



Détermination *ab initio* du couplage magnétique dans les oxydes de Cobalt et de Manganèse

Alain Gellé , Julien Varignon
Marie-Bernadette Lepetit

Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT - Caen)
& *Institut de Physique de Rennes (IPR - Rennes)*

GDR MICO - ASPET - 2009

Oxydes (sulfures, fluorures) de métaux de transition

- Matériaux à propriétés remarquables :

Supraconductivité (Cu, Co, Fe)

Magnéto-Résistance colossale (Mn)

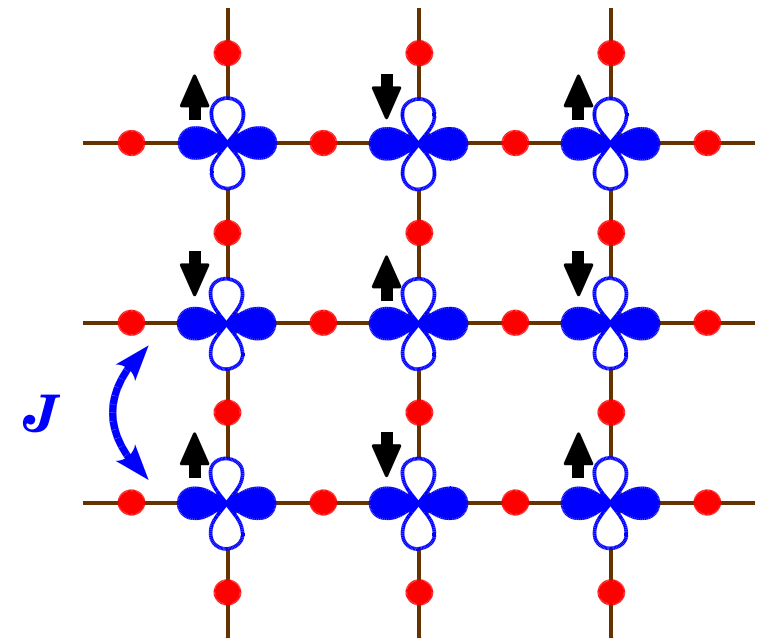
Pouvoir thermo-électrique (Co)

- Électrons célibataires localisés sur les orb 3d
- Systèmes fortement corrélés

Approches "structure de bande" insuffisante

corrélation (isolants de Mott)

magnétisme



ex : La_2CuO_4

→ Hamiltoniens effectifs / Interactions locales

Heisenberg

Hubbard

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{J}_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$$

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} t_{ij} \left(a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + \text{cc} \right) + \sum_i U n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}}$$

→ Déterminer les modèles et évaluer les interactions

Méthode ab initio : spectroscopie de fragments

- **Méthode ab initio périodiques (HF, DFT)**

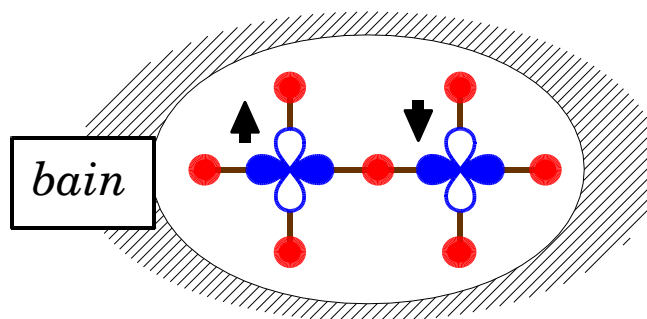
Problèmes : corrélation
fonctions de spin, états excités, étude des défauts ...

Avantages : systèmes "infinis", mailles de grande taille ...

