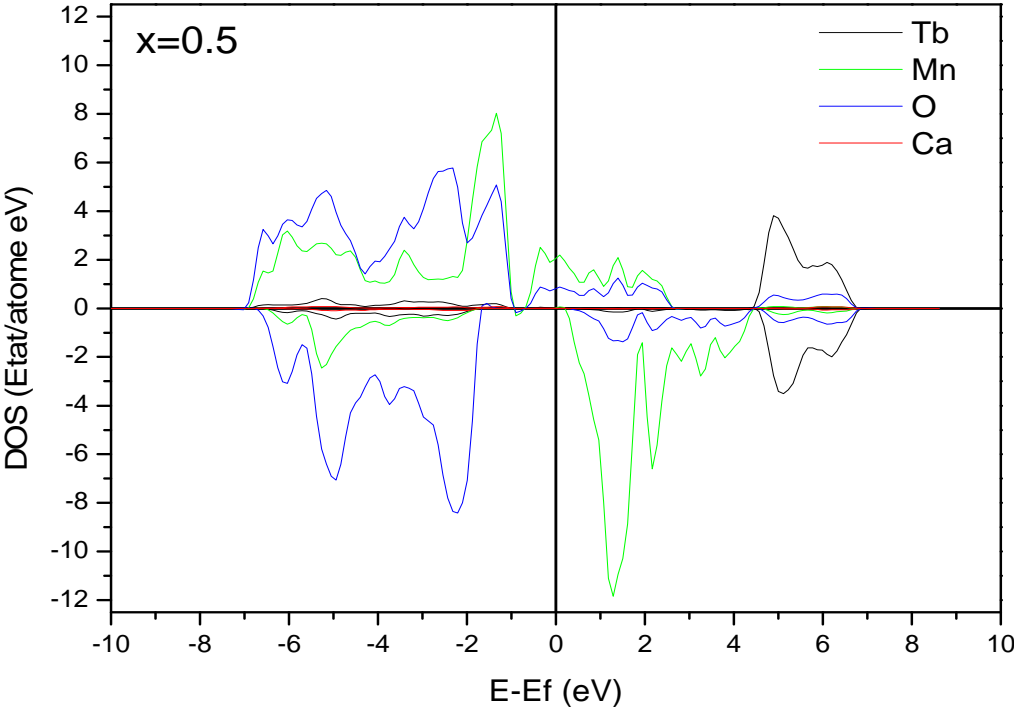
Les énergies totales de la configuration FM pour  $x = 0.25$  et  $x = 0.5$  s'est révélée inférieure aux énergies des autres arrangements de spin. Ce qui confirme que la configuration FM est la plus favorisée pour  $\text{TbMnO}_3$  dopé Ca avec une concentration de 25 % et 50 % contrairement à la concentration 75 % celle qui est la plus stable dans l'arrangement AFA-A. ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux [11] et le cas du  $\text{LaMnO}_3$  dopé Ca (pour  $x \leq 0.5$  l'état dominant était FM alors que pour  $x > 0.5$  l'état préférable était AFM) [12].

