

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Faculté des Sciences

Département de Physique



Numéro de série :

Numéro d'inscription : D.PHM/3C/03/16

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} cycle

Spécialité : Physique des Matériaux

Option: Physique de la matière condensée

THEME

Structure et magnétisme dans le système spinelle

Présentée par:

HETACHE NADIA

Soutenue le : .../.../2022

Devant le jury composé de:

<u>Nom & Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Etablissement</u>	<u>Qualité</u>
Latelli H'mida	Professeur	Uni. de M'sila	Président
Charifi Zoulikha	Professeur	Uni. de M'sila	Directrice de thèse
Belkacem Bouzida Aissa	Professeur	Uni. de Batna 1	Examineur
Boussendel Abdelmadjid	MCA	Uni. de M'sila	Examineur
Djaballah yassine	Professeur	Uni. de Batna 1	Examineur

Année Universitaire :2021/2022

Remerciements

*Je remercie **ALLAH** de m'avoir donné la force, la patience et la volonté de continuer mon voyage de recherche scientifique.*

*Merci beaucoup le Professeur **Zoulikha Charifi** d'être resté à mes côtés pour m'aider à préparer ma thèse. Je suis très heureuse j'ai fini mon travail avec vous et je n'ai aucun doute que c'est votre aide qui a fait le succès.*

*Je remercie également les membres de jury, monsieur **Latelli H'mida** professeur à l'université de M'sila président de jury, monsieur **Belkacem Bouzida Aissa** professeur à l'université de Batna-1 et monsieur **Boussendel Abdelmadjid** MCA à l'université de M'sila et monsieur **Djaballah yassine** professeur à l'université de Batna-1 pour avoir accepté d'examiner ma thèse.*

*Je remercie le Dr **GhellabTorkia** à l'université de M'sila pour toute l'aide, les instructions et les encouragements, car travailler avec elle a été intéressante, agréable et utile. Je la remercie également pour son soutien et ses encouragements dans mon travail.*

*Au professeur **Hakim Baaziz**, professeur à l'Université de M'sila, et son aide au calcul ab-initio.*

*J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres du **laboratoire de physique et chimie des matériaux LPCM** de l'université de M'sila.*

Merci pour tous ceux et celles qui m'ont aidé et que je n'ai pas cités.

Dédicace

*Je dédie mon travail à ma chère mère **Bakiri Khadidja**. Elle m'a toujours encouragée à poursuivre mes études supérieures et n'a pas tari de moyens pour que cela arrive. Voilà ma chère mère je suis arrivée à réaliser ton rêve et j'espère que tu seras fière de moi un grand merci. Que Dieu te préserve car j'aurai toujours besoin de toi. Et à mon chère père, **Hetache Ammar**, il était mon soutien financier et moral, et il m'a souhaité succès et réalisations.*

*Je remercie mon mari **Boutiara Abdelhak** qui m'a soutenu et m'a encouragé à pour suivre mon parcours de recherche scientifique, et à mes chers enfants, **Omaïma, hibatRahman**.*

*Je dédie ce travail à mes frères «**Khairuddin, Samir, Nasreddin, Chawky**»; à ma sœur **Zoulikha** et ma chère tante **Hayat**.*

*À mon oncle **Marish Hassan** et sa femme.*

N°	Titre	Page
	<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I: Structure cristalline et propriétés du spinelle</i>		
I.1	Introduction	7
I.2	Science des matériaux	7
I.3	Les oxydes métalliques	9
I.3.1	Oxydes de type spinelle	10
I.3.2	La structure cristalline	12
I.4	L'origine du magnétisme	20
I.5	Effet du champ cristallin	23
I.6	Trempage orbital	26
I.6.1	Distorsion Jahn-Teller	26
I.6.2	Interactions d'échange magnétique	29
I.6.3	Interaction d'échange direct	29
I.6.4	Interaction du super échange	30
I.6.5	Interaction double échange	32
I.6.6	Interaction d'échange anisotrope	35
I.7	Ordres magnétiques	35
I.7.1	Matériaux diamagnétiques	36
I.7.2	Matériaux paramagnétiques	36

I.7.3	Matériaux ferromagnétiques	37
I.7.4	Matériaux antiferromagnétiques	38
I.7.5	Ferrimagnétique Matériels	38
	<i>Références</i>	42
Chapitre II: La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)		
II.1	Introduction	45
II.2	L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	46
II.3	L'approximation de Born-Oppenheimer	47
II.4	L'approximation de Hartree-Fock	48
II.5	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	51
II.5.1	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	52
II.6	Les équations de Kohn-Sham	53
II.6.1	La fonctionnelle d'échange-corrélation	57
II.7	L'approche LDA+U	60
	<i>Références</i>	63
Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)		
III.1	Introduction	65
III.2	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	66
III.3	La méthode des ondes planes augmentés linéarisées (FP-LAPW)	68
III.3.1	Les bases de la méthode (FP-LAPW)	68

III.4	Les rôles des énergies de linéarisation E_l	69
III.5	Constructions des fonctions radiales	70
II.5.1	Les fonctions radiales non relativistes	70
III.5.2	Les fonctions radiales relativistes	71
III.6	Résolution de l'équation de Poisson	72
III.7	Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	74
III.7.1	Les fenêtres d'énergies multiples	74
III.7.2	Développement en orbital local	75
III.8	Traitement des effets de spin-orbite	75
III.9	Densité de charge de valence	76
III.10	Le code Wien2k	77
	<i>Références</i>	80
<i>Chapitre IV: Résultats et discussions</i>		
IV.1	Introduction	82
IV.2	Détails des calculs	83
IV.3	Résultats et discussions	87
IV.3.1	Modélisation de l'occupation du sous-réseau et de la configuration du spin	87
IV.3.2	Propriétés structurelles	92
IV.4	Propriétés électroniques et magnétiques	104
IV.4.1	Structure de bandes électroniques et la densité des états	104

IV.5	Propriétés optiques	118
<i>Références</i>		140
<i>Conclusion générale</i>		143

Liste des Tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau I.1	Exemples d'utilisation de matériaux avancés dans des dispositifs et des machines[2]	9
Tableau I.2	Quelques applications des oxydes des spinelles	17
Tableau IV.1	Coordonnées atomiques fractionnées des spinelles CoCr_2O_4 , CoMn_2O_4 et CoFe_2O_4 avec l'approximation GGA+U	95
Tableau IV.2	Données structurales théoriques et expérimentales en utilisant les approximations GGA et GGA+U des spinelles CoCr_2O_4 , CoMn_2O_4 et CoFe_2O_4	96
Tableau IV.3	Distances interatomiques (en Å) et les angles (en deg) des spinelles CoCr_2O_4 , CoMn_2O_4 et CoFe_2O_4 dans les approximations GGA et GGA+U	101
Tableau IV.4	Le paramètre de Hubbard ainsi que l'écart énergétique E_g des trois composés CoCr_2O_4 , CoMn_2O_4 et CoFe_2O_4 calculés dans les approximations GGA et GGA+U	111
Tableau IV.5	Les valeurs des moments magnétiques théoriques (m_0) calculés pour les spinelles CoX_2O_4 (X = Cr, Mn et Fe) en utilisant les approximations GGA, GGA+U	117
Tableau IV.6	Les valeurs des $\varepsilon_l(0)$ et $n(0)$ calculés pour les spinelles CoX_2O_4 (X = Cr, Mn et Fe) en utilisant les approximations GGA+U.	122

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	Représentation schématique des nouveaux matériaux hybrides[2]	8
Figure I.2	Structure cristalline du spinelle montrant les octaèdres BO_6 et les tétraèdres AO_4 . Les sphères bleues représentent les anions d'oxygène, les sphères jaunes les cations du site B et les sphères vertes les cations du site A[2]	14
Figure I.3	Sites tétraédriques dans le réseau CFC	14
Figure I.4	Sites octaédriques dans le réseau CFC	16
Figure I.5	Représentations schématiques (a) d'un électron en orbite autour du noyau et (b) d'un électron tournant autour de son propre axe et de leurs moments magnétiques correspondants[2]	22
Figure I.6	La distribution électronique des orbitales $3d$. Dans le champ cristallin cubique, cette dégénérescence quintuple est levée et séparée en deux niveaux e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}), et trois niveaux t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} et d_{zx}). (Reproduit de Tokura <i>et al.</i> [48])	24
Figure I.7	Diagramme des niveaux d'énergie dans les environnements octaédriques et tétraédriques	25
Figure I.8	Scission supplémentaire des états t_{2g} et e_g dans les ions de configuration d^4 en raison de la JTD de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé, $u = 0.375$ [2]	28
Figure I.9	Schéma des interactions de super-échange (a), (b) AFM et (c) FM[55]	31

Figure I.10	(a) Esquisse de l'interaction à double échange qui implique deux ions Mn et un ion O. (b) La mobilité des électrons e_g améliore si les spins localisés sont polarisés et parallèles les uns aux autres[2]	34
Figure I.11	Courbes schématiques des magnétisations spontanées des sous-réseaux A et B, et les aimantations de saturation résultantes pour un aimant ferromagnétique présentant un comportement de compensation [64]	41
Figure II.1	Diagramme de la résolution des équations de Kohn-Sham [7]	56
Figure II.2	Illustration de l'idée derrière le postulat LDA[9]	59
Figure III.1	Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin	66
Figure III.2	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	67
Figure III.3	les fenêtres d'énergie multiple	75
Figure III.4	L'organigramme des programmes du code Wien2k	79
Figure IV.1	La structure cristalline de CoX_2O_4 ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe), les sites octaédriques et tétraédriques en structure normale (a)-(c) ((g)-(i)) CoCr_2O_4 (CoMn_2O_4) spinelle normale et spinelle inverse (d)-(f) CoFe_2O_4 . Cr : bleu, Fe : violet, Mn : brun, Co : vert, O : rouge	91
Figure IV.2	Comparaison entre les énergies totales en fonction du volume des spinelles CoCr_2O_4 , CoMn_2O_4 et CoFe_2O_4 avec les approximations GGA et GGA+U	94
Figure IV.3	La longueur de liaison et les angles de liaison autour des sites tétraédriques et octaédriques des spinelles CoX_2O_4 ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe) avec l'approximation GGA+U	100

Figure IV.4	Configurations électroniques des cations occupant les sites A et B dans les composés CoCr_2O_4 , CoMn_2O_4 et CoFe_2O_4	103
Figure IV.5	Dans la structure CFC, la première zone de Brillouin	104
Figure IV.6	Les structures de bandes des spinelles CoX_2O_4 ($X = \text{Cr, Fe et Mn}$) en utilisant les approximations GGA et GGA+U	108
Figure IV.7	Les densités d'états totales et partielles du spinelle normale et inverse des composés CoX_2O_4 ($X = \text{Cr, Fe et Mn}$) en utilisant les approximations GGA et GGA+U	116
Figure IV.8	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour CoX_2O_4 ($X = \text{Cr, Mn et Fe}$) dans l'approximation GGA+U	120
Figure IV.9	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour CoX_2O_4 ($X = \text{Cr, Mn et Fe}$) dans l'approximation GGA+U	124
Figure IV.10	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour CoX_2O_4 ($X = \text{Cr, Mn et Fe}$) dans l'approximation GGA+U	127
Figure IV.11	Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour CoX_2O_4 ($X = \text{Cr, Mn et Fe}$) dans l'approximation GGA+U	129
Figure IV.12	Variation des spectres de réflectivité en fonction de l'énergie pour CoX_2O_4 ($X = \text{Cr, Mn et Fe}$) dans l'approximation GGA+U	132
Figure IV.13	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour CoX_2O_4 ($X = \text{Cr, Mn et Fe}$) dans l'approximation GGA+U	134
Figure IV.14	Variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie pour CoX_2O_4 ($X = \text{Cr, Mn et Fe}$) dans l'approximation GGA+U	137

Figure IV.15	Variation de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie pour CoX_2O_4 (X = Cr, Mn et Fe) dans l'approximation GGA+U	139
---------------------	--	-----



Introduction générale

Introduction générale

La structure spinelle (parfois appelée structure grenat) doit son nom au minéral spinelle (MgAl_2O_4) ; sa composition générale est AB_2O_4 . La structure spinelle présente une structure cubique à faces centrées étroitement empilées du groupe spatial $Fd\bar{3}m$ (numéro 227), avec huit unités MgAl_2O_4 par cellule cubique [1]. Trois degrés de liberté associés aux arrangements atomiques détaillés des spinelles sont : (i) le paramètre de réseau, a ; (ii) le paramètre d'anion, u ; et (iii) le paramètre d'inversion de cation. Les cations (généralement des métaux) occupent 1/8 des sites tétraédriques et 1/2 des sites octaédriques et il y a 32 ions oxygène dans la cellule unitaire. Le sous-réseau des anions est disposé selon un arrangement spatial pseudo-cubique compact (ccp). Certains spinelles possèdent des sous-réseaux anioniques ccp presque idéaux. La description des positions atomiques dans le spinelle dépend du choix de l'origine dans le groupe spatial $Fd\bar{3}m$. Deux équin points différents avec des symétries ponctuelles $\bar{4}3m$ et $\bar{3}m$ sont des choix possibles pour l'origine de la cellule unitaire. De plus, l'origine peut être assignée soit à un site vacant, soit à un site occupé du réseau. Les coordonnées des anions aux équin points $32e$ ne sont pas spéciales : elles varient en fonction d'un seul paramètre, u pour un arrangement parfait des anions ccp, u idéal $u_{\text{ideal}}^{\bar{4}3m} = 3/8$ (0,375) et $u_{\text{ideal}}^{\bar{3}m} = 1/4$ (0,250) pour les origines à $\bar{4}3m$ et $\bar{3}m$, respectivement [2].

La structure du spinelle est très flexible en ce qui concerne les cations qu'elle peut incorporer ; il existe plus de 100 composés connus. En particulier, les cations A et B peuvent se mélanger. En d'autres termes, la composition par rapport à une cellule unitaire peut être la suivante $(\text{A}_8)(\text{B}_{16})\text{O}_{32}$ ou $\text{A}_8(\text{B}_8\text{A}_8)\text{O}_{32} = \text{A}(\text{AB})\text{O}_4$ dans la notation chimique ordinaire, ou $(\text{A}_{8/3}\text{B}_{16/3})(\text{A}_{16/3}\text{B}_{32/3})\text{O}_{32}$, etc. entre parenthèses occupant le site respectif de manière aléatoire. On peut distinguer deux types de spinelles : les spinelles normaux et les spinelles inverses. Dans le spinelle normal, tous les ions B^{+3} sont en coordination octaédrique avec une symétrie locale D_{3d} , et tous les ions A^{+2} sont en coordination tétraédrique avec une symétrie de groupe ponctuel T_d . La formule générale peut donc s'écrire $(\text{A})[\text{B}_2]\text{O}_4$ ou $(\text{A}_8)[\text{B}_{16}]\text{O}_{32}$ pour la cellule cubique, où (A) et $[\text{B}_2]$ désignent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques.

Le CoCr_2O_4 , un membre de la famille des oxydes spinelles, a fait l'objet d'une attention considérable ces dernières années après la découverte du renversement de la polarisation ferroélectrique dans ce matériau [3]. Des études ultérieures, visant à explorer la nature multiferroïque de ce système, ont permis d'éclairer les propriétés magnétocaloriques dépendant de la température et du champ magnétique [4, 5]. Ce matériau présente un riche diagramme de phase magnétique. A une température d'environ 93 K, il présente un ordre ferromagnétique

colinéaire suivi par une transformation en une spirale de spin conique incommensurable complexe autour de 26K [6, 7]. Cette spirale de spin conique se transforme ensuite en une spirale commensurable [8], qui subit des transitions magnéto-structurales non conventionnelles à des champs magnétiques élevés [9, 10]. On pense que l'origine de la polarisation ferroélectrique dans ce matériau est due à l'état de spirale de spin conique et s'explique par l'effet inverse de Dzyaloshinskii-Moriya [3].

Le CoCr_2O_4 cristallise dans une structure spinelle normale dans laquelle les ions Co^{+2} occupent les sites A à symétrie tétraédrique et les ions Cr^{+3} occupent les sites B à symétrie octaédrique. Le couplage magnétoélectrique dans ce matériau est attribué à l'ordre conique du sous-réseau Cr^{+3} [3]. Cela correspond très bien à la théorie dite LKDM [11] qui, en utilisant un modèle simple de Heisenberg, démontre que les interactions d'échange magnétique entre les ions A-B et B-B déterminent l'ordre magnétique dans les spinelles cubiques. Cependant, des mesures récentes [9, 12] et des calculs de structure électronique de premiers principes [13] établissent que la structure magnétique du site A et les interactions d'échange magnétique entre les ions A ne peuvent être négligées à basse température. Par conséquent, les variations des occupations des sous-réseaux A et B peuvent induire des changements significatifs dans les interactions magnétiques, influençant ainsi l'ordre magnétique, la polarisation électrique associée et propriétés optiques.

Il est donc intéressant d'étudier les effets de la substitution d'un troisième cation magnétique dans le CoCr_2O_4 , car cela pourrait affecter les interactions d'échange magnétique, affectant ainsi les stabilités des états de spirale de spin conduisant à des propriétés fonctionnelles intéressantes. À cette fin, les tentatives récentes de substitution du Fe au sous-réseau B ont été remarquables. Des mesures magnétiques sur $\text{Co}(\text{Cr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_2\text{O}_4$ [14] et sur $\text{Co}(\text{Cr}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{O}_4$ [15] montrent le phénomène de compensation magnétique et d'inversion de signe du biais d'échange [16] autour d'une température critique. Ces phénomènes inhabituels disparaissent lorsque la teneur en Fe atteint environ 12.5 % dans le sous-réseau B. Ces effets ont été attribués à la présence d'un système de compensation magnétique. Ces effets ont été attribués aux réorientations de spin des cations magnétiques dans divers sous-réseaux [14, 17]. Ce point a été élucidé par Zhang *et al* [16] qui, après avoir étudié les compensations magnétiques dans les systèmes $\text{CoCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, ont déduit que la compensation magnétique peut être comprise en termes de conversion de rôle des contributeurs magnétiques et de compensation de composition entre deux sous-réseaux magnétiques concurrents à $x = 0.1$, dont l'origine est le changement d'occupation des sous-réseaux des ions Fe^{+3} . Ils ont également trouvé une magnétostriction importante à $x = 0.4$, ce qui est cohérent avec le comportement de compensation dépendant de

la composition et de la température. Ces résultats expérimentaux démontrent que la compréhension des rôles concurrentiels des composants magnétiques dans les différents sous-réseaux est la clé de la compréhension de la physique fascinante présentée par le CoCr_2O_4 substitué par du Fe.

Des études structurales et magnétiques récentes [19] sur la substitution du Cr par le Mn dans le cas de CoMn_2O_4 , bien que l'occupation du sous-réseau soit conforme à celle d'un spinelle, la structure cristalline est tétragonale avec un groupe spatial $I4_1/amd$ [20]. Dans le CoCr_2O_4 ont également montré une compensation de magnétisation induite par la composition et la température, ainsi qu'une transformation structurale dépendant de la composition. Ces résultats impliquent que la substitution du Cr par un autre atome magnétique renormalise les interactions magnétiques inter-sous-réseau et peuvent être directement liées aux nouveaux phénomènes liés au magnétisme.

Le ferrite de cobalt CoFe_2O_4 est un matériau magnétique très important, qui a couvert une large gamme d'applications, notamment les dispositifs électroniques, les ferrofluides, les dispositifs magnétiques à micro-ondes et le stockage d'informations à haute densité, en raison de la richesse de ses propriétés magnétiques et électroniques, telles que l'anisotropie magnétocristalline cubique, la coercivité élevée, l'aimantation à saturation modérée, la température de Curie élevée T_C , le photomagnétisme, la magnétostriction, la stabilité chimique élevée, la résistance à l'usure et l'isolation électrique, etc. [21-32].

En termes de structure, la ferrite de cobalt spinelle CoFe_2O_4 cristallise dans une structure cubique à faces centrées avec une grande cellule unitaire contenant huit unités de formule. Il existe deux types de réseaux pour l'occupation des cations, les sites A et B ont une coordination tétraédrique et octaédrique, respectivement. Dans la structure spinelle normale, le Co est un atome divalent, qui occupe les sites A tétraédriques, tandis que le Fe est un atome trivalent, assis sur les sites B octaédriques. Lorsque les sites A sont occupés par des ions Fe^{+3} , tandis que les sites B sont également peuplés par des ions Co^{+2} et Fe^{+3} , la structure spinelle est dite de type inverse [33, 34]. Communément, le matériau CoFe_2O_4 est considéré comme étant principalement un composé spinelle inverse avec la plupart des ions Co divalents occupant des sites octaédriques [27,35,36].

Cela signifie que les cations Co et Fe se répartissent sur les deux sites. Étant donné que l'interaction de super échange $Fe_A^{+3} - Fe_B^{+3}$ est normalement différente de l'interaction $Co_A^{+2} - Fe_B^{+3}$, la variation de la distribution des cations sur les sites A et B dans le spinelle conduit à des propriétés magnétiques différentes de ces oxydes, même si la composition

chimique du composé ne change pas [34]. Les matériaux de ferrite de cobalt spinelle CoFe_2O_4 ont été synthétisés par différentes méthodes [37,38]. Dans la plupart des cas, la variation des propriétés magnétiques a été obtenue en raison de la distribution différente des cations Co et Fe sur les sites A et B. Ainsi, les recherches sur la distribution des cations Co et Fe sur les sites A et B dans la ferrite de cobalt spinelle CoFe_2O_4 sont importantes [24,27,33,34].

-Les propriétés optiques des spinelles transparents ou semi-transparentes ont été utilisées pour la photo-luminescence ainsi que pour l'enregistrement magnéto-optique.

Dans ce travail, nous rapportons des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des spinelles CoX_2O_4 ($X = \text{Cr, Mn, Fe}$). Nos résultats mettent en lumière les aspects fondamentaux des rôles comparés des champs cristallins et des champs d'échange magnétiques, les corrélations électroniques, et les hybridations dues à la substitution des cations Fer, chrome et manganèse dans le CoX_2O_4 ($X = \text{Cr, Fe et Mn}$). Ces résultats peuvent aider à la compréhension microscopique des interactions physiques dans ces spinelles.

Immédiatement après cette introduction, la thèse est divisée en quatre chapitres :


Notre recherche documentaire complète est présentée dans le premier chapitre, qui comprend également une description des composés que nous avons employés. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn-Sham, et les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation sont discutées en détail dans le deuxième chapitre, notamment l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). L'approche ab-initio (FP-LAPW) est présentée dans le troisième chapitre, ce qui nous permettra d'étudier plus en détail les caractéristiques des spinelles. De plus, nous avons discuté des nombreuses approximations qui ont été employées dans cette thèse, ainsi que du code Wien2k. Le quatrième chapitre contient une présentation et une discussion des résultats obtenus en ce qui concerne les caractéristiques structurales, électroniques, magnétiques et optiques des spinelles CoX_2O_4 , tels que ($X=\text{Cr, Fe et Mn}$), ainsi que leurs applications.

Enfin, la conclusion générale résume l'ensemble des résultats clés qui ont été obtenus.

Références

- [1] R. J. Hill, J.R. Graig, and G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.* 4, 317 (1979).
- [2] K. E. Sickafus, J. M. Wills, and N. W. Grimes, *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 3279 (1999).
- [3] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima and Y. Torakuma, *Phys. Rev. Lett.* 96, 207204 (2006).
- [4] Y. J. Choi, J. Okamoto, D. J. Huang, K. S. Chao, H. J. Lin, C.T. Chen, M. Van Veenendaal, T.A. Kaplan and S.W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* 102, 067601 (2009).
- [5] K. Singh, A. Maignan, C. Simon and C. Martin, *Appl. Phys. Lett.* 99, 172903 (2011).
- [6] N. Menayuk, K. Dwight and A. Wold, *J. Phys. France* 25,528 (1964).
- [7] K. Tomiyasu, J. Fukunaga and H. Suzuki, *Phys. Rev. B* 70,214434 (2004).
- [8] L.J. Chang, D. J. Huang, W.-H. Li, S.-W. Cheong, W. Ratcli and J. W. Lyn, *J. Phys. Condens. Matt.* 21, 456008 (2009).
- [9] A.V. Pronin, M. Uhlarz, R. Beyer, T. Fischer, J. Wosnitza, B.P. Gorshunov, G.A. Komandin, A.S. Prokhorov, M. Dressel, A. A. Bush and V.I. Torgashev, *Phys. Rev. B* 85, 012101 (2012).
- [10] V. Tsukran, S. Zherlitsyr, S. Yasin, V. Felea, Y. Skourski, J. Deisenhofer, H.A.K. Von Nidda, J. Wosnitza and A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* 110, 115502 (2013).
- [11] D. H. Lyons, T. A. Kaplan, K. Dwight and N. Menyuk, *Phys. Rev.* 126, 540 (1962).
- [12] T. H. Arima, Y. Yamasaki, T. Goto, S. Iguchi, K. Ohgushi, S. Miyasaka and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 76, 023602 (2007).
- [13] C. Ederer and M. Komelj, *Phys. Rev. B* 76, 064409 (2007).
- [14] R. Padam, S. Pandya, S. Ravi, A. K. Nigam, S. Ramakrishnan, A.K. Grover and D. Pal, *Appl. Phys. Lett.* 102, 112412 (2013).
- [15] R. Padam, S. Pandya, S. Ravi, A.K. Nigam, S. Ramakrishnan, A. K. Grover and D. Pal, *AIP Conference Proceedings* 1512, 1112 (2013).
- [16] W.H. Meiklejohn and C.P. Bean, *Phys. Rev.* 105, 904(1957).
- [17] R. Padam, Ph.D. Thesis, IIT Guwahati (2014).
- [18] H- Zhang, W-Wang, En-Liu, X-Tang, G-Li, H-Zhang and G-Wu, *Phys. Stat. Solidi B* 250, 1287 (2013).
- [19] H. G. Zhang, Z. Wang, Liu E K, Wang W H, M. Yue and G. H. J. Wu. *Appl. Phys.* 117 17B735(2015).
- [20] B. Boucher, R. Buhl and M. J. Perrin. *Appl. Phys.* 39, 632 (1968).

- [21] A. Lisfi, M. Williams, J. (2002) Appl. Phys. 93 , 8143 (2003).
- [22] H.-T. Jeng, G.Y. Guo, J. Magn. Magn.Mater. 239 88 (2002).
- [23] J.C. Slonczewski, Phys. Rev. 110 ,1341(1958).
- [24] C.N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, K. Tohji, D.J. Djayaprawira, M. Takahashi, R. Justin Joseyphus, A. Narayanasamy, Appl. Phys. Lett. 83 ,2862(2003).
- [25] C.N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, O. Perales-Perez, K. Shinoda, K. Tohji, A. Kasuya,IEEE Trans. Magn. 38 ,2640 (2002).
- [26] S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fievet, I. Rosenman, F. Villain, P. Moliniee, M. Danot, J. Mater. Chem. 11 ,186(2001).
- [27] H. Zheng, J. Wang, S.E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S.R. Shinde, S.B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D.G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, Science 303 ,661 (2004).
- [28] R.V. Chopdekar, Y. Suzuki, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 182506.
- [29] H. Zheng, F. Straub, Q. Zhan, P.-L. Yang, W.-K. Hsieh, F. Zavaliche, Y.-H. Chu, U. Dahmen, R. Ramesh, Adv. Mater. 18 ,2747(2006).
- [30] S.D Bham, P.A. Joya, J. Appl. Phys. 100 ,113911(2006).
- [31] I.H. Gul, A.Z. Abbasi, F. Amin, M. Anis-ur-Rehman, A. Maqsood, J. Magn.Magn.Mater.311 ,494 (2007).
- [32] Z. Szotek, W.M. Temmerman, D. Koederitzsch, A. Svane, L. Petit, H. Winter, Phys. Rev. B 74 ,174431(2006).
- [33] C. Liu, B. Zou, A.J. Rondinone, Z. John Zhang, J. Am. Chem. Soc. 122 ,6263 (2000).
- [34] A.K. Giri, E.M. Kirkpatrick, P. Moongkhamklang, S.A. Majetich, V.G. Harris, Appl. Phys. Lett .80 ,2341(2002).
- [35] G.C. Allen, K.R. Hallam, Appl. Surf. Sci. 93 ,25 (1996).
- [36] V.M. Jimenez, A. Fernandez, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Eliphe, J. Elec. Spec. Relat. Phenomena 71 ,61(1995).
- [37] R.T. Olsson, G. Salazar-Alvarez, M.S. Hedenqvist, Ulf.WGedde, F. Lindberg, S.J. Savage, Chem. Mater. 17 ,5109 (2005).
- [38] J.H. Yin, J. Ding, B.H. Liu, J.B. Yi, X.S. Miao, J.S. Chen, J. Appl. Phys. 101 ,09K509 (2007).



Chapitre I
Structure cristalline et propriétés
du spinelle

I.1 Introduction

I.2. Science des matériaux

La science des matériaux est une matière interdisciplinaire qui combine la chimie, la physique et l'ingénierie [1]. La science et la technologie des matériaux jouent un rôle essentiel dans le développement de la civilisation humaine. Depuis l'âge de pierre, nous avons connu l'âge du bronze, l'âge du fer et, à l'heure actuelle, l'âge des matériaux synthétiques, qui donne aux plastiques et aux composites fibreux la possibilité de construire des technologies légères. En tant que la phase de développement, la science des matériaux qui n'est autre que l'ère des matériaux intelligents. Les matériaux intelligents seront capables de sélectionner et d'exécuter des fonctions spécifiques en réponse à un changement dans un stimulus externe.

En général, les matériaux peuvent être classés en polymères, céramiques, métaux, semi-conducteurs et composites. En raison de l'énorme croissance de la science et de la technologie, des matériaux ayant différentes fonctions ont été développés, tels que les supraconducteurs, les matériaux optiques, électriques et magnétiques. Le domaine multidisciplinaire de la science des matériaux a conduit au développement de matériaux intelligents tels que les capteurs, les actionneurs, l'optoélectronique, les matériaux magnétoélectriques et biomimétiques. Les matériaux hybrides constituent une autre phase importante du développement de la science des matériaux. De nombreux développements avancés intéressants en matière de théorie, de conception et de synthèse ont lieu dans le domaine central des matériaux hybrides illustré à la Figure (I.2) à. Le Tableau (I.2) résume certaines utilisations de ces matériaux avancés.

Pour généraliser, la science des matériaux est définie comme celle qui est liée à la combinaison de la compréhension de la chimie et de la physique avec la structure et les propriétés physiques et la corrélation avec l'ingénierie pour les applications de dispositifs.

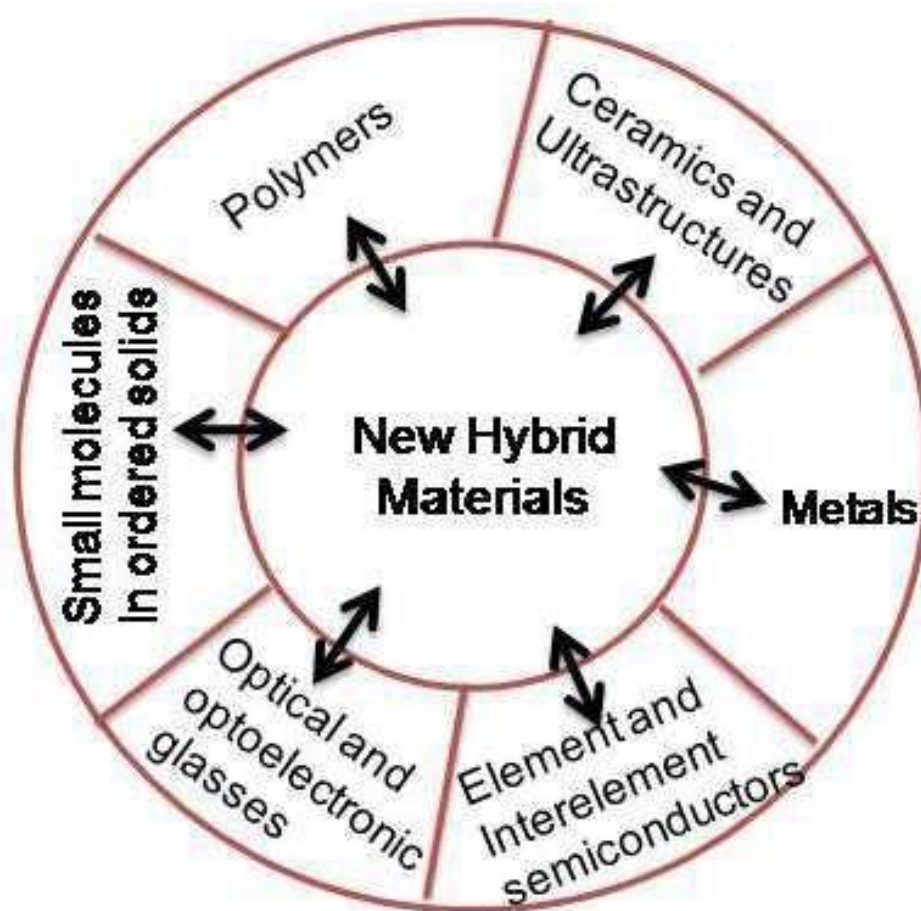


Figure I.2 :Représentations chématique des nouveaux matériaux hybrides[2].

Tableau I.2 : Exemples d'utilisation de matériaux avancés dans des dispositifs et des machines [3].

Électricité	Photonique	Mécanique
Stockage de l'énergie (batteries et super condensateurs)	Affichages à écran plat	Matériaux très résistants (aérospatiale, Turbines à gaz)
Production d'énergie (piles combustibles, photovoltaïque)	Traitement de l'information optique	Matériaux haute température (moteurs d'avions, fusées et d'automobiles)
Aimants supraconducteurs et la Lévitación des trains	Stockage de l'information (CD et DVD)	Matériaux légers (automobile, Aérospatiale)
Traitement de l'information (semiconducteurs)	Conservation de l'énergie (fenêtres intelligentes)	Résistance à l'abrasion (roulements, machines)
Capteurs	Capteurs	Amortissement des vibrations Joints pour les applications de carburant et d'huile (dans les fusées et les systèmes hydrauliques) Revêtements de surface

I.3. Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques jouent un rôle essentiel dans un large éventail de domaines scientifiques et techniques [4] à notre époque de matériaux technologiquement avancés. Les oxydes métalliques et leurs composés comptent parmi les éléments les plus nombreux de la croûte terrestre. Lorsqu'ils sont exposés à l'oxygène de l'air à une température et une pression appropriées, presque tous les métaux peuvent générer leurs oxydes. Même s'il existe de nombreux types d'oxydes métalliques, tels que les oxydes alcalins et alcalino-terreux, les oxydes de terres rares, etc., les oxydes de métaux de transition revêtent une importance particulière en raison des caractéristiques électriques et magnétiques qu'ils possèdent. Les caractéristiques électriques et magnétiques des oxydes de métaux de transition en font des composés particulièrement fascinants. Les métaux de transition en question peuvent être facilement logés dans les interstices des couches très compactes d'ions O^{2-} . Les oxydes peuvent être classés comme isolants, semi-conducteurs ou métaux, en fonction

de l'orientation électronique des ions métalliques et des géométries cristallines. Les oxydes sont chimiquement stables et attirent donc l'attention vers diverses applications. Les propriétés potentiellement importantes des oxydes métalliques sont la supraconductivité à T_c élevée, comme dans les cuprites en couches, la magnétorésistance colossale (CMR) observée dans les manganites pérovskites, la ferroélectricité, le ferro- et le ferrimagnétisme, la multiferroïcité, où le magnétisme et la ferroélectricité coexistent, etc. De plus, les oxydes métalliques sont importants sur le plan technologique et industriel en raison de leurs propriétés intéressantes et de leurs caractéristiques générales telles que la dureté, la stabilité thermique, la conductivité thermique et la résistance chimique.

Par exemple, SiO_2 est bien connu pour ses propriétés optiques, les oxydes de fer ferrimagnétiques tels que la ferrite spinelle $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la ferrite hexagonale $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, sont connus pour leur application dans le stockage de données et les aimants durs. Les oxydes métalliques à mobilité électronique variable sont utilisés comme semi-conducteurs (ZnO , V_2O_5) ou comme supraconducteurs ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$). Les oxydes ferroélectriques ou diélectriques de type pérovskite tels que BaTiO_3 , PbZrTiO_3 , etc. sont largement utilisés dans les dispositifs électroniques. En outre, les oxydes trouvent des applications dans de nombreux domaines tels que les réfractaires pour résister à de très hautes températures, la catalyse en tant que matériau actif, promoteur et support, les capteurs de gaz, les batteries Li-ion, les lampes fluorescentes, les téléphones portables, les piles à combustible, etc. Il convient de noter ici et de souligner l'application des oxydes pour réduire la pollution de l'environnement par leur utilisation comme catalyseur ou sorbant pour éliminer le CO, les NO_x et les SO_x lors de la combustion de combustibles d'origine fossile.

Les spinelles et les pérovskites sont deux classes structurales importantes d'oxydes présentant des propriétés intéressantes et nombreuses applications.

I.3.1. Oxydes de type spinelle

Le magnétisme et les matériaux magnétiques constituent l'un des principaux domaines de la science des matériaux en raison de leur rôle dans les applications domestiques, industrielles, scientifiques et commerciales. Certaines de leurs applications concernent le stockage d'informations numériques et analogiques, les accélérateurs, les transports, le diagnostic médical, les appareils ménagers, etc. Dans certains matériaux magnétiques, leur transport électrique peut être facilement contrôlé par l'application d'un champ magnétique et ils ont une application potentielle pour la spintronique, c'est-à-dire l'électronique de spin.

Dans ce cas, en plus du type et des concentrations de porteurs de charge, le spin des électrons est utilisé comme un degré de liberté supplémentaire pour contrôler le transport électrique. L'ajout du degré de liberté du spin apporte de nouveaux effets, de nouvelles capacités et de nouvelles fonctionnalités aux dispositifs électroniques conventionnels. Elle est susceptible d'améliorer l'efficacité, la miniaturisation, la réduction de la consommation d'énergie, la vitesse et les dispositifs de mémoire non volatile, etc. La spintronique est démontrée dans certaines découvertes comme la magnétorésistance géante, la magnétorésistance colossale, la magnétorésistance à effet tunnel, etc. et certaines d'entre elles sont déjà utilisées dans les têtes de écriture/lecture et les dispositifs de mémoire magnétique [5]. Des recherches récentes sur les matériaux magnétiques et leurs propriétés suggèrent que les comportements de polarisation d'échange (EB) et d'inversion de magnétisation (MR) jouent également un rôle vital dans le contrôle des propriétés des valves de spin et des dispositifs spintroniques [5-7].

Les matériaux présentant plus d'un ordre ferroïque, comme les ordres magnétique, ferroélectrique et ferroélastique, sont appelés multiferroïques. Dans ces matériaux multiferroïques, le couplage fort entre l'ordre magnétique et l'ordre ferroélectrique offre un levier supplémentaire pour contrôler les fonctionnalités du dispositif, comme le contrôle électrique des propriétés magnétiques ou vice-versa, le contrôle électrique de l'EB, etc. [8, 9]. Par conséquent, la recherche de meilleurs matériaux multiferroïques se poursuit afin de réaliser les propriétés ci-dessus dans différents matériaux, y compris les monocristaux, les nanoparticules, les films minces multicouches et même les matériaux monophasés en compression.

Dans la recherche de matériaux monophasés présentant des propriétés fonctionnelles technologiquement avancées, l'une des familles structurales les plus étudiées est celle des spinelles. Le magnétisme lui-même a été découvert dans un composé de spinelle, c'est-à-dire dans le calcaire minéral à base de Fe_3O_4 . L'étude des spinelles (AB_2X_4) a été lancée par Bragg et Nishikawa en 1915, qui ont déterminé leur structure [10, 11]. Par la suite, divers phénomènes intéressants ont été étudiés dans les composés de spinelle tels que la magnétorésistance [12, 13], la supraconductivité [14], la distorsion Jahn-Teller [15], la transition métal-isolant [16], la multiferrocité [17], la EB [18, 19], la MR [20], etc.

Parmi plusieurs composés de spinelle, les chromites (ACr_2O_4) constituent une classe intrigante de matériaux qui présentent un diagramme de phase magnétique riche et complexe et de fortes corrélations entre les degrés de liberté de spin, de charge et de réseau. De telles

corrélations induisent des propriétés magnétoélastiques, magnétodiélectriques et magnétoélectriques multifonctionnelles dans les chromites spinelles [17, 21-29]. Des comportements EB et MR ont également été observés récemment dans certaines chromites spinelles [30-34]. L'existence d'EB et de MR dans les matériaux multiferroïques ajoute à la multifonctionnalité et améliore leurs applications potentielles en spintronique [8, 9].

I.3.2. La structure cristalline

L'oxyde de type spinelle est une classe de matériau qui cristallise dans une structure cubique à faces centrées avec la formule générale AB_2O_4 . Dans la structure spinelle, A et B peuvent être des cations divalents, trivalents ou quadrivalents, notamment le magnésium, le zinc, le manganèse, l'aluminium, chrome, titane, etc. La structure est également connue pour les chalcogénures également, au lieu de l'anion oxyde. Si la structure spinelle est constituée de Fe comme l'un des principaux composants, les oxydes sont appelés ferrites. Les ferrites peuvent également se cristalliser sous forme de ferrites dures dans d'autres structures comme les structures grenat et magnéto-blumbite qui sont dérivées de la structure spinelle. Les oxydes de type spinelle sont dérivés du minéral spinelle, $MgAl_2O_4$, et peuvent être représentés par la formule générale AB_2O_4 . La structure cristalline a été déterminée indépendamment par Bragg et Nishikawa. La cellule unitaire d'un spinelle est constituée de huit unités de formule et peut donc être représentée par $8[AB_2O_4]$; elle peut donc être représentée par $A_8B_{16}O_{32}$. Dans le réseau cubique à faces centrées formé par 32 ions oxygène, il existe deux types de positions interstitielles qui peuvent être occupées par des cations métalliques. Il existe 64 tétraédriques entourés de 4 oxygènes (appelés site A) et 32 sites octaédriques entourés de 6 oxygènes (appelés site B). Dans la structure spinelle, 8 des 64 sites tétraédriques et 16 des 32 sites octaédriques sont occupés par les cations. Pour une meilleure compréhension et une meilleure visualisation, la cellule unitaire peut être subdivisée en huit octants, avec bord $a/2$, où a est la longueur du bord de la cellule unitaire. Le groupe spatial de la ferrite spinelle a été identifié comme étant $Fd\bar{3}m$ (numéro 227). Selon l'occupation et la distribution des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques, les spinelles peuvent être classés en spinelles normaux, inverses et mixtes qui peuvent être représentés en général comme

$(A_xB_{1-x})[A_{1-x}B_{1+x}]O_4$ où A_x représentant les sites tétraédriques et B_{1+x} représentant les sites octaédriques. Si chaque sous-réseau n'est occupé que par un seul type de cation c'est-à-dire lorsque $x = 0$, le spinelle est dit normal, tandis que si $x = 1$, il est appelé spinelle inverse. Lorsque $0 < x < 1$, le spinelle est dit mixte. La structure du spinelle est représentée dans la Figure (I.2). Les sites tétraédriques et octaédriques sont représentés dans les Figures (I.3) et (I.4).

la distribution des cations, on peut régler certaines propriétés intéressantes, telles que les propriétés magnétiques, électriques, etc. comme les propriétés magnétiques, électriques, et

La Figure (I.3) montre la position tétraédrique dans le réseau CFC. Dans le site tétraédrique (A), l'interstice se trouve au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes du réseau. Trois anions, se touchant l'un l'autre, sont dans le plan ; le quatrième anion se trouve dans la position symétrique au sommet, au centre des trois anions. Le cation se trouve au centre du vide créé par ces quatre anions. Dans la configuration tétraédrique, les quatre anions sont occupés aux quatre coins d'un cube et le cation occupe le centre du corps du cube. Ici, les anions A, B, C se trouvent dans un plan, et l'anion D est au-dessus du centre du triangle formé par les trois anions. Le cation occupe le vide créé au centre du cube. Pour la neutralité de charge du système seulement 8 sites tétraédriques (A) sont occupés par des cations sur les 64 sites par cellule unitaire dans la structure cristalline CFC.