- **Approche de spectroscopie de fragments (~ molécules) :**

Calcul des états de basse énergie d'un fragment
calcul ab initio « corrélé » (méthode d'IC)

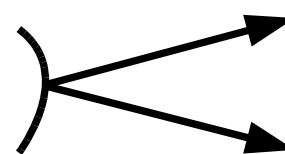
Excitations du fragment
↓
Interactions locales



$$E = J S_1 S_2$$

$S_{\text{total}}=1$
 $S_{\text{total}}=0$

Condition : électrons localisés
Avantages : adapté aux systèmes corrélés
fonction d'onde
Problème : la taille du calcul



déterminer les modèles

**évaluation précise
des interactions**

Méthode ab initio : Interaction de Configurations

- **Calculer la fonction d'onde :**

$$\Psi = \underbrace{\mathbf{c}_\alpha |\varphi_{\alpha_1} \cdots \varphi_{\alpha_n}\rangle + \cdots + \mathbf{c}_\tau |\varphi_{\tau_1} \cdots \varphi_{\tau_n}\rangle + \cdots}_{\text{Ensemble restreint de déterminants}}$$

→ Optimisation des coefficients \mathbf{c}_α (méthode variationnelle)

- **Espace de configurations** $|\phi_\alpha\rangle = |\varphi_{\alpha_1} \cdots \varphi_{\alpha_n}\rangle$

Les déterminants importants pour la physique (états de basse énergie)

→ Base d'orbitales atomiques (LCAO) optimisée (CASSCF)

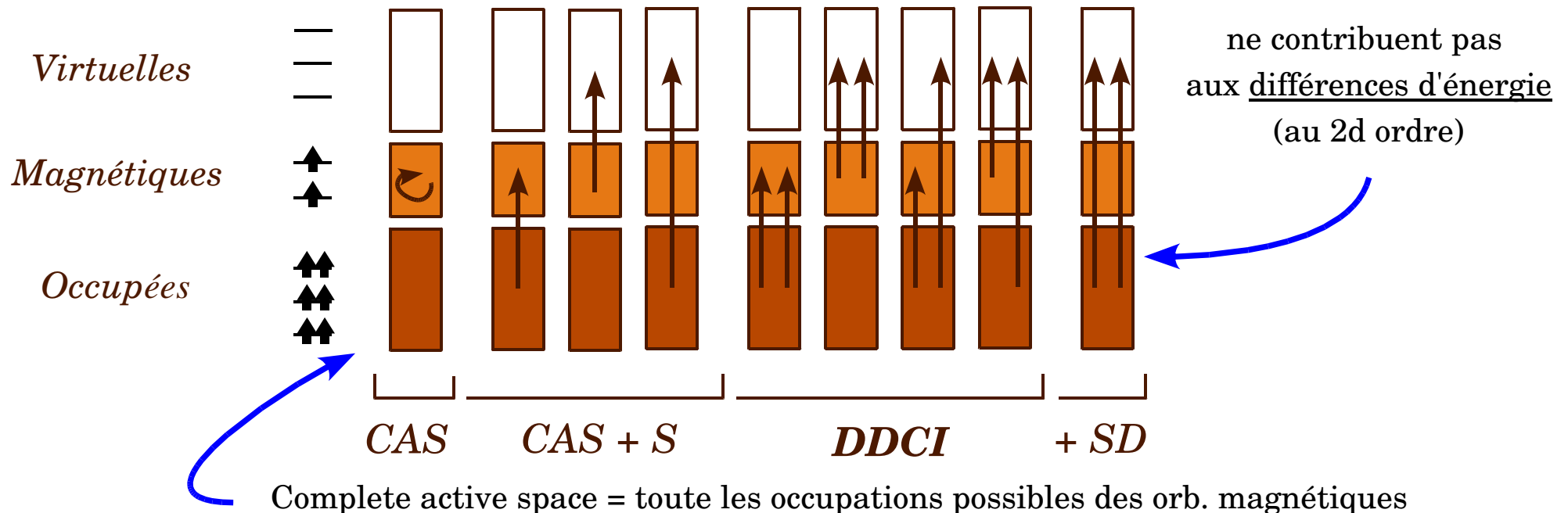
→ Sélection des déterminants : analyse des mécanismes micro.
analyse perturbative

Méthode DDCI

- **Approche générale**

Déterminants de basse énergie (orbitales de basse énergie occupées)
+ certains déterminants excités

- **Espace de configuration DDCI** (analyse perturbative 2^d ordre)