#### **B.4. Propriétés électroniques du $\text{TbMnO}_3$ dopé Ca :**

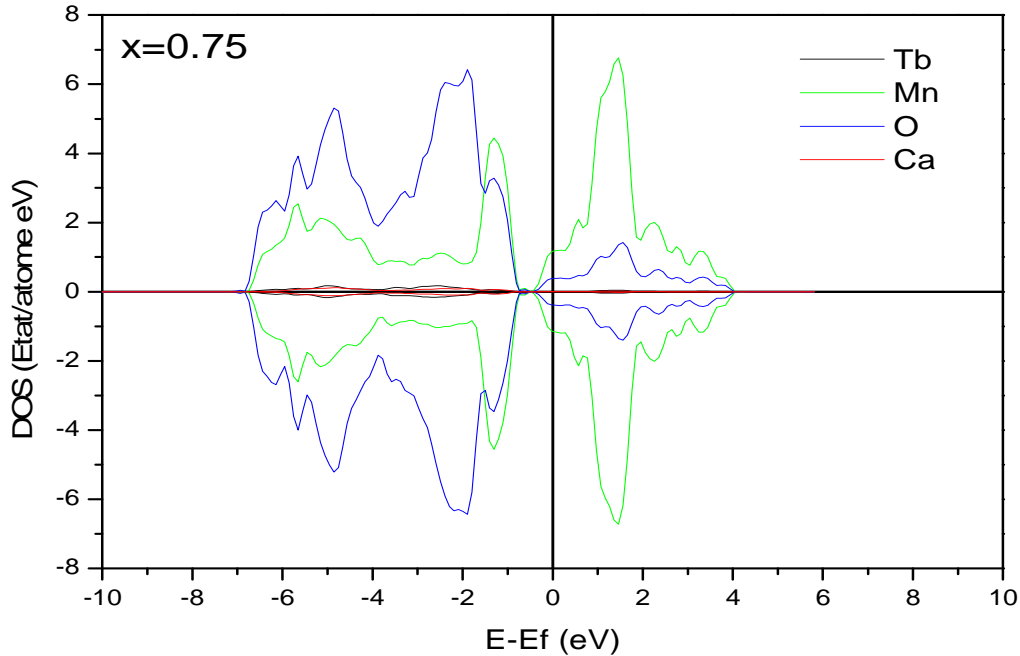
Afin d'analyser l'effet de la substitution du Ca sur les propriétés électroniques du  $\text{TbMnO}_3$ , nous avons tracé les densités d'états électroniques des configurations les plus stables (état FM pour  $x = 0.25$  et  $x = 0.5$ , état AFM-A pour  $x = 0.75$ ). La figure 3.9 montre les densités d'états partielles (PDOS) pour les différentes concentrations.



(a)



(b)



(c)

**Figure 3.9.** Densité d'états partielle du  $\text{TbMnO}_3$  dopé Ca pour les concentrations (a)  $x = 0.25$ , (b)  $x = 0.5$  et (c)  $x = 0.75$ .

Pour  $x = 0.25$  et  $x = 0.5$ ,  $\text{Tb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Tb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  sont complètement polarisé au niveau de fermi, ceci est dû aux états FM.

Dans la bande de valence, l'intervalle entre  $-7$  à  $-1$  eV est principalement dominé par les états O 2p et Mn 3d. L'intervalle de spin majoritaire près de l'énergie de Fermi, dans la région entre  $-0.7$  à  $0$  eV est dominés par les états O 2p et Mn 3d. Par contre le spin minoritaire présente une énergie de gap de 2.35 eV pour la concentration de 25 % et de 1.97 eV pour la concentration de 50 %.  $\text{Tb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Tb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  présentent un caractère semi métallique.

Pour  $x = 0.75$ ,  $\text{Tb}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  est polarisé, il y a une symétrie entre le spin majoritaire et minoritaire, ceci est dû aux états AFM-A.

### Chapitre 3 : Résultats et discussions

Dans la bande de valence, l'intervalle entre  $-7$  à  $-0.5$  eV est principalement dominé par les états O 2p et Mn 3d. Le niveau de fermi est dominé par les états Mn 3d, ce qui indique un caractère métallique.

Pour toutes les concentrations, les états 3p du Ca sont situés juste au-dessous des états p de l'oxygène de la bande de valence l'intervalle entre  $-7$  à  $-1$  eV.

#### **Références:**

- [1] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev. B, 45 (1992) 13244.
- [2] P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, J. Chem. Phys. 105 (1996) 9982–9985.
- [3] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [4] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30 (1944) 5390.
- [5] J.A. Alonso and M.J. Martinez-Lope, Evolution of the Jahn–Teller Distortion of MnO<sub>6</sub> Octahedra in RMnO<sub>3</sub> Perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): A Neutron Diffraction Study, Inorg. Chem. 39 (2000) 917.
- [6] V. Sharma, A. McDannald, M. Staruch, R. Ramprasad and M. Jain, Dopant-mediated structural and magnetic properties of TbMnO<sub>3</sub>, Appl. Phys. Lett. 107 (2015) 012901.
- [7] Quezel, S., Tcheou, F., Rossat-Mignod, J., Quezel, G., & Roudaut, E. Magnetic structure the perovskite-like compound TbMnO<sub>3</sub>. Physica B 916 (1977) 86-88.
- [8] R. Choithrani, M.N. Rao, S.L. Chaplot, N.K. Gaur, R.K. Singh, Structural and phonon dynamical properties of perovskite manganites: (Tb, Dy, Ho)MnO<sub>3</sub>, J Magn Magn Mater 323 (2011) 1627.
- [9] Y. Cui, C. Wang, and B. Cao, TbMnO<sub>3</sub> epitaxial thin films by pulsed-laser deposition, Solid State Commun. 133, 641 (2005).
- [10] R.P. Feynman, Forces in Molecules, Phys. Rev. 56 (1939) 340.
- [11] M. Staruch, M. Jain, Long-range magnetic ordering in bulk Tb<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (M = Ca, Sr), J. Phys.: Condens. Matter 25 (2013) 296005.
- [12] R. Korotana, G. Mallia, Z. Gercsi and M. Harrison, A hybrid-exchange density functional study of Ca-doped LaMnO<sub>3</sub>, Journal of Applied Physics 113 (2013) 17A910.



# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude d'un composé multiferroïque  $\text{TbMnO}_3$  qui représente principalement les multiferroïques de type II ou autrement les multiferroïques magnétiques.

Nous avons entamé notre travail d'abord par l'étude des propriétés structurales, magnétiques et électroniques du composé  $\text{TbMnO}_3$  dans la structure orthorhombique. Ensuite, l'effet du dopage par Calcium sur ces propriétés. Pour cela, nous avons fait un calcul *ab initio*, basé sur la DFT par la méthode des pseudo-potentiels mis en application dans le code VASP.

Dans la première partie, nous avons d'abord calculé les propriétés structurales du  $\text{TbMnO}_3$  dans la structure orthorhombique (Pbnm) : les paramètres de maille (a, b et c) et le module de compressibilité. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux déterminés par l'expérience et d'autres calculs théoriques. Puis nous avons étudié les propriétés magnétiques de ce matériau, nous avons effectué des calculs pour quatre arrangements de spin différents : ferromagnétique (FM) et trois antiferromagnétique (AFM), AFM de type A (AFM-A) AFM de type C (AFM-C) et AFM de type G (AFM-G). L'étude a montré que ce composé a un caractère antiferromagnétique de type A. nous avons terminé cette partie par l'étude des propriétés électroniques du  $\text{TbMnO}_3$ . Les résultats montrent la présence d'une énergie de gap de 0.78 eV qui est en accord avec la valeur expérimentale.

Dans la deuxième partie, nous avons dopé le  $\text{TbMnO}_3$  par le Calcium avec des concentrations bien définies (25%, 50%, 75%) et nous avons étudié leurs propriétés structurales, magnétiques et électroniques. Cette étude nous a permis de faire les conclusions suivantes :

- Dans les propriétés structurales, nous avons constaté qu'il y a une distorsion dans la structure (augmentation de a et diminution du b comparé par  $\text{TbMnO}_3$  pur).
- Pour les propriétés magnétiques, le  $\text{TbMnO}_3$  dopé Ca a changé leur caractère magnétique dans les concentrations 25%, 50% (état FM) et dans 75% on a un état antiferromagnétique de type A.
- Concernant les propriétés électroniques, on voit que dans les deux concentrations (25% et 50%) la présence d'un caractère semi métallique, par contre la concentration 75% montre un caractère métallique.

## Résumé :

Les matériaux multiferroïques jouent ces dernières années un rôle très important dans le domaine de stockage de l'information. Dans ce mémoire on a utilisé une étude par simulation ab initio et en se basant sur la DFT, pour examiner les propriétés structurales, magnétiques et électroniques du composé  $TbMnO_3$  pur ensuite on le dope avec le calcium pour améliorer ces propriétés.

**Mot clés:** Multiferroïque, Calcul ab initio,  $TbMnO_3$ , Calcium

## Abstract :

In recent years, multiferroic materials have played a very important role in the field of information storage. In this memory we used a simulation study and ab initio based on the DFT, to examine the structural, magnetic and electronic properties of the pure  $TbMnO_3$  compound, and then it was doped with calcium to improve these properties.

**Keywords:** Multiferroic, Ab initio calculation,  $TbMnO_3$ , Calcium

## ملخص :

تلعب المواد من نوع multiferroïques في السنوات الأخيرة دوراً هاماً للغاية في مجال تخزين المعلومات. في هذه الأطروحة تم استخدام المحاكاة من أساسه واستناداً إلى DFT لدراسة الخصائص الهيكلية، والمغناطيسية والإلكترونية للمركب  $TbMnO_3$  غير مشبع ثم نقوم بزيادة الكالسيوم Ca لتحسين هذه الخصائص.

**الكلمات المفتاحية:** multiferroïques, حساب ab initio,  $TbMnO_3$ , الكالسيوم