(II) Sites octaédriques

Dans un site octaédrique (B), l'interstitiel est au centre d'un octaèdre formé par 6 anions du réseau. Quatre anions qui se touchent sont dans le plan, les deux autres sites anions dans la position symétrique au-dessus et au-dessous du centre du plan formé par quatre anions. Le cation occupe le vide créé par six anions formant une structure octaédrique. La configuration de la Figure (I.4) montre que six anions occupent le centre des faces d'un cube et que le cation occupe le centre du corps du cube.

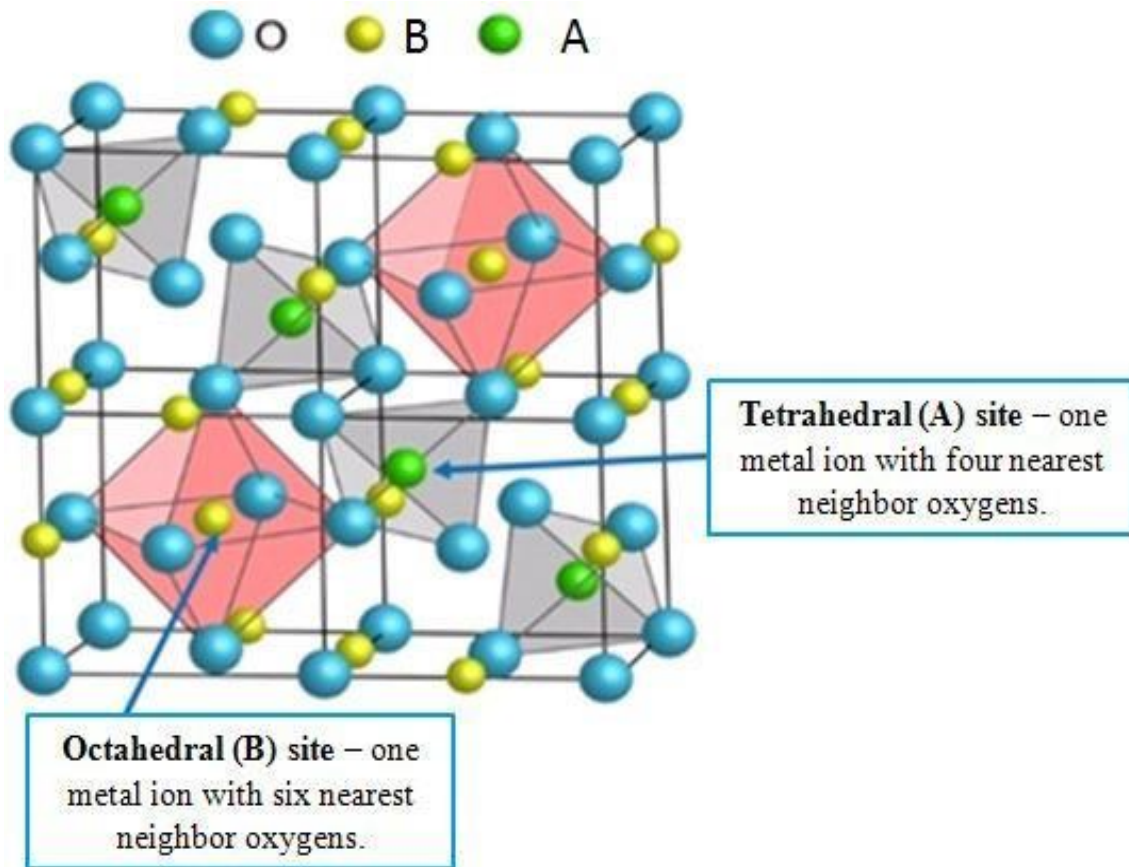


Figure I.2. : Structure cristalline du spinelle montrant les octaèdres BO_6 et les tétraèdres AO_4 .
Les sphères bleues représentent les anions d'oxygène, les sphères jaunes les cations du site B et les sphères vertes les cations du site A[2].

(I) Sites tétraédriques

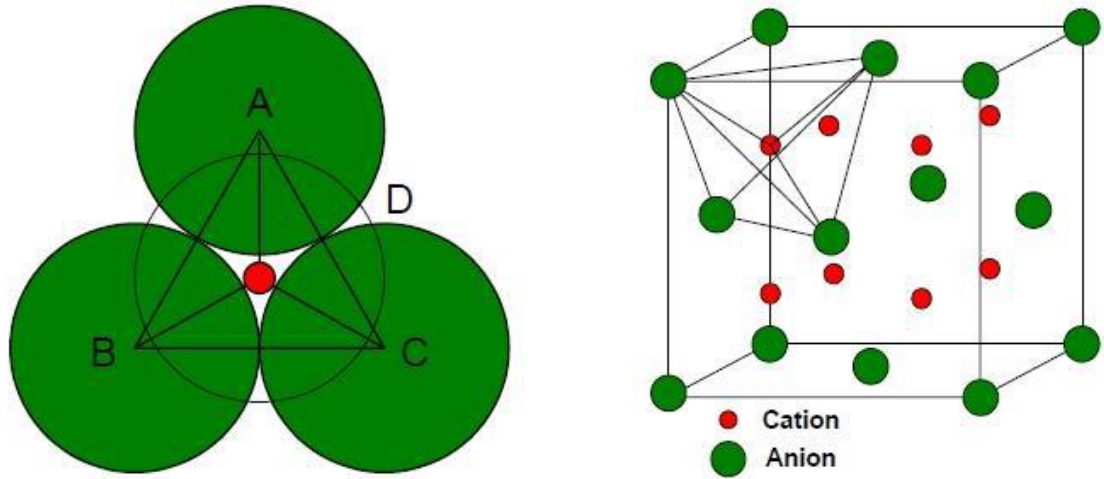


Figure I.3.: Sites tétraédriques dans le réseau CF

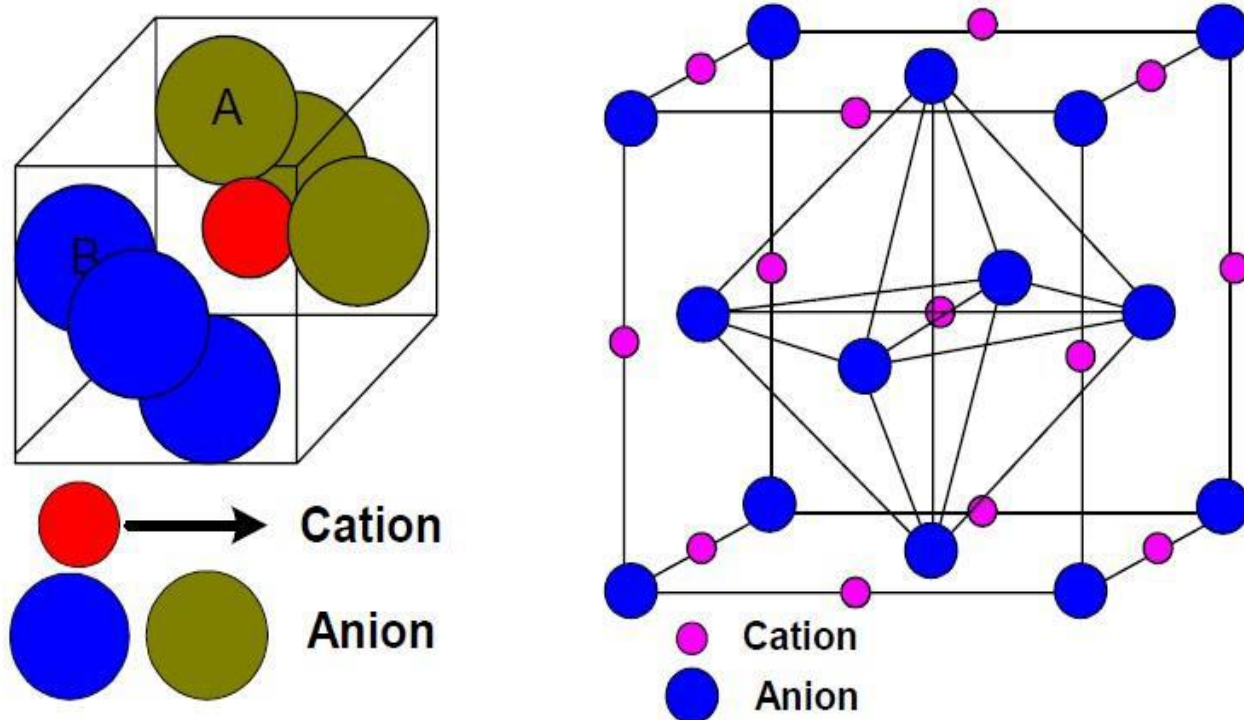


Figure I.4: Sites octaédriques dans le réseau FCC.

Pour la neutralité de la charge, 16 sites octaédriques (B) sont occupés par des cations sur 32 sites dans une structure spinelle. Dans le FCC, il y a 4 sites octaédriques par cellule unitaire. Plusieurs ions de métaux de transition peuvent occuper les sites A tétraédriques et B octaédriques. Certains ions de site A et de site B couramment rencontrés sont respectivement : A = Zn^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Ga^{+3} , etc. et B = Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Co^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+3} , Cr^{+3} , V^{+3} , Al^{+3} , Ti^{+3} , etc. A partir de ces ions, on remarque que la plupart des ions n'ont pas de préférence prépondérante pour le site octaédrique ou tétraédrique, mais ils peuvent occuper les deux sites.

La structure cubique compacte idéale des anions d'oxygène peut accueillir des ions métalliques dans site tétraédrique avec un rayon ionique $\leq 0,35\text{\AA}$ et dans des sites octaédriques avec un rayon $\leq 0,55\text{\AA}$. Par conséquent, afin d'accueillir des cations dont le rayon ionique est supérieur aux valeurs susmentionnées, sur les sites respectifs, le réseau doit être élargi. Le facteur qui régit et caractérise l'expansion des sites tétraédriques et octaédriques est le paramètre de l'oxygène représenté par u . Pour la structure idéale du spinelle, u a une valeur de $3/8$.

Les oxydes de type spinelle possèdent une large gamme d'applications dans le domaine de la catalyse, des capteurs, des batteries, des pigments, des piles à combustible, des cellules solaires, des dispositifs de mémoire, des transformateurs, etc. Il n'est pas dans le cadre de cette thèse de représenter toutes les applications des oxydes de type spinelle. Certaines des applications des oxydes de type spinelle sont présentées dans le Tableau I.2.

Tableau I.2 : Quelques applications des oxydes de spinelle

Oxyde de spinelle	Applications
Co_3O_4 , $ZnCo_2O_4$	Capteurs, batteries, catalyseurs, etc.
$MgAl_2O_4$	Réfractaire
$CoAl_2O_4$	Pigments, catalyseur, production de H_2
$Li_{1-x}Mn_2O_4$	Batteries, les piles
Fe_3O_4	IRM, hyperthermie magnétique, administration de médicaments
$Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$	Moniteur de courant pulsé, noyaux de transformateurs tiges d'antenne, dispositifs à micro-ondes, télécommunication.

Selon la répartition des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques, trois types de composés spinelles sont possibles.

Spinelles normale : si tous les 8 cations A occupent les sites tétraédriques et que les 16 cations B occupent le site octaédrique, alors le composé spinelle est appelé spinelle normale. En général, les chromites spinelles avec Cr^{+3} dans les sites octaédriques (CoCr_2O_4 , NiCr_2O_4 , MnCr_2O_4 , CuCr_2O_4 , etc.) sont des spinelles normaux en raison de la grande énergie de préférence de site octaédrique (OSPE) de Cr^{+3} [35].

Spinelles inverse : si la moitié des cations (8) B occupent le site tétraédrique et la moitié restante (8) des cations B et les 8 cations A occupent les sites octaédriques, la structure résultante est un spinelle inverse. Les ferrites comme Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , etc. ont une structure de spinelle inverse [36].

Spinelles mixte : Si les cations A et B sont distribués de façon aléatoire entre les sites tétraédriques et octaédriques et forment des composés intermédiaires, c'est-à-dire ni spinelle normal ni spinelle inverse, alors la structure est appelée spinelle mixte. Selon les conditions de préparation, le CoFe_2O_4 est connu pour avoir une structure de spinelle mixte [36].

Dans les composés de spinelle, la distribution du plus proche voisin (NN) et du plus proche voisin suivant (NNN) pour les ions des sites A et B est telle que l'ion du site A est constitué de 4A NN, 12B NN, 12A NNN et 16B NNN, tandis que l'ion du site B est constitué de 6A NN, 6B NN, 8A NNN et 12B NNN. Le site B est plus serré que le site A et, par conséquent, la distance entre les ions B-B voisins est plus petite que celle des ions A-B voisins. La distance entre les ions A-A voisins est la plus longue. Dans le composé spinelle, les octaèdres sont reliés les uns aux autres en partageant leurs arêtes mais les tétraèdres et les octaèdres sont reliés par les coins. L'angle entre les ions du site A et du site B (A-O-B) est d'environ 120° alors que l'angle B-O-B est d'environ 90° . En raison du grand nombre d'interactions concurrentes entre les ions des deux sites par le biais de différentes voies NN et NNN, le réseau parent se décompose souvent en un modèle plus simple de sous-réseaux interpénétrés. Les atomes du site B peuvent alors être décrits comme formant un réseau pyrochlore et les sites A constituent un réseau en diamant de tétraèdres partageant les coins [35].

À haute température, les chromites spinelles ACr_2O_4 ($A = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) présentent une structure cubique avec le groupe spatial $Fd\bar{3}m$. Ici, les ions A^{+2} forment un réseau diamant avec une coordination tétraédrique de l'environnement oxygène et les ions B^{+3} forment un réseau pyrochlore avec un environnement oxygène octaédrique. Les ions Cr^{+3} dans un

environnement octaédrique subissent une division des orbitales $3d$ en triplet t_{2g} de basse énergie et en doublet e_g de plus haute énergie et ils sont inactifs à la distorsion de Jahn-Teller (JTD) [25]. Dans la coordination tétraédrique, les orbitales t_{2g} sont à un état d'énergie plus élevé par rapport aux orbitales e_g et une grande JTD est attendue pour l'orbitale t_{2g} dégénérée, c'est-à-dire avec des configurations électroniques $3d^3 (e_g^2 t_{2g}^1)$, $3d^4 (e_g^2 t_{2g}^2)$, et $3d^8 (e_g^4 t_{2g}^5)$ [36]. Cette distorsion réduit la symétrie du cristal de cubique à tétragonale. La transition structurale induite par la JTD est observée lorsque le site A est occupé par des ions Ni^{+2} ou Cu^{+2} en chromites spinelles [20, 37]. $FeCr_2O_4$ présente également une telle transition structurale, mais à basse température [39].

La taille de la cellule unitaire, c'est-à-dire le paramètre du réseau (a) des chromites spinelles cubiques à température ambiante, se situe dans la plage de 8,30 Å à 8,45 Å. La valeur rapportée de a pour $MnCr_2O_4$ varie de 8,43 Å à 8,45 Å [27, 40, 41]. Le paramètre de maille de $CoCr_2O_4$, $MgCr_2O_4$ et $ZnCr_2O_4$ est presque comparable et il a été rapporté à environ 8,33 Å [27, 41-44]. $FeCr_2O_4$, avec une structure cubique à température ambiante, $a = 8,38$ Å [45]. Les composés $NiCr_2O_4$ et $CuCr_2O_4$ ayant une JTD présentent une structure tétragonale à température ambiante avec $a = 5,84$ Å et $c = 8,43$ Å, et $a = 6,03$ Å et $c = 7,78$ Å, respectivement [21].

Avant d'étudier les différentes propriétés magnétiques de certains matériaux spinelles, il est essentiel de comprendre certaines propriétés magnétiques de base liées à ces matériaux. Ainsi, les sections suivantes seront consacrées à certains aspects fondamentaux du magnétisme et du magnétisme dans les composés spinelles.

I.4. L'origine du magnétisme

L'origine du magnétisme dans les matériaux provient de leur structure atomique. À l'échelle atomique, il existe deux types de mouvement des électrons qui contribuent au moment magnétique. Le premier est la rotation des électrons dans les orbitales atomiques qui produit un petit champ magnétique et donc un moment magnétique le long de l'axe de rotation, comme le montre la Figure (I.5)(a). La seconde est la rotation (spin) de l'électron dans son propre axe, qui génère un moment magnétique le long de l'axe du spin [Figure (I.5) (b)] [46-48]. Par conséquent, le simple déplacement des électrons peut être considéré comme un petit courant électrique qui produit un moment magnétique. Les propriétés magnétiques macroscopiques des matériaux sont la conséquence de ces moments magnétiques des électrons individuels. Le moment magnétique global d'un atome est la somme des moments magnétiques de chacun des électrons qui le constituent, en comptant à la fois les orbitales et le spin constitutif, en comptant les contributions orbitales et de spin et en considérant

l'annulation du moment dans les orbitales complètement remplies. Sur la base du moment magnétique de chaque atome ou ion et de son interaction avec d'autres atomes ou ions voisins, les matériaux magnétiques sont largement diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques [47, 49]. Les différents types d'interactions magnétiques et leur ordonnancement magnétique à longue distance sont abordés dans les sections suivantes.

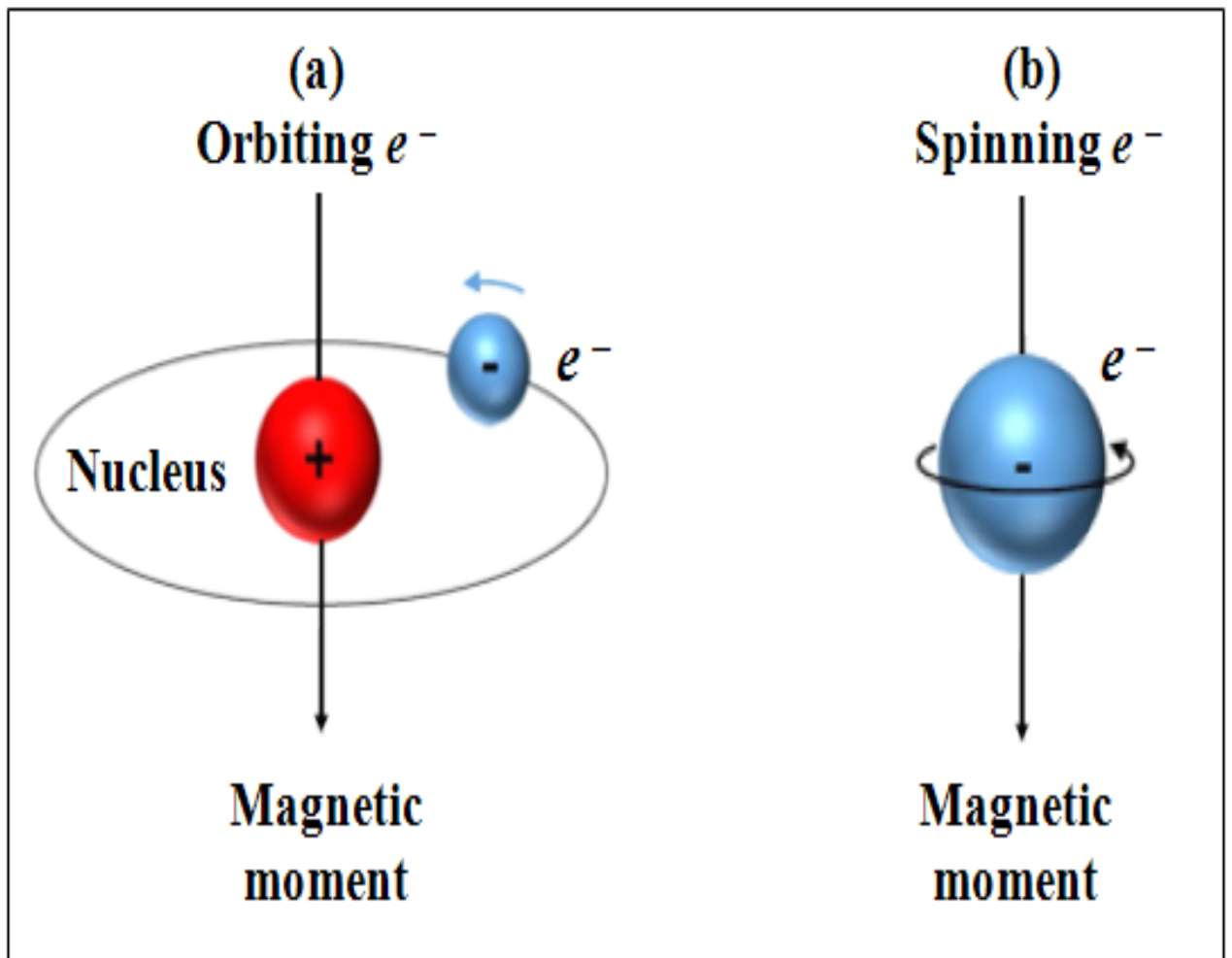


Figure I.5 : Représentation schématique (a) d'un électron en orbite autour du noyau et (b) d'un électron tournant autour de son propre axe et de leurs moments magnétiques correspondants[2].

I.5. Effet du champ cristallin

Les atomes d'un solide ayant une structure cristalline régulière sont influencés par le champ électrique dû aux atomes voisins dans le cristal. La moyenne de ces champs électriques est appelée champ cristallin [48]. Le champ cristallin dépend de la nature des environnements locaux tels que la nature de la coordination atomique, etc. Le magnétisme des éléments de transition provient de leurs électrons non remplis de l'enveloppe d . En général, l'orbitale d a cinq niveaux d'énergie dégénérés et est divisée en deux sous-orbitales, à savoir t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} et d_{zx}) et e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}), comme le montre la Figure (I.6). Mais lorsque les ligands s'approchent de l'orbitale d depuis différentes directions, toutes les parties des orbitales d n'interagissent pas directement avec les ligands et il en résulte une répulsion électrostatique inégale entre eux. Une telle interaction crée une division de l'orbitale d due à l'environnement électrostatique et l'énergie de l'orbitale d n'est plus dégénérée. Par exemple, dans un environnement octaédrique, le champ cristallin résulte principalement de la répulsion électrostatique des électrons chargés négativement dans les orbitales $2p$ de l'oxygène environnant. Les configurations électroniques des orbitales $2p$ sont orientées selon les axes x , y et z et sont désignées respectivement par p_x , p_y et p_z . Par conséquent, dans l'environnement octaédrique, les orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}), qui sont également orientées le long des axes x , y et z , se chevauchent principalement avec les orbitales p voisines de l'ion oxygène par rapport à celles des orbitales t_{2g} qui sont orientées entre les axes x , y et z . Par conséquent, les électrons des orbitales e_g subissent une plus grande répulsion électrostatique et donc une plus grande énergie électrostatique. En conséquence, les niveaux e_g sont relevés par rapport à ceux des niveaux t_{2g} . Mais dans le cas d'un environnement tétraédrique, les orbitales e_g évitent désormais au maximum la densité de charge électronique associée à l'oxygène et donc les niveaux e_g sont maintenant plus bas en énergie [48]. Les diagrammes de niveaux d'énergie des environnements octaédrique et tétraédrique ainsi que la Figure respective des coordinations octaédrique et tétraédrique sont présentés à la Figure (I.7).

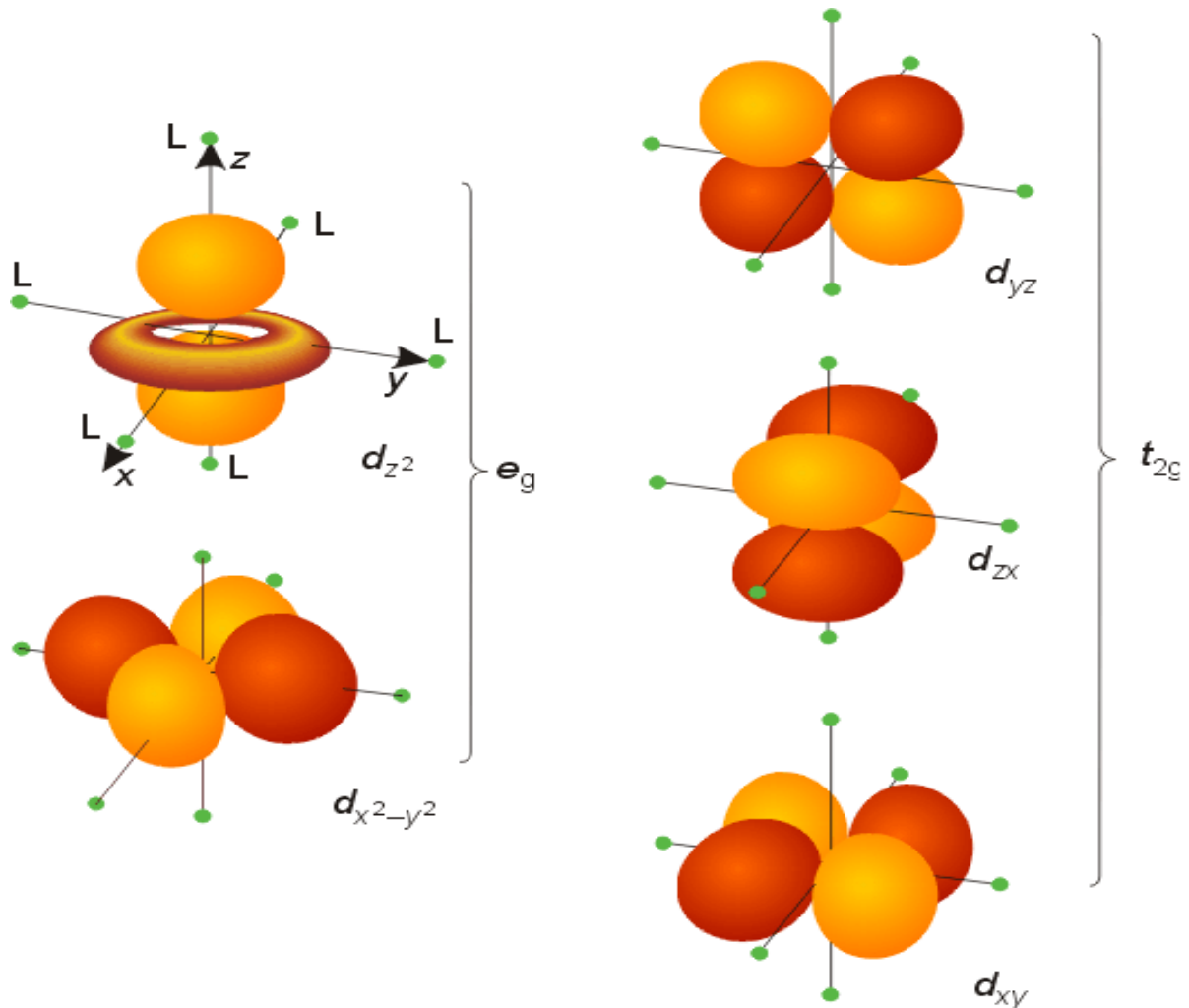


Figure I.6 : La distribution électronique des orbitales $3d$. Dans le champ cristallin cubique, cette dégénérescence quintuple est levée et séparée en deux niveaux e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}), et trois niveaux t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} et d_{zx}). (Reproduit de Tokura *et al.* [49]).

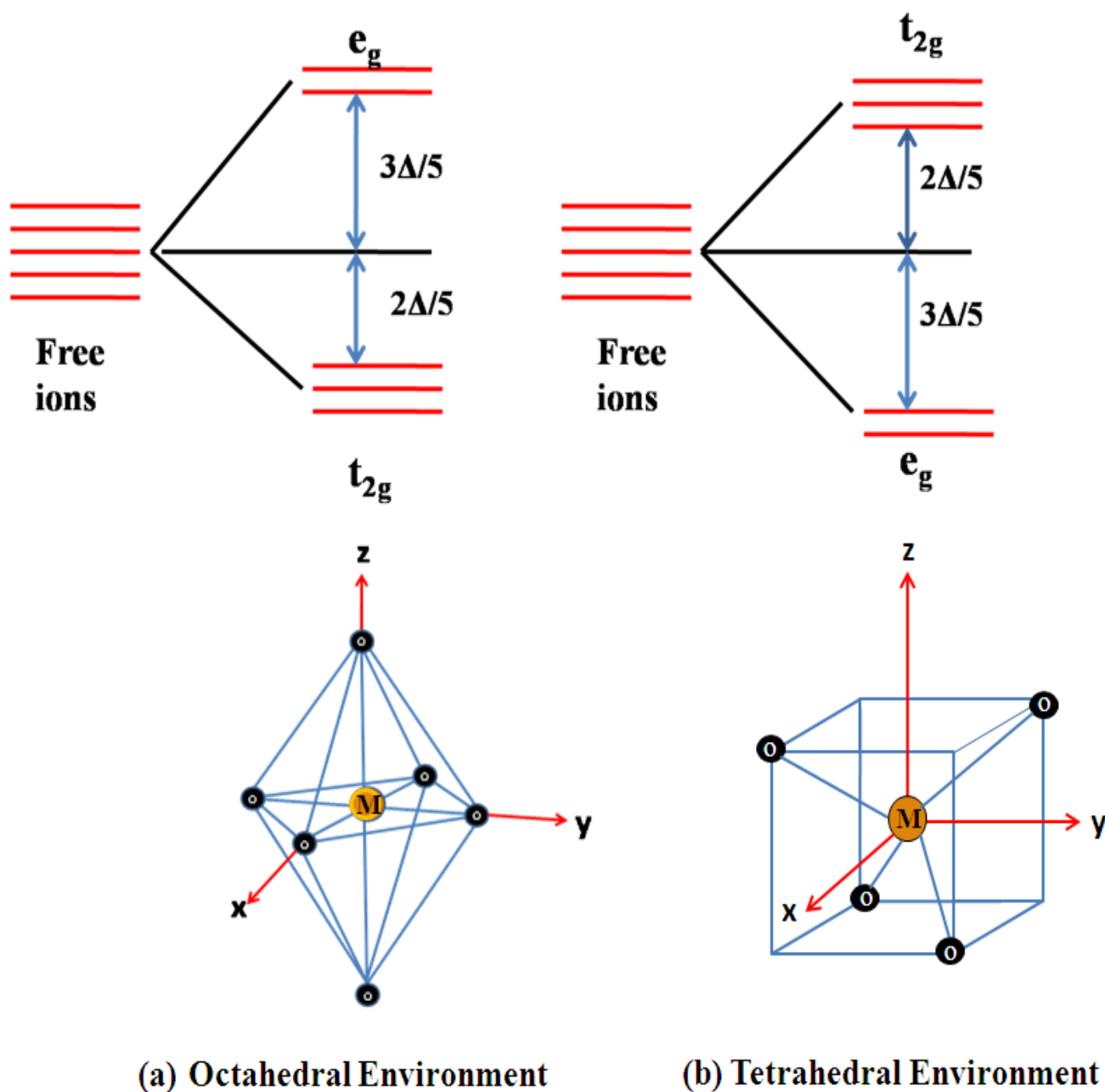


Figure I.7 : Diagramme des niveaux d'énergie dans les environnements octaédriques et tétraédriques[2].

I.6. Trempage orbital

L'effet de champ cristallin est principalement observé dans les éléments de transition, où leurs électrons de valence $3d$ sont proches de la coquille la plus externe et sont donc exposés à la configuration électronique des ions voisins. En général, le moment magnétique effectif (μ_{eff}) d'un ion peut être calculé en utilisant la relation $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$ dans l'unité de μ_B , mais il ne correspond pas aux valeurs expérimentales pour la plupart des éléments de transition. Ceci est dû à l'important effet de champ cristallin, qui domine l'énergie de couplage spin-orbite de Hund dans les éléments de transition $3d$ et donc le moment angulaire orbital est éteint ($L = 0$). Par conséquent, μ_{eff} est généralement calculé à l'aide de la relation $\mu_{eff}(\mu_B) = g\sqrt{S(S+1)}$. Ici, J et S font référence aux nombres quantiques correspondant au moment angulaire total et au moment angulaire de spin des électrons, respectivement. Une autre série intéressante d'éléments ayant de forts moments magnétiques est celle des terres rares, où le magnétisme provient de la coquille $4f$. Contrairement aux éléments de transition, ici les niveaux $4f$ sont profondément à l'intérieur à partir de l'orbitale la plus externe, c'est-à-dire avec un chevauchement négligeable avec la configuration électronique des ions voisins et donc ils ne montrent pas d'effet de champ cristallin. Dans cette classe de matériaux, μ_{eff} peut être calculé en utilisant la relation générale, $\mu_{eff}(\mu_B) = g\sqrt{J(J+1)}$ [46].

I.6.1. Distorsion Jahn-Teller

Dans certains des éléments de transition $3d$ pour un état de valence spécifique d'un ion, les électrons occupent de manière asymétrique l'orbitale dégénérée t_{2g} ou e_g , ce qui entraîne une énergie électronique nette plus importante dans le système. Afin de réduire l'énergie globale, le système subit une distorsion du réseau soit par étirement, soit par compression de leur liaison, de sorte que la dégénérescence des orbitales ci-dessus soit levée. Cette distorsion est connue sous le nom de JTD [48]. Le processus ci-dessus conduit à une réduction globale de l'énergie du système.

Dans l'environnement octaédrique, la JTD (la plus prononcée) est observée lorsqu'un nombre impair d'électrons occupe les orbitales e_g , c'est-à-dire lorsque l'ion présente une dégénérescence orbitale dans les orbitales e_g . Cependant, les ions avec une dégénérescence orbitale dans les orbitales t_{2g} montrent une très faible JTD puisque ces orbitales ne pointent pas directement vers les ligands (orbitales non liantes) et sont plus faibles en énergie. Les complexes à haut spin avec des électrons d^4 , d^9 (Mn^{+3} , Cu^{+2} , etc.) et les complexes à faible

spin avec des électrons d^7 (Co^{+2}) dans un environnement octaédrique subissent une forte JTD. Par exemple, dans le cas de la configuration d^4 , trois électrons occupent les orbitales t_{2g} et le quatrième électron a la dé régularité orbitale de e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}). Afin de lever la dégénérescence orbitale, les JTD étirent les octaèdres dans la direction z et ce processus conduit à une énergie plus faible de d_{z^2} en raison d'un chevauchement plus faible avec les ligands adjacents. Ainsi, le quatrième électron occupe le niveau d_{z^2} et ce processus conduit à une réduction globale de l'énergie. Ce processus est illustré à la Figure (I.8) [48]. A l'inverse, dans certains systèmes, l'énergie nette est réduite en comprimant les octaèdres, où l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ sera abaissée et le quatrième électron occupera cette orbitale plutôt que celle du niveau d_{z^2} [50].

Dans un environnement tétraédrique, les orbitales t_{2g} sont plus proches de la distribution des électrons dans les orbitales $2p$ des ligands (oxygène) et dirigées les unes vers les autres par rapport aux orbitales e_g et donc les orbitales t_{2g} sont à un niveau d'énergie plus élevé. Ainsi, ici, une forte JTD ne se produit que pour les configurations qui sont dégénérées par rapport à l'orbitale t_{2g} . Les complexes à haut spin avec des électrons d^3 , d^4 , d^8 , d^9 et les complexes à faible spin avec des électrons d^5 , d^6 , d^8 , d^9 dans un environnement tétraédrique subissent une forte JTD. Les composés spinelles ayant des ions actifs de Jahn-Teller, tels que Ni^{+2} , Cu^{+2} et Fe^{+2} sur le site tétraédrique provoquent une distorsion cubique à tétragonale. Par exemple, les chromites spinelles NiCr_2O_4 , FeCr_2O_4 et CuCr_2O_4 subissent une distorsion cubique à tétragonale à 310 K, 140 K et 853 K, respectivement, lorsque la température diminue. Dans NiCr_2O_4 et FeCr_2O_4 , la JTD est de type élongation tandis que dans CuCr_2O_4 , elle est de type compression [15, 37, 50].

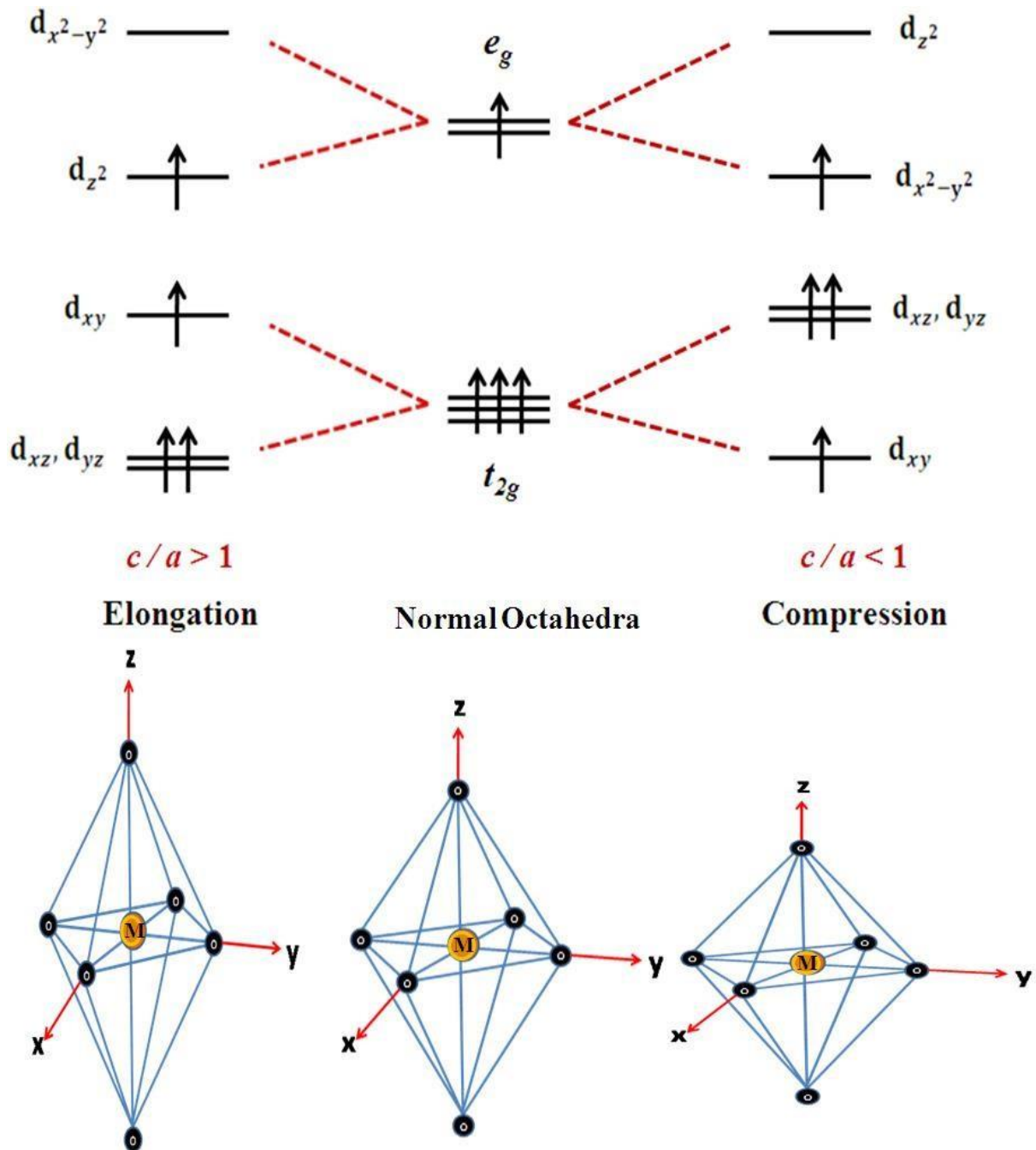


Figure I.8 : Scission supplémentaire des états t_{2g} et e_g dans les ions de configuration d^4 en raison de la JTD[2].

I.6.2. Interactions d'échange magnétique

L'aimantation spontanée observée dans les matériaux ferromagnétiques (FM) et ferrimagnétiques (FIM) et la disparition de l'aimantation nette dans les matériaux antiferromagnétiques (AFM) en dessous de leur température d'ordre respective sont expliquées sur la base de diverses interactions à longue portée entre les moments magnétiques. Ici, le champ moléculaire ou le champ d'échange appelé champ moléculaire de Weiss est responsable de leurs états magnétiquement ordonnés. En 1928, Heisenberg a expliqué ce champ moléculaire sous l'angle de la mécanique quantique et l'a appelé interaction d'échange [46]. L'interaction d'échange est dirigée par l'interaction de coulomb et le principe d'exclusion de Pauli. Selon le modèle d'Heisenberg, l'énergie entre les atomes i et j ayant des spins électroniques S_i et S_j est définie comme suit:

$$E_{exch} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} S_i S_j \quad (I.1)$$

où, J_{ij} est l'intégrale d'échange liée au chevauchement de la distribution de charge des atomes i et j . Pour $J_{ij} > 0$, l'alignement parallèle (FM) des vecteurs de spin est énergétiquement favorable et conduit à une énergie plus faible. En revanche, pour $J_{ij} < 0$, l'alignement antiparallèle (AFM et FIM) des spins est énergétiquement favorable [48]. Différents types d'interactions magnétiques à l'échelle microscopique sont responsables de l'ordonnement magnétique à longue distance. Dans cette section, certaines des interactions d'échange magnétique importantes sont brièvement décrites.

I.6.3. Interaction d'échange direct

Dans l'interaction par échange direct, deux atomes magnétiques voisins interagissent par le chevauchement direct de leurs fonctions d'onde électroniques. Elle n'implique donc pas d'ions intermédiaires et fonctionne généralement entre des moments suffisamment proches pour que leurs fonctions d'onde se chevauchent suffisamment. Le principe d'exclusion de Pauli éloigne les électrons aux spins parallèles les uns des autres afin de réduire la répulsion coulombienne. Ainsi, l'interaction d'échange direct favorise principalement la configuration de spin antiparallèle. Dans la plupart des matériaux, en raison du chevauchement direct insuffisant des fonctions d'onde électroniques des atomes magnétiques voisins, l'interaction d'échange direct n'est pas un mécanisme important pour contrôler leurs propriétés magnétiques. En outre, les fonctions d'onde des électrons magnétiques " d " ou " f " diminuent exponentiellement dans l'espace. Par conséquent, le chevauchement des fonctions d'onde des ions magnétiques est très faible et conduit donc à une interaction d'échange direct très faible.

I.6.4. Interaction du super échange

Il s'agit d'une interaction d'échange indirect où l'interaction d'échange entre deux ions magnétiques non voisins est médiée par un ion non magnétique situé entre eux. L'interaction de super-échange est une interaction à longue distance. Selon le modèle de Kramers [51], l'interaction entre les cations ayant plus de la moitié d'une coquille d remplie donne lieu à l'interaction AFM, tandis que cette interaction entre les cations ayant moins de la moitié d'une coquille d remplie donne lieu à l'interaction FM. D'autre part, Slater [52], Goodenough et Loeb [53, 54] ont proposé que l'interaction AFM soit également permise entre les cations ayant moins de la moitié d'une coquille d remplie.