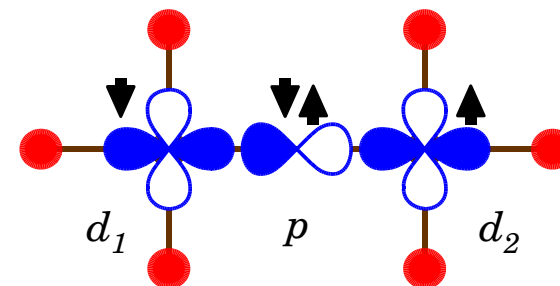


➔ Méthode très efficace

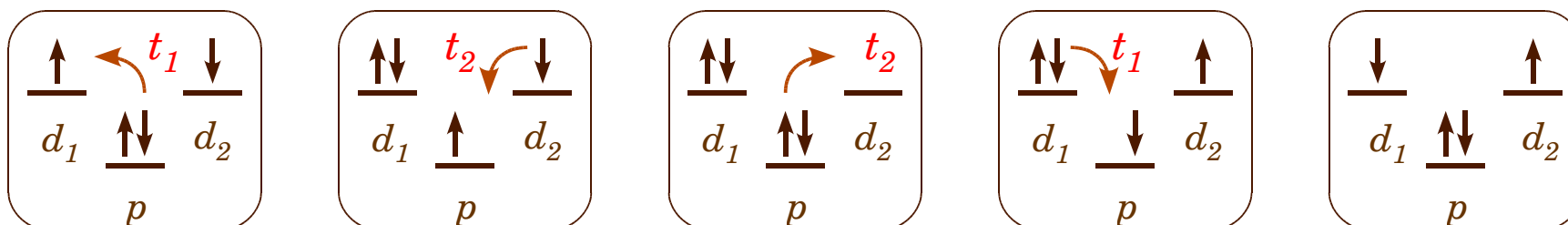
➔ Limité en taille : encore beaucoup de doubles excitations

Systèmes magnétiques pontés : Méthode « Grand CAS +S »

• Interactions pontées par les oxygènes :



• Analyse perturbative : $J_{\text{pert}} = 2 \frac{t_1^2 t_2^2}{\Delta^2 U}$

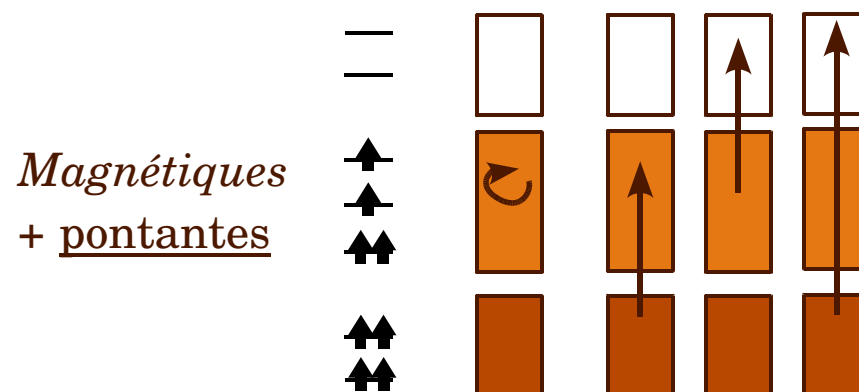


➔ Traiter correctement :
 ✓ Les transferts de charge ligand → métal
 ✓ Leur polarisation (simples excitations)

• Grand CAS + S

Orbitales pontantes dans le CAS
 + simples excitations

➔ Résultats comparables à DDCI
 Moins onéreux



Problématique

- **Pour les oxydes de Cu ou de Ni** (1 ou 2 élec. magn. / atomes)

→ DDCI /Grand CAS+S : résultats précis (~ 10 %)

Sr ₂ CuO ₂ Cl ₂	UHF	Fock-50	Fock-35	B3LYP	LDA	PW-GGA	(U=5eV)	(U=6eV)	DDCI	Exp
							LDA+U	LDA+U		
J (meV)	26	87	183	238	761	690	148	122	119	125

Yaresko et al. - Moreira et al. - Munoz et al.

→ DDCI très « stable » (fragments, molécules ...)

J(meV)	La ₂ CuO ₄	Nd ₂ CuO ₄	YBa ₂ Cu ₃ O ₆	Sr ₂ CuO ₂ Cl ₂
DDCI	144.8	126.4	141.6	119.5
Exp.	135	126	120	125

Munoz et al.