Pour comprendre le mécanisme de l'interaction de super-échange, nous avons pris l'exemple de l'interaction entre deux orbitales $Mn-3d$. Lorsque les spins des noyaux des cations magnétiques sont antiparallèles l'un à l'autre à travers un ion intermédiaire non magnétique comme l'oxygène, l'interaction AFM est facilitée en raison du fort couplage de Hund. Selon la règle de Hund, chacun des cinq électrons $3d$ de Mn^{+2} occupe une orbitale $3d$ différente afin de s'aligner parallèlement les uns aux autres. Si l'ion Mn^{+2} le plus à gauche a un spin ascendant, comme le montre la Figure (I.9)(a), l'ion oxygène voisin donne son électron $2p$ à spin descendant et forme une liaison covalente partielle. Cette liaison covalente n'est possible que lorsque l'ion oxygène donne son électron de spin inférieur, car toutes les orbitales du Mn^{+2} (côté gauche) contiennent déjà des électrons de spin supérieur. De même, l'électron de spin supérieur restant dans l'orbitale $2p$ de l'oxygène est donné à l'ion Mn^{+2} suivant dans la chaîne. Selon le même argument, la liaison ne peut se produire que si les électrons de l'ion Mn^{+2} suivant ont un spin inférieur. Cette interaction médiée par l'oxygène conduit à un alignement AFM global entre les deux ions Mn^{+2} [55].

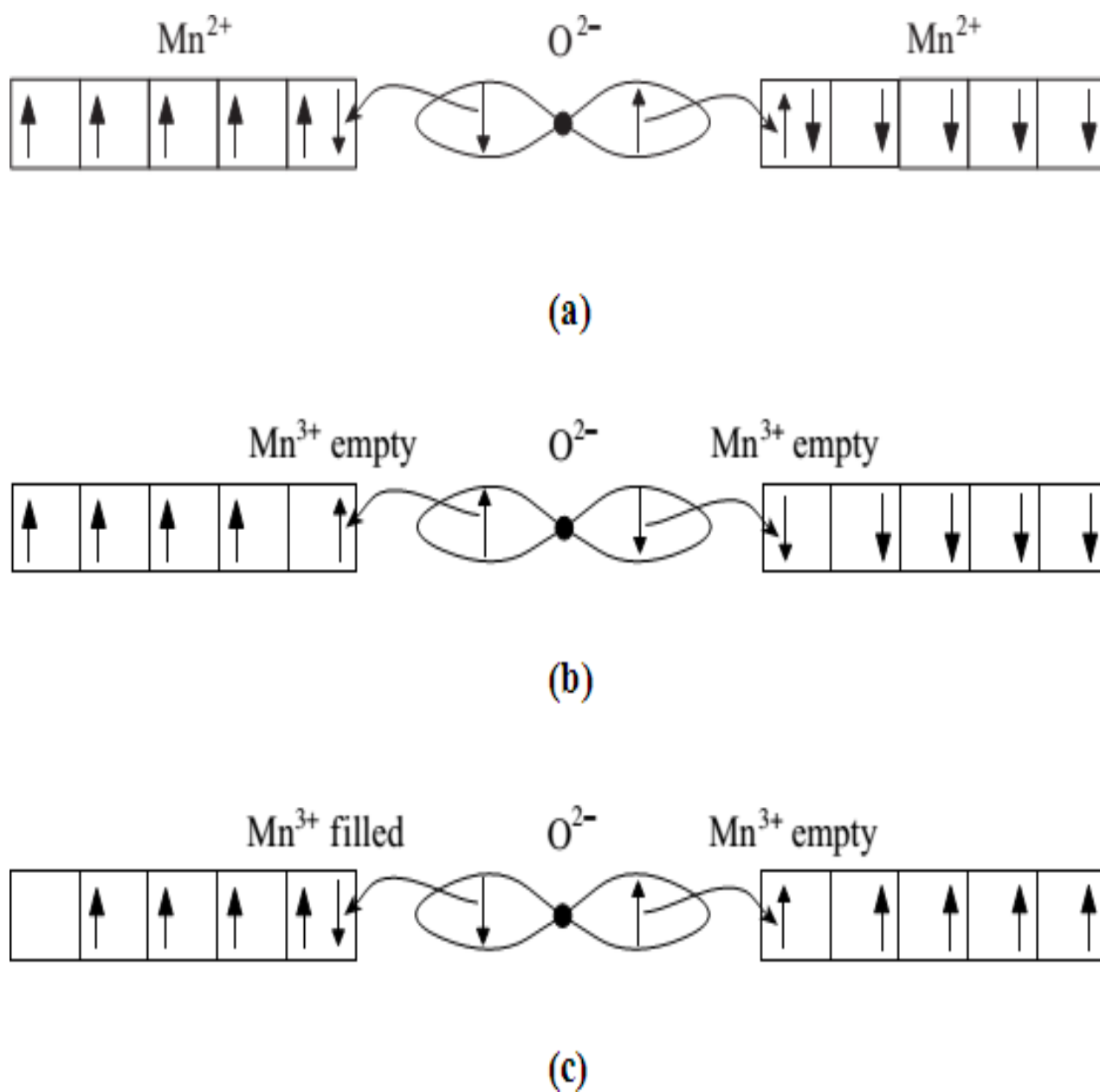


Figure I.9: Schéma des interactions de super-échange (a), (b) AFM et (c) FM [55].

Si l'orbitale $3d$ du Mn est moins de la moitié remplie, le couplage médié par l'oxygène entre les ions Mn voisins peut être soit FM soit AFM, selon que le sous-niveau vide ou rempli des orbitales $3d$ du Mn pointe vers les électrons de l'orbitale $2p$ de l'oxygène. Si les ions Mn^{+3} des deux côtés de l'oxygène dirigent leur orbitale d vide respective vers l'orbitale $2p$ de l'oxygène, cela conduit à une interaction AFM comme le montre la Figure (I.9) (b). D'autre part, si l'un des ions Mn^{+3} pointe le sous-niveau $3d$ partiellement rempli (c'est-à-dire avec un électron) vers l'orbitale $2p$ de l'oxygène tandis que l'autre ion Mn^{+3} pointe son sous-niveau $3d$ vide vers l'orbitale $2p$ de l'oxygène, alors cet arrangement conduira à un couplage FM comme le montre la Figure (I.9)(c). Dans les deux cas, le couplage est autorisé de sorte que la règle de Hund et le principe d'exclusion de Pauli ne sont pas violés [55].

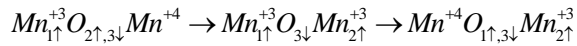
Le super-échange peut également être décrit par un Hamiltonien de Heisenberg, dans lequel le signe de J_{ij} est déterminé par l'angle de liaison métal-oxygène-métal et la configuration de l'électron d sur le métal de transition. Selon les règles semi empiriques Goodenough-Kanamori- Anderson, les angles de liaison métal-oxygène-métal de 180° entre des ions métalliques identiques ayant tous les deux une configuration d'électrons que les orbitales soient remplies ou vides conduisent à des interactions AFM, tandis qu'un angle de 90° donne lieu à des interactions FM [55].

Dans les composés spinelles, les cations des sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) sont liés par des ions O^{2-} . Dans les spinelles avec des ions magnétiques dans les sites A et B, l'interaction de super-échange à travers les réseaux A- O^{2-} -B est la plus forte et donne lieu à l'ordre FIM. Des interactions à travers d'autres réseaux tels que B- O^{2-} -B et A- O^{2-} -A sont également possibles. Dans les ferrites, l'angle A- O^{2-} -B est d'environ 120° et donne lieu à une interaction AFM interaction de super-échange. D'autre part, les angles B- O^{2-} -B sont proches de 90° et donc ils interagissent de manière ferromagnétique. Dans certaines chromites spinelles, l'interaction AFM se produit également à travers les réseaux B- O^{2-} -B en raison de l'inclinaison du spin. Par exemple, dans $NiCr_2O_4$, l'interaction AFM existe au sein des sites B en raison de l'inclinaison des moments du site B, mais cette interaction est plus faible que celle entre A et B. Comparée à celle entre les ions des sites A et B [56].

I.6.5. Interaction double échange

L'interaction à double échange se produit dans les matériaux à valence mixte, c'est-à-dire dans les matériaux où les ions magnétiques peuvent exister dans plus d'un état d'oxydation. Il s'agit également d'une interaction d'échange indirect, mais avec un transfert d'électron d'un ion magnétique à un autre ion magnétique par le biais d'un ion intermédiaire non magnétique. Zener [57, 58]. Exemple typique d'interactions à double échange entre les

ions Mn^{+3} et Mn^{+4} à travers l'ion O^{2-} est illustré à la Figure (I.10)(a). Ici O^{2-} cède son électron de spin-up à Mn^{+4} et ceci est suivi par le transfert d'un électron de spin up de Mn^{+3} à O^{2-} . A la fin du processus du processus, Mn^{+4} se réduit en Mn^{+3} et Mn^{+3} s'oxyde en Mn^{+4} . En raison du processus en deux étapes d'échange d'électrons, il est appelé interaction à double échange. Le modèle de Zener prévoit que les électrons porteurs ne peuvent sauter entre deux ions Mn que si les spins de leurs électrons centraux sont parallèles entre eux. Si les spins du Mn ne sont pas parallèles, le transfert d'électrons devient difficile en raison d'un fort couplage de Hund onsite, comme le montre la Figure (I.10)(b). Le transfert d'électrons est également plus difficile si la liaison Mn-O-Mn est considérablement courbée par rapport à 180° . Une telle déviation des angles de liaison affecte le chevauchement des orbitales Mn- d et oxygène $-2p$. Ainsi, l'interaction à double échange donne toujours lieu au ferromagnétisme. Le mouvement de l'électron peut être montré comme suit, $Mn_{1\uparrow}^{+3}O_{2\uparrow,3\downarrow}Mn^{+4} \rightarrow Mn^{+4}O_{1\uparrow,3\downarrow}Mn_{2\uparrow}^{+3}$ où les spins des électrons sont marqués de la manière suivante 1, 2 et 3. Anderson et Hasegawa[58] ont présenté en détail le mécanisme de double échange en visualisant un processus de second ordre dans lequel le transfert d'électrons se déroule comme suit:



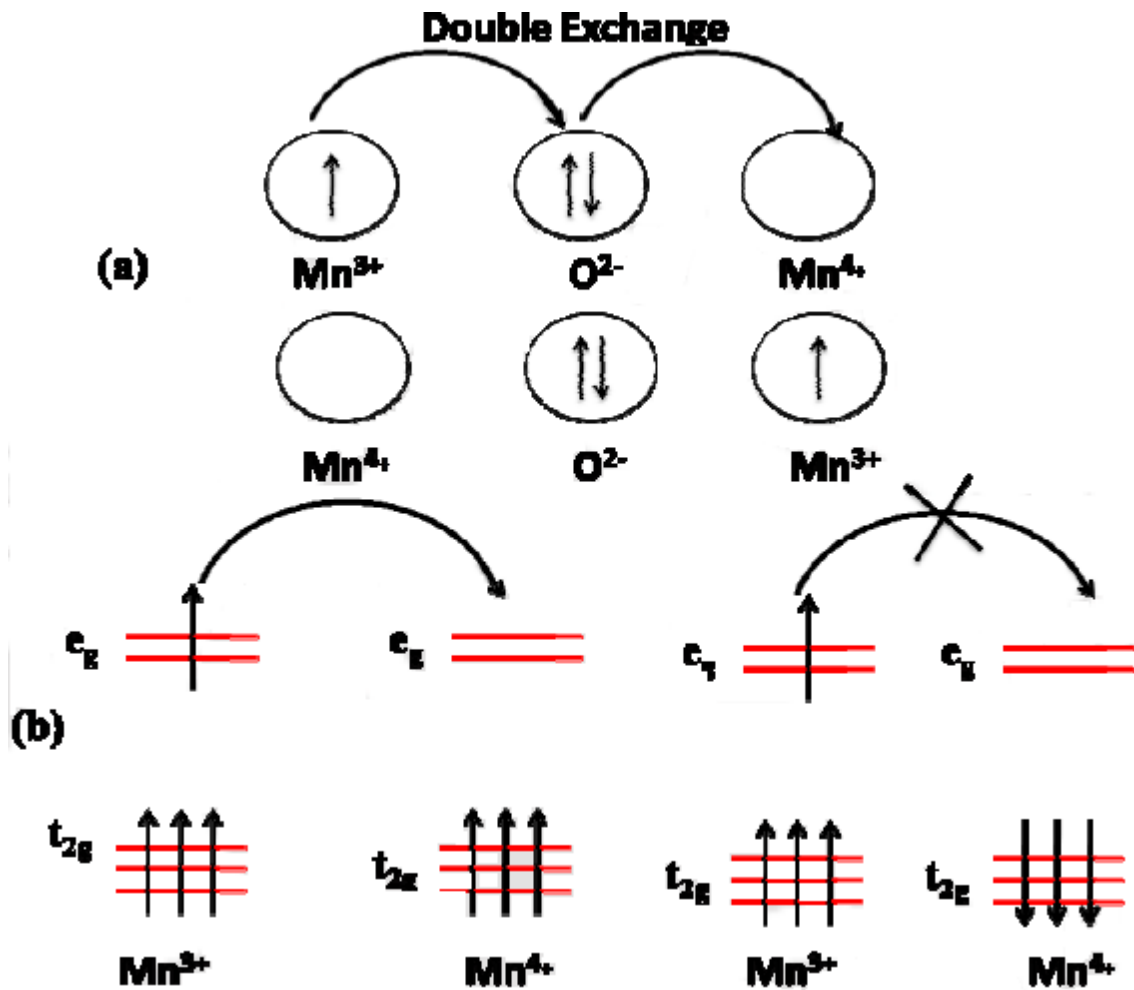


Figure I.10 : (a) Esquisse de l'interaction à double échange qui implique deux ions Mn et un ion O. (b) La mobilité des électrons e_g améliore si les spins localisés sont polarisés et parallèles les uns aux autres[2].

I.6.6. Interaction d'échange anisotrope

L'interaction d'échange anisotrope a été proposée par Dzyaloshinsky-Moriya et est donc également connue sous le nom d'interaction Dzyaloshinsky-Moriya (DM) [60, 61]. Ce mécanisme d'échange conduit à l'inclinaison des moments magnétiques des spins antiparallèles l'un vers l'autre et donne donc lieu à un moment magnétique net. Cependant, un tel arrangement de spins inclinés n'est possible que si la symétrie du cristal magnétique reste la même que celle du cristal original ayant des spins antiparallèles. L'énergie d'échange entre les moments magnétiques dans cette configuration inclinée peut s'écrire comme suit:

$$H_{DM} = \vec{D}(\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) \quad (I.2)$$

Où \vec{S}_1 et \vec{S}_2 sont les spins de deux ions magnétiques en interaction et \vec{D} est le vecteur DM. Vecteur \vec{D} disparaît lorsque le champ cristallin présente une symétrie d'inversion par rapport au point central reliant les deux ions magnétiques. En général, \vec{D} est parallèle ou perpendiculaire à la ligne reliant les deux spins, selon la symétrie. L'interaction DM tente d'aligner \vec{S}_1 et \vec{S}_2 à angle droit l'un par rapport à l'autre dans un plan perpendiculaire à \vec{D} . Son effet est donc très souvent d'incliner (c'est-à-dire de faire légèrement tourner) les spins d'un petit angle. Il se produit couramment dans les antiferromagnétiques et se traduit alors par une petite composante FM des moments qui est produite perpendiculairement à l'axe de spin de l'antiferromagnétique. Cet effet est connu sous le nom de ferromagnétisme faible. Certains cristaux AFM comme α -Fe₂O₃, Cr₂O₃, MnCO₃, CoCO₃, etc. présentent un tel comportement FM faible [48, 62].

I.7. Ordres magnétiques

Les matériaux diamagnétiques et paramagnétiques (PM) peuvent être décrits avec succès en les considérant comme des moments magnétiques isolés. Mais comme nous l'avons vu plus haut, la forte interaction d'échange entre les moments magnétiques des différents ions/atomes dans les matériaux FM, AFM et FIM conduit à un magnétisme collectif et donc à une mise en ordre magnétique en dessous d'une température caractéristique appelée température de transition. Dans la section ci-dessus, diverses interactions magnétiques ont été examinées. Ainsi, dans cette section, les différents ordres magnétiques causés par ces interactions magnétiques sont présentés.

I.7.1. Matériaux diamagnétiques

Les matériaux diamagnétiques ne contiennent pas d'électrons non appariés et donc pas de moment magnétique net permanent par atome. Dans ce cas, sous l'application d'un champ magnétique externe, un moment magnétique est induit dans la direction opposée à celle du champ appliqué. Ce comportement peut être compris en considérant la loi de Lenz en électrodynamique. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué à un matériau ayant une configuration électronique à coquille fermée, la direction du mouvement orbital des électrons se réarrange de telle sorte qu'un moment magnétique est induit, qui s'oppose au champ magnétique initial appliqué.

Le moment diamagnétique persiste tant que le champ magnétique est appliqué. Le diamagnétisme est une propriété inhérente à tous les matériaux, mais il est souvent masqué par d'autres types de magnétisme [62].

La susceptibilité des matériaux diamagnétiques a été expliquée pour la première fois par Langevin [63]. Le site équation de Langevin pour un matériau diamagnétique ayant un nombre N d'atomes par unité de volume et un nombre Z d'électrons complètement remplis par atome peut s'écrire comme suit:

$$\chi = -\frac{\mu_0 NZe^2}{6m} \bar{r}^2 \quad (\text{I.3})$$

Où, μ_0 est la perméabilité de l'espace libre, e est la charge de l'électron, m est la masse de l'électron et \bar{r}^2 est le rayon carré moyen de l'orbite de l'électron. La susceptibilité diamagnétique est généralement assez faible et est de l'ordre de 10^{-5} ou 10^{-6} (unité en cgs) et, est principalement indépendante de la température.

Le seul type de matériau connu pour présenter un fort diamagnétisme est le supraconducteur. Les autres exemples de substances diamagnétiques sont He, Ne, Ar, etc. ayant une configuration électronique à enveloppe fermée, les gaz polyatomiques H_2 , N_2 , etc. ayant des électrons à enveloppe fermée en raison de la nature de la formation des molécules et les solides ioniques comme NaCl ayant des électrons à enveloppe fermée en raison du transfert d'électrons pendant la liaison ionique. La formation d'une liaison covalente conduit à une configuration de coquille fermée dans C, Si et Ge [47].

I.7.2. Matériaux paramagnétiques

Dans certains matériaux, chaque atome ou ion présente un moment magnétique en

raison de sa configuration électronique non appariée et du spin net et du moment orbital associés. Toute fois, en l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques s'orientent dans des directions aléatoires de telle sorte qu'ils s'annulent mutuellement ; le moment magnétique net est donc nul. Lorsque le champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques ont tendance à s'orienter dans la direction du champ appliqué. Mais l'énergie thermique résiste à leur orientation complète dans la direction du champ. Il en résulte un alignement partiel des moments dans la direction du champ et donc une petite susceptibilité positive. Avec l'augmentation du champ appliqué ou la diminution de la température, le degré d'alignement augmente et le moment magnétique net augmente également. Ainsi, la magnétisation du matériau PM est directement proportionnelle à H/T [48].

La susceptibilité de la PM selon l'approche classique (équation de Langevin) est donnée comme suit:

Où, N est le nombre de dipôles magnétiques (ions magnétiques) par unité de volume ayant chacun un moment magnétique de μ . L'Eq. (I.4) démontre que la susceptibilité magnétique est inversement proportionnelle à la température et est connue sous le nom de loi de Curie [63].

La susceptibilité de la PM à faible champ magnétique, en considérant l'approche de mécanique quantique est donnée comme suit:

$$\chi = -\frac{\mu_0 N g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} \quad (\text{I.5})$$

Où, g est le facteur de Lande qui s'écrit comme suit:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{I.6})$$

Les sels d'éléments de transition, les sels et oxydes de terres rares et les éléments de terres rares sont fortement PM. D'autres exemples des matériaux PM sont le platine, l'aluminium, l'oxygène. Dans les sels de métaux de transition tels que les chlorures, les sulfates et les carbonates de manganèse, de chrome, de fer et de cuivre, les moments PM résident respectivement sur les ions Cr^{+3} , Mn^{+2} , Fe^{+2} et Cu^{+2} [47].

I.7.3. Matériaux ferromagnétiques

Dans les matériaux FM, les spins des électrons non appariés s'alignent parallèlement les uns aux autres dans une région appelée domaine magnétique en raison de la présence de fortes forces d'échange (champ moléculaire) entre eux. Les matériaux FM présentent donc une magnétisation spontanée à l'intérieur d'un domaine, même en l'absence de champ

magnétique externe. Mais en raison de l'orientation aléatoire des différents domaines la magnétisation nette est nulle. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, tous les domaines s'alignent dans la direction du champ et une grande susceptibilité positive est observée. Cet alignement tend à persister même après la suppression du champ magnétique, ce qui donne lieu à une hystérésis magnétique [47].

Selon la théorie du champ moléculaire, les moments magnétiques s'alignent parallèlement les uns aux autres en raison de la présence du champ moléculaire $H_m = \lambda M$. Ici, λ est une constante positive et M est la magnétisation du matériau. Un tel comportement FM est observé en dessous de la température de transition T_C . Pour $T > T_C$, ils se comportent généralement comme un paramagnétique et suivent la loi de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_c} \quad (I.7)$$

où, C et θ_c sont la constante de Curie et la température de Curie, respectivement. Ici,

$$C = -\frac{\mu_0 N g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B} \text{ ou } C = -\frac{\mu_0 N \mu^2}{3k_B}. \text{ Fe, Ni et Co sont des matériaux FM courants avec des}$$

valeurs typiques de θ_c de 1043 K, 1394 K et 631 K, respectivement [47].

I.7.4. Matériaux antiferromagnétiques

Dans une substance AFM, les moments magnétiques des atomes/ions à certains sites cristallographiques particuliers s'alignent de manière antiparallèle les uns par rapport aux autres de sorte que le moment magnétique net devient nul. De tels comportements sont observés en dessous d'une certaine température connue sous le nom de température de Néel (T_N) et au-dessus, elle se comporte comme un paramagnétique. Sous l'effet d'un champ magnétique appliqué, ils donnent lieu à une petite susceptibilité positive. La susceptibilité magnétique dans la région PM d'une telle substance s'écrit comme suit :

$$\chi = \frac{C}{T + T_N} \quad (I.8)$$

Parmi les exemples de matériaux AFM, on peut citer le MnF_2 , le MnO , le CoO , le FeO , le Cr_2O_3 , le $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, etc. avec une avec des températures de Néel respectives de 67 K, 116 K, 292 K, 116 K, 307 K et 950 K [47].

I.7.5. Ferrimagnétique Matériels

Le ferrimagnétisme est un type particulier d'antiferromagnétisme où les moments magnétiques des atomes sur des sites cristallographiques particuliers sont alignés de manière antiparallèle, mais en raison de leurs magnitudes différentes, la magnétisation nette n'est pas nulle. Contrairement aux matériaux AFM, les différents sites de sous-réseau dans les

matériaux FIM sont cristallographiquement différents. Par conséquent, le champ moléculaire dans un matériau FIM diffère selon les sous-réseaux. La dépendance de la température des magnétisations des sous-réseaux diffère également. Dans un matériau FIM avec deux sous-réseaux A et B, le moment magnétique net est la différence entre les deux moments de sous-réseau, c'est-à-dire $M = M_A - M_B$ [46, 47].

La plupart des matériaux FIM sont des isolants électriques et sont utiles pour de nombreuses applications pratiques. Les ferrites cubiques spinelles de formule générale AB_2O_4 ont été les premiers matériaux de ce type. D'autres exemples de matériaux FIM sont les ferrites hexagonales comme $BaFe_{12}O_{19}$ et les grenats comme $Y_3Fe_5O_{12}$ [47].

Étant donné que les différents sous-réseaux des matériaux FIM sont cristallographiquement différents, leur champ moléculaire est intrinsèquement plus compliqué par rapport à celui des matériaux AFM. Cela signifie que dans un matériau FIM avec deux sous-réseaux A et B, l'interaction A-A sera différente de l'interaction B-B, même si les ions impliqués sont identiques. Selon la théorie de Néel les champs moléculaires locaux aux sites A et B sont donnés par [47],

$$H_A = \gamma(\alpha M_A - M_B) \quad (I.9)$$

$$H_B = -\gamma(M_A - \beta M_B) \quad (I.10)$$

Où, M_A et M_B sont la magnétisation du sous-réseau A et B respectivement, et est valeur absolue du coefficient de champ moléculaire correspondant à l'interaction d'échange magnétique A-B. Les α et β sont les coefficients de champ moléculaire pour les intra-sous-réseaux A-A et B-B normalisés par le γ . Les magnétisations des sous-réseaux A et B dépendent de la fonction de Brillouin $B_S(x)$ par rapport à la température (T) et au champ magnétique externe (H) et sont données par

$$M_A = \lambda N g \mu_B S_A B_{S_A} \left(\frac{g \mu_B S_A (H + H_A)}{k_B T} \right) \quad (I.11)$$

$$M_B = \delta N g \mu_B S_B B_{S_B} \left(\frac{g \mu_B S_B (H + H_B)}{k_B T} \right) \quad (I.12)$$

Où N est le nombre total d'ions magnétiques par unité de volume et S_A et S_B sont les moments angulaires de spin pour les sites A et B respectivement. Les λ et δ sont les fractions molaires des

ions magnétiques sur les sites A et B de sorte que $\lambda + \delta = 1$ [64].

Les aimantations des sous-réseaux données par l'équation (I.11) et l'équation (I.12) dépendent des valeurs des paramètres α , β , λ , δ , S_A et S_B . La forme de la courbe pour le sous-réseau A sera donc généralement différente de celle du sous-réseau B. Puisque la courbe d'aimantation

résultante est la différence entre ces deux courbes, de petits changements dans les formes des courbes de sous-réseau peuvent produire des courbes d'aimantation résultante assez inhabituelles. En raison de ces comportements, les matériaux FIM deviennent des matériaux magnétiques très intéressants où souvent l'aimantation résultante disparaît au-dessous de la température de transition et devient ensuite négative. La température à laquelle la température à laquelle la résultante devient nulle est appelée la température de compensation à laquelle les aimantations opposées du sous-réseau sont exactement équilibrées (Figure I.11). Pour des températures supérieures et inférieures à la température de compensation, l'aimantation d'un des sous-réseaux domine sur l'autre [47, 64, 65].

Toutes les chromites spinelles, ACr_2O_4 , dont les sites A sont occupés par des ions magnétiques entrent dans cette catégorie de matériaux magnétiques.

χ μ

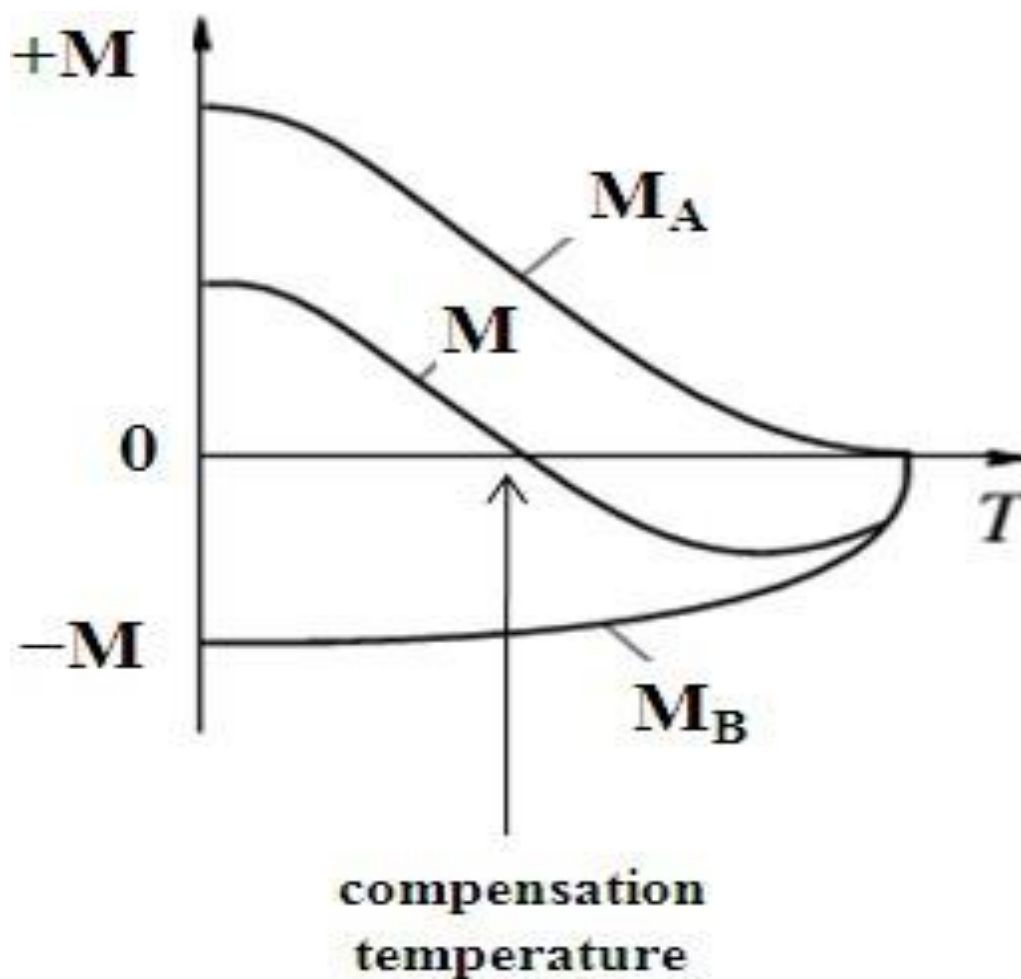


Figure I.11 : Courbes schématiques des magnétisations spontanées des sous-réseaux A et B, et les aimantations de saturation résultantes pour un aimant ferromagnétique présentant un comportement de compensation [65].

Références

- [1] J.F. Shackelford, Introduction to Materials Science for Engineers, Prentice Hall, (2009).
- [2] Junmoni Barman.thèse d'état. Institut indien de technologie de Guwahati781039.(2017).
- [3] H.R. Allcock, Introduction to Materials Chemistry; Wiley Hoboken, (2008).
- [4] J. L. G. Fierro, Metal Oxides: Chemistry and Applications, CRC Press, (2006).
- [5] B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S.P. Parkin, B.A. Gurney, D.R. Wilhoit, D. Mauri, Phys. Rev. B 43 ,1297 (1991).
- [6] J.C.S. Kools , IEEE Trans. Magn. 32 ,3165 (1996) .
- [7] J. Nogués, V. Skumryev , J. Sort, S. Stoyanov, D. Givord, Phys. Rev. Lett. 97 ,157203 (2006).
- [8] S.M. Wu, S.A. Cybart, D. Yi, J.M. Parker, R. Ramesh, R.C. Dynes, Phys. Rev. Lett. 110,067202 (2013).
- [9] S.M. Wu, S.A. Cybart, P. Yu, M.D. Rossell, J.X. Zhang, R. Ramesh, R.C. Dynes, Nat. Mater. 9 ,756 (2010).
- [10] W.H. Bragg, Philos. Mag. 30 ,305 (1915).
- [11] S. Nishikawa, Proc. Tokyo Math-Phys. SOC. 8 , 199 (1915).
- [12] A.P. Ramirez, R.J. Cava, J. Krajewski, Nature 386 ,156 (1997).
- [13] R. Basu, C. Felser, A. Maignan, R. Seshadri, J. Mater. Chem. 10 (2000) 1921.
- [14] E.G. Moshopoulou , J. Am. Ceram. Soc. 82 , 3317 (1999).
- [15] K. Ohgushi, Y. Okimoto, T. Ogasawara, S. Miyasaka, Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 034713 (2008).
- [16] E.J.W. Verwey, P.W. Haayman, Physica 8 ,979 (1941).
- [17] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.P. He, T. Arima, Y. Tokura, Phys. Rev. Lett.96, 207204 (2006).
- [18] N. Sakamoto, J. Phys. Soc. Jpn. 17 ,99 (1962).
- [19] K. Maaz, W. Khalid, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, J. Liu, J.L. Duan, Physica E: Low Dimens. Syst. Nanostruct. 41 ,593 (2009).
- [20] N. Menyuk, K. Dwight, D.G. Wickham, Phys. Rev. Lett. 4 ,119 (1960).
- [21] O. Crottaz, F. Kubel, H. Schmid , J. Mater. Chem. 7 , 143 (1997).
- [22] S. Klemme, J.C. van Miltenburg , Phys. Chem. Minerals 29 , 663 (2002).
- [23] M.R. Suchomel, D.P. Shoemaker, L. Ribaud, M.C. Kemei, R. Seshadri, Phys. Rev. B 86,054406 (2012).
- [24] K. Singh, A. Maignan, C. Simon, C. Martin, Appl. Phys. Lett. 99 ,172903 (2011).
- [25] V. Kocsis, S. Bordacs, D. Varjas, K. Penc, A. Abouelsayed, C.A. Kuntscher, K. Ohgushi, Y. Tokura, I. Kezsmarki, Phys. Rev. B 87 ,064416 (2013) .

- [26] A. Maignan, C. Martin, K. Singh, C. Simon, O.I. Lebedev, S. Turner, *J. Solid State Chem.* 195, 41 (2012).
- [27] N. Mufti, A.A. Nugroho, G.R. Blake, T.T.M. Palstra, *J. Phys.: Condens. Matter* 22,075902 (2010).
- [28] K. Dey, S. Majumdar, S. Giri, *Phys. Rev. B* 90, 184424 (2014).
- [29] T. Suzuki, K. Adachi, T. Katsufuji, *J. Magn. Mater.* 310, 780 (2007).
- [30] R. Padam, S. Pandya, S. Ravi, A.K. Nigam, S. Ramakrishnan, A.K. Grover, D. Pal, *Appl. Phys. Lett.* 102, 112412 (2013).
- [31] H.G. Zhang, Z. Wang, E.K. Liu, W.H. Wang, M. Yue, G.H. Wu, *J. Appl. Phys.* 117, 17B735 (2015).
- [32] H.G. Zhang, W.H. Wang, E.K. Liu, X.D. Tang, G.J. Li, H.W. Zhang, G.H. Wu, *Phys. Status Solidi (b)* 250, 1287 (2013).
- [33] L.G. Wang, C.M. Zhu, Z.M. Tian, H. Luo, D.L.G.C. Bao, S.L. Yuan, *Appl. Phys. Lett.* 107, 152406 (2015).
- [34] L.Q. Yan, W. Ren, J. Shen, Z.H. Sun, F.W. Wang, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07A719.
- [35] C.M. Brent, E.D. Jennifer, S. Ram, E.M. Stoudenmire, P.R. Arthur, *J. Phys.: Condens. Matter* 21, 216007 (2009).
- [36] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish, *Phys. Rev.* 187, 747 (1969).
- [37] J.D. Dunitz, L.E. Orgel, *J. Phys. Chem. Solids* 3, 20 (1957).
- [38] K. Siratori, *J. Phys. Soc. Jpn.* 23, 948 (1967).
- [39] M. Tanaka, T. Tokoro, Y. Aiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* 21, 262 (1966).
- [40] Y.H. Zhou, Z.R. Yang, L. Li, Y.M. Xie, S. Lin, Y.P. Sun, Y.H. Zhang, *J. Magn. Mater.* 324, 3799 (2012).
- [41] G.T. Lin, X. Luo, Q.L. Pei, F.C. Chen, C. Yang, J.Y. Song, L.H. Yin, W.H. Song, Y.P. Sun, *RSC Adv.* 6, 56839 (2016).
- [42] R. Padam, D. Pal, S. Ravi, A.K. Grover, S. Ramakrishnan, *J. Supercond. Nov. Magn.* 26, 1607 (2013).
- [43] G. Lawes, B. Melot, K. Page, C. Ederer, M.A. Hayward, T. Proffen, R. Seshadri, *Phys. Rev. B* 74, 024413 (2006).
- [44] B.D. Hosterman, J.W. Farley, A.L. Johnson, *J. Phys. Chem. Solids* 74, 985 (2013).
- [45] G. Shirane, D.E. Cox, S.J. Pickart, *J. Appl. Phys.* 35, 954 (1964).
- [46] R.C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, Wiley Press, New York (2000).

- [47] B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, IEEE Press (2009).
- [48] S. Blundell, Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press (2001).
- [49] Y. Tokura, N. Nagaosa, Science 288 ,462 (2000).
- [50] B.J. Kennedy, Q. Zhou, J. Solid State Chem. 181 , 2227 (2008).
- [51] H.A. Kramers, Physica 1 ,182 (1934).
- [52] J.C. Slater, Quart. Progr. Rep. M. I. T. July 15,1; Oct. 15 1 (1953).
- [53] J.B. Goodenough, A.L. Loeb, Phys. Rev. 98 , 391 (1955).
- [54] J.B. Goodenough, Phys. Rev. 100 ,564 (1955).
- [55] N.A. Spaldin, Magnetic Materials: Fundamental and Applications, Cambridge University Press (2010).
- [56] K. Tomiyasu, I. Kagomiya, J. Phys. Soc. Jpn. 73 ,2539 (2004).
- [57] C. Zener, Phys. Rev. 81 ,440 (1951).
- [58] C. Zener, Phys. Rev. 82 ,403 (1951).
- [59] P.W. Anderson, H. Hasegawa, Phys. Rev. 100 ,675 (1955).
- [60] I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids 4 ,241 (1958).
- [62] T. Moriya, Phys. Rev. 120 ,91 (1960).
- [62] A.H. Morrish, The Physical principle of Magnetism, IEEE Press (2001).
- [63] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley Press, Singapore (2004).
- [64] A. Kumar, S.M. Yusuf, Phys. Rep. 556 ,1 (2015).
- [65] L.G. Antoshina, A.N. Goryaga, V.V. Sankov, Phys. Solid State 42 ,1488(2000).



Chapitre II
La théorie de la fonctionnelle de
La densité

II.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil puissant pour le calcul de l'état quantique des atomes, des molécules et des solides, et de la dynamique moléculaire *ab-initio*. Elle a été conçue dans sa version initiale naïve et approximative par Thomas et Fermi immédiatement après la fondation de la mécanique quantique, en 1927. Au milieu des années soixante, Hohenberg, Kohn et Sham d'une part, ont établi une théorie de la fonctionnelle de la densité logiquement rigoureuse de l'état fondamental quantique sur la base de la mécanique quantique, et d'autre part, guidés par cette construction, ont introduit une théorie explicite approximative appelée l'approximation de la densité locale LDA, qui, pour les calculs de l'état fondamental quantique de systèmes à plusieurs particules s'est avérée être supérieure aux théories de Thomas-Fermi et de Hartree-Fock. Depuis cette époque, la théorie de la fonctionnelle de la densité a gagné en popularité, et un flot de travaux de calcul en physique moléculaire et de l'état solide en a résulté. Motivé par son succès, il y a toujours eu une tendance à élargir les champs d'application de la théorie de la fonctionnelle de la densité, et dans ces développements, certains points qui étaient restés quelque peu obscurs dans la théorie de base, ont été mis en évidence de temps en temps.

II.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

La structure d'un corps solide est constituée d'atomes, ces derniers contenant des noyaux lourds chargés positivement et des électrons légers négatifs et chargés négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous avons affaire à un problème de $N+ZN$ particules en interaction électromagnétique. Il s'agit d'un problème à plusieurs corps, et parce que les particules sont si légères, la mécanique quantique est nécessaire : un problème quantique à plusieurs corps. Les états stationnaires avec des énergies définies, en particulier l'état fondamental du système sont obtenus comme solutions par l'équation de Schrödinger [1] :

$$H\Psi=E\Psi \quad (\text{II.1})$$

La variation par rapport à la fonction d'onde Ψ .

$$\Psi (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \dots \dots \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_{N_\alpha}) \quad (\text{II.2})$$

$\vec{r}_i, i = 1 \dots N_e$ (i les coordonnées des électrons et N_e est le nombre d'électrons)

$\vec{R}_I, I = 1 \dots N_\alpha$ (I les coordonnées des noyaux et N_α est le nombre d'atomes dans le système).

E est l'énergie totale du cristal.

Nous intéressons aux systèmes de N particules identiques (des électrons, par exemple) qui se déplacent dans un champ externe donné et qui interagissent entre eux avec des forces de paires. dans un champ extérieur donné et interagissant entre eux avec des forces de paires. L'hamiltonien pour ce cas est constitué de l'opérateur d'énergie cinétique T , de l'opérateur de potentiel U de l'interaction des particules avec le champ externe, et de l'interaction entre deux tel que:

$$H=T_e + T_z + U_e + U_z + U_{ez} \quad (\text{II.3})$$

1-L'énergie cinétique totale des électrons

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=0}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (\text{II.4})$$

m : la masse de l'électron

2- L'énergie cinétique totale des noyaux:

$$T_z = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right) \quad (\text{II.5})$$

M_{α} : la masse du noyau.

3-L'énergie d'interaction des électrons deux par deux $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$:

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad (\text{II. 6})$$

4- L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux :

$$U_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k U_{\alpha\beta} \quad (\text{II. 7})$$

Z_α et Z_β sont les nombres atomiques des noyaux α et β .

5- L'énergie d'interaction noyaux-électron :

$$U_{ez} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} U_{i\alpha} \quad (\text{II. 8})$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme:

$$(T_e + T_z + U_e + U_z + U_{ez})\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots) \quad (\text{II.9})$$

Il est hors de question de résoudre ce problème de manière exacte. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous devons faire des approximations à 3 niveaux différents.

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Les noyaux sont beaucoup plus lourds et donc beaucoup plus lents que les électrons. Nous pouvons donc les "geler" à des positions l'axées et supposer que les électrons sont en équilibre instantané avec eux. En d'autres termes, seuls les électrons sont conservés en tant que joueurs dans notre problème des nombreux corps.

Les noyaux sont privés de ce statut et, réduits à une source donnée de charge positive, ils deviennent "externes" à la matière. au nuage d'électrons. Après avoir appliqué cette approximation, il nous reste une collection de particules négatives en interaction avec NZ, se déplaçant dans le potentiel (maintenant externe ou donné) des noyaux[2].

Quelles sont les conséquences de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'hamiltonien (II.3)? Les noyaux ne bougent plus, leur énergie cinétique est nulle et le premier terme disparaît. Le dernier terme se réduit à une constante. Il nous reste l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel (maintenant externe) des noyaux. Nous l'écrivons formellement comme suit :

$$H_e = T_e + U_e + U_{ez} \quad (\text{II. 10})$$

Donc L'équation de Schrödinger s'écrit comme suit

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II. 11})$$

$$\left[\sum_{i=0}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=0}^{N_i} \sum_{\alpha=0}^{N_\alpha} \frac{z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right] \Psi_e = E_e(\vec{R}_\alpha^0) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_\alpha^0) \quad (\text{II. 12})$$

Le problème des corps multiples quantiques obtenu après l'approximation de premier niveau (Born-Oppenheimer) est beaucoup plus simple que le problème original, mais encore beaucoup trop difficile à résoudre. Il existe plusieurs méthodes pour réduire l'équation (II.3) à une forme approximative mais tractable. Une méthode historiquement très importante est la méthode Hartree-Fock (HF) [3].

II.4. L'approximation de Hartree-Fock

Il s'agirait toutefois, en général, d'une recherche trop restrictive. Le point est que dans la plupart des cas d'intérêt, l'hamiltonien H ne dépend pas des spins des particules : $v(\mathbf{r}, s = v(\mathbf{r}))$.