- **Pour les oxydes de Co, Mn ... : trop de couches ouvertes**

dimère de Cu II

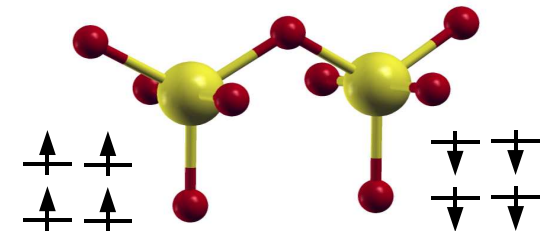
petit CAS = 4 det.

grand CAS = 16 det.

dimère de Mn III (haut spin)

petit CAS = 4 900 det.

grand CAS = 1 000 000 det.



→ Sélectionner les déterminants du CAS pertinents pour le calcul

Sélection des déterminants (atomes haut spin)

Fonction d'onde : $|\psi\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha}^0 |\phi_{\alpha}^0\rangle + \sum_{\beta} c_{\beta} |\phi_{\beta}\rangle$

~ 80 % de la fct. d'onde

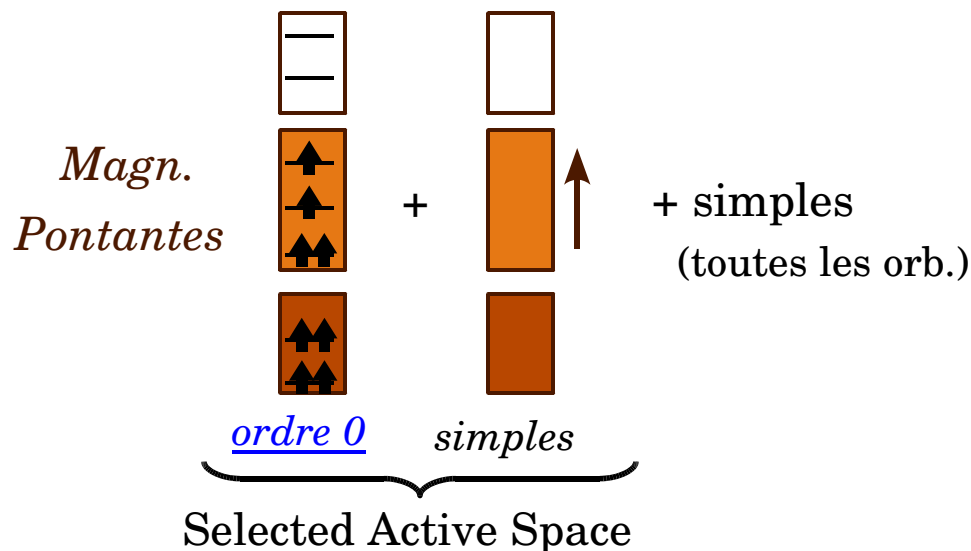
Déterminants ordre 0 :
2 élec. / orb. occupées
1 élec. / orb. magnétique

Énergie : $\langle\psi|\mathbf{H}|\psi\rangle = \sum_{\alpha\alpha'} c_{\alpha}^0 c_{\alpha'}^0 \langle\phi_{\alpha}^0|\mathbf{H}|\phi_{\alpha'}^0\rangle + \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha}^0 c_{\beta} \langle\phi_{\alpha}^0|\mathbf{H}|\phi_{\beta}\rangle + \dots$