Par conséquent, le véritable état fondamental un spin total, tandis qu'un déterminant de Slater [3] de spin-orbitaux en général n'a pas un spin total défini ; plutôt un tel état propre de spin peut être construit comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater avec les mêmes orbitales spatiales mais différents états de spin à une particule occupés. Selon que le spin total de l'état fondamental est nul ou non nul, l'approche est appelée respectivement méthode de Hartree-Fock à enveloppe fermée et à enveloppe ouverte.

Nous limitons nos considérations au cas plus simple des coquilles fermées et nous verrons dans un instant que dans ce cas particulier, la méthode de Hartree-Fock ne peut pas être utilisée et nous verrons dans un instant que dans ce cas particulier, un déterminant de spin-orbitaux ferait l'affaire.

Dans ce cas, le nombre N de particules à demi-spin doit être pair car sinon le spin total serait à nouveau un demi-entier et ne pourrait pas être nul.

Un état de spin nul de deux demi-particules de spin est obtenu par la combinaison antisymétrique d'un spin up et d'un spin down.

$$\langle s_1 s_2 | S = 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (x^+(s_1) x^-(s_2) - x^-(s_2) x^+(s_1)) \quad (\text{II.13})$$

Par conséquent, un produit simple de N/2 paires de spin dans les états fournit un état (II.13) de spin normalisé à N particules a nulle qui est antisymétrique par rapport à l'échange de particules dans la paire et symétrique par rapport à l'échange de paires. (Il ne peut pas être symétrique ou antisymétrique par rapport à l'échange entre différentes paires.

Les deux particules dans l'état de spin (II.13) peuvent occuper la même orbitale spatiale $\bar{\Psi}_l$, ce qui maintient le caractère antisymétrique de la fonction d'onde de la paire

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II.14})$$

Si, pour un N pair, nous considérons un déterminant de Slater des orbitales de spin, où chaque orbite spatiale est occupée deux fois avec un spin up et un spin down, et on développe le déterminant en une somme sur les permutations de produits, alors une permutation dans une paire d'états doublement occupés ne change pas la partie spatiale de ces termes.

Pour la partie spin, ces permutations se combinent simplement à un produit de N/2 états de spin nul (II.13). Le déterminant total de Slater est donc une combinaison linéaire de produits d'états de spin zéro, donc il est lui-même un état de spin zéro dans ce cas particulier. De plus, en tant que déterminant de Slater, il possède la bonne antisymétrie correcte par rapport à toutes les opérations d'échange de particules. Par conséquent, un tel déterminant de Slater unique peut fournir une approximation de spin zéro à un état fondamental à enveloppe fermée. Maintenant, prenons (pour N pair) N/2 orbitales spatiales Ψ_i et construisons un déterminant de Slater avec les orbitales de spin $\Psi(r_i\sigma_i)$ dans les N/2 premières lignes et avec les orbitales de spin $\Psi(r_i\sigma_i)$ dans les N/2 rangées inférieures. En utilisant l'expansion de Laplace, ce déterminant de Slater [3], peut s'écrire comme suit :

$$\Psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \Psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_3\vec{\sigma}_3) & \Psi_{N_e}(\vec{r}_3\vec{\sigma}_3) & \dots & \dots & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{bmatrix} \quad (\text{II.15})$$

Où: est le nombre d'électrons, S (le spin) représenté $\vec{\sigma}_i$ et $\bar{\Psi}_l$ est la fonction d'onde mono-électronique, qui dépend des coordonnées spatiales \vec{r}_i du spin des électrons $\vec{\sigma}_i$.

Il y a N_e sélections différentes à additionner avec un signe choisi de manière appropriée pour chaque élément. Les éléments de la somme sont normalisés, et ils sont orthogonaux les uns par rapport aux autres en ce qui concerne leur dépendance vis-à-vis du spin, parce qu'ils diffèrent dans la sélection des variables des particules de spin up. Par conséquent, il n'y a donc pas d'éléments de matrice croisés pour tout opérateur indépendant du spin, et sa valeur d'espérance peut être calculée avec un seul terme de la somme de (II.15), tous les termes donnant le même résultat. la valeur d'espérance de l'hamiltonien (avec un potentiel externe (V_N) indépendant de s) dans l'état (II.15) est facilement obtenue pour être les équations de Hartree-Fock:

$$E_{\text{HF}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) - \sum_i \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r}') \quad (\text{II.16})$$

Ces trois termes sont appelés tour à tour énergie cinétique, énergie de Hartree, et énergie d'échange[4]. Somme des deux directions de spin pour chaque orbitale Ψ_i entraîne des facteurs 2 pour le terme à une particule, 4 pour le terme de Hartree, mais seulement 2 pour le terme d'échange parce que l'élément de matrice contenu n'est non nul si les deux particules en interaction ont la même direction de spin. (Rappelons que la partie interaction de l'hamiltonien est accompagnée d'un pré facteur 1/2).

Notez que les termes de Hartree et d'échange pour $i = j$ contiennent (apparemment à tort) l'auto-interaction[4-5].) l'auto-interaction d'une particule dans l'orbite Ψ_i avec elle-même. En fait, ces termes de la partie Hartree et de la partie échange s'annulent mutuellement en (II.16) et ne posent donc aucun problème. (Il y a bien sûr un terme avec $i = j$ mais des directions de spin opposées restant correctement dans la partie Hartree).

Afin de trouver le minimum de ce type d'expression, il faut faire varier les orbitales en les gardant orthonormées. Cependant, comme nous le savons déjà, le déterminant reste inchangé lors d'une orthogonalisation des orbitales, et donc il suffit de garder les orbitales normalisées tout en les faisant varier. Suivant une procédure variationnelle les équations de Hartree-Fock [4-5]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + \Psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \Psi_i + V_x(\vec{r}) \Psi_i = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.17})$$

Avec le potentiel de Hartree

$$V_H(\vec{r}_i) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.18})$$

Et potentiel d'échange

$$V_x(\vec{r}_i) = - \sum_i \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r}') \quad (\text{II.19})$$

Les équations de Hartree-Fock (II.17) ont la forme d'équations effectives à une seule particule.

$$F \Psi = E \Psi \quad (\text{II.20})$$

où l'opérateur de Fock [5] $F = -(1/2)\nabla^2 + V_{\text{eff}}$ est constitué de l'opérateur d'énergie cinétique et d'un opérateur de potentiel effectif

$$V_{\text{eff}} = V_N + V_H + V_X \quad (\text{II.21})$$

Alors les équations de Schrödinger come suite :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \Psi_i - \sum_i \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r}') = E_e \Psi_e(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

Notons que la similitude des équations de Hartree-Fock (II.16) avec une équation de Schrödinger à un électron est plutôt formelle et n'a pas une grande portée. Équation de Schrödinger à un seul électron est plutôt formelle et n'a pas une grande portée : l'opérateur de Fock n'est pas un opérateur linéaire contrairement à tout hamiltonien.

Il dépend des $N/2$ orbitales de Hartree-Fock Ψ_i , les plus basses en énergie, qui apparaissent comme des solutions aux équations de Hartree-Fock. Ainsi, ces équations sont hautement non linéaires et doivent être résolues de manière itérative en commençant avec un certain potentiel effectif supposé, en résolvant (linéairement) les Ψ_i , en recalculant le potentiel effectif et en itérant, jusqu'à ce que l'auto-consistance soit atteinte. Le champ moléculaire est donc également appelé champ auto-consistant.

On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de la densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

II.5. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Le problème des corps multiples quantiques obtenu après l'approximation du premier niveau (Born-Oppenheimer) est beaucoup plus simple que le problème original, mais toujours beaucoup trop difficile à résoudre. Plusieurs méthodes existent pour réduire l'équation (II.10) à une forme approximative mais traitable. Une méthode historiquement très importante est la méthode Hartree-Fock (HF) [4-5], décrite dans de nombreux manuels de matière condensée. Elle est très performante très bien pour les atomes et les molécules, et est donc très utilisée en chimie quantique. Pour les solides elle est cependant moins précise. Nous ne traiterons pas de HF, mais expliquerons une méthode plus moderne et probablement aussi plus puissante : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Bien que son histoire remonte au début des années 30 du 20^{ème} siècle, la DFT a été formellement établie en 1964 par deux théorèmes dus à Hohenberg et Kohn [6].

II.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La formulation traditionnelle des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn[6] est la suivante:

Premier théorème : Il existe une correspondance biunivoque entre la densité de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ d'un système à plusieurs électrons (atome, molécule, solide) et le potentiel externe V_{ext} . Une conséquence immédiate est que la valeur d'espérance de l'état fondamental de toute observable O est une fonction unique de la densité électronique exacte de l'état fondamental :

$$O[\rho(\vec{r})]=\langle\Psi(\rho(\vec{r}))|\text{o}|\Psi(\rho(\vec{r}))\rangle \quad (\text{II.23})$$

Deuxième théorème : Pour Oétant l'hamiltonien Hla fonctionnelle d'énergie totale de l'état fondamental $H[\rho] =E(\rho(\vec{r}))$ est de la forme

$$E(\rho(\vec{r}))=F_{HK}(\rho(\vec{r}))+\int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II.24})$$

où la fonction de densité de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ [6] est universelle pour tout système à plusieurs d'électrons. $E(\rho(\vec{r}))$ atteint sa valeur minimale (égale à l'énergie totale de l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondant à V_{ext} .

Nous ne prouvons pas ces théorèmes ici, mais nous réfléchissons à quelques implications de ces trois mots-clés inversibilité (correspondance biunivoque $\rho \leftrightarrow V_{\text{ext}}$, universalité et accès variationnel (valeur minimale). Premièrement, la correspondance biunivoque entre la densité de l'état fondamental et le potentiel externe est intrigante. Il est évident qu'un système multi-électron donné a un potentiel externe unique, qui par l'hamiltonien (II.3) et l'équation de Schrödinger, donne une fonction d'onde unique de plusieurs particules à l'état fondamental. A partir de cette fonction d'onde, la densité électronique correspondante est facile à trouver. Un potentiel externe conduit donc d'une manière bien définie à une densité unique d'état fondamental qui lui correspond. Mais intuitivement, il semble que la densité contienne moins d'informations que la fonction d'onde.

Si cela était vrai, il ne serait pas possible de trouver un potentiel externe unique si seule une densité de l'état fondamental est donnée. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [6] indique exactement que cela est possible ! La densité contient autant d'informations que la fonction d'onde (c'est-à-dire tout ce que l'on peut savoir sur un atome, une molécule ou un solide). Toutes les quantités observables peuvent donc être extraites d'une manière unique de la densité uniquement, c'est-à-dire qu'elles peuvent être écrites comme des fonctionnelles de la densité.

Deuxièmement, l'universalité de $F_{HK}[\rho]$. L'équation (II.24) s'écrit facilement en utilisant la densité, et en supposant que la densité de l'état fondamental est connue, la contribution à l'énergie totale provenant du potentiel externe peut être calculée exactement. Une expression

explicite de la fonction de Hohenberg-Kohn $F_{\text{HK}}[\rho]$ [6] n'est pas connue. Mais de toute façon, parce que la $F_{\text{HK}}[\rho]$ ne contient pas d'informations sur les noyaux et leur position, il s'agit d'une fonctionnelle universelle pour n'importe quel système d'électrons. Cela signifie qu'il existe en principe une expression pour la $F_{\text{HK}}[\rho]$ qui peut être utilisée pour chaque atome, molécule ou solide que l'on peut imaginer.

Troisièmement, le deuxième théorème [6] rend possible l'utilisation du principe variationnel de Rayleigh-Ritz afin de déterminer la densité de l'état fondamental. Parmi le nombre infini de densités possibles, celle qui minimise $E[\rho]$ est la densité de l'état fondamental correspondant au potentiel externe $V_{\text{ext}}(\rho)$. Bien sûr, ceci ne peut être fait que si (une approximation de) $F_{\text{HK}}[\rho]$ est connue. Mais après avoir trouvé ρ toute la connaissance du système est à portée de main. Il est utile de souligner une fois de plus la signification de la fonction énergétique $E[\rho]$. Lorsqu'elle est évaluée pour la densité ρ correspondant au V_{ext} particulier de ce solide, elle donne l'énergie de l'état fondamental. Cependant, lorsqu'il est évalué pour toute autre densité, le nombre résultant n'a aucune signification physique.

II.6. Les équations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn et Sham [7], publiées en 1965, font de la DFT un outil pratique. Elles constituent une procédure pratique pour obtenir la densité de l'état fondamental. Réécrivons d'abord la fonction de Hohenberg-Kohn. L'énergie de corrélation est définie comme étant cette partie de l'énergie totale qui est présente dans la solution exacte, mais absente dans la solution de Hartree-Fock. Les fonctions d'énergie totale $E_e[\rho]$ et $E_{\text{HF}}[\rho]$ correspondant aux hamiltoniens exacts et de Hartree-Fock respectivement, sont :

$$E_e = T + V \quad (\text{II.25})$$

$$E_{\text{HF}} = T_0 + (V_{\text{H}} + V_{\text{X}}) \quad (\text{II.26})$$

Ici, T et V sont les fonctions exactes d'énergie cinétique et d'énergie potentielle électron-électron. T_0 fonctionnelle pour l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction, V_{H} représente la contribution de Hartree et V_{X} la contribution d'échange et V_{X} pour la contribution d'échange. En soustrayant (II.25) de (II.26), la fonctionnelle pour la contribution de corrélation semble être :

$$V_{\text{c}} = T - T_0 \quad (\text{II.27})$$

La contribution de l'échange à l'énergie totale est définie comme la partie qui est présente dans la solution de Hartree-Fock mais absente dans la solution de Hartree.

Évidemment, avec la fonction Hartree donnée par :

$$E_{\text{H}} = T_0 + V_{\text{H}} \quad (\text{II.28})$$

Elle peut être définie comme suit

$$V_x = V - V_H \quad (\text{II.29})$$

Avec cette connaissance, nous pouvons réécrire la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn de la manière suivante :

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V + \underbrace{(T - T_0)}_{V_C} \\ &= T_0 + V + V_C + V_H - V_H \\ &= T_0 + V_H + V_C + \underbrace{(V - V_H)}_{V_X} \\ &= T_0 + V_H + \underbrace{(V_X + V_C)}_{V_{XC}} \end{aligned}$$

Ici, V_{xc} est la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation. Nous ne la connaissons pas formellement, car elle contient les difficultés contributions d'échange et de corrélation seulement. Si nous supposons pour l'instant que nous connaissons V_{xc} , nous pouvons écrire explicitement la fonction d'énergie :

$$E_{V_{\text{ext}}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (\text{II.30})$$

On pourrait maintenant utiliser le second théorème de Hohenberg-Kohn pour trouver la densité de l'état fondamental, mais nous n'aurions alors rien gagné avec notre transformation. Au lieu de cela, vous pouvez interpréter l'expression ci-dessus comme la fonctionnelle d'énergie d'un gaz d'électrons classique sans interaction, soumis à deux potentiels externes : un dû aux noyaux, et un dû aux effets d'échange et de corrélation.

L'hamiltonien correspondant (appelé hamiltonien de Kohn-Sham) est le suivant

$$H_{KS} = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (\text{II.31})$$

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{xc} + V_{\text{ext}} \quad (\text{II.32})$$

où le potentiel d'échange-corrélation est donné par la dérivée fonctionnelle

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.33})$$

Le théorème de Kohn et Sham peut maintenant être formulé comme suit :

La densité exacte de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ d'un système de N -électrons est

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.34})$$

où les fonctions d'onde mono particulaires $\phi_i(\vec{r})$ sont les N solutions de plus basse énergie de l'équation de Kohn-Sham

$$H_{\text{KS}}\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (\text{II.35})$$

Pour déterminer la densité de l'état fondamental, nous n'avons pas besoin d'utiliser la deuxième solution de Hohenberg-Kohn ; mais nous pouvons nous fier à la résolution d'équations familières de Schrödinger pour des particules uniques non en interaction. L'alternative consistant à utiliser l'équation de Schrödinger ordinaire, aurait conduit à un système beaucoup plus difficile d'équations différentielles couplées, à cause de l'interaction électron-électron.

Il faut savoir que les fonctions d'onde de la particule unique ϕ_i ne sont pas les fonctions d'onde des électrons . Elles décrivent des quasi-particules mathématiques, sans signification physique directe. Seule la densité globale de ces quasi-particules est garantie comme étant égale à la densité réelle des électrons. Aussi les énergies des particules individuelles ϵ_i ne sont pas des énergies d'électrons individuels [8].

L'opérateur de Hartree V_{H} et l'opérateur d'échange-corrélation V_{xc} dépendent tous les deux de la densité $\rho(\vec{r})$, qui dépend à son tour des ϕ_i recherchés.

Cela signifie que nous avons affaire à un problème d'auto-consistance : les solutions (ϕ_i) déterminent l'équation originale (V_{H} et V_{xc} dans HKS), et l'équation ne peut pas être écrite et résolue avant que sa solution ne le soit.

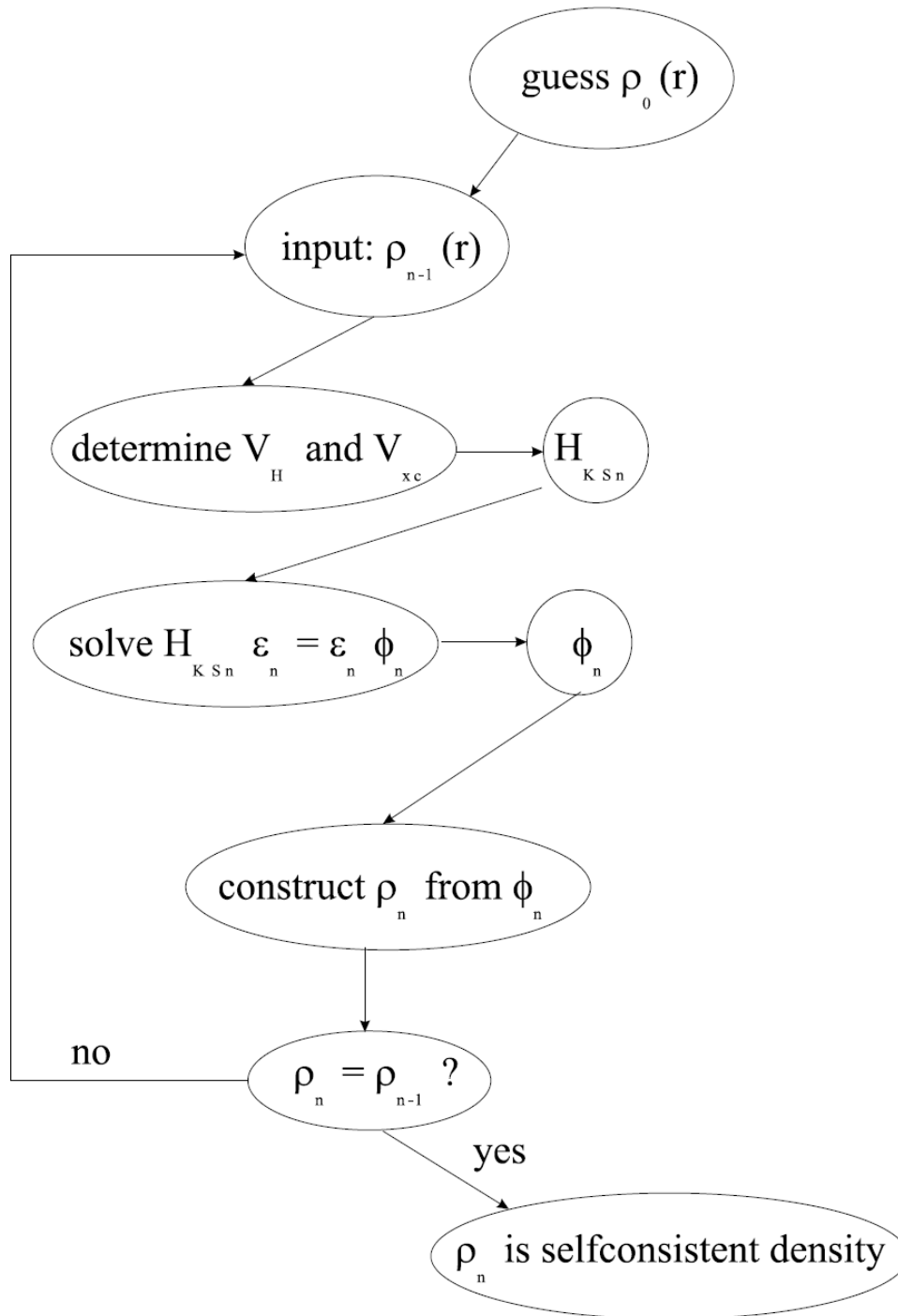


Figure II.1: Diagramme de la résolution des équations de Kohn-Sham [7].

II.6.1. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le schéma de Kohn-Sham décrit ci-dessus était exact : en dehors de l'approximation de Born-Oppenheimer précédente aucune autre approximation n'a été faite. Mais nous avons négligé jusqu'à présent le fait que nous ne connaissons pas la fonction d'échange-corrélation. C'est ici que les approximations entrent dans notre théorie.

Une approximation largement utilisée (**appelée l'approximation de la densité locale (LDA)**) [8] consiste à postuler que la fonction d'échange-corrélation a la forme suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II. 36})$$

La fonction (pas : fonctionnelle) $\varepsilon_{xc}(\rho)$ pour le gaz d'électrons homogène, et est numériquement connue. Ce postulat est en quelque sorte raisonnable : il signifie que l'énergie d'échange-corrélation due à une densité particulière $\rho(\vec{r})$ pourrait être trouvée en divisant la matière en volumes infiniment petits de densité constante. Chacun de ces volumes contribue à l'énergie d'échange-corrélation totale d'une quantité égale à l'énergie d'échange-corrélation d'un volume identique et rempli d'un gaz d'électrons homogène, qui a la même densité globale que celle du matériau d'origine dans ce volume (voir Figure (II.1)). Aucune loi de la nature ne garantit que la véritable E_{xc} est de cette forme, ce n'est qu'une supposition raisonnable. Par construction, on s'attend à ce que LDA performer pour les systèmes dont la densité varie lentement. Mais de manière assez surprenante, elle semble être très précise dans de nombreux autres cas (réalistes).

La prochaine étape logique pour améliorer la LDA, est de faire en sorte que la contribution de la corrélation d'échange de chaque volume infinitésimal ne dépend pas seulement de la densité locale dans ce volume, mais aussi de la densité dans les volumes voisins. En d'autres termes, le gradient de la densité jouera un rôle.

Cette approximation est donc appelée (**approximation du gradient généralisé (GGA)**).

Bien que la GGA soit en général légèrement plus performante que la LDA, elle présente quelques inconvénients. Il existe Il n'y a qu'une seule fonction d'échange-corrélation LDA, car il existe une définition unique pour ε_{xc} . Mais il y a une certaine liberté pour incorporer le gradient de densité, et donc plusieurs versions de GGA existent.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II. 37})$$

De plus, dans la pratique, on trouve une fonction candidate GGA avec (espérons-le, seulement quelques) paramètres libres à un grand ensemble de données expérimentales sur les atomes et

les molécules.

Les meilleures valeurs pour ces paramètres sont alors axées, et la fonctionnelle est prête à être utilisée de façon routinière dans les solides. Par conséquent, un tel calcul GGA n'est pas à proprement parler un calcul *ab-initio*, car certaines informations expérimentales sont utilisées (deuxième inconvénient). Néanmoins, il existe des GGA qui sont sans paramètres.

Parce qu'un gradient direct résulterait en une fonctionnelle qui viole certaines relations dont on peut prouver qu'elles ne sont pas valables.

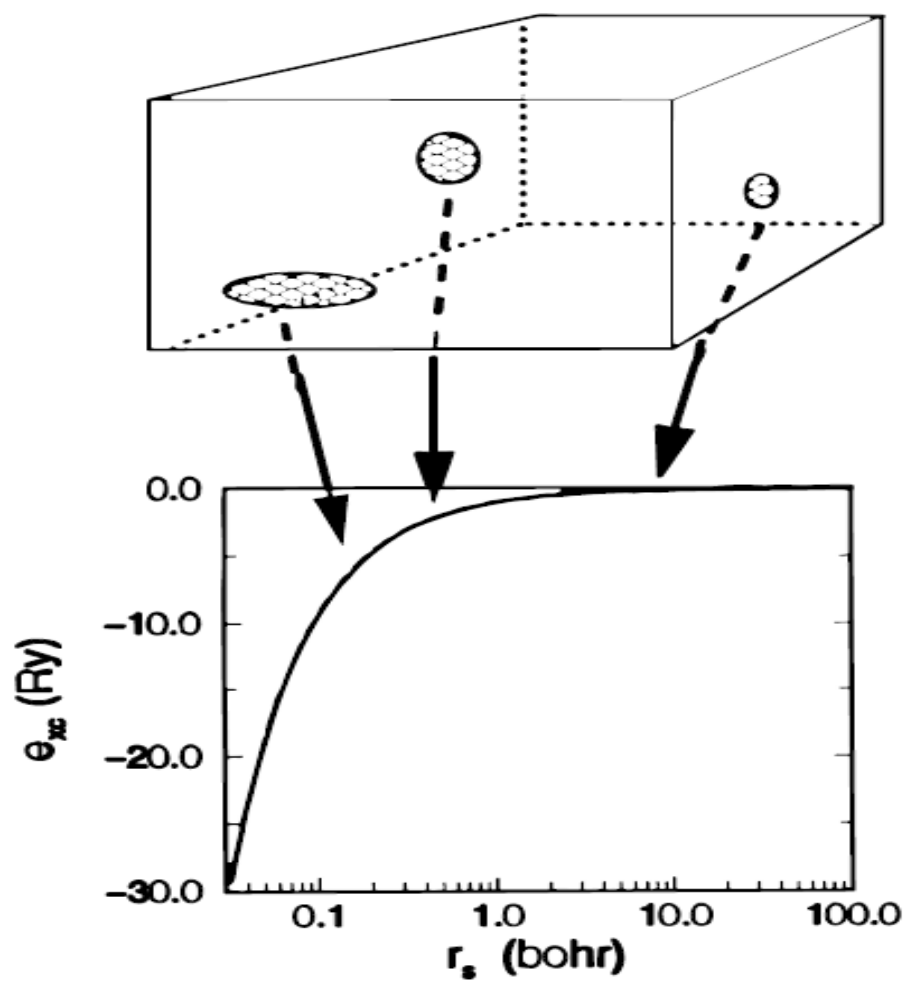


Figure II.2 : Illustration de l'idée derrière le postulat LDA[9].

II.7. L'approche LDA+U

Les modèles de la fonctionnelle de la densité considérée jusqu'à présent étaient tous exempts de paramètres ajustables. Il s'agit d'une caractéristique importante qui offre la possibilité d'une large applicabilité et d'un pouvoir prédictif. Néanmoins, il existe des domaines d'application très réussis dans le sens où ils produisent des résultats en bonne résultats en bon accord avec la phénoménologie (bien sûr, à condition que les données numériques soient suffisamment précises pour de telles questions. Malheureusement, c'est le point faible d'un grand nombre de publications, même aujourd'hui), et il y a des cas d'échec. A ces derniers appartiennent aux isolateurs de corrélation ou aux isolants de Mott, des solides qui seraient des métaux dans un environnement moyen qui seraient des métaux dans un traitement de champ moyen du potentiel cristallin mais qui développent un gap d'excitation pour les excitations de type particule-trou en raison d'une forte corrélation locale entre électrons et électrons [10].

Ce cas, en particulier dans la limite de la forte corrélation [10] est traité avec un certain succès par l'approche LDA+U qui est apparemment plus arbitraire dans la modélisation et n'est pas, du moins jusqu'à présent, exempt de paramètres ajustables, mais elle s'intègre parfaitement dans le schéma considéré ci-dessus. et est donc brièvement présentée ici. Pour des études récentes voir [Anisimov et al., 1997, Eschrig et al., 2003a]. Comme nous l'avons dit précédemment, nous considérons uniquement la théorie de la densité de spin dans ce chapitre. Ce que nous appelons LDA ici est souvent appelé LSDA dans la littérature pour rendre explicite la différence avec le cas indépendant du spin [11, 12].

La première étape consiste à spécifier les enveloppes locales fortement corrélées (typiquement les enveloppes d ou f d'orbitales $|R_{m\sigma}\rangle$ [13] centrées sur les sites R du réseau et choisies comme états propres du moment angulaire avec azimuth avec des nombres quantiques azimuthaux $m = -l, \dots, l$ et un nombre quantique de spin $\sigma = +, -$ par rapport à un axe de quantification de spin choisi et éventuellement dépendant du site, tandis que le choix indépendant de l'axe de quantification orbital n'est pas pertinent car le traitement de LDA+U, dit "invariant rotationnel" sera Le traitement de LDA+U sera présenté ici. Il est important de distinguer ces orbitales modèles corrélées des orbitales de Kohn-Sham. Au centre R , les éléments de la matrice de Coulomb sur site des orbitales corrélées sont les suivants

$$(m_1 m_2 | \tilde{w} | m_3 m_4), w \approx w(|r - r'|), \sigma_1 = \sigma_3, \sigma_2 = \sigma_4, \quad (\text{II.38})$$

où le tramage dépend de l'occupation des orbitales mais est supposé (comme une approximation raisonnable) invariant par rotation. Par conséquent, les propriétés de transformation SO_3 des éléments de la matrice sont

$$(m_1 m_2 | \tilde{w} | m_3 m_4) = \sum_{m'_1 m'_2 m'_3 m'_4} U_{m_1 m'_1}(O) U_{m_2 m'_2}(O) * (m'_1 m'_2 | \tilde{w} | m'_3 m'_4) U_{m_3 m'_3}(O) U_{m_4 m'_4}(O) \quad (\text{II.39})$$

A partir de ces propriétés fondamentales de représentation, les importantes règles de somme pour les éléments de la matrice : Utiliser l'unitarité de U(O) et intégrer sur O pour obtenir

$$(m_1 m_2 | \tilde{w} | m_1 m_4) = \frac{\delta_{m_2 m_4}}{2l+1} \sum_{m'_1 m'_2} (m'_1 m'_2 | \tilde{w} | m'_1 m'_2) = \delta_{m_2 m_4} U. \quad (\text{II.40})$$

La dernière équation est la définition de l'intégrale de Coulomb U (à ne pas confondre avec la transformation U(O)).

De la même manière,

$$\sum_{m_1} (m_1 m_2 | \tilde{w} | m_3 m_1) = \frac{\delta_{m_2 m_3}}{2l+1} \sum_{m'_1 m'_2} (m'_1 m'_2 | \tilde{w} | m'_2 m'_1) = \delta_{m_2 m_3} (U + 2lj) \quad (\text{II.41})$$

On obtient un résultat qui définit en plus l'intégrale d'échange J. Le premier résultat (II.40) est résultat (II.40) intuitivement évident : après sommation sur m_1 et intégration sur r dans l'élément matriciel, il n'y a pas de différence entre les deux sur r dans l'élément de matrice, il ne reste aucune dépendance angulaire, sauf l'orthogonalité $(m_2 | m_4) = \delta_{m_1 m_4}$ puisqu' aucune direction n'est plus distinguée.

Le second résultat (II.41) est moins évident mais néanmoins vrai.

conduit à l'analyse de Slater [14] :

$$(m_1 m_2 | \tilde{w} | m_3 m_4) = \sum_{l=0}^{2l_i} F_l a_{l(m_1 m_2 m_3 m_4)} \quad (\text{II.42})$$

$$F_l = \iint_0^{\infty} dr_1 dr_2 (r_1 R_c(r_1))^2 (r_2 R_c(r_2))^2 \frac{r^l <}{r^l >} \text{ pour } l > 0$$

$$a_{l(m_1 m_2 m_3 m_4)} = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_m^l = -1 (Y_{l_c m_1} | Y_{lm} | Y_{l_c m_3}) (Y_{l_c m_4} | Y_{lm} | Y_{l_c m_2})^*$$

Ici, R_c est la partie radiale des orbitales corrélées, et la deuxième ligne, pour F_l est valable pour l'interaction coulombienne non blindée qui, pour $l > 0$, est une approximation raisonnable puisque le blindage intra-atomique n'est efficace que pour la composante s de l'interaction. Maintenant, à partir de

$$\sum_m Y_{lm}(r) Y_{lm}^*(r) = P_l 1(2l+1)/4\pi \text{ et } a_{l(m_1 m_2 m_3 m_4)} = (2l+1) \delta_{10} \quad (\text{II.43})$$

Maintenant, à partir de

$$U = F_0 \quad (\text{II.44})$$

$$\sum_{m_1 m_2} (m_1 m_2 | \tilde{w} | m_2 m_1) = (2l_c + 1) (U + 2l_c J) \quad (\text{II.45})$$

Les équations (II.42) et (II.43) relient les intégrales de Coulomb et d'échange U et J aux intégrales de Slater (tramées) F_i . U et J sont souvent traités comme des paramètres ; une approche correcte chercherait à calculer indépendamment les F_i .

Références

- [1] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide. 5^e édition Dunod.
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [3] C. Chauvin, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2005).
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1930).
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, 3864 (1964).
- [7] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [8] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods, Katholieke
- [9] Martin Fuchs, lecture notes, ICTP Workshop (1999).
- [10] A. BOUMAZA. Thèse de Doctorat, Université d'Annaba (2014).
- [11] *Ann. Phys. Fr.*, Vol. 21, N°3, pp. 267-36 (1996).
- [12] A. E. Carisson, A. Zunger and D. M. Wood *Phys. Rev. B* 32 1386 (1985).
- [13] R. Bacewicz and T. F Ciszek, *Appl. Phys. Lett.* 52 1150 (1988).
- [14] L. Vaugier, H. Jiang, S. Biermann, *Phys. Rev B*, vol. 86. 165105, (2012).

Chapitre III
La méthode des ondes planes
Augmentées linéarisées
(FP-LAPW)

III.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- ✓ Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- ✓ Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- ✓ Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- ✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1, 2], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- ✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2, 3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- ✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5, 6] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

En 1937, Slater [4] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [7]. Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW).

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans Figure (III.1) et Figure (III.2). Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon r_s [$U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$], et assumé constant à l'extérieur [$U(\vec{r}) = U_0$]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle [$U_0 = 0$]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme:

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Avec $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

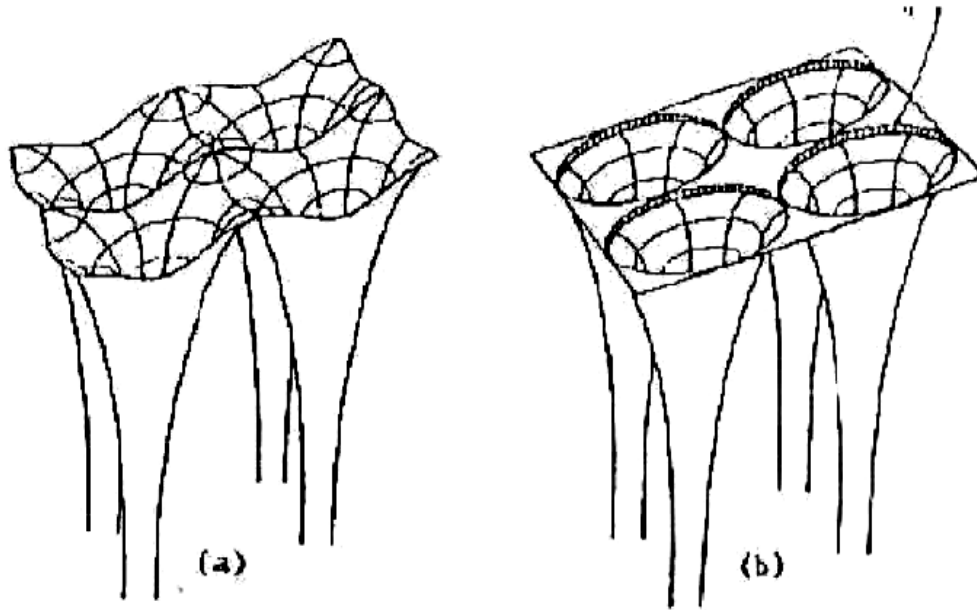


Figure III.1: Potentiel cristallin d'un réseau carré à trois dimensions:
(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (voir Figure. III.2) : région de cœur et région interstitielle, La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. 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:

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développement.

C_G : Coefficients de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante [29]:

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) rU_l(r) = 0 \quad (\text{II. 3})$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère.

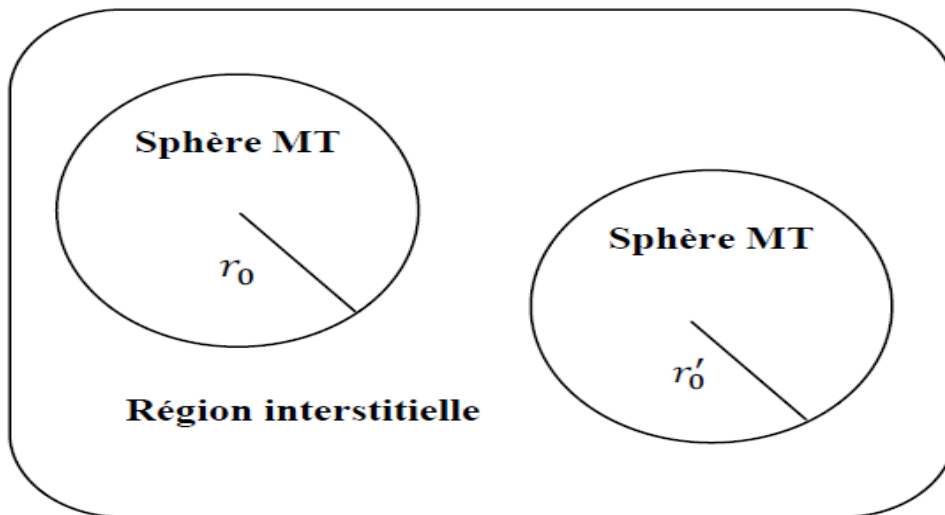


Figure III.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [4]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{d^2r} - U_1 \frac{d^2rU_2}{d^2r} \quad (\text{III. 4})$$

U_1U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de *Schrödinger* dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales multipliées par les harmoniques sphériques sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [4].

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère (MT), les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [8], nous trouvons que:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(r_l)} \sum_G C_G J_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III. 5})$$

J_l : La fonction de *Bessel* et C_G sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle. Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients variationnelles dans la méthode (APW). Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie E_l , les fonctions (APW) sont des solutions de l'équation de *Schrödinger*, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . Ceci signifie que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (III.4) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode (APW). Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [7], ainsi que celui de Koelling et Abrman [9]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

III.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions: la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères.

III.3.1. Les bases de la méthode (FP-LAPW)

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r) Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante:

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III. 6})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suit:

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III. 7})$$

Où

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l [8] comme suit:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III. 8})$$

Avec $O((E - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_l)^4$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

III.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E - E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier :

métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales

à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur.

Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

III.5. Constructions des fonctions radiales

Dans la méthode (FP-LAPW), les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions radiales U_l et leurs dérivées \dot{U}_l sont continuées à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes. Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer:

- 1-les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$.
- 2- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfient aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure l_{max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes G_{max} .

Ceci peut être réalisé en notant que l_{max} permet une représentation des fonctions avec un noeud maximum de $2l_{max}$ le long du grand cercle autour de la sphère, c'est à dire la distance de $2\pi R_\alpha$ ou $l_{max}/\pi R_\alpha$ noeud/ a_0 en unités atomique. D'un autre coté, G_{max} correspond à une onde plane avec $(G_{max} / \pi \text{noeud})a_0$. En réalisant ceci, on suggère un critère $R_\alpha G_{max} = l_{max}$ qui est très bien suivi en pratique. Puisque les calculs de FP-LAPW sont généralement très convergentes pour $R_\alpha G_{max}$ dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de $l_{max} = 8$.

III.5.1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{III. 9})$$

Où $V(\vec{r})$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ d'après [8] est:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III. 10})$$

L'orthogonalisation de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ d'après [8] est donné:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2 dr = 1 \quad (\text{III. 11})$$

Avec le choix de la norme $\|U_l\|$ permet l'indication de rang pour le quel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de

linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{III. 12})$$

Où E_l est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes.

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles:

- 1- on divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3- On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [10].

III.5.2. Les fonctions radiales relativistes

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste.

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères (MT). Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (III. 9) et (III.10) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [11] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit (Roskey [12], Wood et Boring [13] Tekeda [14], Macdonald et Al [15]). Les solutions de l'équation de Dirac sont:

$$\psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -i f_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (\text{III.13})$$

k ; le nombre quantique relativiste.

χ_{kv} : est le spin-orbit à deux composants et les coordonnées radiales a été supprimé.

Koelling et Harmon [16] utilisent une nouvelle fonction:

$$\phi_k = \frac{1}{2MC} g'_k \quad (\text{III. 14})$$

Avec

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{III. 15})$$

g'_k : est la dérivée radiale de g_k .

m : est la masse.

C : est la vitesse de la lumière dans le vide.

La solution en fonction des nombres quantiques habituelle lm [8] s'écrit comme suit:

$$\phi_{lms} = \left[\begin{array}{c} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \right) Y_{lm} \chi_s \end{array} \right] \quad (\text{III. 16})$$

Où χ_s : est le spinor non relativiste.

Définissant $P_l r g_l$ et $Q_l = r C \phi_l$, l'équation séculaire relativiste devient

$$P'_l = 2MQ + \frac{1}{2}P_l \quad (\text{III. 17})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{2}Q + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{III. 18})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédic teur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{1}{(2Z/C)} \left(\left[l(l+1) + 1 - (2Z/C)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \right) \quad (\text{II. 19})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme $-\left(\frac{v'}{4M^2C^2}\right)(k+1)P$ (au membre droite de l'équation (III.15). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste [17]

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (\text{III. 20})$$

Et les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et ϕ_l .

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)M}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{III. 21})$$

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U_l^2 est remplacée dans l'équation (III.11) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$ [17].

III.6. Résolution de l'équation de Poisson

Dans l'équation de Kohn et Sham, le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange-

corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien.

On a:

$$\nabla^2 V_C(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{III. 22})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann [18] et Weinert [19] ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

1- la densité de charge est continuée et varié lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varié rapidement dans la région de cœur.

2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{III. 23})$$

Le développement de la fonction de *Bessel* J_l permet de calculer les ondes planes $e^{i\vec{G}\vec{r}}$

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}R)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III. 24})$$

Alors:

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha| Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha)) \quad (\text{III. 25})$$

Où r : est la coordonnée radiale.

r_α : est la position de la sphère α .

Le potentiel coulombien devient:

$$V_C(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{III. 26})$$

En intégrant l'équation (III.26), on trouve:

$$V_{PW} e = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_V(r) \quad (\text{III. 27})$$

Où V_{PW} : Le potentiel interstitiel.

Soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (\text{III. 28})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère (MT) par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{III. 29})$$

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

III.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP - LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens: l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

III.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples

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 [20]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure (III.3).

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 FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ 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.