simples et doubles excitations des $|\phi_{\alpha}^0\rangle$

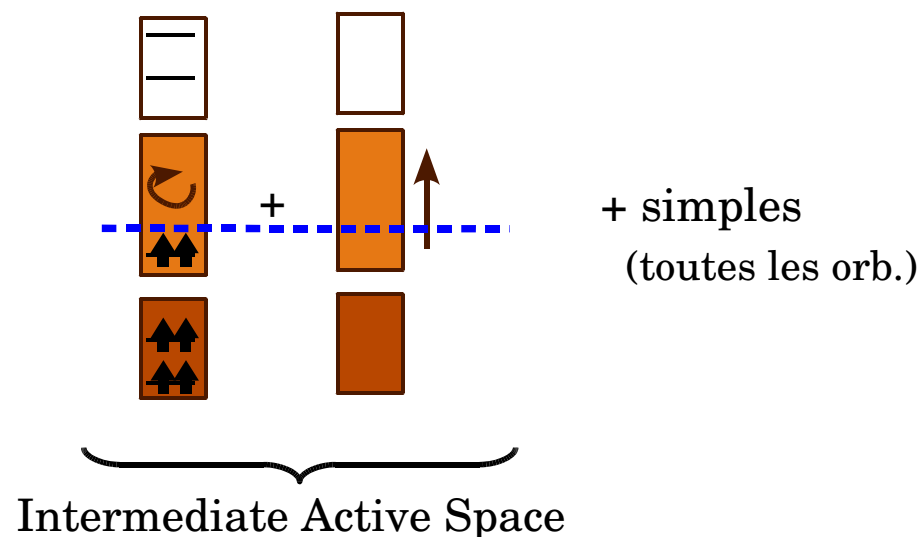
- Méthode SAS + S**

Sélection des det. du Grand CAS



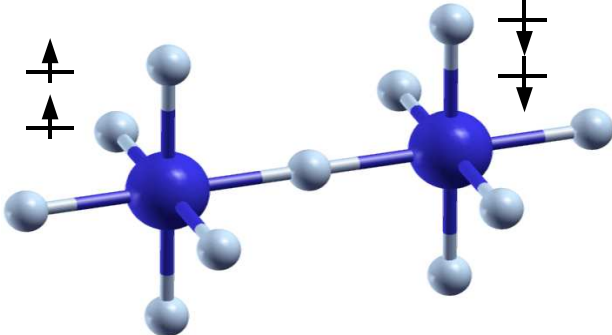
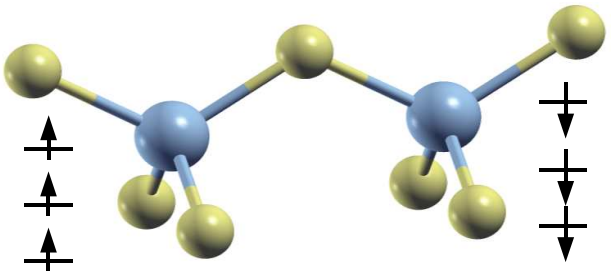
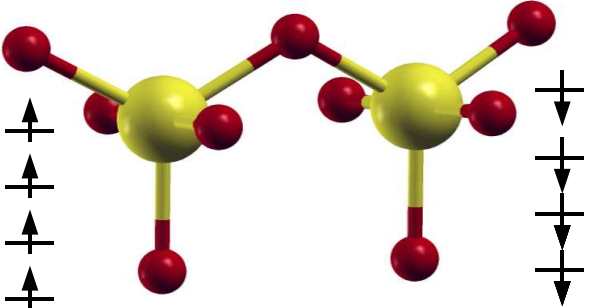
- Méthode intermédiaire**

Autoriser toutes les excitations magn. ↔ magn.



Test

- Calcul des couplages magnétiques dans différents composés :

	<i>nbr élec. magn. / atome métal.</i>		<i>États de spin du dimère</i>
KNiF₃	2 (S=1)		$S_{\text{tot}} = 0, 1, 2$
Ba₂CoS₃	3 (S=3/2)		$S_{\text{tot}} = 0, 1, 2, 3$
YMnO₃	4 (S=2)		$S_{\text{tot}} = 0, 1, 2, 3, 4$

Test

- **Calcul du couplage magnétique :**

→ Plusieurs valeurs de J : selon l'excitation de spin calculée
($S=0 \rightarrow S=1$), ($S=1 \rightarrow S=2$) etc ...

Sauf YMnO_3 : calcul uniquement dans les secteurs $S_z = 3$ et 4

Valeur de S_z :	0	1	2	3	4
taille du petit CAS :	4900	3136	784	64	1

- 1) **Comparaison avec le calcul DDCI :**

→ Gel de 2/3 des orbitales pour Ba_2CoS_3 et YMnO_3

- 2) **Comparaison avec l'expérience :**

→ Toutes les orbitales

Résultats : comparaison avec DDCI

KNiF_3

type de calcul	espace actif (orb,elec)	taille de l'IC (million de det.)	J_{01} (meV)	J_{12} (meV)
DDCI	(4,4)	28	6.89	7.02
Grand CAS +S	(6,8)	1.1	6.71	6.82
intermédiaire	(6,8)	0.6	6.70	6.81
SAS + S	(6,8)	0.8	6.68	6.79

Ba_2CoS_3

type de calcul	espace actif (orb,elec)	taille de l'IC (million de det.)	J_{01} (meV)	J_{12} (meV)	J_{23} (meV)
DDCI	(6,6)	34	1.86	1.85	1.84
Grand CAS +S	(10,14)	21	1.73	1.72	1.71
intermédiaire	(10,14)	4	1.72	1.71	1.70
SAS + S	(10,14)	2.5	1.62	1.62	1.61

YMnO_3

type de calcul	espace actif (orb,elec)	taille de l'IC (million de det.)	J_{34} (meV)
DDCI	(8,8)	35	1.51
Grand CAS +S	(14,20)	415	-
intermédiaire	(14,20)	5,7	1.43
SAS + S	(14,20)	1.5	1.36

avec gel
des orbitales

Résultats : Comparaison avec l'expérience

sans gel des orbitales

	B3LYP	DDCI	Grand CAS+S	SAS+S	Exp	
KNiF₃	14.9	6.98	6.77	6.74	7.7 ± 0.4	(a)
Ba₂CoS₃		-	-	3.07	3.19 ± 0.2	(b)
YMnO₃	0.78	-	-	2.8	3	(c)

(a) *M.E. Lines - Phys. Rev 1967*

(b) *A.D.J. Barnes et al. - J. Mater. Chem. 2006*

(c) *J. Park et al. - Phys. Rev. B 2003*

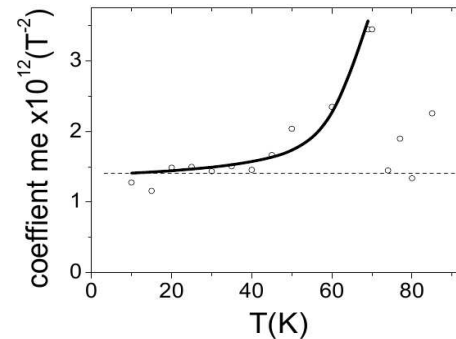
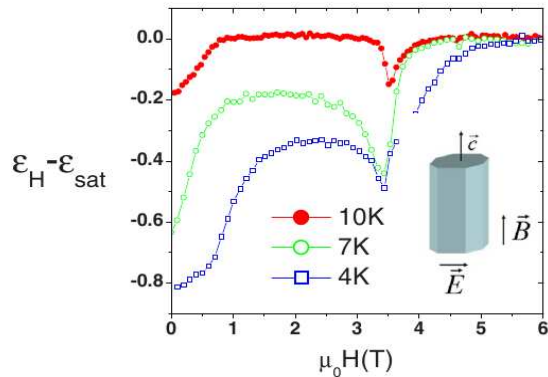
Conclusion

- **Méthode d'interaction de Configurations pour les systèmes à nombreuses couches ouvertes**
 - ➔ Aussi précise que les méthodes DDCI, Grand-CAS+S
 - ➔ Beaucoup moins couteuse (facteur ~ 20)
- **Premiers calculs précis de J pour les oxydes (sulfures) de Co et Mn**
- **Approche compatible avec les méthodes d'orbitales localisées**
sélections d'excitations locales (LPQ - Toulouse)

Perspectives : Calcul en fonctions de spin
➔ traiter les oxydes de Fe ...

Application : Étude du couplage magnéto-électrique dans YMnO_3 (en cours)

Julien Varignon (thèse) - CRISMAT



(Bellido et al.)

Origine du couplage magnéto-électrique ? par Magnétostriction ?

Champ électrique



Calcul des déplacements atomiques
(calcul DFT : charges effectives de Born + forces de rappel)



Effets sur les couplages magnétiques
(calculs ab initio SAS+S)
premier résultats : variations de $J \sim$ quelques %