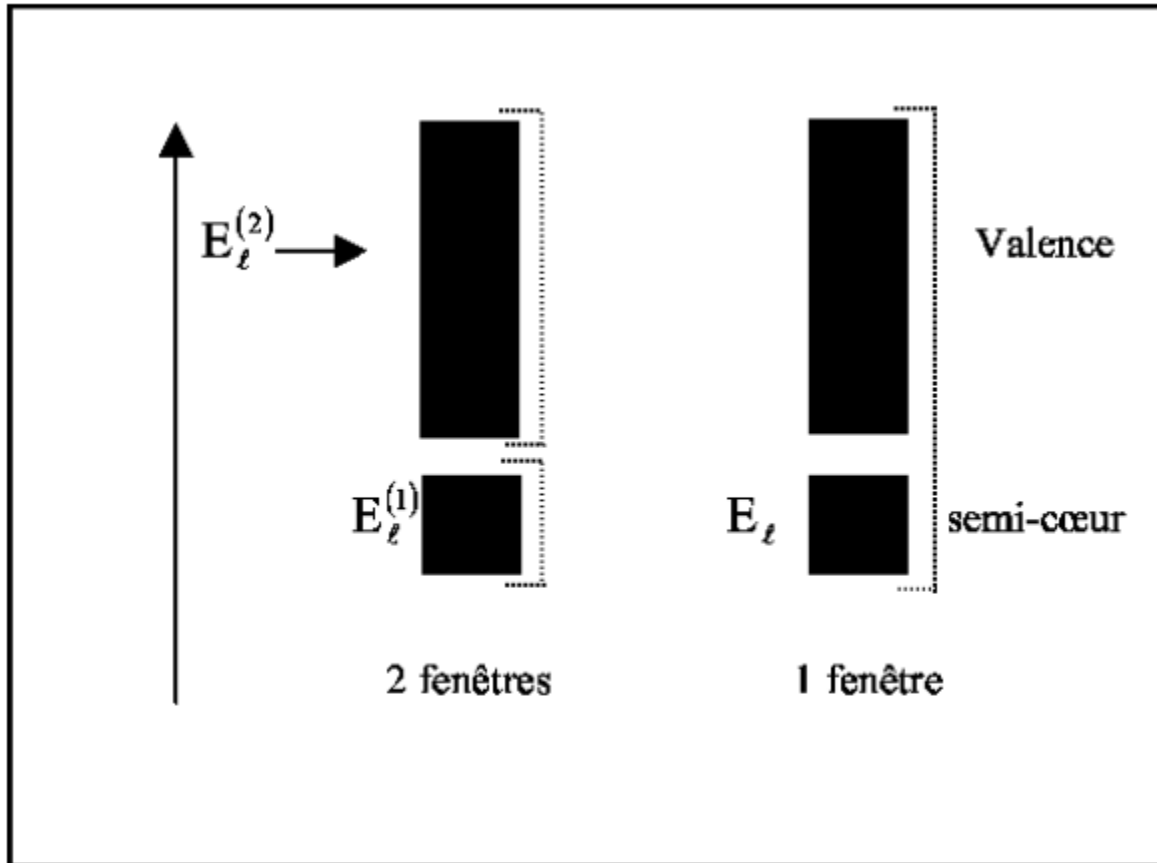


Figure III.3: les fenêtres d'énergie multiple.

III.7.2. Développement en orbital local

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda[21], Pertu[22], Smrcka[23], Evans[24] et Singh[25] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante:

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + \dot{U}_l B_{lm}(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{III. 30})$$

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm} .

III.8. Traitement des effets de spin-orbite

Dans l'étude non relativiste, le terme spin-orbite est important pour le calcul de structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des

éléments lourds ou des substances magnétiques.

On peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme suit [26]:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_G^\sigma | H^{so} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = & \sum_{lm l'm'} [A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle] + \\ & B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\ & A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\ & B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \end{aligned} \quad (\text{III. 31})$$

$$\text{avec } \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\sigma_{ll'}(\chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{\sigma'}) \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2Mc}\right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (\text{III.32})$$

Où P_l est la partie la plus importante de la fonction radiale U_l et V la partie sphérique du potentiel.

III.9. Densité de charge de valence

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir les valeurs de grandeurs physiques observables. La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné:

$$\sum_{nk} |\Psi_{nk}(r)|^2 d\Omega \quad (\text{III. 33})$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène: on a constaté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, 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 anti liante 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 :

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} |\Psi_{nk}(r)|^2 \quad (\text{III. 34})$$

où Ψ_{nk} est la fonction d'onde de l'électron de valence, n l'indice de la bande et k le vecteur d'onde.

La densité de charge de valence calculée par la méthode LAPW présente deux composantes:

1. La densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par:

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \Phi_{G,k,j}^* \Phi_{G,k,j} e^{i(G-G')r} \quad (\text{III. 35})$$

où le vecteur r est limité aux régions interstitielles, les $\Phi_{G,k,j}$ étant les coefficients du vecteur propre de la $i(G-G')r$ bande et $W(k, j)$ représentant le poids associé au point k .

2. Une densité de charge située dans la sphère, donnée par:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \sum_v \rho(r) K_v(r) \\ &= \sum_{k,j} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \{ a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) U_{l'}(r) \\ &\quad + b_{lm}^*(G) a_{l''m''}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) + a_{lm}^*(G) b_{lm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \\ &\quad + b_{lm}^*(G) b_{m'}(G') \dot{U}_{l'}(r) \dot{U}_l(r) \} Y_{lm}^*(r) Y_{lm'}(r) \end{aligned} \quad (\text{III. 36})$$

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 construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

III.10. le code Wien2k

Historiquement, Wien2k a été développé par *Peter Balaha* et *Karlheinz Schwartz* [27] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN 93, WIEN 97, WIEN2K.

Une application réussie de la méthode (FP-LAPW) est le programme *Wien2k*, Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [28,29], les minéraux, les surfaces des métaux de transition [30], les oxydes non ferromagnétiques [31] et même les molécules [32].

Le code Wien2k[33] est constitué en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du *Wien2k* sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure III.4).

NN: est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN: Il génère une maille k dans la zone de *Brouillin*.

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition de la densité atomique générée dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0: Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1: Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Calcul les densités de valence.

LCORE: Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER: Mélange les densités d'entrée et de sortie.

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la Figure (III.4).

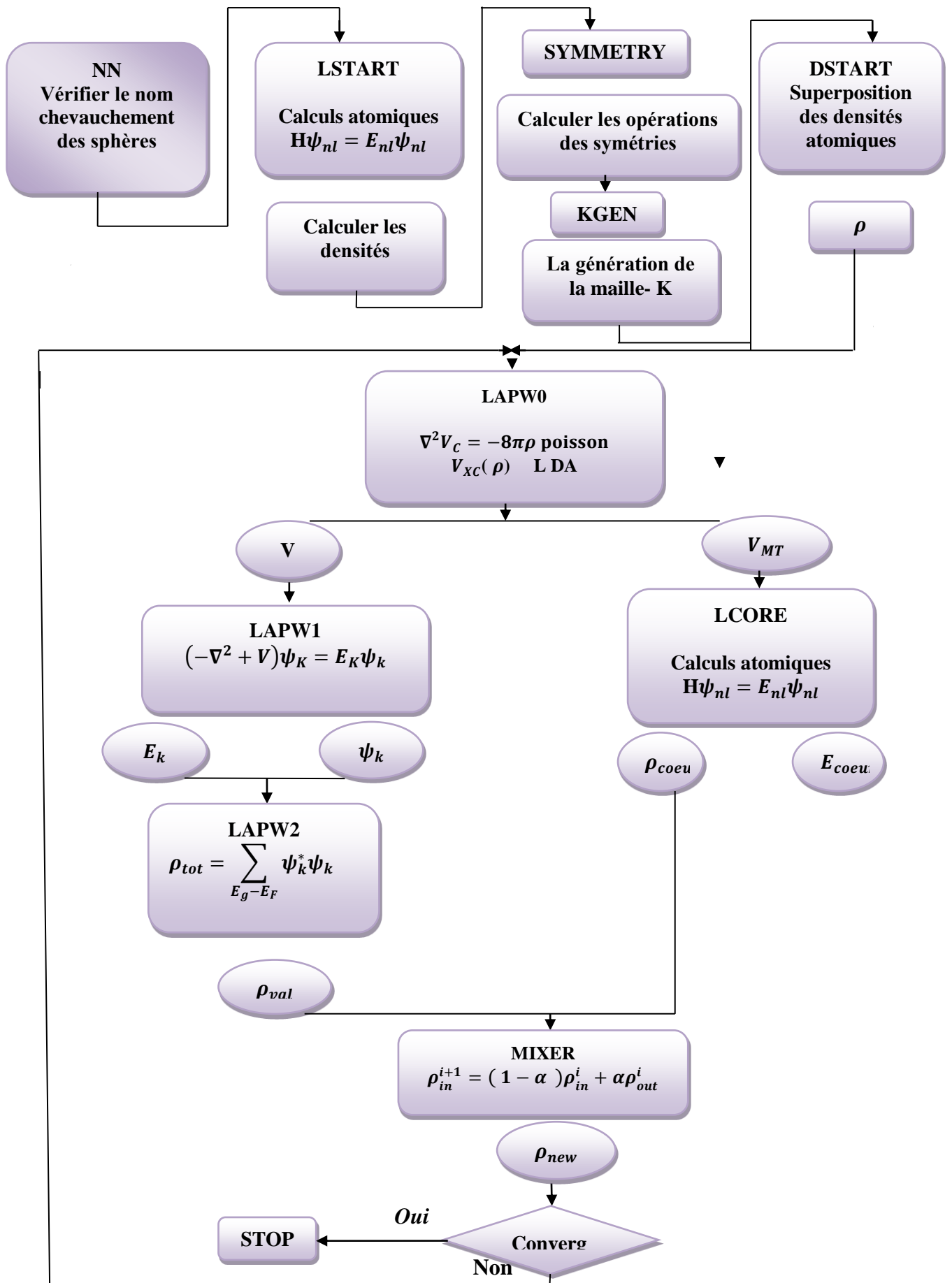


Figure III.4: L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Références

- [1] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555(1928).
- [2] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [5] J. Koringa, *Physica* 13, 392 (1947).
- [6] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961).
- [7] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [8] M. B. Kanoun. Thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, Université de Tlemcen. (2004).
- [9] D. D. Koelling and G.O. Ahrman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [10] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* 47, 9881 (1993).
- [11] D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C* 10, 3107 (1977).
- [12] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, *J. Phys. B* 9, 2971 (1976).
- [13] J. H. Wood and A. M. Boring, *Phys. Rev. B* 18, 2701 (1978).
- [14] T. Takeda, *J. Phys. F* 9, 815 (1979).
- [15] A. H. MacDonald, W.E. Pickett and D. D. Koelling, *J. Phys. C* 13, 2675 (1980).
- [16] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133, 140 (1965).
- [17] K. Athmane. Thèse Magister. Université de M'sila, (2009).
- [18] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, 662 (1979).
- [19] M. Weinert, *J. Math. Phys.* 22, 2433 (1981).
- [20] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.* 3, 85 (1954).
- [21] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [22] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 35, 62 (1985).
- [23] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 34, 694 (1984).
- [24] G. R. Evans, M. I. Drby, *J. Phys. F* 14, 1671 (1987).
- [25] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [26] C. Chauvin, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2005).
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [28] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [29] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [30] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).

- [31] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* 81, 545 (1996).
- [32] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [33] X-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1038 (1998).



Chapitre IV
Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Les oxydes semi-conducteurs en structure spinelle ont attiré une attention considérable au cours de plusieurs décennies car, outre leur potentiel en tant que matériaux technologiquement importants [1-5], ils servent de classe de matériaux pour comprendre la physique fondamentale des interactions magnétiques, les corrélations électron-électron et le couplage de divers degrés de liberté. Les spinelles magnétiques avec différents cations magnétiques sur des sites cristallographiques non équivalents sont intéressants en raison des défis qu'ils posent pour comprendre les complexités qui découlent des différentes interactions magnétiques. L'importance technologique des spinelles magnétiques a été réaffirmée par la découverte récente de la multiferrocité dans le CoCr_2O_4 [6]. Diverses structures colinéaires et non colinéaires peuplent le diagramme de phase [7, 8] de ce matériau, conséquence directe de l'interaction entre les échanges magnétiques, la corrélation électron-électron et les distorsions structurales. Afin d'explorer les multifonctionnalités possibles de ce multiferroïque, on a très récemment tenté d'étudier les propriétés du matériau en ajoutant un troisième atome magnétique. La substitution du Cr par le Fe a donné lieu à de nouveaux phénomènes tels que la compensation magnétique, l'inversion du signe de l'effet de biais d'échange (EB)[9-11] à une température critique et une magnétostriction significative [12]. Des études structurales et magnétiques récentes [13] sur la substitution du Cr par le Mn dans le CoCr_2O_4 ont également montré une compensation de magnétisation induite par la composition et la température, ainsi qu'une transformation structurale dépendant de la composition. Ces résultats impliquent que la substitution du Cr par un autre atome magnétique renormalise les interactions magnétiques intra-sous-réseau et inter-sous-réseau et peuvent être directement liées aux nouveaux phénomènes liés au magnétisme.

Cependant, afin de comprendre la physique de base de ces phénomènes complexes et interpréter les observations expérimentales. Il est nécessaire d'avoir une meilleure compréhension au niveau microscopique. Une telle compréhension peut être atteinte si les composés finaux, à savoir CoCr_2O_4 , CoMn_2O_4 et CoFe_2O_4 , sont étudiés de manière approfondie. CoFe_2O_4 , sont étudiés de manière systématique et que diverses propriétés physiques de ces matériaux sont comprises au niveau microscopique, c'est-à-dire à partir de leurs propriétés électroniques.

L'approche standardisée Free-paramètres pour calculer les structures électroniques et les propriétés physiques est constituée par les différentes implémentations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[14]. Il n'y a pas d'exploration systématique des composés considérés ici en utilisant des méthodes de structure électronique basées sur la DFT. Il y a eu

très peu de calculs basés sur la DFT pour le CoCr_2O_4 [15,16] et le CoFe_2O_4 [17-19] seulement. Ces calculs ont fourni des informations importantes sur les interrelations entre les occupations des sous-réseaux, les propriétés structurales et les propriétés magnétiques de ces matériaux sur la base de leurs structures électroniques.

L'intérêt de notre travail est de présenter une étude systématique des trois composés CoX_2O_4 ($X = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) avec pour objectif de comprendre les similitudes et les différences dans leurs structures électroniques, et donc les propriétés structurales et magnétiques en particulier. Pour ce faire, nous utilisons des calculs basés sur la DFT.

Des informations détaillées sur les paramètres structuraux, leurs influences sur les structures électroniques, les variations des champs cristallins et des champs d'échange, ainsi que leurs effets sur les propriétés magnétiques lorsqu'on change l'élément B. Ces résultats constituent des conditions préalables importantes pour analyser les systèmes lorsqu'ils sont dopés avec un troisième atome magnétique.

IV.2. Détails du calcul

L'utilisation du code Wien2k [20] nous a permis de réaliser la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) de la PBE [21]. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en sphères de muffin-tin (MT) centrées sur la position atomique et la région interstitielle entre elles. À l'intérieur des sphères MT, les fonctions d'onde sont développées en termes d'harmoniques sphériques avec des moments angulaires $l_{max}=8$. Alors que, dans la région interstitielle, les fonctions d'onde sont des ondes planes avec le paramètre de coupure $R_{MT} * K_{max} = 9$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères Muffin-Tinet K_{max} est la valeur maximale du vecteur d'onde utilisé dans le développement en ondes planes des fonctions propres). On considère que les calculs auto-cohérent (*self consistent*) sont convergés lorsque l'énergie totale est stable. Le processus des calculs itératifs serépète jusqu'à ce que la convergence de charge soit stable à moins de 1 mRy.

La description des états électroniques localisés tels que les états d et f est inadéquate lorsqu'on utilise l'approximation GGA. Pour les composés dont les électrons sont fortement corrélés, la modélisation des interactions d'échange et de corrélation dans le cadre de la DFT manque de précision. Par conséquent, des erreurs dans la description des propriétés physiques sont attendues. Cette imprécision est attribuée à l'absence de discontinuité dans la dérivée de la fonction d'échange-corrélation par rapport au nombre d'occupation des électrons [22-25].

Pour le traitement des électrons fortement corrélés et basé sur l'approche du modèle de Hubbard, l'approche DFT+U vise à éliminer l'erreur d'auto-interaction et corrige également la corrélation d'échange standard GGA en introduisant spatialement l'interaction coulombienne sur-site dans des bandes étroites localisées. Par conséquent, pour les systèmes réels, si l'on veut que l'approximation GGA+U apporte des améliorations par rapport à la GGA, le choix du paramètre Hubbard U est la clé. Nous avons utilisé la méthode DFT+U pour tous nos calculs afin de prendre en compte les effets de forte corrélation électron-électron qui sont nécessaires pour les systèmes d'oxydes.

Pour traiter des systèmes fortement corrélés, il semble que les modèles de type hamiltonien (tels que le modèle de Mott-Hubbard ou le modèle d'impureté d'Anderson) soient un choix plus naturel que les autres méthodes d'analyse. Plus précisément, le modèle de Mott-Hubbard décrit l'opposition entre l'énergie cinétique (qui dépend de la largeur de bande décrite par l'intégrale de saut t) et la répulsion coulombienne U entre électrons appartenant au même atome en termes explicites.

La méthode GGA+U, qui est décrite dans cette partie, est une combinaison de l'approximation GGA et du modèle décrit dans cette section : Il est seulement nécessaire d'ajuster les orbitales d dans ce scénario, une correction locale est donc effectuée, en introduisant un terme de type

Hubbard $\frac{1}{2} \left(U \sum_{i \neq j} n_i n_j \right)$. La forme du Hamiltonien de Hubbard [26] est donnée par l'expression

suivante :

$$H = -t \left(\sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c_{ij}^\dagger c_{j\sigma} \right) + U \sum n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (\text{IV-1})$$

Où $n_{i\sigma} = c_{ij}^\dagger c_{j\sigma}$ et $c_{ij}^\dagger (c_{j\sigma})$ crée (annihile) un électron sur le site i avec un spin $\sigma = \uparrow$ ou \downarrow . Un voisin le plus proche est noté par $\langle i,j \rangle$. U est la répulsion coulombienne sur place entre deux

électrons sur le même site. Pour permettre aux particules de sauter vers des sites adjacents, une hybridation résulte entre les orbitales les plus proches voisines désignées par t . Comme les atomes sont intégrés dans un environnement polarisable, une énergie U est nécessaire pour déplacer un électron d'un atome à un autre éloigné. Cette énergie est donnée par la soustraction entre le potentiel d'ionisation E_I et l'affinité électronique E_A . L'abaissement de l'énergie de l'état fondamental du $(N-1)$ est dû à la polarisation de l'environnement causée par le retrait d'un électron d'un site[27-28]. Ainsi,

$$\begin{cases} E_I = E^{(N-1)} - E^{(N)} \text{ and } E_A = E^{(N)} - E^{(N+1)} \\ U = E_I - E_A = (E^{(N-1)} - E^{(N)}) - (E^{(N)} - E^{(N+1)}) = E^{(N+1)} + E^{(N-1)} - 2E^{(N)} \end{cases} \quad (\text{IV-2})$$

Où $E^{(N\pm 1)}$ sont les énergies d'état fondamental du système à $(N \pm 1)$ électrons.

La valeur de l'interaction coulombienne effective, $U_{eff} = (U-J)$, et le couplage de Hund, J , ont également été tentés d'être calculés par le biais d'une étude préliminaire. Selon Herring[29], U_{eff} peut être définie comme le coût énergétique du déplacement d'un électron $3d$ de l'un des deux atomes avec $n3d$ électrons vers l'autre, en utilisant l'exemple de deux atomes avec $n3d$ électrons.

$$2(d^n) = d^{n+1} + d^{n-1} \quad (\text{IV-3})$$

Cette affirmation devient plus difficile si l'on considère l'écran fourni par les autres électrons ($4s$ et $4p$), ainsi que le fait que la quantité d'électrons $4s$ peut changer selon que l'on passe de n à $(n+1)$ ou $(n-1)$ électrons $3d$. Herring[29] arrive à la conclusion qu'à l'intérieur de la sphère de Wigner-Seitz, la fluctuation du nombre d'électrons $3d$ est entièrement protégée par une variation du nombre d'électrons $4s$ ou $4p$ de signe opposé. La réaction qui en résulte est spécifiée par l'équation suivante :

$$2(d^n s^1) = d^{n+1} s^0 + d^{n-1} s^2 \quad (\text{IV-4})$$

Les équations (IV-3) et (IV-4) qui définissent U_{eff} à l'équation suivante proposée par Anisimov *et al.*[30] et Gunnarsson *et al.*[31]. Cette équation calcule la valeur de l'interaction coulombienne effective U_{eff} qui se produit dans le cas d'une cellule finie est pris en considération dans l'équation (IV-4). Comme indiqué par Gunnarsson *et al.*[31], ce calcul

est effectué dans l'approximation GGA confinée en utilisant l'approximation GGA contrainte. En supposant que l'occupation orbitale de chaque atome est correctement régulée, nous concevons une super cellule à 8 unités dont l'atome central est supposé être une impureté dont l'occupation orbitale est bien contrôlée $\left(n_{3d\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{3d\downarrow} = \frac{n}{2}\right)$; les autres atomes sont occupés par des orbitales $\left(n_{3d\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{3d\downarrow} = \frac{n}{2} - 1\right)$ et afin de permettre à tous les électrons de contribuer au filtrage, pour chaque configuration des potentiels auto-consistants sont déterminés. La règle de transition de Slater [32] permet d'obtenir l'équation suivante.

$$U_{eff} = \begin{cases} \varepsilon_{3d\uparrow} \left[n_{3d\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{3d\downarrow} = \frac{n}{2} \right] - \varepsilon_{3d\downarrow} \left[n_{3d\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{3d\downarrow} = \frac{n}{2} - 1 \right] \\ -\varepsilon_F \left[n_{3d\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{3d\downarrow} = \frac{n}{2} \right] + \varepsilon_F \left[n_{3d\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{3d\downarrow} = \frac{n}{2} - 1 \right] \end{cases} \quad (IV-5)$$

Où $\varepsilon_{3d\uparrow}$ et $\varepsilon_{3d\downarrow}$ sont les valeurs propres $3d$ à l'atome central calculées aux occupations fixées. Dans la réf [30], nous soutenons que nous devrions utiliser cette valeur pour U et fixer J à zéro. Les valeurs calculées de U_{eff} sont: $U(Co)=3,38865\text{eV}$ et $U(Cr)=1,38344\text{ eV}$ pour $CoCr_2O_4$, $U(Fe) = 3,37090\text{eV}$ et $U(Co)=3,29183\text{ eV}$ pour $CoFe_2O_4$, $U(Co)=3,96765$ et $U(Mn)=3,41722\text{ eV}$ pour $CoMn_2O_4$.

La configuration électronique de chaque élément est :

[Co]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$

[Cr]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

[Mn]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

[Fe]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

IV.3. Résultats et discussions

IV.3.1. Modélisation de l'occupation du sous-réseau et de la configuration du spin

La structure spinelle appartient au groupe d'espace cubique $Fd\bar{3}m$ avec deux types de sous-réseaux de cations A et B. Le sous-réseau A a une symétrie tétraédrique et est généralement occupé par un cation à l'état +2. Le sous-réseau B présente une symétrie octaédrique et est généralement occupé par un cation à l'état +3 (Figure IV.1). Une unité de formule du spinelle se compose d'un sous-réseau A et de deux sous-réseaux B.

Dans le cas où un atome B occupe les positions tétraédriques en déplaçant l'atome A vers les sites octaédriques, la structure est connue sous le nom de "spinelle inverse". Parmi les trois composés considérés, le CoCr_2O_4 cristallise dans des structures "spinelle normale" [33]. Dans le cas du CoMn_2O_4 , bien que l'occupation du sous-réseau soit conforme à celle du spinelle, la structure cristalline est tétragonale avec le groupe spatial $I4_1/amd$ [34]. Le CoFe_2O_4 , quant à lui, n'a pas de distorsion structurale, mais a une occupation du sous-réseau semblable à celle du spinelle inverse [35]. Les occupations des sous-réseaux dans CoFe_2O_4 s'avèrent cruciales pour déterminer si l'état fondamental est un isolant ou un demi-métal [36-37].

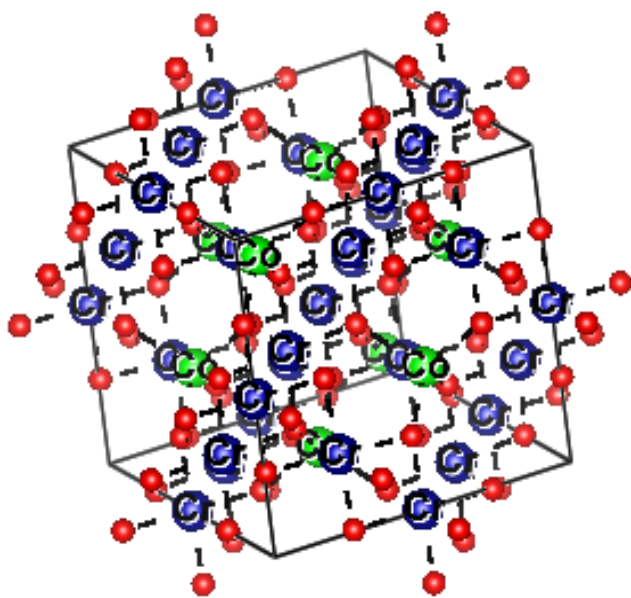
Des travaux expérimentaux utilisant la diffraction des neutrons ont confirmé que les deux composés CoCr_2O_4 et CoMn_2O_4 ont des structures de spin magnétique inclinées [34, 38], tandis que l'oxyde CoFe_2O_4 est dans un état ferrimagnétique colinéaire. Selon la configuration de *Neel* [33], les moments magnétiques des cations A et B sont antiparallèles. Ceci a été confirmé ultérieurement par les études de Mossbauer [39]. Expérimentalement, selon l'occupation des sous-réseaux, les deux spinelles CoCr_2O_4 et CoMn_2O_4 ont été considérés comme des spinelles normaux. Dans le cas de CoFe_2O_4 , les sous-réseaux adaptent la structure spinelle inverse, en tenant compte d'une inversion maximale et les atomes de cobalt et de fer ont une configuration de spin élevée, que ce soit dans des sites octaédriques ou tétraédriques dans les spinelles inverses partiels [37].

Afin de rassurer la modélisation du désordre des sous-réseaux, nous devons soit prendre en compte la procédure de moyennage de la configuration du champ moyen [40], soit la construction d'une supercellule dans l'approche actuelle, dans notre cas nous avons considéré la structure de type spinelle inverse [36]. Dans le travail théorique [41], ils ont supposé que les trois composés ont des configurations magnétiques colinéaires malgré le fait que les composés CoCr_2O_4 et CoMn_2O_4 ne le sont pas. Leurs choix ont été justifiés par le fait que les états magnétiques colinéaires ajoutent des informations qualitatives importantes. Concernant la ferrite de cobalt et le chrome de cobalt, ils ont constaté que la configuration de *Neel* avait la plus faible énergie.

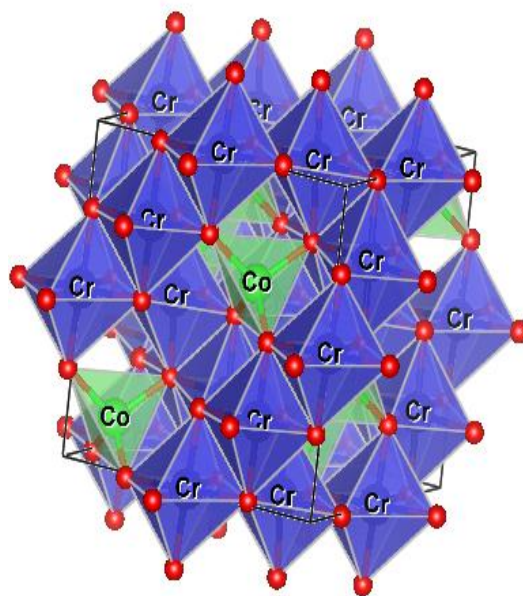
Pour le spinelle CoMn_2O_4 , les moments magnétiques aux sites d'un sous-réseau sont

antiparallèles, ceci implique que le moment magnétique total est nul. Ils ont constaté que dans le cas de la configuration de *Neel*, l'énergie n'était supérieure que d'environ 1 meV par atome, ce qui nous indique clairement que l'état magnétique du magnésium cobalt était frustré. Ils ont donc pris en compte uniquement la configuration de *Neel*.

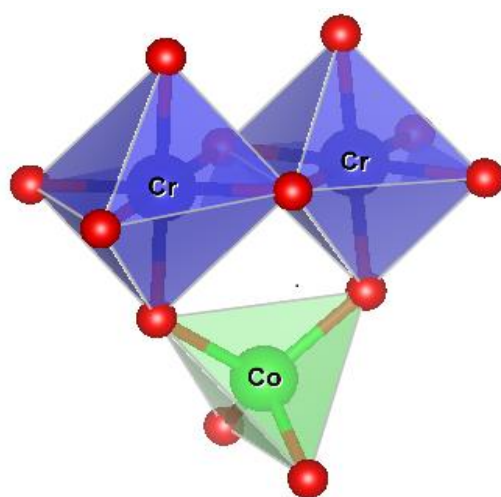
$1\text{-CoCr}_2\text{O}_4$



(a)

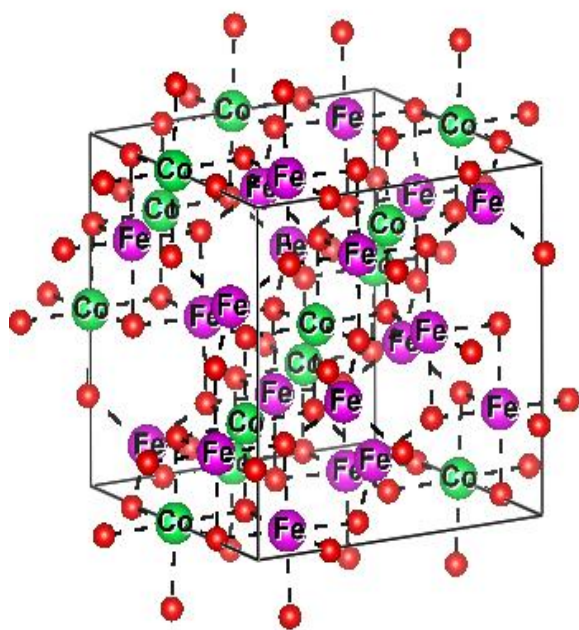


(b)

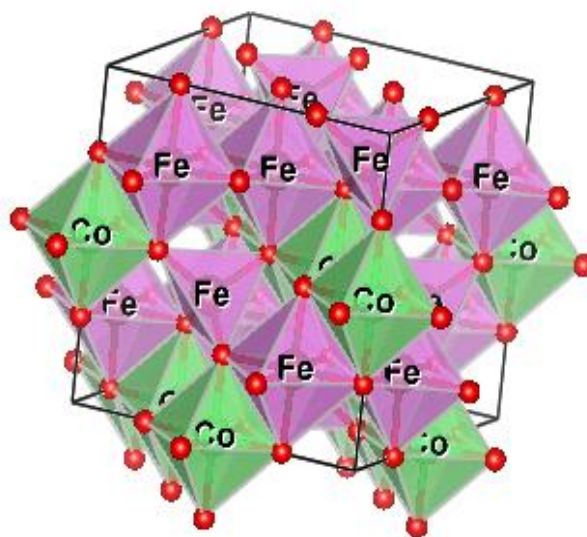


(c)

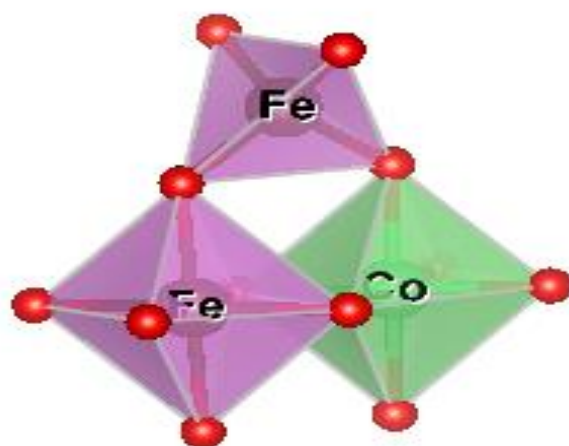
$2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$



(d)



(e)



(f)

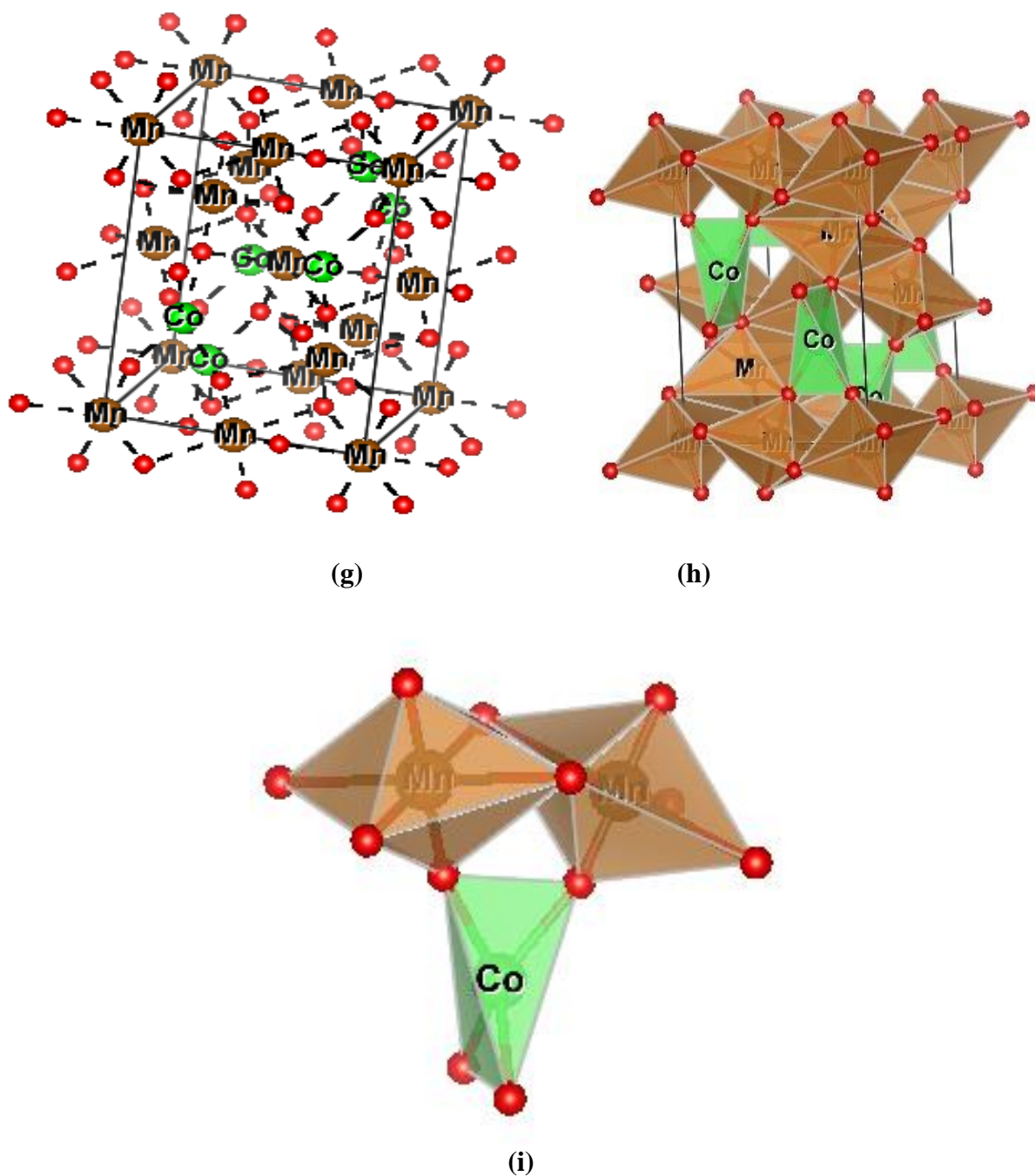
$$3\text{-CoMn}_2\text{O}_4$$


Figure IV.1 : La structure cristalline de CoX_2O_4 ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe), les sites octaédriques et tétraédriques en structure normale (a)-(c) ((g)-(i)) CoCr_2O_4 (CoMn_2O_4) spinelle normale et spinelle inverse (d)-(f) CoFe_2O_4 . Cr : bleu, Fe : violet, Mn : brun, Co : vert, O : rouge.

IV.3.2. Propriétés structurales

Les trois composés ont une configuration ferrimagnétique. Les positions atomiques sont minimisées en utilisant l'approche des forces Hellmann-Feynman ainsi que l'énergie totale de la cellule unitaire, les positions relaxées sont résumées dans le tableau 1 en utilisant l'approximation GGA+U pour les trois spinelles. Nos résultats sont en accord avec les travaux expérimentaux [33-34, 42]. L'état fondamental est obtenu en calculant l'énergie totale à différents volumes puis les résultats sont ajustés en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [43] avec les deux approximations GGA et GGA+U (voir Figure IV.2).

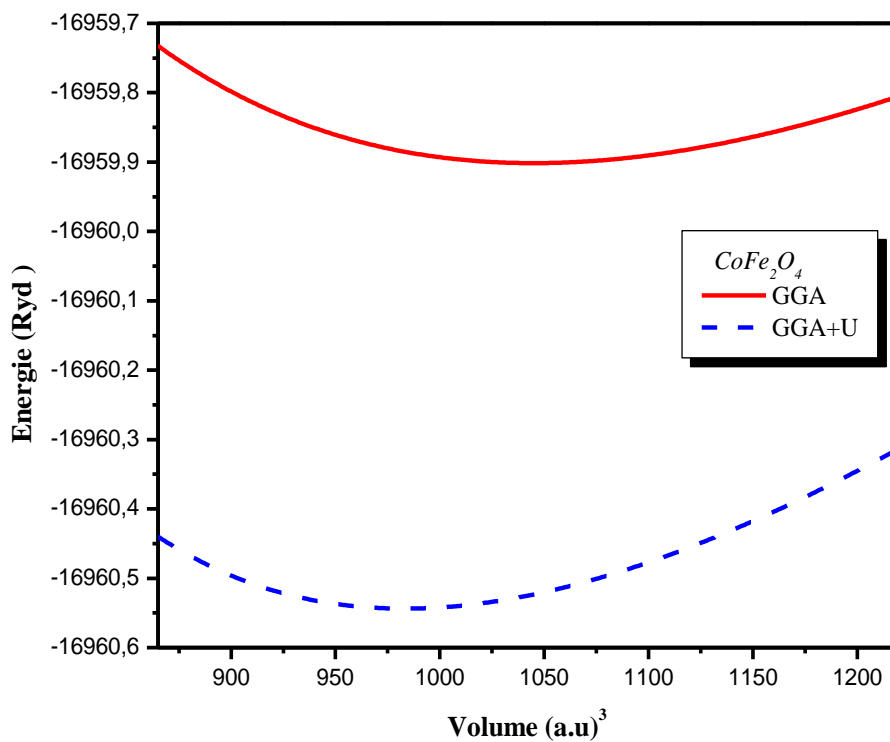
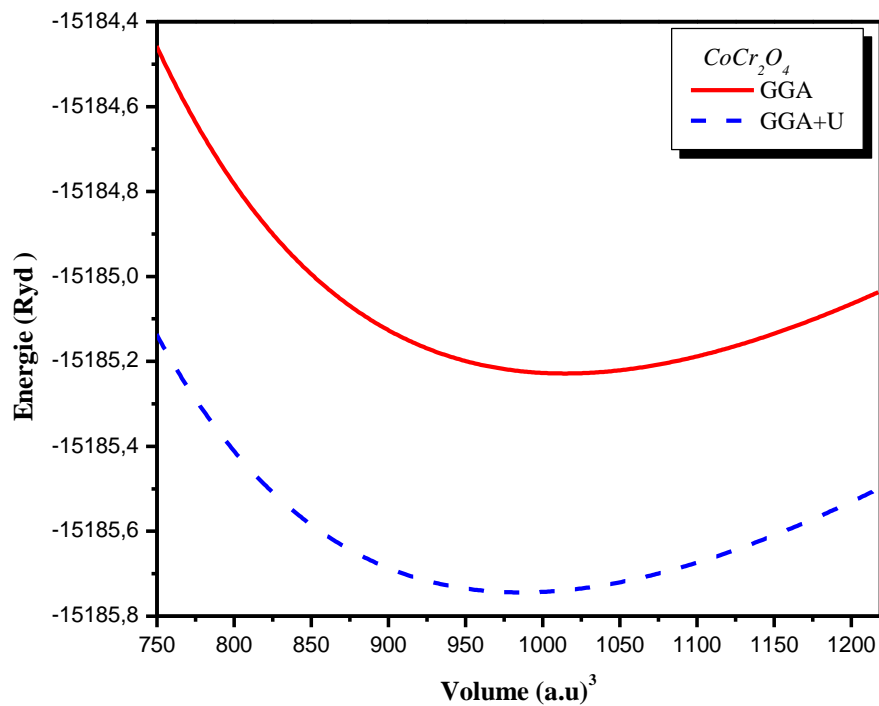
$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV-6})$$

Où E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée.

Le module de rigidité volumique, mesure la résistance à une compression ou à une dilatation uniforme, due à un changement du volume de la maille par rapport à celui de l'équilibre et il est donné par :

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-7})$$

L'optimisation calculée avec GGA et GGA+U de tous les paramètres à l'équilibre tels que le paramètre de réseau, l'énergie minimale et le module de compressibilité sont rassemblés dans le Tableau (IV.2). Nos paramètres de réseau calculés avec GGA+U sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales. À ce jour, le module de compressibilité expérimental n'est pas encore connu, mais des tests antérieurs prédisent que leur module de compressibilité se situe entre 180 et 200 GPa[44]. Nos modules de compressibilité sont compris entre $B = 180-195$ GPa) (voir Tableau IV.2), ce qui est en accord avec les valeurs expérimentales rapportées précédemment [44].



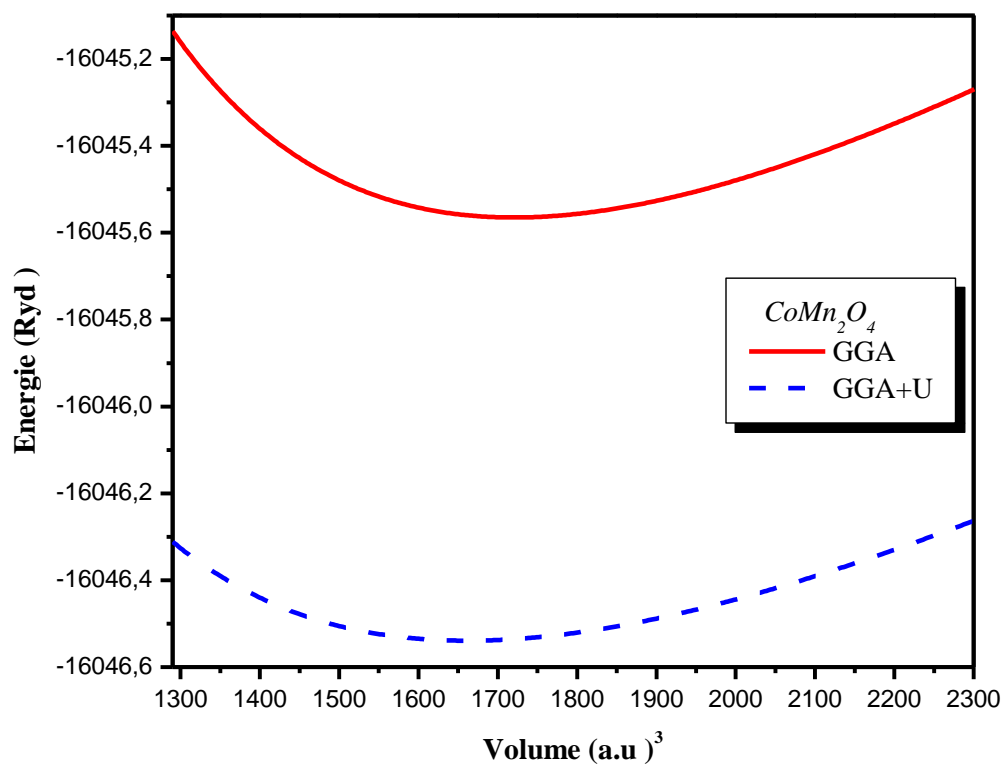


Figure IV.2: Comparaison entre les énergies totales en fonction du volume des spinelles CoCr_2O_4 , CoMn_2O_4 et CoFe_2O_4 avec les approximations GGA et GGA+U.

Tableau IV.1: Coordonnées atomiques fractionnées des spinelles CoCr_2O_4 , CoMn_2O_4 et CoFe_2O_4 avec l'approximation GGA et GGA+U.

<i>Composés</i>	<i>Positions atomiques (coordonnées fractionnées)</i>
CoCr_2O_4	<p>Co:(0.125,0.125,0.125) Cr:(0.5, 0.5,0.5) O:(0.2611,0.261,0.261) (0.262,0.262,0.262)DFT+U[41] (0.264,0.264,0.264)EXP[42]</p>
CoMn_2O_4	<p>Co:(0.5, 0.25,0.125) Mn:(0.25, 0.75, 0.25) O:(0.24, 0.25,0.256) (0.255,0.255,0.267)DFT+U[41] (0.230,0.230, 256)EXP [34]</p>
CoFe_2O_4	<p>Co:(0.125,0.125, 0.125) Fe:(0.5,0.5,0.5) O:(0.256, 0.256,0.256) (0.255,0.255,0.255)DFT+U[40] (0.256,0.256,0.256)EXP [36]</p>

Tableau IV.2 :Données structurales théoriques et expérimentales en utilisant GGA et GGA+U des spinelles CoCr_2O_4 , CoMn_2O_4 et CoFe_2O_4 .

Les composés	Les paramètres	GGA	GGA+U
CoCr_2O_4	a (Å)	8.36	8.44 DFT+U: 8.35[41],EXP:8.34 [41]
	$\frac{\Delta a}{a} _{Exp}$	0.23	1.18
	B (GPa)	189.31	188.03
	B'	4.29	4.23
	V_0 (Å) ³	584.61	601.21
	E_{min} (Ry)	-94984.271	-15185.223
CoFe_2O_4	a (Å)	8.352	8.552 DFT+U: 8.41[41],EXP:8.366 [34]
	$\frac{\Delta a}{a} _{Exp}$	-0.16	2.17
	B (GPa)	180.89	182.92
	B'	4.24	4.15
	V_0 (Å) ³	582.70	625.40
	E_{min} (Ry)	-16960.544	-16959.934
CoMn_2O_4	a (Å)	8.09	8.16 DFT+U: 8.17[41],EXP:8.1 [37,42]
	$\frac{\Delta a}{a} _{Exp}$	-0.12	0.7
	c (Å)	9.15	9.1336 DFT+U:9.39[40], EXP:9.13 [37],9.3[41]
	$\frac{\Delta c}{c} _{Exp}$	0.21[38],-1.63[42]	2.45[38], 0.64[42]
	c/a (Å)	1.13	1.14
	B (GPa)	189.31	195.14
	B'	4.29	5
	V_0 (Å) ³	584,61	1719.08
E_{min} (Ry)	-16046.534	-16045.565	

Les détails des différentes longueurs et angles de liaison ainsi qu'une représentation des différents sites octaédriques et tétraédriques sont présentés dans la Figure (IV.3) . CoFe_2O_4 et

CoCr_2O_4 ont une structure de spinelle et cristallisent dans le groupe spatial cubique $Fd\bar{3}m$. Ces structures sont tridimensionnelles. Le Fe (Cr) est lié à six atomes O équivalents pour former des octaèdres FeO_6 (CrO_6) qui partagent les coins avec six tétraèdres CoO_4 équivalents et les bords avec six octaèdres FeO_6 (CrO_6) équivalents. Toutes les longueurs de liaison $\text{Fe}-\text{O}$ ($\text{Cr}-\text{O}$) sont de 1,9 Å (2,020 Å). Le Co est lié à quatre atomes O équivalents pour former des tétraèdres CoO_4 qui partagent les coins avec douze octaèdres FeO_6 (CrO_6) équivalents. Les angles d'inclinaison des octaèdres partageant les coins sont de 57° (59°). Toutes les longueurs de liaison $\text{Co}-\text{O}$ sont de 2,063 Å (1,99 Å) (voir Tableau IV.3). O est lié à trois Fe (Cr) équivalents et à un atome de Co pour former un mélange de pyramides trigonales OFe_3Co (OCr_3Co) à bords déformés et à coins partagés.

Les sites tétraédriques de la phase cubique stable de CoCr_2O_4 sont presque sans aucune distorsion locale comme le montre la valeur idéale des angles $\text{O}-\text{Co}-\text{O}$ de $109,47^\circ$. D'autre part, les sites octaédriques sont légèrement déformés localement puisque l'angle $\text{O}-\text{Cr}-\text{O}$ est de $84,53^\circ$ s'écartant de la valeur idéale de 90° . En outre, la valeur de l'angle $\text{Co}-\text{O}-\text{Cr}$ est de $121,53^\circ$, ce qui s'écarte de la valeur idéale de 125° (voir Tableau IV.3).

D'autre part, la phase tétragonale de CoMn_2O_4 avec le rapport entre ces paramètres de réseau égal à $c/a = 1,14$ crée des angles et des distances atomiques différents qui sont sensiblement dispersés (voir la Figure IV.3). Le Mn est lié à six atomes O équivalents pour former des octaèdres MnO_6 qui partagent les coins avec six tétraèdres CoO_4 équivalents et les bords avec six octaèdres MnO_6 équivalents. D'après le Tableau (IV.3), il y a deux longueurs de liaison $\text{Mn}-\text{O}$ plus courtes (1,77 Å) et quatre plus longues (3,11 Å). Le Co est lié à quatre atomes O équivalents pour former des tétraèdres CoO_4 qui partagent les coins avec douze octaèdres MnO_6 équivalents. Les angles d'inclinaison des octaèdres partageant les coins sont géométrie rectangulaire en dents de scie à trois Mn équivalents et à un atome de Co. Sur les sites tétraédriques, les angles de liaison $\text{O}-\text{Co}-\text{O}$ sont de $70,33^\circ$, $131,93^\circ$ indiquant une distorsion substantielle. Les liaisons $\text{Mn}-\text{O}$ s'allongent (se contractent) le long des directions $z(xy)$, ce qui entraîne une déformation considérable au niveau octaédrique. Ceci fait varier les angles $\text{O}-\text{Mn}-\text{O}$ et $\text{Mn}-\text{O}-\text{Co}$. Les différences de distorsion octaédrique autour des sites B dans CoMn_2O_4 par rapport à CoCr_2O_4 sont représentées graphiquement dans la Figure (IV.3).

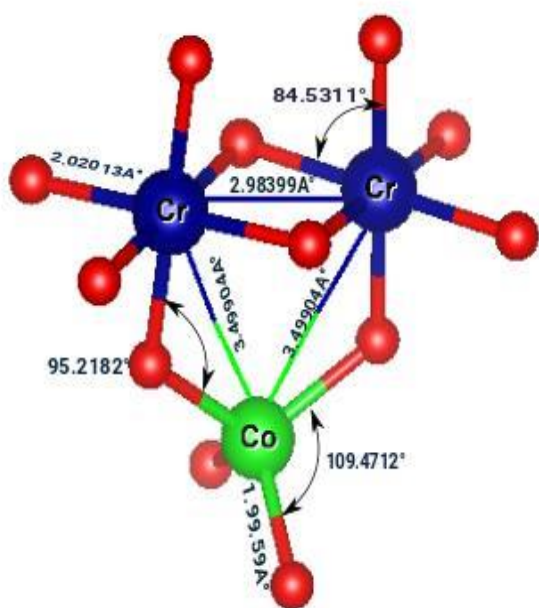
Comme l'axe z s'allonge de 0,5 %, la structure cubique réelle de la ferrite de cobalt s'écarte de

la structure parfaite. Ceci est dû à la légère déformation des octaèdres autour des sites Co et Fe. Ainsi, le long de la direction z , on observe un léger allongement des liaisons $\text{Co}-\text{O}$, tandis que dans le plan xy , les liaisons $\text{Fe}-\text{O}$ se contractent, donnant lieu à une petite tétragonalité.

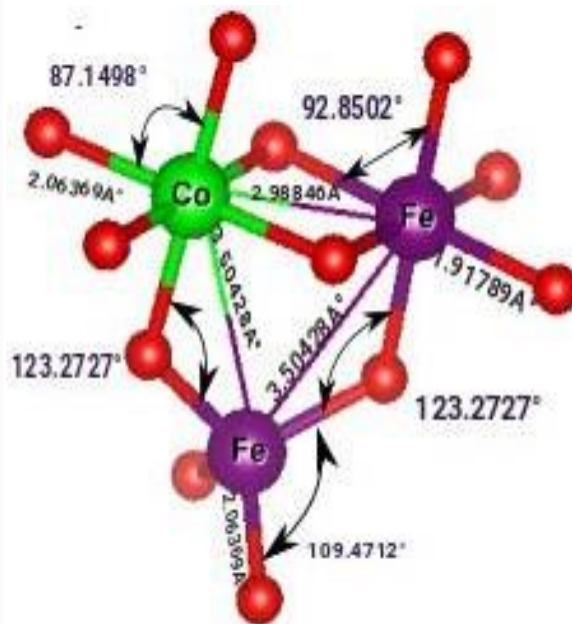
Les déformations sont dues aux atomes de cobalt dans les sites octaédriques ; ceci est confirmé par les angles aux sites octaédriques et tétraédriques compris entre 55° et 59° . Toutes les longueurs de liaison Co-O sont de $2,24 \text{ \AA}$. O est lié dans une

ues. O-Fe-O est de $92,85$. Cette valeur est très proche de la valeur idéale de la structure spinelle de 90° , tandis que l'angle O-Co-O est de $87,14$. D'autre part, l'angle $\text{Co}_O\text{-O-Fe}_T$ ($\text{Fe}_O\text{-O-Fe}_T$) est de $121,272^\circ$ ($123,272^\circ$) s'écartant de la valeur idéale de la structure spinelle de 125° .

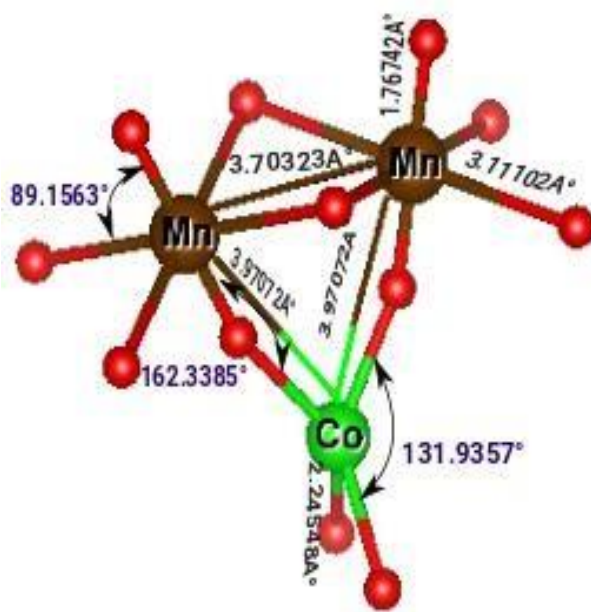
Il a été constaté que les liaisons chimiques entre les cations B et les atomes d'oxygène diminuent lorsque les atomes de fer sont remplacés par des atomes de chrome puis de manganèse. Concernant les angles entre les atomes de cobalt et les atomes d'oxygène, ils augmentent lors du passage de CoFe_2O_4 à CoCr_2O_4 puis à CoMn_2O_4 . Les angles entre les cations B et O diminuent en passant de CoMn_2O_4 à CoFe_2O_4 puis à CoCr_2O_4 .



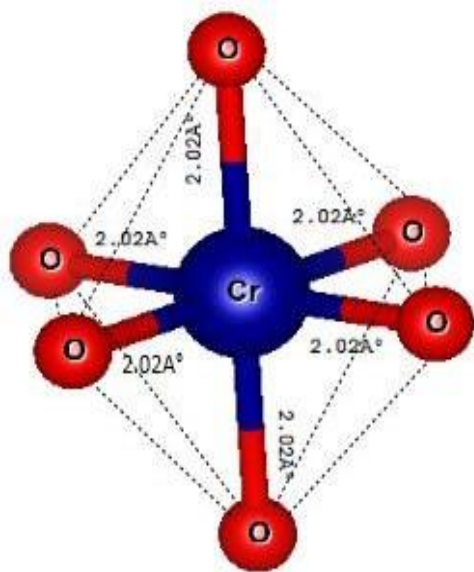
(a) CoCr_2O_4



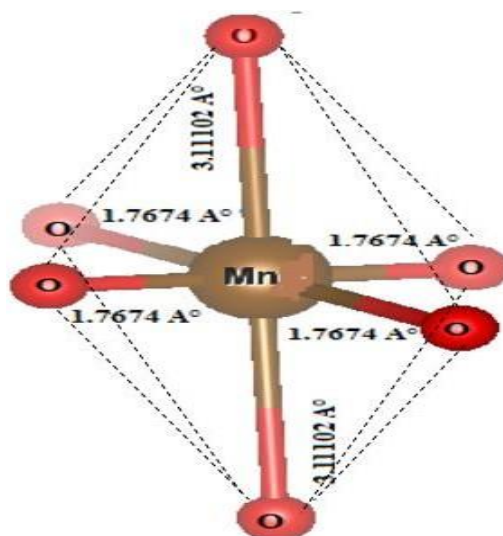
(b) CoFe_2O_4



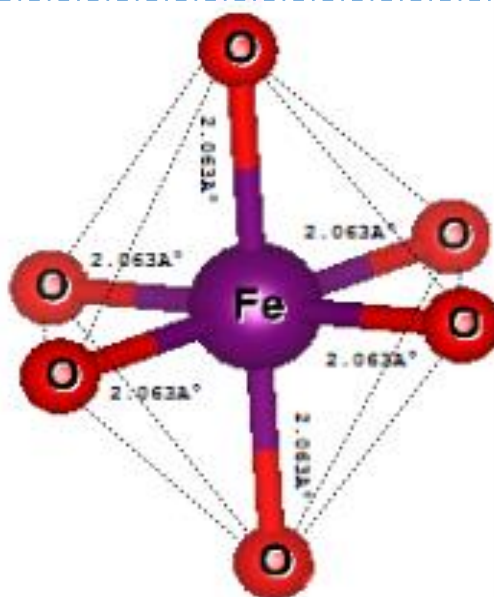
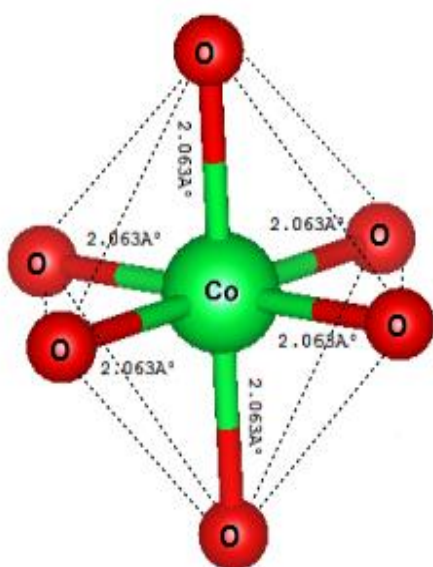
(c) CoMn_2O_4



(d) $CoCr_2O_4$



(e) $CoMn_2O_4$



(f) $CoFe_2O_4$

Figure IV.3: La longueur de liaison et les angles de liaison autour des sites tétraédriques et octaédriques des spinelles CoX_2O_4 ($X = Cr, Mn$ et Fe) avec l'approximation GGA+U.

Tableau IV.3 : Distances interatomiques (en Å) et les angles (en deg) des spinelles CoCr_2O_4 , CoMn_2O_4 et CoFe_2O_4 dans les approximations GGA et GGA+U.

Spinelles	Distances et angles interatomiques	GGA	GGA+U
CoCr_2O_4	<i>Co-Cr</i> (×2)	3.46	3.499, 3.46 [41]
	<i>Co-O</i> (×4)	1.97	1.99, 1.97 [41]
	<i>Cr-Cr</i> (×1)	2.95	2.98, 2.95 [41]
	<i>Cr-O</i> (×6)	2.001	2.02, 2.00 [41]
	<i>O-Cr-O</i>	84.53 95.47	84.53, 84.55 [41] 95.468
	<i>O-Co-O</i>	109.47	109.47, 109.47 [41]
	<i>Cr-O-Cr</i>	95.22	95.22, 121.53 [41]
CoFe_2O_4	<i>Co-Fe</i> (×2)	2.85 3.33	2.98, 2.99 [41] 3.50, 3.50 ±0.02 [41]
	<i>Co-O</i> (×6)	2.06	2.0636 2.09 ±0.03(×6) [41]
	<i>Fe-Fe</i> (×1)	3.36	3.504, 3.53±0.07 [41]
	<i>Fe-O</i> (×2) Tetra <i>Fe-O</i> (×2) Tetra	1.90 1.86	1.9178 1.9179 1.90±0.01 [41]
	<i>Fe-O</i> (×6) Octa	1.99	2.063, 2.03±0.01 [41]
	<i>O-Fe-O</i> (×2) Octa <i>O-Fe-O</i> (×4) Octa <i>O-Fe-O</i> (×4) Tetra	82.63 92.34 109.35	87.15 92.85 109.47 90.24±0.07 [41]
	<i>O-Co-O</i> Octa	83.07 (×2) 88.42(×2) 91.43 (×2) 96.93(×2)	92.85 (×4) 87.15 (×4) 88.23±20[41]
	<i>Fe-O-Fe</i>	118.51	121.27 121.53 [41]
	<i>Fe-O-Co</i> (×1)	125.89	123.27 124.16 [41]
	CoMn_2O_4	<i>Co-Mn</i> (×2)	4.07
<i>Co-O</i> (×4)		2.33	2.24, 1.99 [41]
<i>Mn -Mn</i> (×1)		4.08	3.70, 3.03±0.15 [41]
<i>Mn-O</i> (×2) <i>Mn-O</i> (×4)		1.79 3.42	1.77 3.11 2.07±0.22 [41]
<i>O-Mn-O</i>		88.71, 91.28, 102.11	78.45, 89.15, 90.84, 101.54 85.58±0.94 [41]
<i>O-Co-O</i>		75.56, 128.65	70.33, 131.93, 108.14±4.13 [41]
<i>Mn-O-Mn</i>		73.39	73.05, 122.2±4.13° [41]

Les tendances observées dans les aspects structuraux des composés CoX_2O_4 ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe) peuvent être expliquées ; ceci est réalisé par une analyse des configurations électroniques des niveaux d'énergie des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques. Dans le cas des octaèdres Cr^{+3} du spinelle CoCr_2O_4 , les états e_g les plus élevés sont vides ; de l'autre côté, les octaèdres Mn^{+3} ont la configuration $(e_g)^1$ (voir Figure IV. 4).

A ce niveau et dans le composé CoMn_2O_4 , il y a dégénérescence. Afin de lever cette dégénérescence, il y aura un abaissement de la symétrie de la structure cristalline induisant l'état fondamental tétragonal. La compréhension de l'ampleur de la distorsion tétragonale est expliquée par Dunitz et Orgel [45] sur la configuration des ions $\text{Mn}^{+3}(t_{2g})^3 (e_g)^1$.

Les orbitales t_{2g} des ions Co^{+2} dans le spinelle CoFe_2O_4 sont dégénérées, ce qui entraîne un abaissement de la symétrie cubique. La compréhension de la faible valeur de la distorsion est basée sur la configuration $(t_{2g})^5 (e_g)^2$ de l'orbitale de l'atome de cobalt dans les sites octaédriques [45]. En ce qui concerne les atomes de fer dans les sites tétraédriques, la configuration est donnée par $(e_g)^2(t_{2g})^3$, mais dans les sites octaédriques, l'image est inversée, donnant lieu à une configuration $(t_{2g})^3 (e_g)^2$.

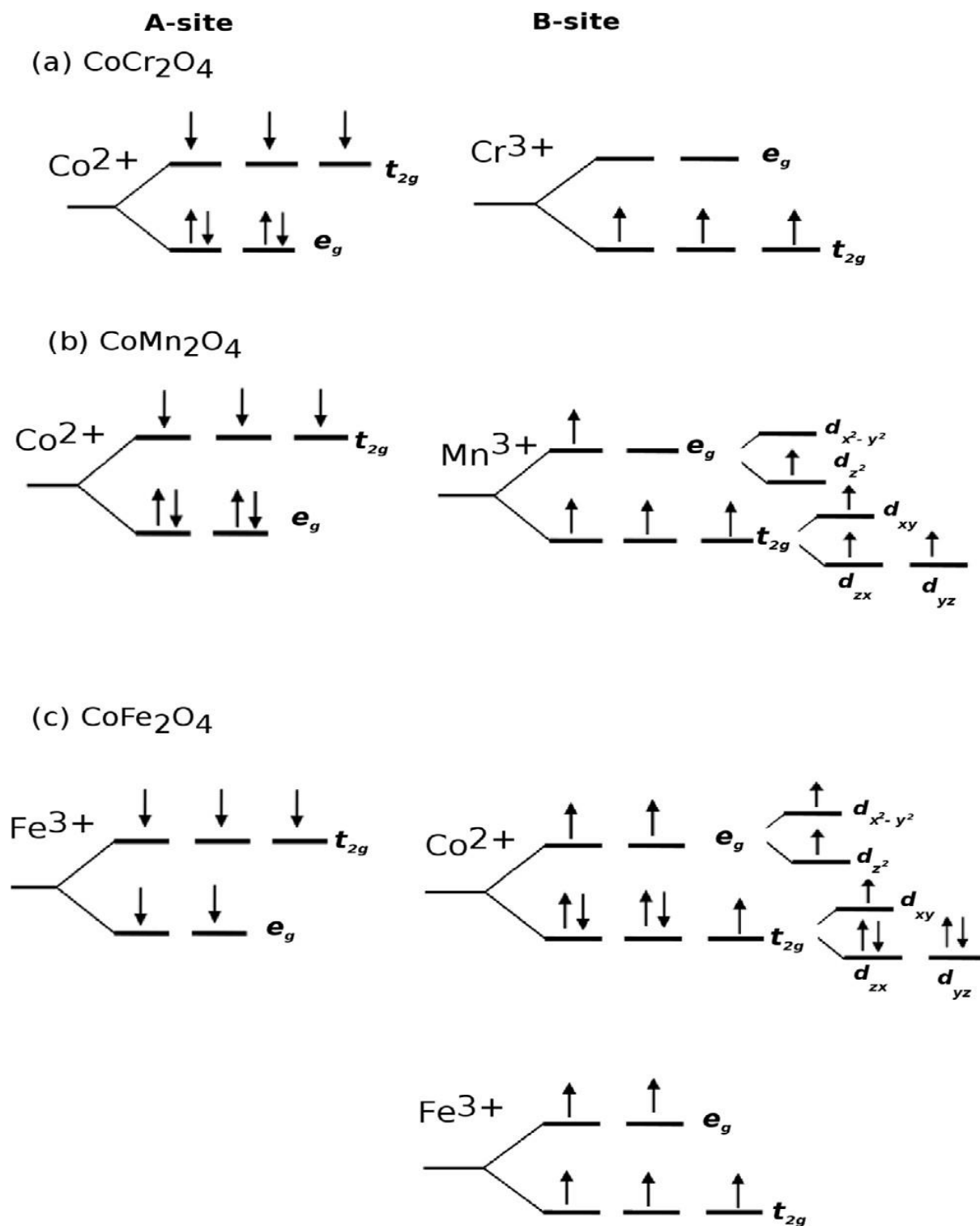


Figure IV.4: Configurations électroniques des cations occupant les sites A et B dans les composés CoCr_2O_4 , CoMn_2O_4 et CoFe_2O_4 .

IV.4. Propriétés électroniques et magnétiques

La première zone de Brillouin des structures CFC est indiquée dans la Figure (IV.5).

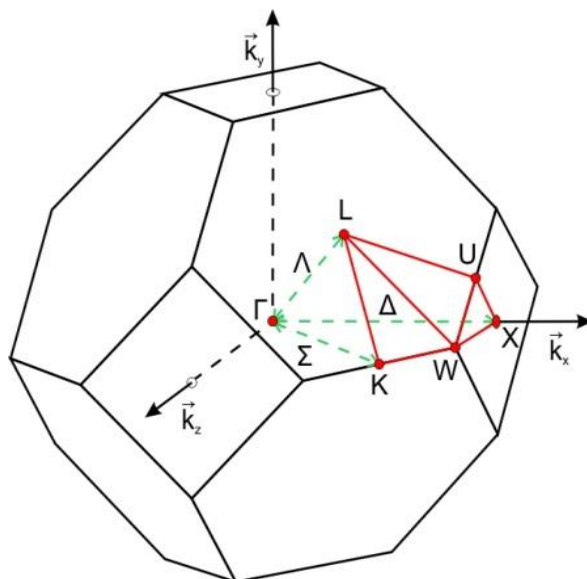


Figure IV.5: Dans la structure CFC, la première zone de Brillouin.

IV.4.1. Structure de bandes électroniques et la densité des états

La détermination des propriétés électroniques et magnétiques des spinelles est basée sur la compréhension de la configuration électronique de l'orbitale d des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques. Selon la théorie du champ cristallin [46], l'interaction entre le champ d'échange intra-atomique (EX) et les forces relatives du champ cristallin (CF) détermine la configuration électronique. Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques et magnétiques de nos composés, à l'aide d'une analyse de la densité électronique totale et partielle, nous étudierons le fractionnement d'échange et les forces relatives du fractionnement du champ cristallin tout en essayant d'établir un lien entre les propriétés électroniques et les distorsions structurales des spinelles CoX_2O_4 ($X = Cr, Mn$ et Fe).

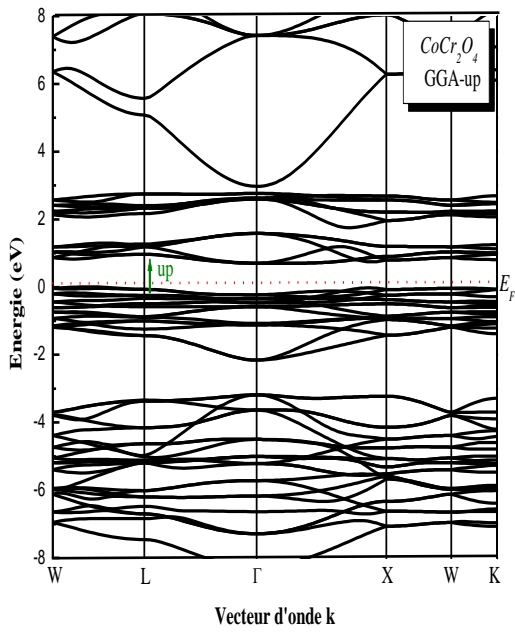
Les niveaux de l'orbitale d sont représentés schématiquement dans la Figure (IV.4). Dans les sites

tétraédriques, les niveaux t_{2g} sont plus élevés que les niveaux e_g . Ceci s'explique par l'interaction électrostatique répulsive directe entre les orbitales anioniques et t_{2g} . En revanche, dans les sites octaédriques, il y a une inversion de l'ordre due à la répulsion des orbitales e_g . Lorsque $c/a > 1$, dans le cas de la distorsion tétragonale : Dans les sites octaédriques, il y a une scission en deux niveaux de e_g . Le premier niveau est celui de l'orbitale d_z^2 avec une énergie inférieure au second niveau $d_{x^2-y^2}$. Alors que le dédoublement du niveau t_{2g} conduit à deux niveaux : le premier $d_{zy}(d_{zx})$ est doublement dégénéré inférieur et le second niveau supérieur est d_{xy} .

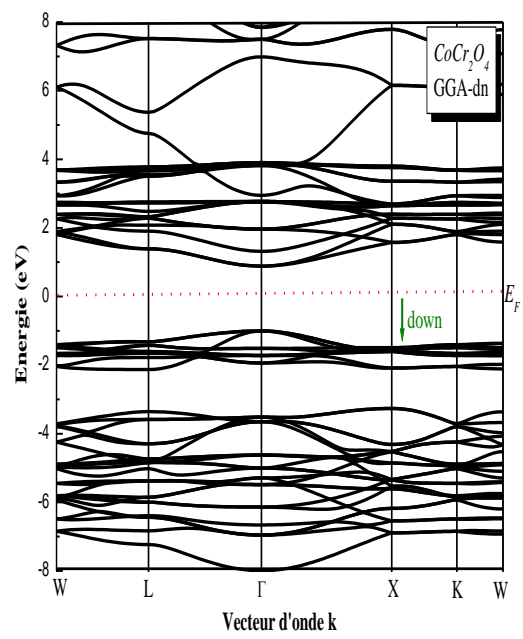
L'intensité des champs d'échange et des champs cristallins détermine l'espacement de ces niveaux d'énergie. La bande interdite des matériaux semi-conducteurs est influencée par le résultat de la compétition entre la division (CF) et la division (EX). Dans le cas de CoCr_2O_4 , une division d'échange et une division de champ cristallin sur le site du chrome, toutes deux de force égale, déterminent la bande interdite. Dans le cas de CoMn_2O_4 et CoFe_2O_4 , la division d'échange sur les sites B est plus forte que la division du champ cristallin. Cela entraîne une augmentation du gap de Fe à Mn puis à Cr (voir Tableau VI.4).

Afin de produire les états semi-conducteurs corrects, l'effet de corrélation électron-électron a été introduit par l'approximation GGA+U. Ceci peut être réalisé en intégrant la localisation appropriée des états tout en brisant la dégénérescence dans les orbitales du cation X dans CoX_2O_4 .

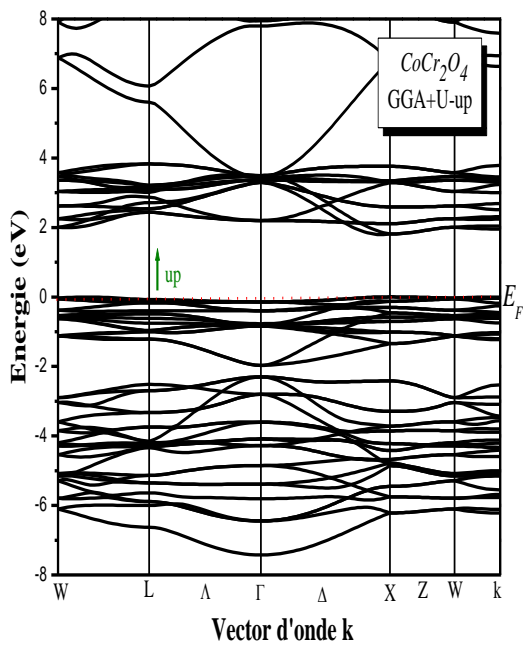
Nous avons montré la structure de bande des composés CoX_2O_4 ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe) dans la Figure (VI.6) en utilisant les approximations GGA et GGA+U. D'après les Figures, le gap entre les bandes de valence et de conduction est calculé dans GGA+U pour être comprise entre 0,68 eV et 2,82 eV pour le spin down, ce qui donne aux composés CoX_2O_4 ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe) la propriété d'être un matériau semi-conducteur. La structure de bande de Fe_2CoO_4 (Mn_2CoO_4) et Cr_2CoO_4 montre une bande interdite directe au point Γ et au point k respectivement.



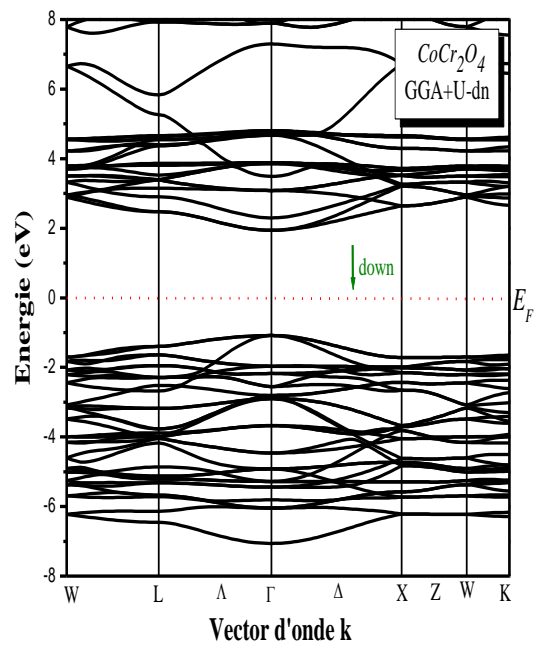
(a)



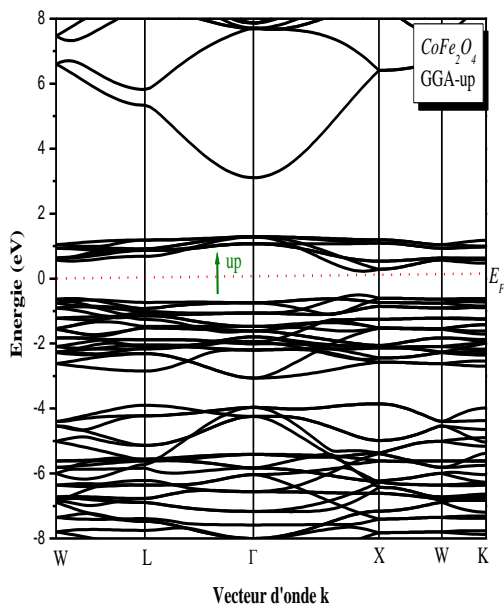
(b)



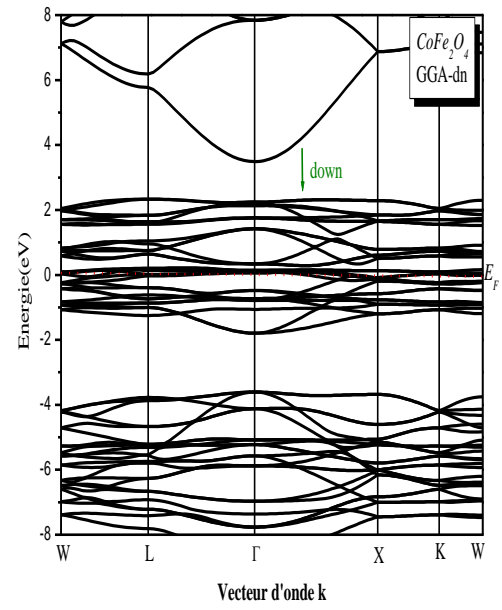
(c)



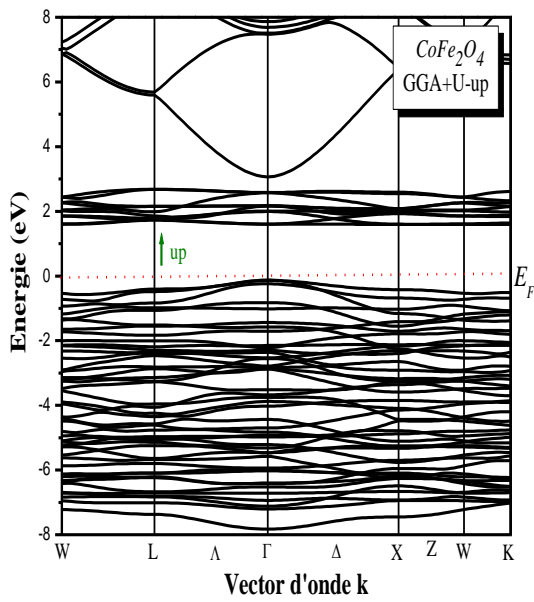
(d)



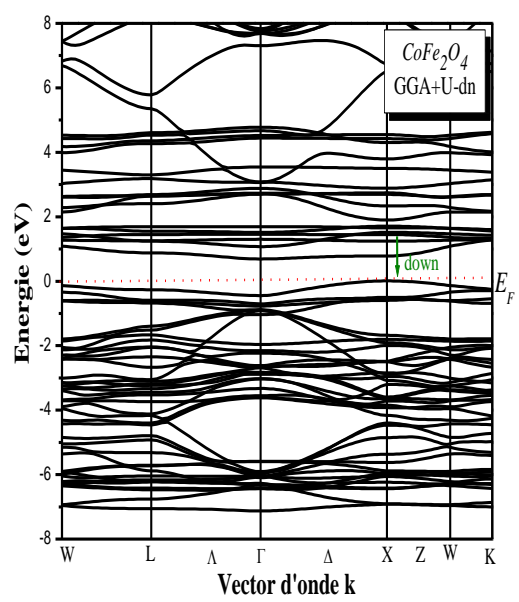
(e)



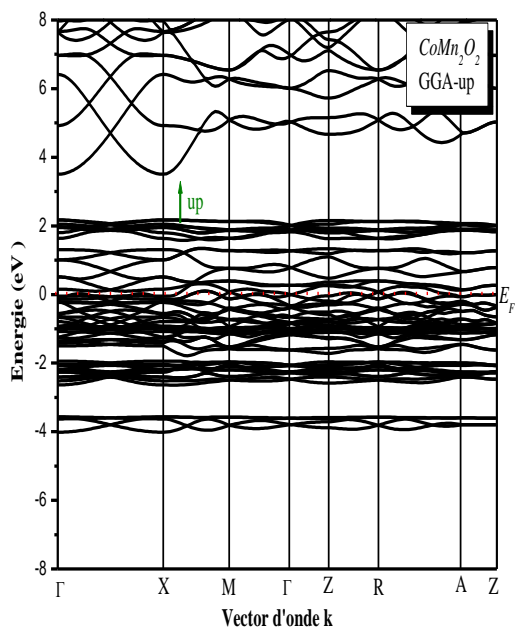
(f)



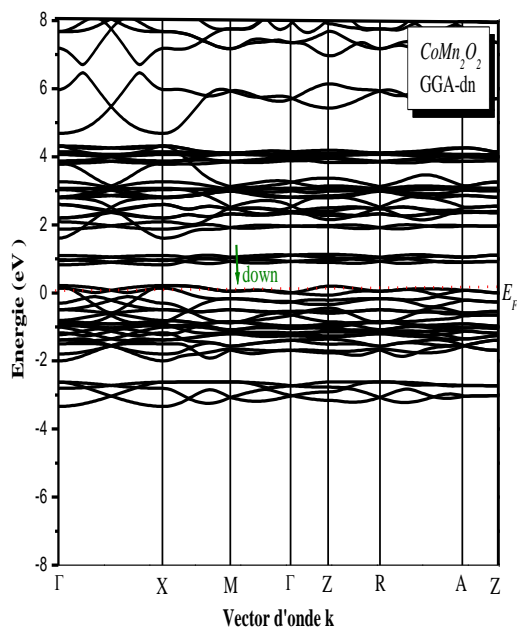
(g)



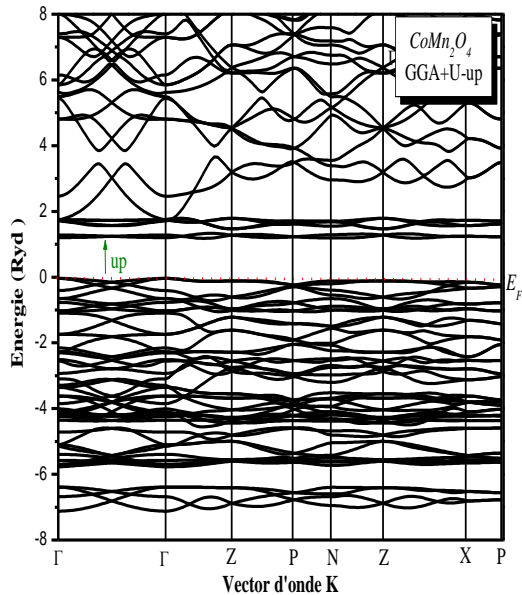
(h)



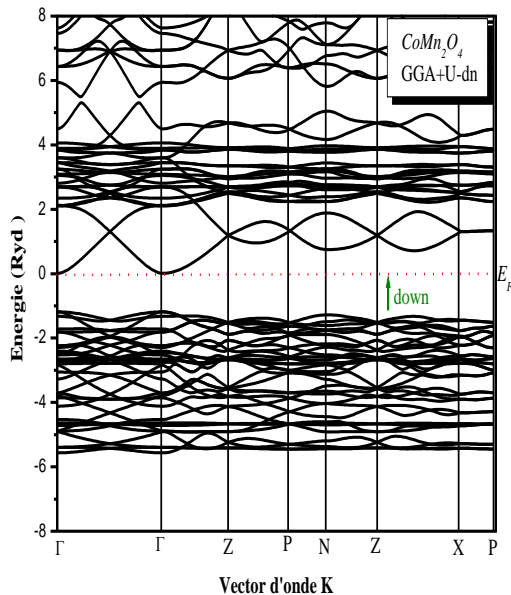
(i)



(j)



(k)



(l)

Figure IV.6: Les structures de bandes des spinelles CoX_2O_4 ($X = \text{Cr}, \text{Fe}$ et Mn) en utilisant les approximations GGA et GGA+U.

La densité d'état totale et partielle calculée à l'aide des approximations GGA et GGA+U est présentée sur la Figure (IV.7). On remarque que pour le spinelle CoCr_2O_4 autour de -2 eV (-6 eV) les états t_{2g}^\downarrow (e_g^\downarrow) de l'atome de cobalt sont localisés. Pour les spins minoritaires, les états p de O s'hybrident principalement avec les états e_g . Pour les spins majoritaires, les états t_{2g} du cobalt sont centrés autour de 2-4 eV, ils sont donc inoccupés. Cependant, les deux électrons des états e_g sont localisés entre -1 eV et -2 eV. Ceci donne lieu à un moment magnétique d'environ $3\mu_B$ pour l'atome de cobalt (Tableau IV.4). Concernant l'atome de chrome, les états t_{2g} ne sont pas influencés par l'incorporation de la corrélation forte, il a été remarqué que pour les spins majoritaires proches du niveau de Fermi, ces états sont toujours entièrement occupés par les électrons localisés. D'autre part, pour les spins minoritaires, les états t_{2g} qui ne sont pas occupés sont poussés vers des énergies plus élevées. Il existe une faible hybridation entre ces états et les atomes d'oxygène, qui donne lieu à un moment magnétique égal à $3\mu_B$ pour les atomes de chrome également, mais avec un signe opposé à celui des atomes de cobalt, (voir Tableau IV.4).

Les états t_{2g} de l'atome de cobalt dans le spinelle CoMn_2O_4 sont similaires à ceux du CoCr_2O_4 , sauf que l'énergie est décalée vers une énergie inférieure. Il existe une forte hybridation entre les atomes d'oxygène et les états du cobalt par rapport au spinelle CoCr_2O_4 car les états du cobalt sont plus délocalisés donnant lieu à un moment magnétique de $3\mu_B$ du cobalt tout comme CoCr_2O_4 . La grande distorsion tétragonale conduit à la dégénérescence des états d qui est levée du manganèse, ce qui signifie que les densités d'états du site Mn sont plus intéressantes.

Basé sur la théorie du champ cristallin : Les états e_g de haute énergie sont divisés en états d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$. Les états d_z^2 sont occupés et les $d_{x^2-y^2}$ participent à la formation de liaisons covalentes avec l'oxygène [47]. Ce phénomène est confirmé dans le cas des spins minoritaires de la Figure (IV.7). On observe des pics distincts à environ -6 eV et à environ 1eV dus aux états d_z^2 à moitié remplis. Il existe une hybridation entre les états $d_{x^2-y^2}^{2\uparrow}$ et les états p de l'oxygène permettant aux états d'être plus localisés. Le moment magnétique du Mn est proche de $4\mu_B$ car les spins minoritaires sont presque vides (Tableau IV.4). Les états t_{2g} sont plus délocalisés par rapport au cas où l'effet de la corrélation électron-électron était absent et la levée de la dégénérescence a moins d'effet. L'électron supplémentaire du magnésium par rapport au chrome conduit à des états proches du niveau de Fermi, ce qui réduit la bande interdite du CoMn_2O_4 (2,467 eV) par rapport au CoCr_2O_4 (2,818 eV).

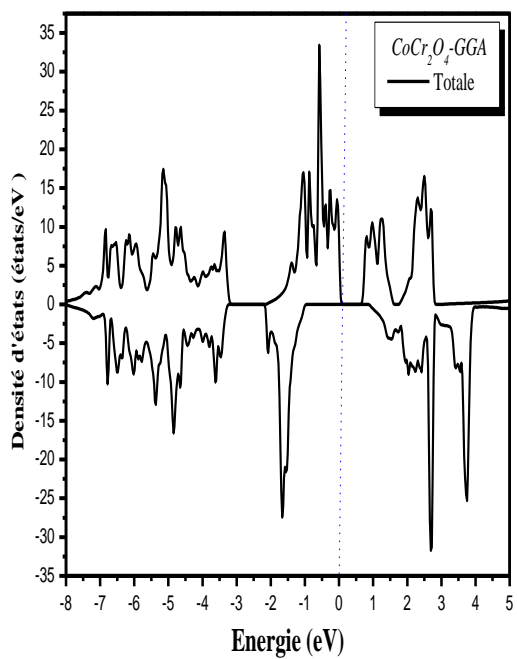
La structure inversée du spinelle CoFe_2O_4 implique différentes occupations des sous-réseaux introduisant une densité d'état qualitativement différente des sites A et B (Figure IV.7). Les états inoccupés des spins majoritaires sont poussés vers une énergie plus élevée en raison de l'introduction de fortes corrélations. Nous avons une petite hybridation, dans la bande de spin minoritaire, entre les électrons qui sont extrêmement localisés autour de -6 eV à -7 eV et les états d'oxygène. Ensuite, les atomes de fer dans les sites tétraédriques ont un moment de $4\mu_B$. Il existe deux types d'atomes : les atomes de fer et les atomes de cobalt dans les sites octaédriques. Alors les états associés à ces deux atomes ont des caractéristiques qualitativement très différentes. Pour les deux atomes, les spins minoritaires les états e_g^\downarrow sont complètement vides.

La bande t_{2g} des atomes de fer dans les sites octaédriques est complètement pleine et est extrêmement localisée autour de -6 eV à -7 eV. Ensuite dans le spinelle, CoFe_2O_4 les états Fe sont localisés quel que soit l'environnement cristallin. Par contre, dans la bande de spin up, les états du cobalt dans les sites octaédriques sont délocalisés. Malgré les distorsions associées aux sites octaédriques de cobalt, la dégénérescence t_{2g} n'est que peu brisée.

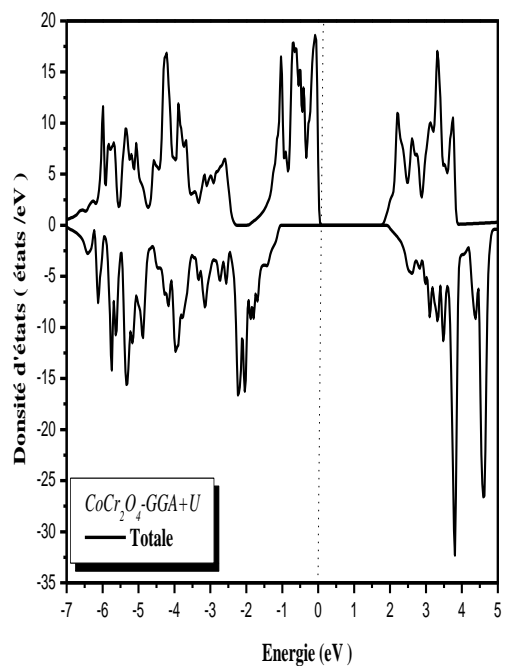
Nous avons des pics proches du niveau de Fermi autour de -1 eV ; ceci est dû aux états d_{zx} , d_{yx} dans la bande de spin down. Ce phénomène n'était pas présent pour les autres composés dans les états associés aux sites octaédriques. Ces états sont dus aux électrons supplémentaires dans le fer, par rapport au chrome et au manganèse. Ceci conduit à un gap énergétique plus petit comparé à CoCr_2O_4 . Le gap calculé en utilisant GGA+U est de 2 eV. Dans la bande de spin up, les états t_{2g} du cobalt sont délocalisés et s'hybrident avec les états p de l'oxygène. Ensuite, les moments magnétiques sont d'environ $3\mu_B$ et $4\mu_B$ pour le cobalt et le fer dans les sites octaédriques du spinelle CoFe_2O_4 (Tableau IV.5).

Tableau IV.4 : Le paramètre de Hubbard ainsi que l'écart énergétique E_g des trois composés CoCr_2O_4 , CoMn_2O_4 et CoFe_2O_4 calculés dans les approximations GGA et GGA+U.

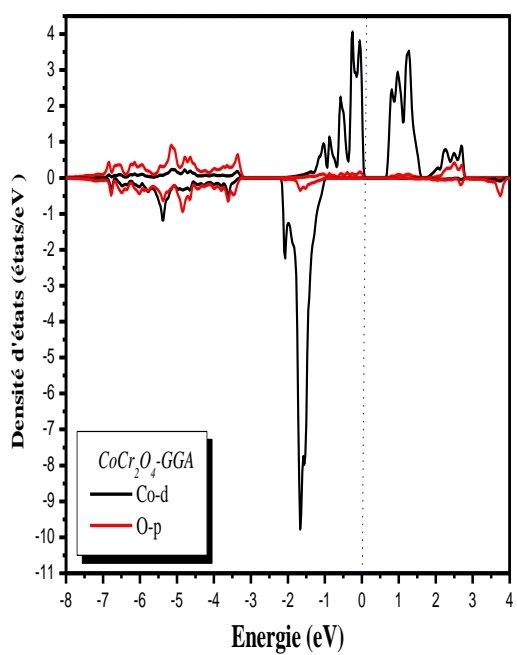
Spinelle	Les paramètres de Hubbard(eV)	Spins	E_g (eV)	
			GGA	GGA+U
CoCr_2O_4	$U(\text{Co})=3.38865$ $U(\text{Cr})=1.38344$	Up	1.027	1.95
		Down	1.88	2.82
CoFe_2O_4	$U(\text{Fe})=3.37090$ $U(\text{Co})=3.29183$	Up	1.423	2.00
		Down	0.06	0.68
CoMn_2O_4	$U(\text{Co})=3.96765$ $U(\text{Mn})=3.41722$	Up	0.00	1.25
		Down	1.03	2.47



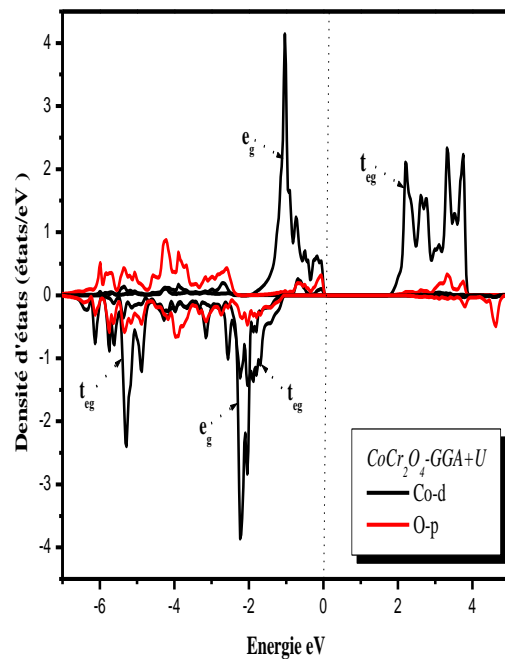
(a)



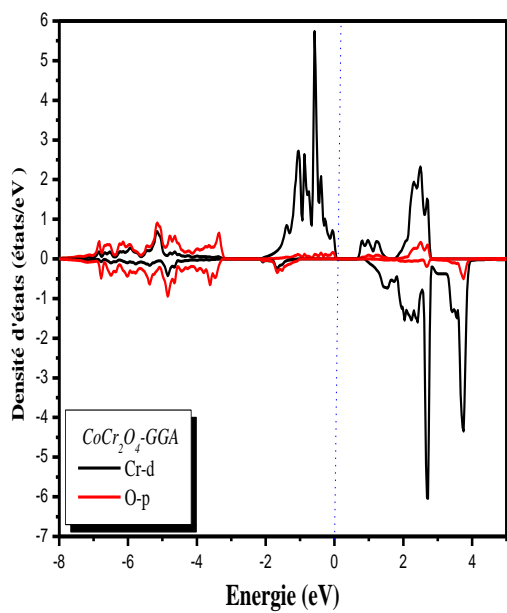
(b)



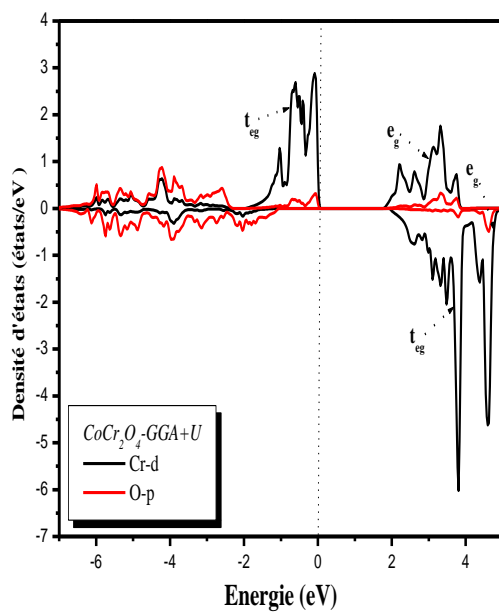
(c)



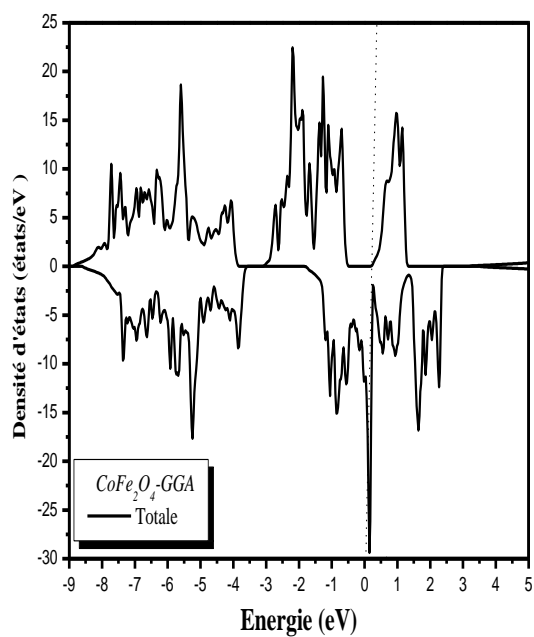
(d)



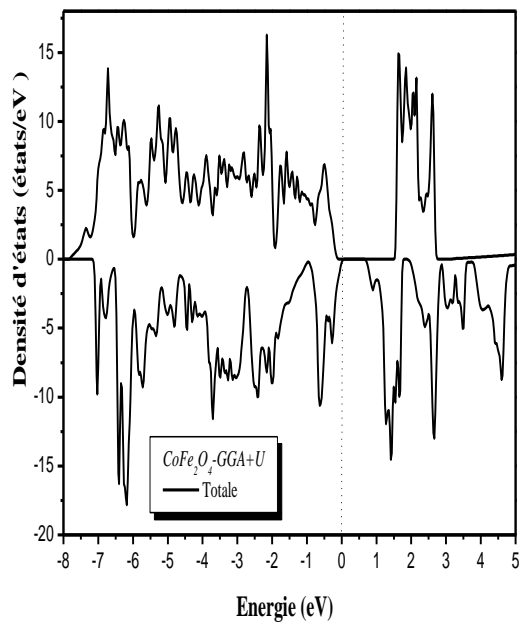
(e)



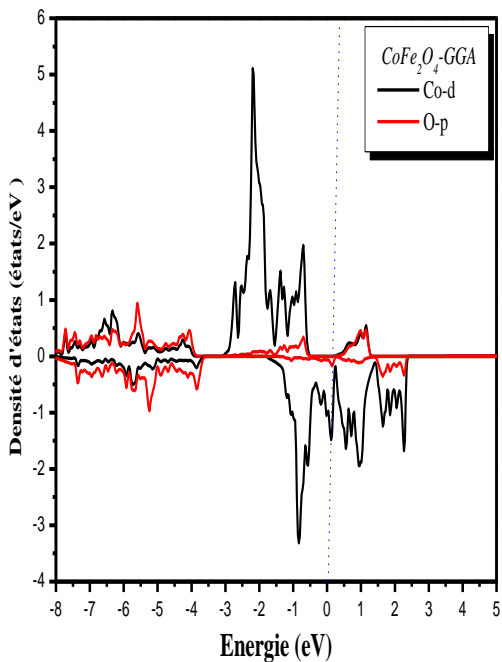
(f)



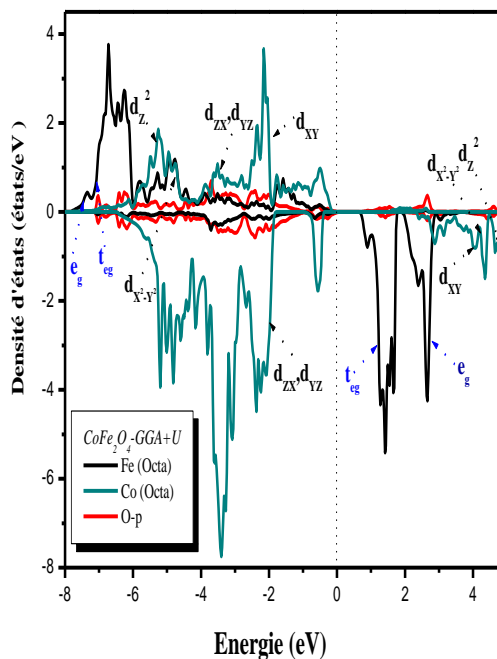
(g)



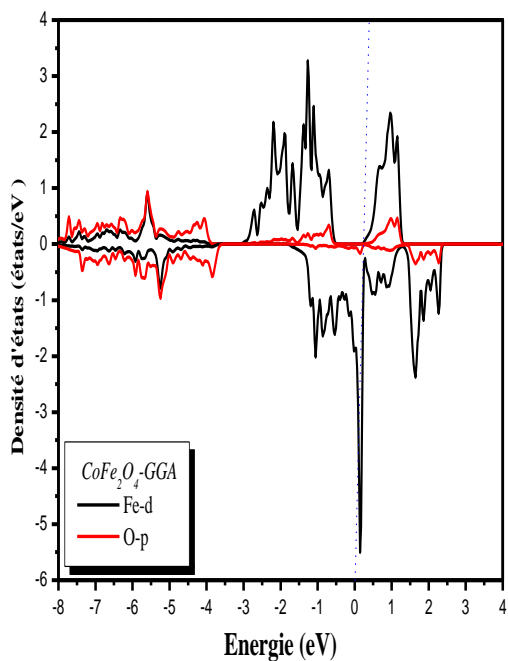
(h)



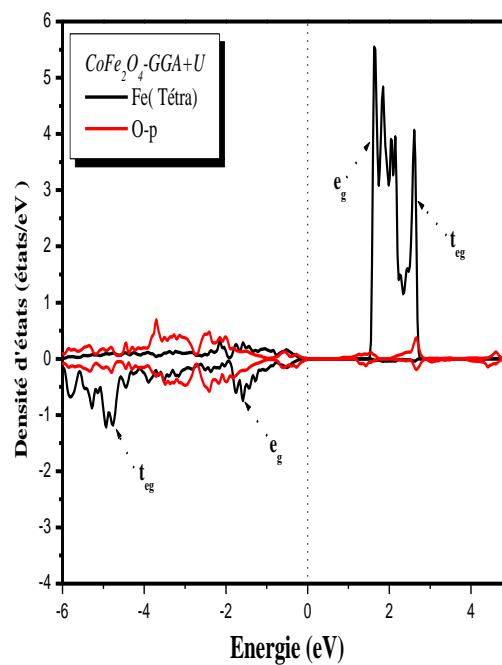
(i)



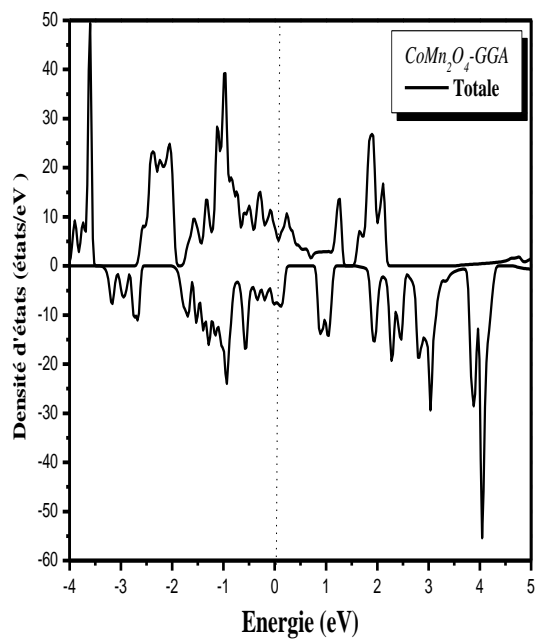
(j)



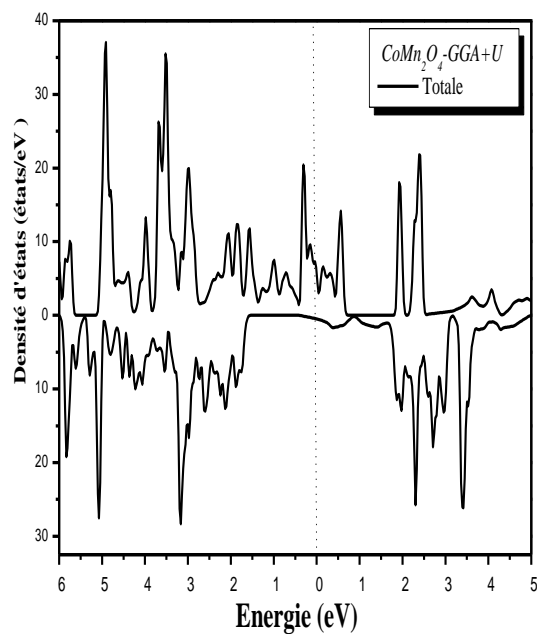
(k)



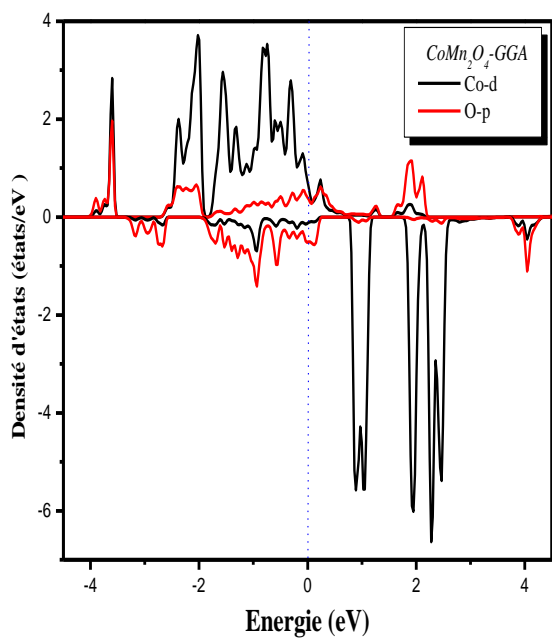
(l)



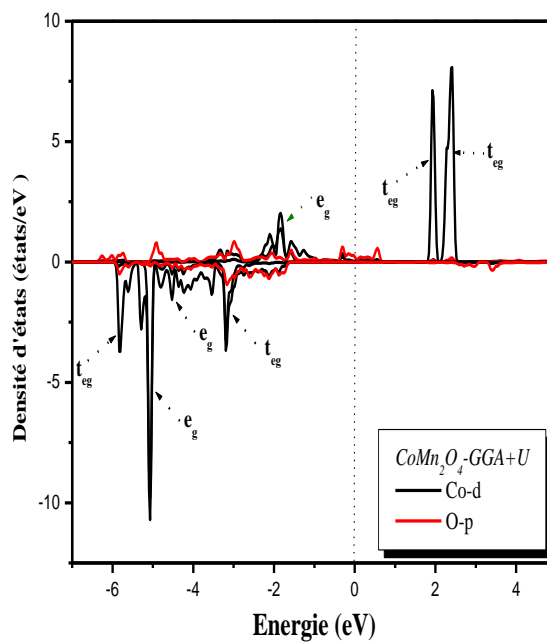
(m)



(n)



(o)



(p)

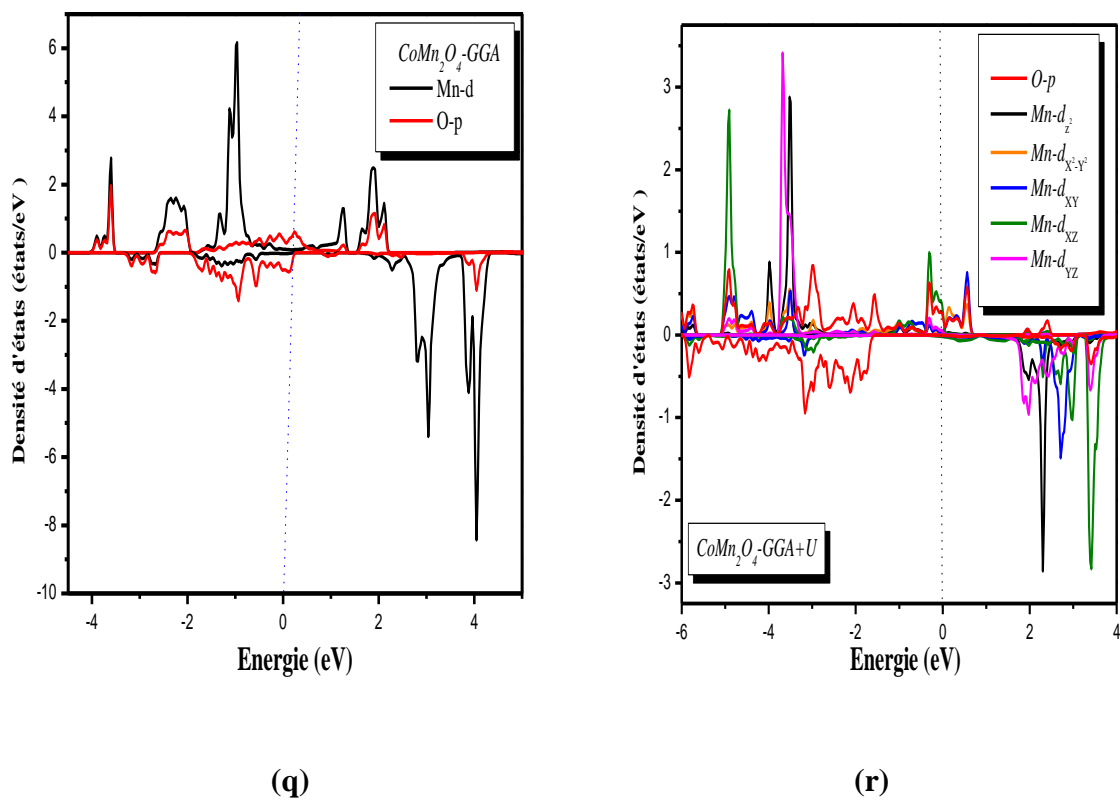


Figure IV. 7 : Les densités d'états totales et partielles du spinelle normale et inverse des Composés CoX_2O_4 ($\text{X}=\text{Cr}$, Fe et Mn) en utilisant les approximations GGA et GGA+U.

Tableau IV.5: Les valeurs des moments magnétiques théoriques (m_0) calculés pour les spinelles CoX_2O_4 (X = Cr, Mn et Fe) en utilisant les approximations GGA, GGA+U.

<i>Les spinelles</i>	<i>Le moment m_0 (μ_B /f. u)</i>	GGA	GGA+U
<i>CoCr₂O₄</i>	Interstitiel	1.67	1.64
	<i>Co (Tetra)</i>	-2.33	-2.53 -2.66 [41]
	<i>Cr (Octa)</i>	2.34	2.42 2.94 [41]
	<i>O</i>	0.05	0.03
	Totale	3.00	3.00 2.95 [41]
<i>CoFe₂O₄</i>	Interstitiel	0.20	0.024
	<i>Fe (Tetra)</i>	-3.49	-3.74 -3.98 [41]
	<i>Co (Octa)</i>	2.51	2.60 2.66 [41]
	<i>Fe (Octa)</i>	3.58	3.87 4.10 [41]
	<i>O</i>	0.079	0.075
	Totale	3.00	3.00 2.98 [41]
<i>CoMn₂O₄</i>	Interstitiel	4.48	4.39
	<i>Co (Tetra)</i>	-2.51	-2.62, -2.68 [41]
	<i>Mn (Octa)</i>	3.16	3.82 3.81 [41]
	<i>O</i>	0.09	-0.08
	Totale	6.30	4.90 4.84 [41]

IV.5. Propriétés optiques

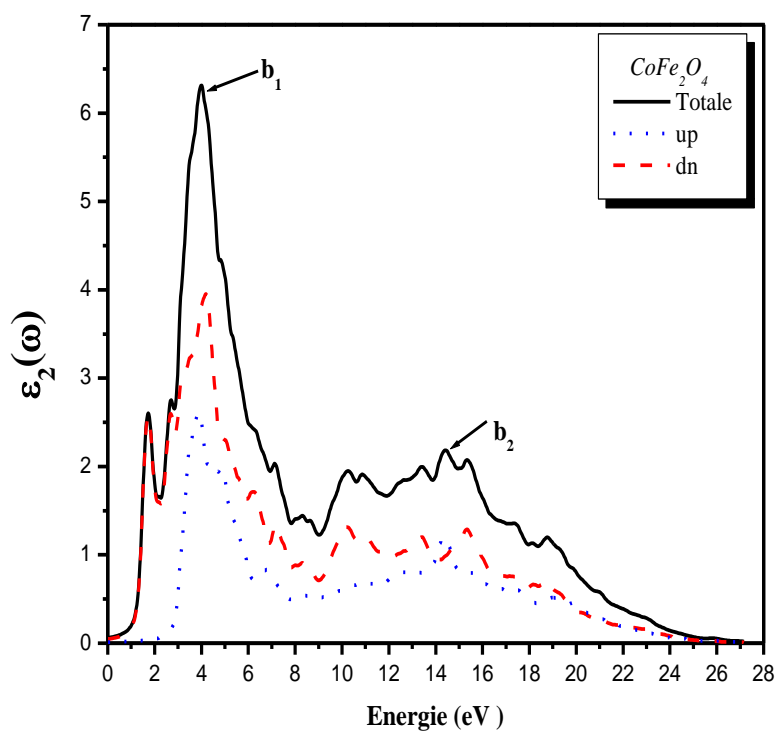
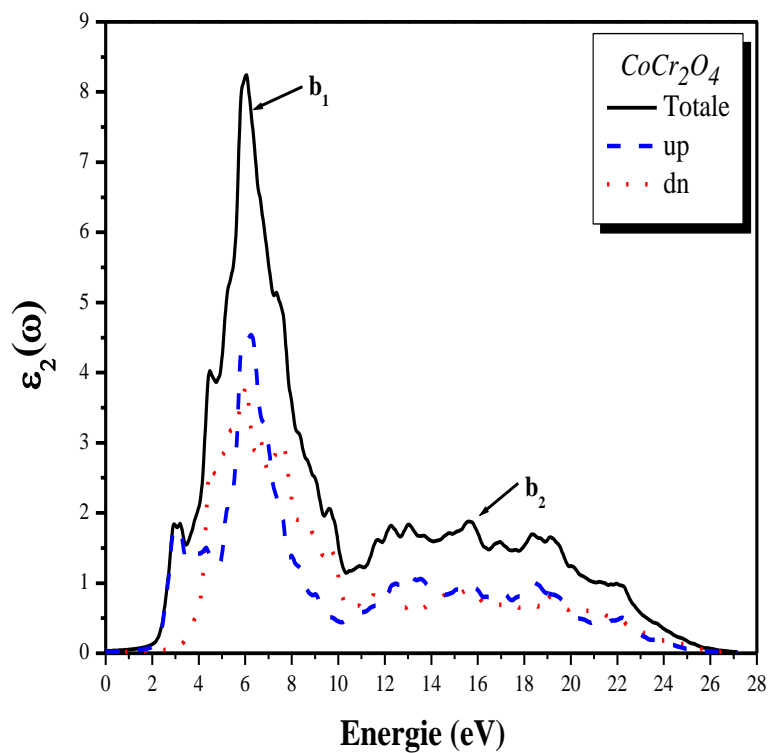
En utilisant l'approximation GGA+U, nous avons calculé les différentes propriétés optiques telles que les parties imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ pour une gamme d'énergie allant de 0 à 30 eV (Figure IV.8).

Les transitions entre chaque paire de bandes occupées et inoccupées déterminent la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Ensuite, l'origine de chaque pic peut être déterminée à partir de la contribution de chaque transition électronique d'un état de valence occupé à un état de conduction vide. Les spectres optiques proviennent des bandes de valence supérieures vers les bandes de conduction inférieures.

D'après la Figure (IV.8), les spectres de la partie imaginaire des trois spinelles sont presque les mêmes. Le bord d'absorption optique est le premier point critique pour déterminer quelle est la division entre les bandes de valence (VB) et les bandes de conduction (CB). Cela donnera le seuil de la transition optique directe entre la bande de valence supérieure V1 et la bande de conduction inférieure C1 (transition $V1 \rightarrow C1$) ; le comptage des bandes se fait à partir du bas (haut) de la bande de conduction (valence). Autrement connu comme le bord d'absorption fondamental.

Nous avons identifié deux pics d'absorption, indiqués par b_1 et b_2 , b_1 situé aux énergies : 6,05 eV, 4,1 eV et 2,10 eV, b_2 situé aux énergies 15,57 eV 14,46 eV et 5,29 eV pour $CoCr_2O_4$, $CoFe_2O_4$ et $CoMn_2O_4$ respectivement. Dans la région ultraviolette, nous trouvons les deux pics (b_1 et b_2) sauf pour b_1 du $CoMn_2O_4$ qui appartient à la région visible. Ces pics sont dus aux transitions électroniques de l'état majoritaire de b_1 et aux transitions des états majoritaire et minoritaire de b_2 pour $CoCr_2O_4$. Pour le spinelle $CoFe_2O_4$, ces pics sont dus aux transitions électroniques de l'état minoritaire et pour $CoMn_2O_4$, ces pics sont dus aux transitions électroniques le long des axes zz de l'état majoritaire (minoritaire) de b_1 (b_2).

Dans l'état minoritaire, le maximum d'absorption de la fonction diélectrique de $CoCr_2O_4$, $CoFe_2O_4$ et $CoMn_2O_4$ se produit à l'énergie 2,97 eV, 1,10 eV et 3,7 eV, et dans l'état majoritaire se produit à l'énergie 2,29 eV, 2,51 eV. Les spectres des trois composés évoluent vers une énergie plus faible de $CoCr_2O_4$ à $CoMn_2O_4$ et à $CoFe_2O_4$. Ceci s'explique par le fait que la valeur de la bande interdite diminue en passant de $CoCr_2O_4$ à $CoMn_2O_4$ et à $CoFe_2O_4$.



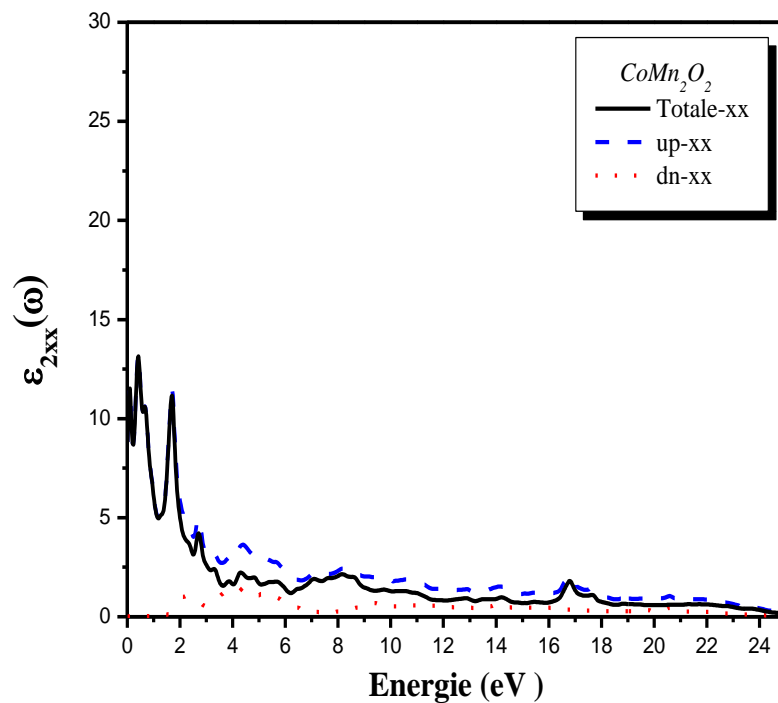


Figure IV.8: Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour CoX_2O_4 ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe) dans l'approximation GGA+U.

En utilisant la relation de Kramers-Kronig, nous avons obtenu les parties dispersives $\varepsilon_1(\omega)$ des fonctions diélectriques $\varepsilon_2(\omega)$ des spinelles CoX_2O_4 ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe) correspondants, $\varepsilon_1(\omega)$ sont montrées dans la Figure (IV.9).

La limite inférieure d'énergie de $\varepsilon_1(\omega)$ donne lieu à la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ c.-à-d. $\varepsilon_1(0) = \varepsilon_1(\omega \rightarrow 0)$. Les valeurs de la $\varepsilon_1(0)$ sont rassemblées dans le Tableau (IV.6).

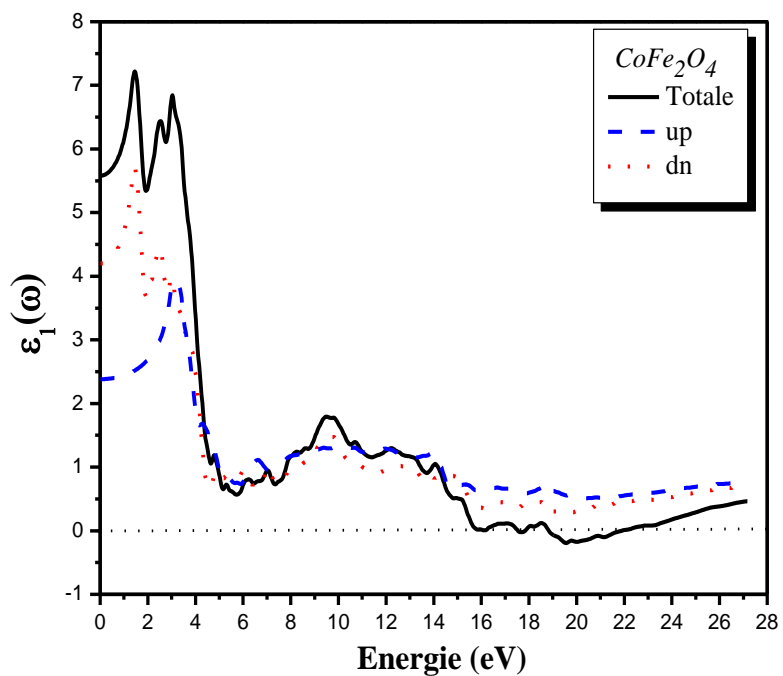
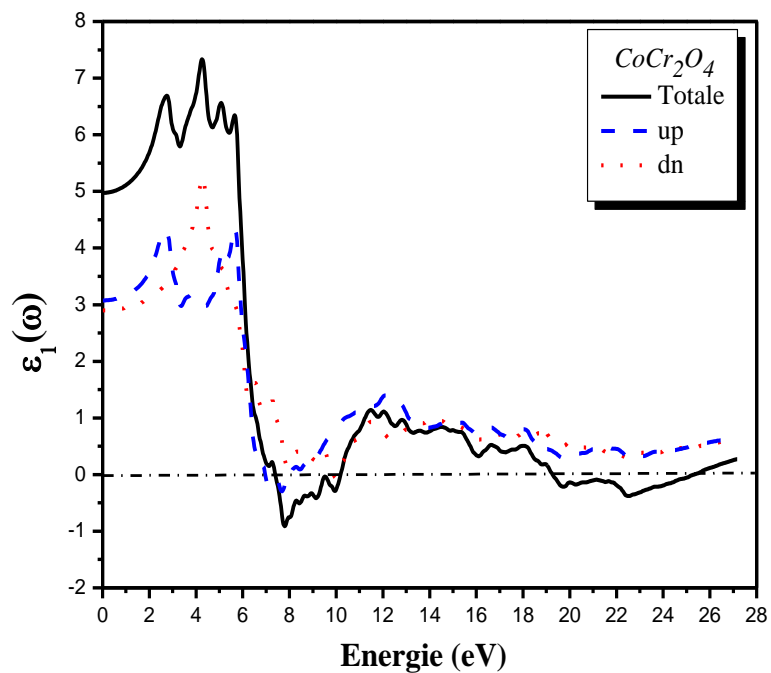
Lorsque la valeur de l'écart énergétique diminue, la valeur statique $\varepsilon_1(0)$ augmente ; ceci est

en accord avec le modèle de Penn qui est basé sur l'équation suivante $\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2$ où

$\hbar\omega_p$ est l'énergie du plasma ; $\varepsilon_1(0)$ est inversement proportionnelle à E_g . Ainsi, une plus petite E_g donne une plus grande $\varepsilon_1(0)$. Nous avons remarqué une grande anisotropie dans la partie réelle de la fonction diélectrique pour les composés CoMn_2O_4 .

Tableau IV.6 : Les valeurs des $\varepsilon_l(0)$ et $n(0)$ calculés pour les spinelles CoX_2O_4 ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe) en utilisant les approximations GGA+U.

<i>Les spinelles</i>	$\varepsilon_l(0)$			$n(0)$		
<i>CoCr₂O₄</i>	Up	3.07		Up	1.75	
	Down	2.89		Down	1.75	
	Totale	4.97		Totale	2.23	
<i>CoFe₂O₄</i>	Up	2.38		Up	1.54	
	Down	4.19		Down	2.04	
	Totale	5.58		Totale	2.36	
<i>CoMn₂O₄</i>	Up	$\varepsilon_{1xx}(0)$	27.48	Up	$n_{xx}(0)$	5.30
		$\varepsilon_{1zz}(0)$	8.83		$n_{zz}(0)$	6.95
	Down	$\varepsilon_{1xx}(0)$	2.14	Down	$n_{xx}(0)$	1.46
		$\varepsilon_{1zz}(0)$	0.01		$n_{zz}(0)$	1.71
	Totale	$\varepsilon_{1xx}(0)$	26.33	Totale	$n_{xx}(0)$	5.20
		$\varepsilon_{1zz}(0)$	8.82		$n_{zz}(0)$	6.81



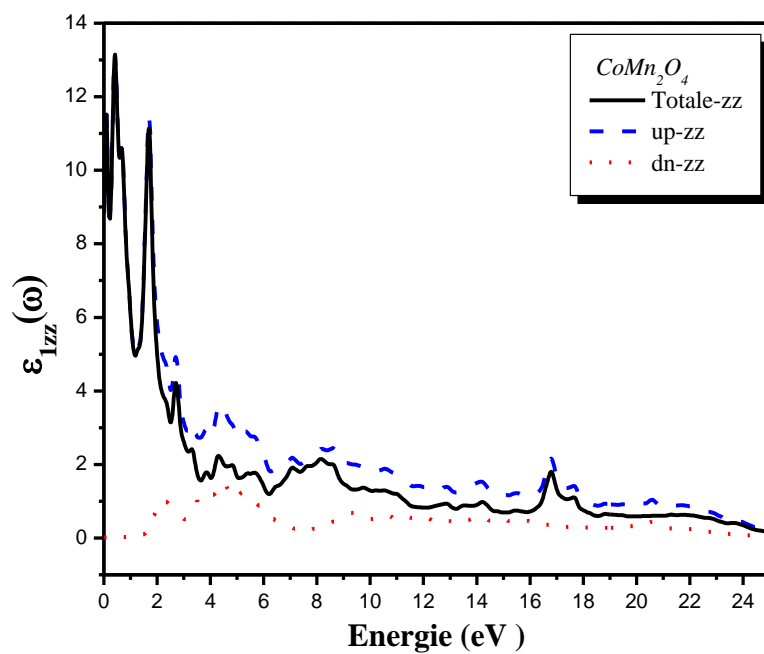
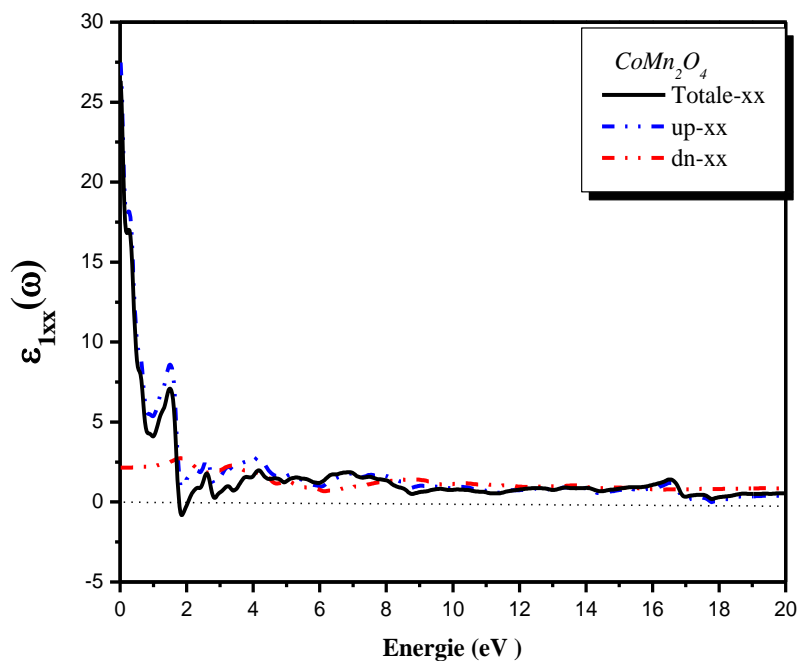
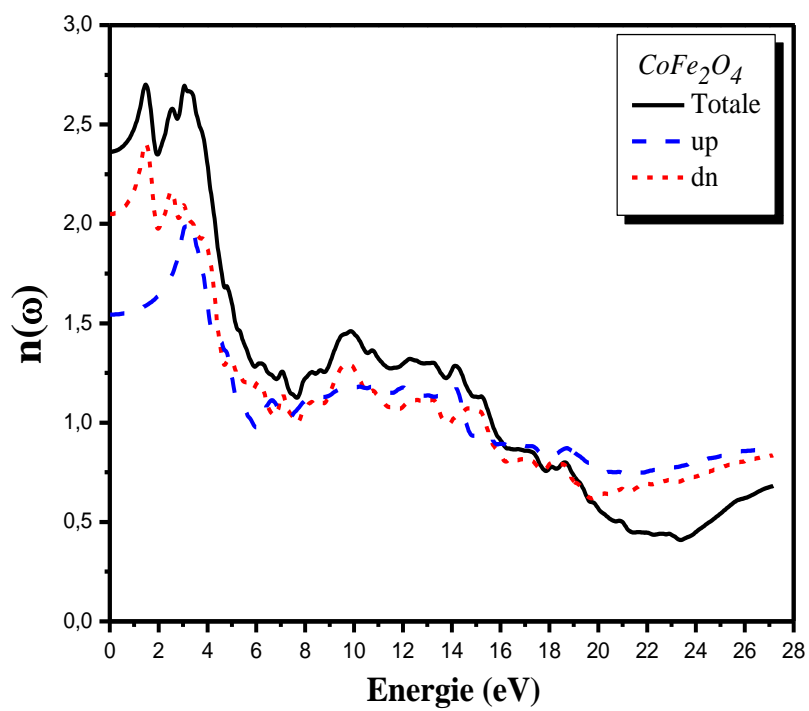
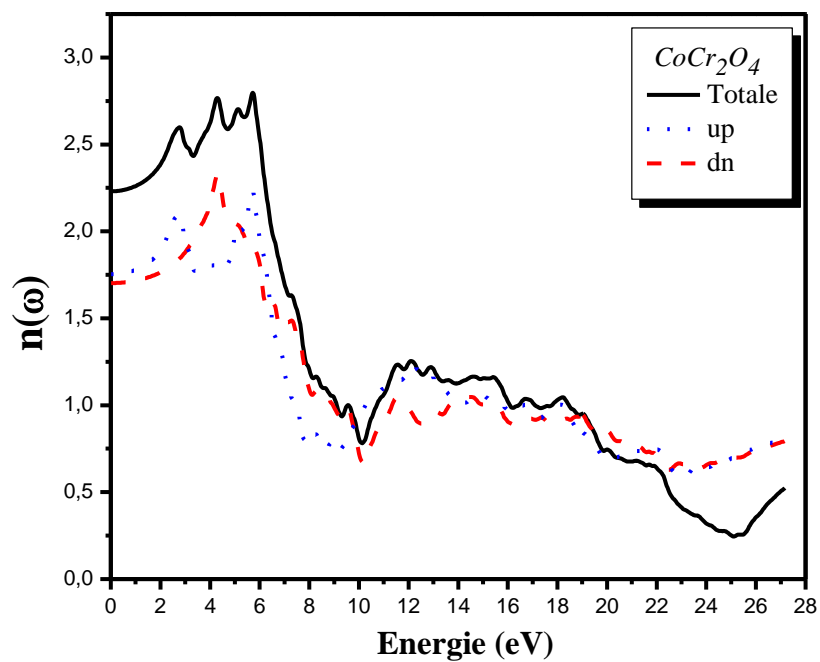


Figure IV.9 : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour CoX_2O_4 ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe) dans l'approximation GGA+U.

Les Figure (IV.10) et (IV.11) montrent l'évolution de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et du coefficient d'extinction $k(\omega)$ avec la variation de l'énergie des photons pour les trois spinelles. Lorsque l'énergie est faible, la variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ reste constante ; ensuite, lorsqu'on s'approche du bord d'absorption, elle commence à augmenter jusqu'à atteindre un maximum, puis elle diminue pour une énergie plus élevée (voir Figure (IV.10)).

L'indice de réfraction statique calculé $n(0)$ est résumé dans le même tableau avec $\varepsilon_1(0)$. La valeur de $n(0)$ augmente lorsque l'on remplace l'atome de chrome par le magnésium et ensuite l'atome de fer, en suivant une tendance opposée à celle de la bande interdite. La valeur maximale de l'indice de réfraction est de 2,79 à 5,72 eV pour CoCr_2O_4 , 6,81 à 0,01 eV pour CoMn_2O_4 et 1,45 à 2,69 eV pour CoFe_2O_4 . Nous pouvons donc conclure que la valeur maximale de l'indice de réfraction est attribuée au CoMn_2O_4 .

La valeur maximale du coefficient d'extinction $k(\omega)$ observé correspond à l'énergie de 6,38 eV (4,34 eV) qui appartient à la région ultraviolette, due aux transitions inter bandes des états majoritaires (minoritaires) de CoCr_2O_4 (CoFe_2O_4) et à l'énergie de 0,01 eV le coefficient d'extinction $k(\omega)$ atteint sa valeur maximale. Ce dernier appartient à la région infrarouge, en raison des transitions inter bandes des états majoritaires (minoritaires) de CoCr_2O_4 (CoFe_2O_4) et des états majoritaires de CoMn_2O_4 . Cette valeur correspond au zéro des parties dispersives $\varepsilon_1(\omega)$.



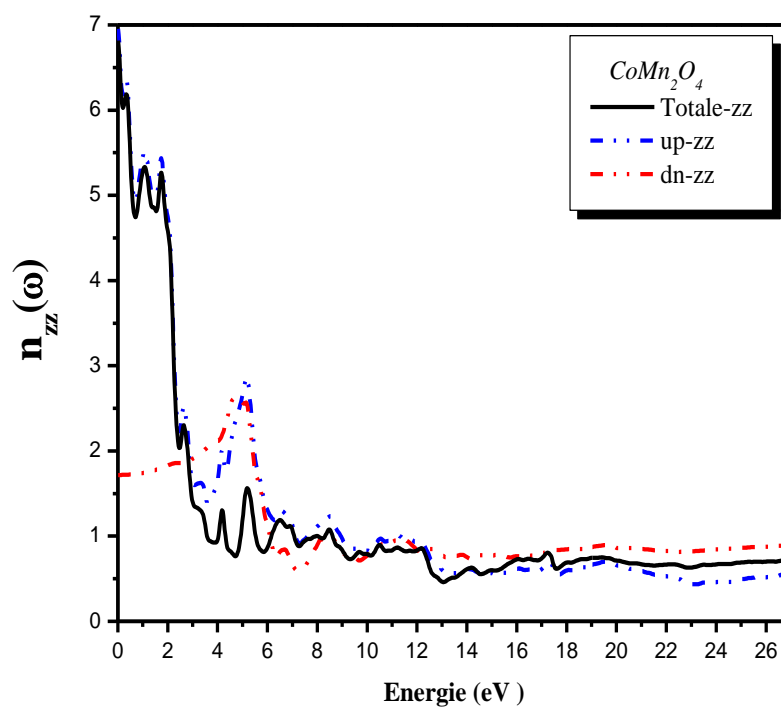
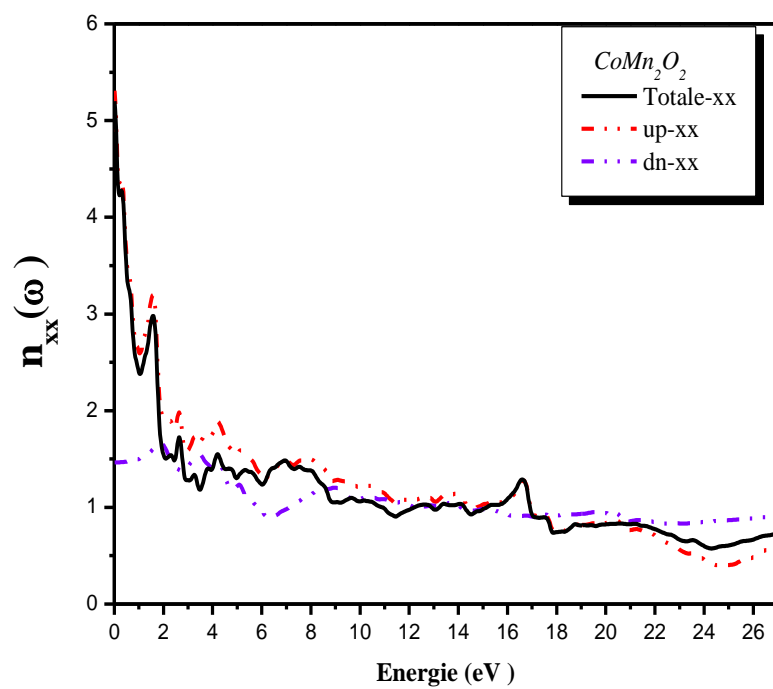
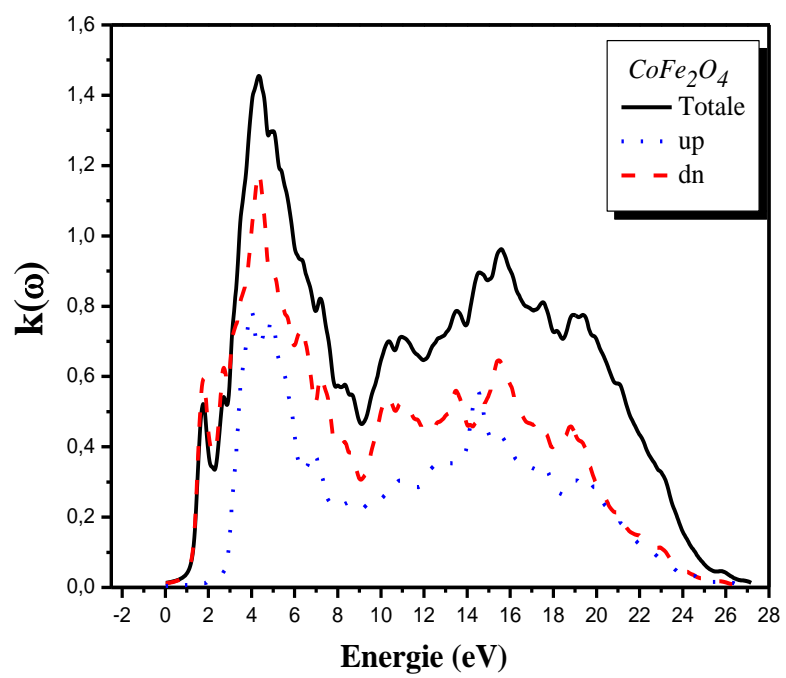
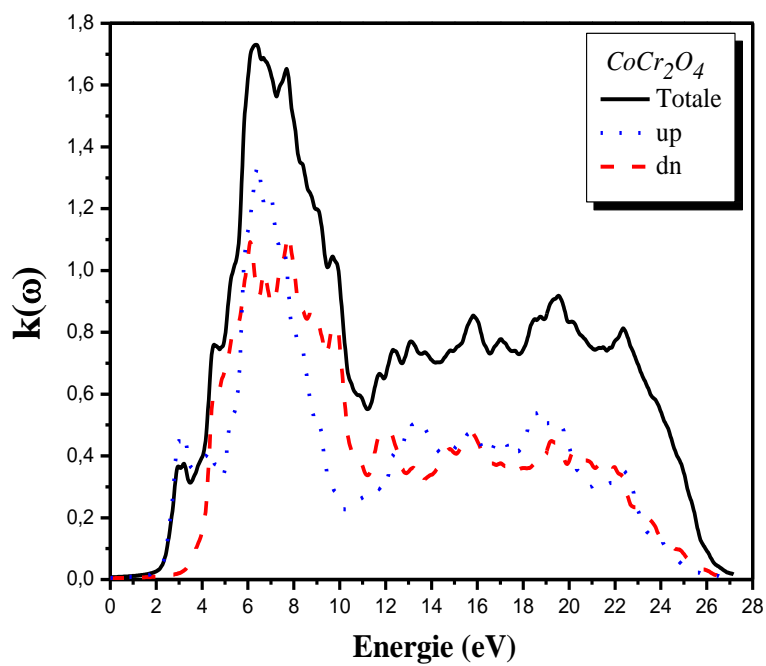


Figure IV.10 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour CoX_2O_4 ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe) dans l'approximation GGA+U.



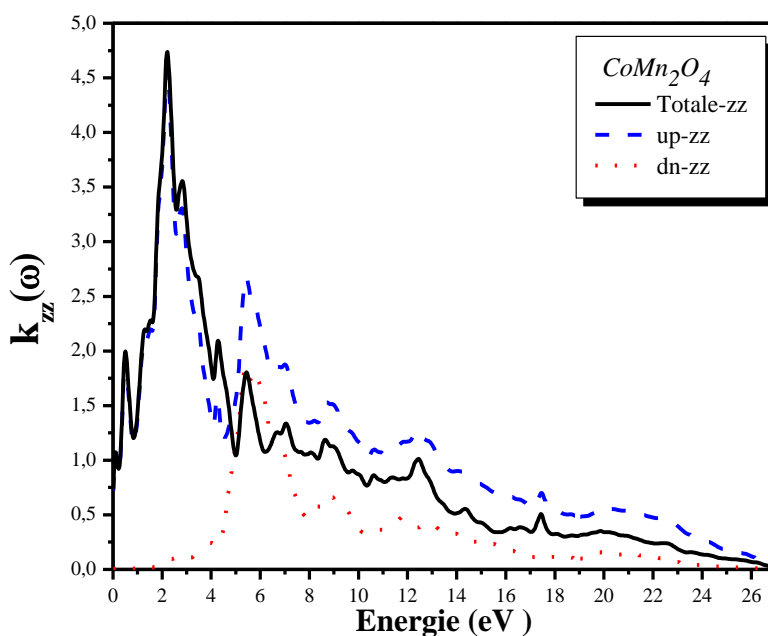
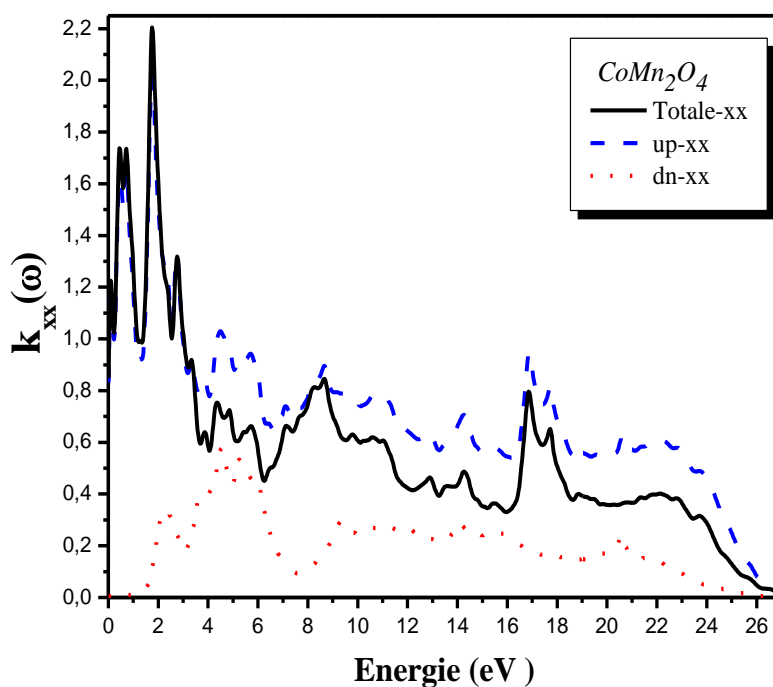
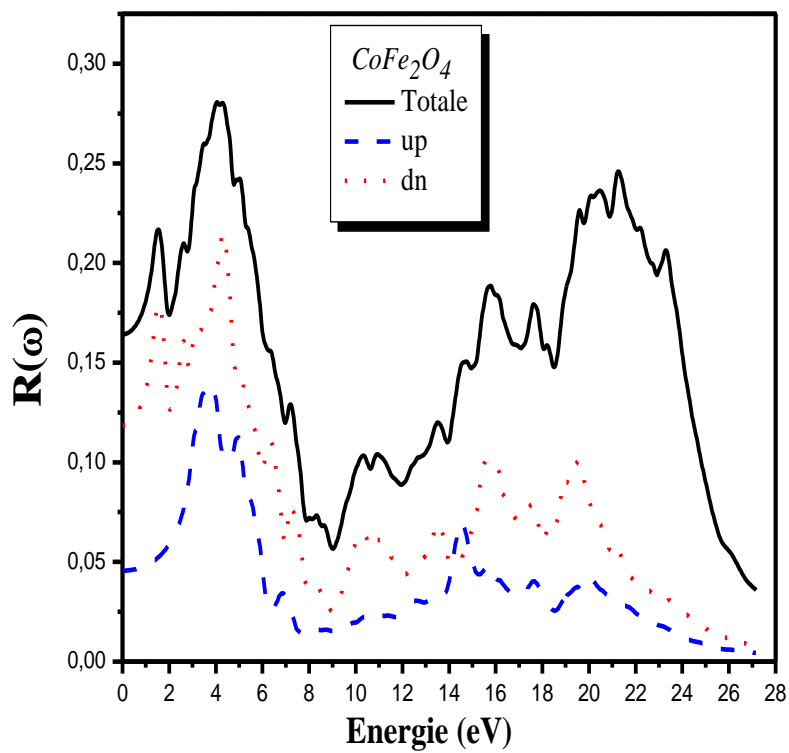
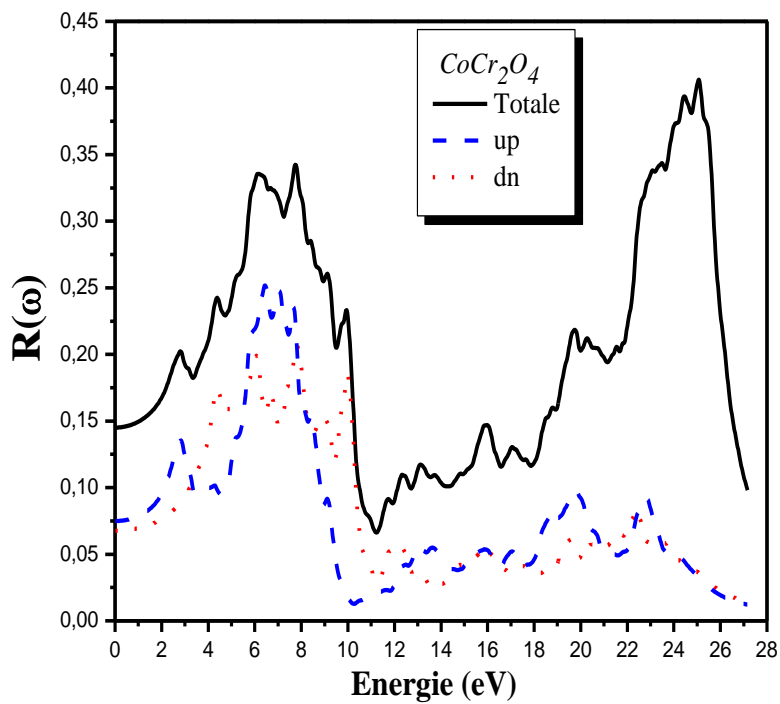


Figure IV.11: Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour CoX_2O_4 ($X = \text{Cr, Mn et Fe}$) dans l'approximation GGA+U.

La réflectivité $R(\omega)$ a commencé à 6,75%, 11,83% et 6,96% pour le canal de spin minoritaire et à 7,50%, 4,56% et 47,55% pour les états majoritaires, ce qui conduit à une réflectivité totale de 14,50%, 16,41% et 55,75% dans la région infrarouge pour CoCr_2O_4 , CoFe_2O_4 et CoMn_2O_4 respectivement. La Figure (IV.12) montre que pour de faibles énergies, la réflectivité $R(\omega)$ augmente ; puis elle diminue ; puis elle augmente à nouveau pour atteindre un pic principal à une énergie de 25.10 eV, 4.25 eV et 2.27 eV pour CoCr_2O_4 , CoFe_2O_4 et CoMn_2O_4 respectivement. Nous avons remarqué que le spinelle CoMn_2O_4 a la réflectivité la plus élevée, suivi par CoCr_2O_4 et CoFe_2O_4 .

Le coefficient d'absorption totale $I(\omega)$ en fonction de l'énergie des spinelles étudiés est présenté sur la Figure (IV.13). Aux basses énergies, $I(\omega)$ augmente considérablement pour atteindre sa valeur maximale près de la région ultraviolette puis il diminue. Le fort pic est obtenu à 22.38 eV, 19.44 eV et 16.88 eV pour CoCr_2O_4 , CoFe_2O_4 et CoMn_2O_4 respectivement. Le CoCr_2O_4 a le coefficient d'absorption le plus élevé, puis le CoMn_2O_4 et le CoFe_2O_4 . Nous pouvons donc considérer que ces matériaux spinelles peuvent être utilisés comme dispositifs optoélectroniques car ils ont une large bande d'absorption avec une forte intensité d'absorption.



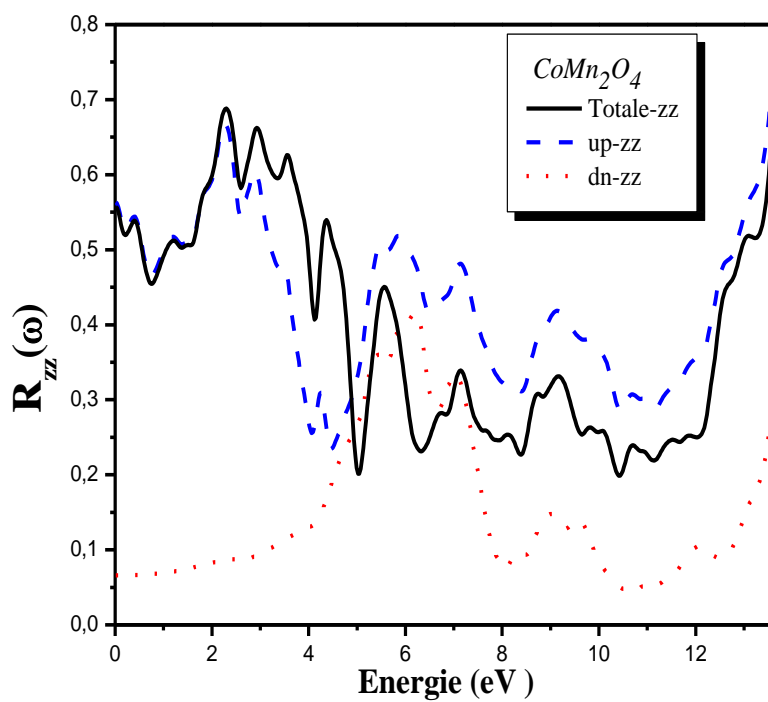
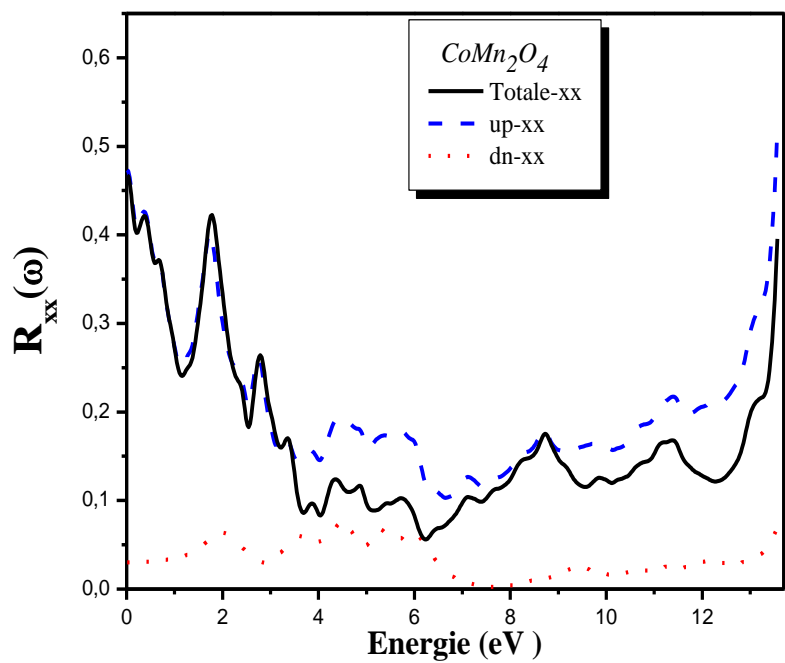
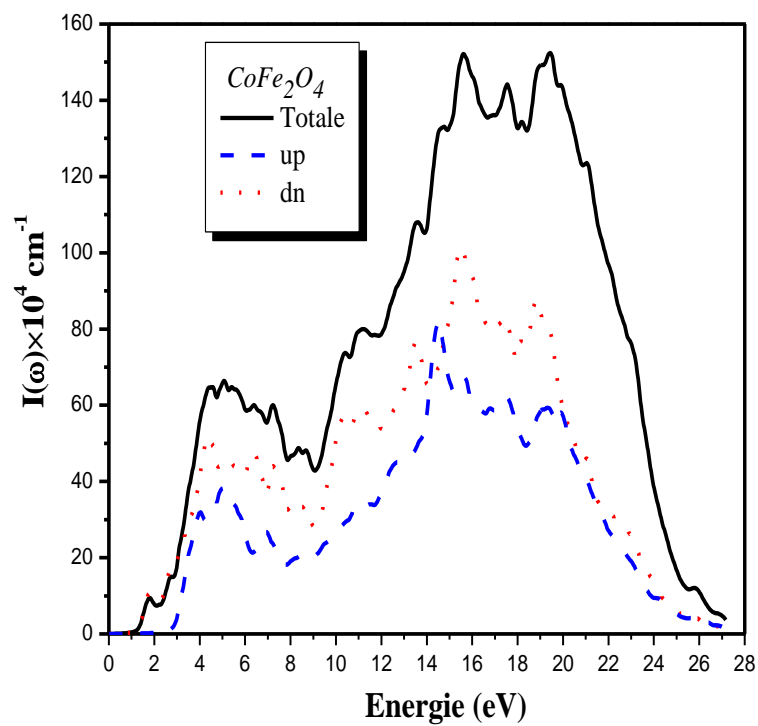
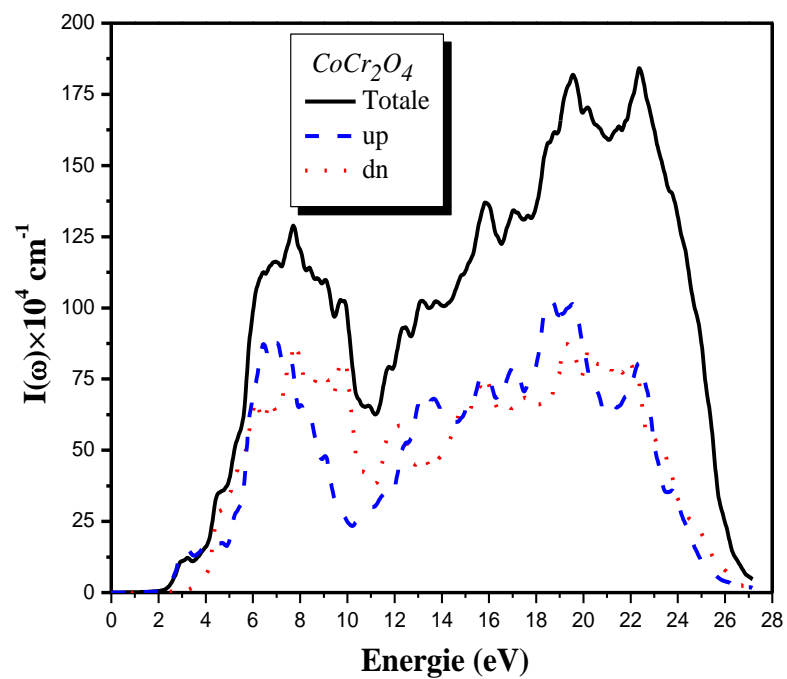


Figure IV.12: Variation des spectres de réflectivité en fonction de l'énergie pour CoX_2O_4 (X = Cr, Mn et Fe) dans l'approximation GGA+U.



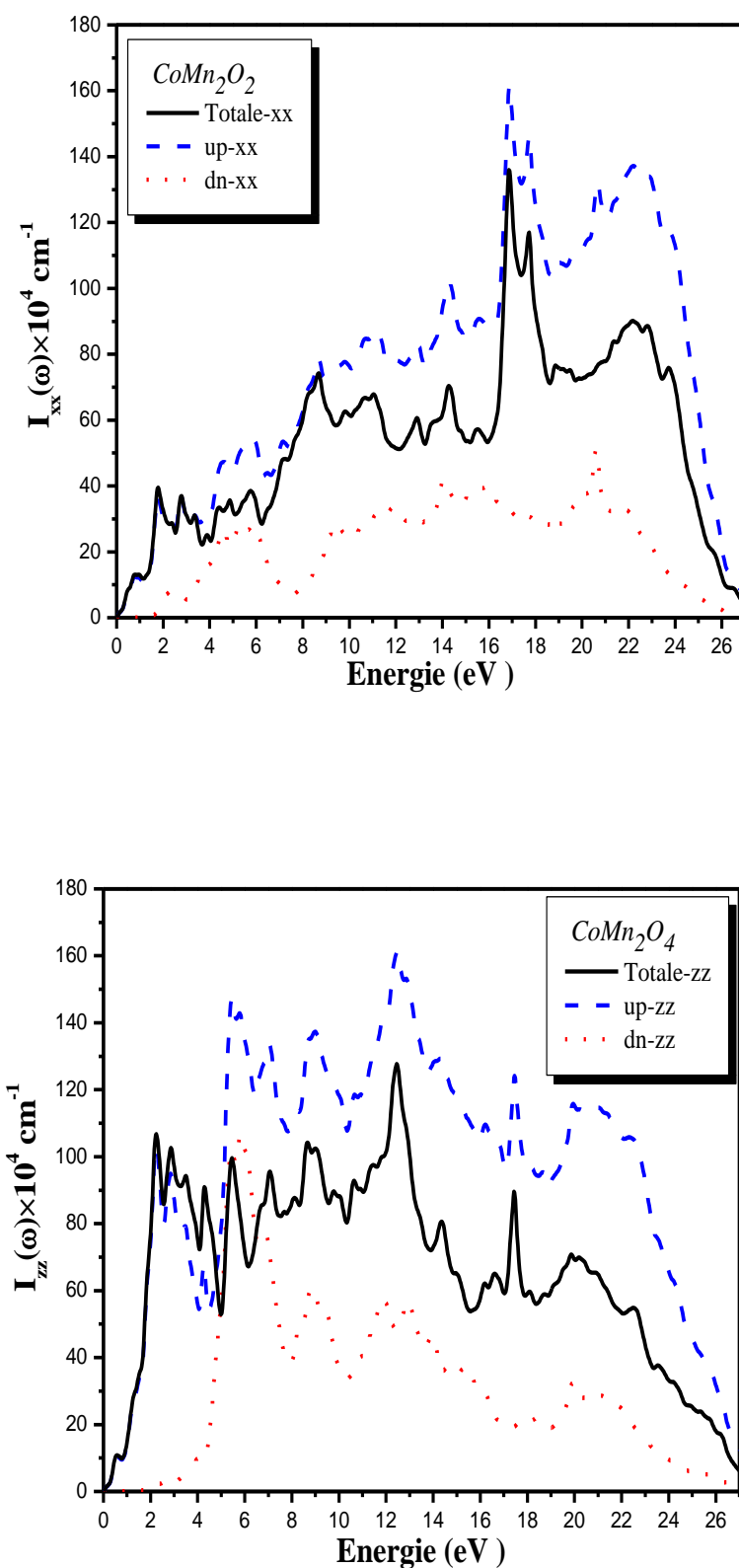
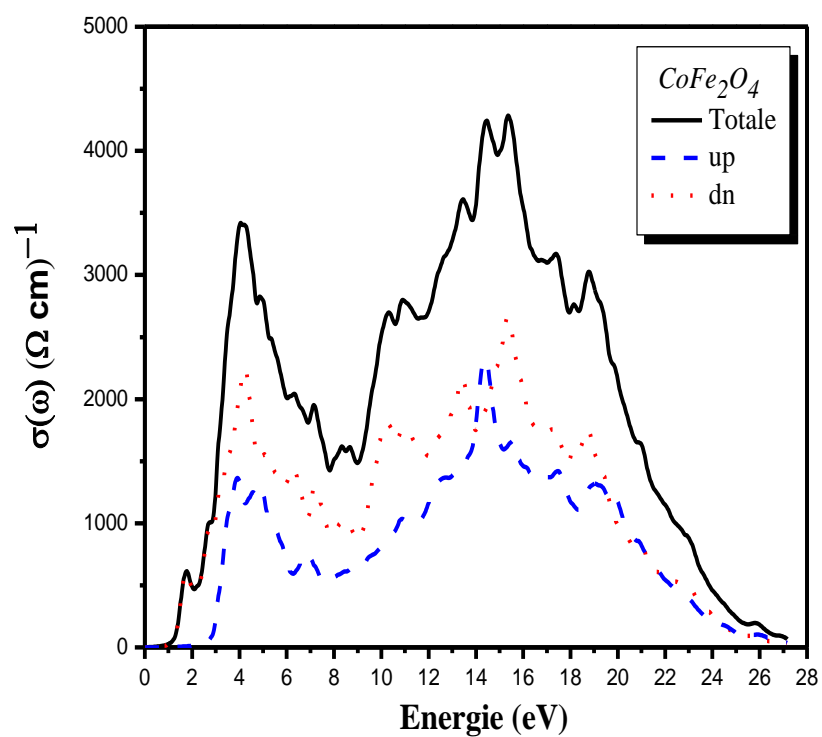
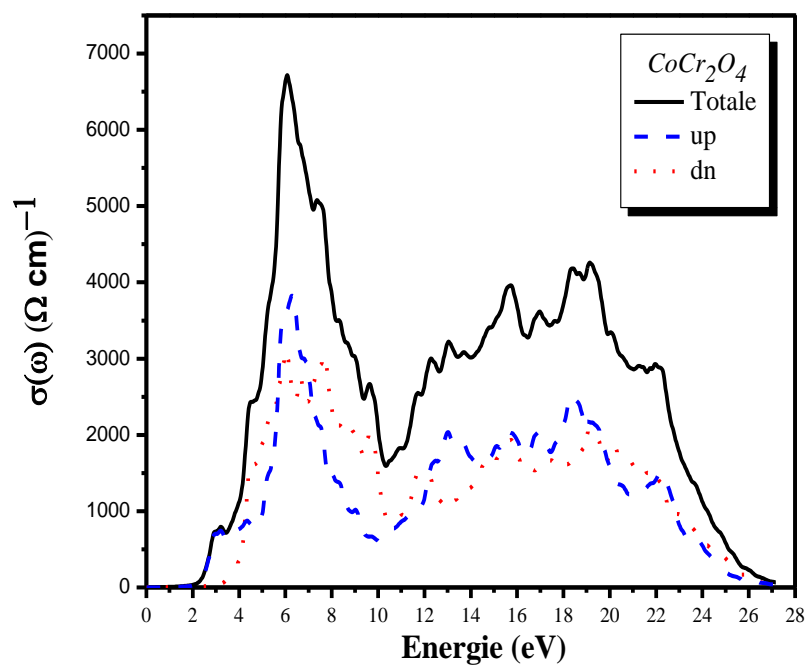


Figure IV.13: Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour CoX_2O_4 ($X = Cr, Mn$ et Fe) dans l'approximation GGA+U.

La relation entre le champ électrique $E(\omega)$ oscillant et la densité de courant $j(\omega)$ est présentée par la conductivité optique $\sigma(\omega)$ (voir réf. [48]). Et lorsque $\omega \rightarrow 0$, elle se transforme en conductivité électrique. La partie réelle est directement liée à la partie imaginaire à partir de l'équation suivante : $\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2$.

La Figure (IV.14) représente le spectre de la conductivité optique $\sigma(\omega)$. De ce spectre nous observons plusieurs pics qui correspondent à des transitions inter bandes. Des bords aigus apparaissent à 2-16 eV (région ultraviolette). La conductivité optique du CoMn_2O_4 est plus grande que celle du CoCr_2O_4 et ensuite du CoFe_2O_4 .

Enfin, la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ peut être calculée à partir de la fonction diélectrique. Elle peut être décrite par l'expression citée dans nos travaux précédents [48-50]. En ce qui concerne les spinelles CoX_2O_4 ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe) (Figure (IV.15)), il y a une grande perte d'énergie dans la gamme d'énergie entre 23-26 eV. Le pic le plus élevé se situe autour de 25 eV. Le CoCr_2O_4 est le composé avec la plus grande perte d'énergie, puis vient le CoFe_2O_4 et enfin le CoMn_2O_4 .



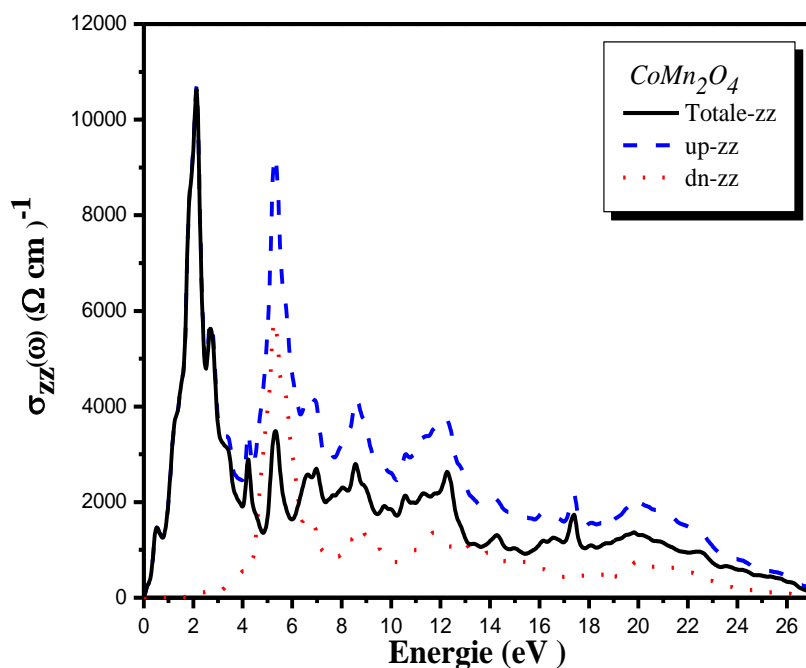
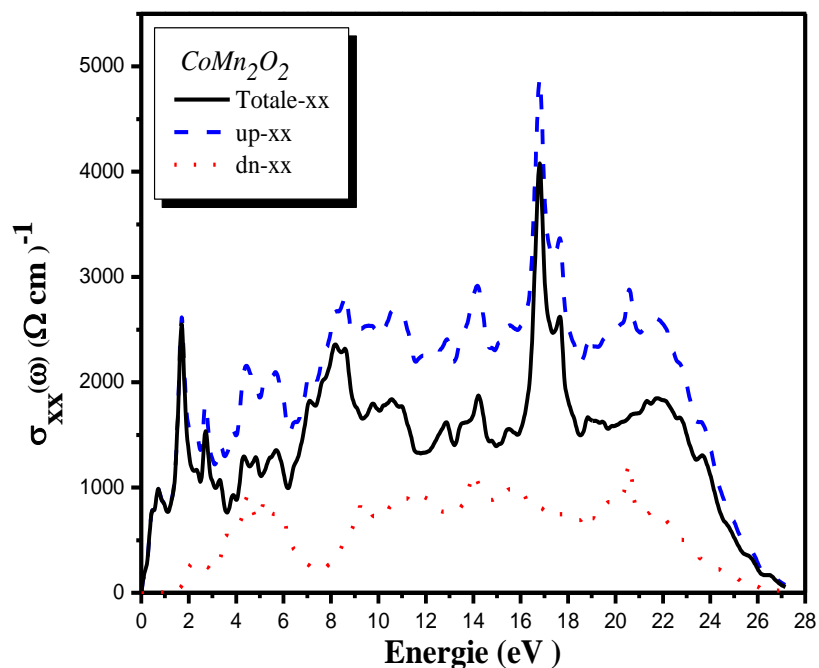
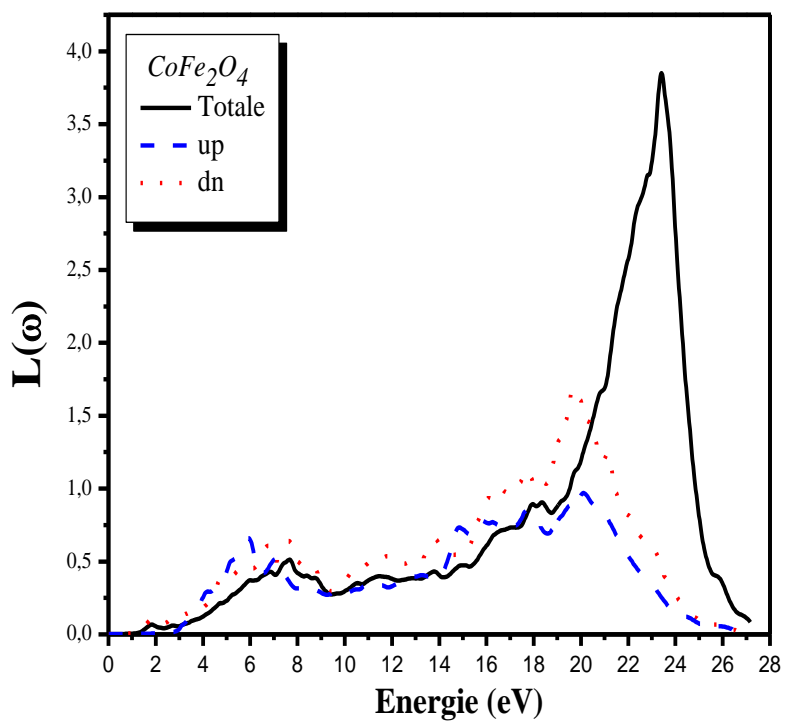
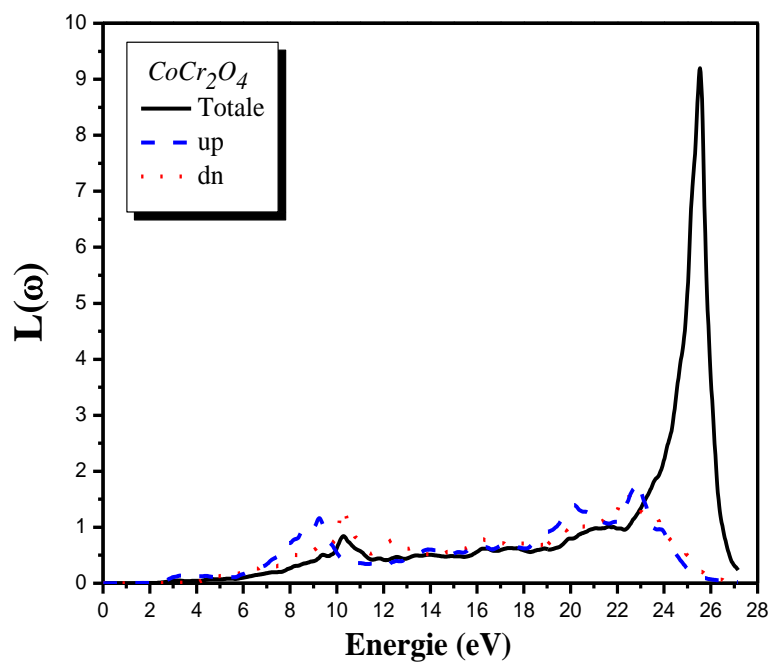


Figure IV.14 : Variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie pour CoX_2O_4 (X = Cr, Mn et Fe) dans l'approximation GGA+U.



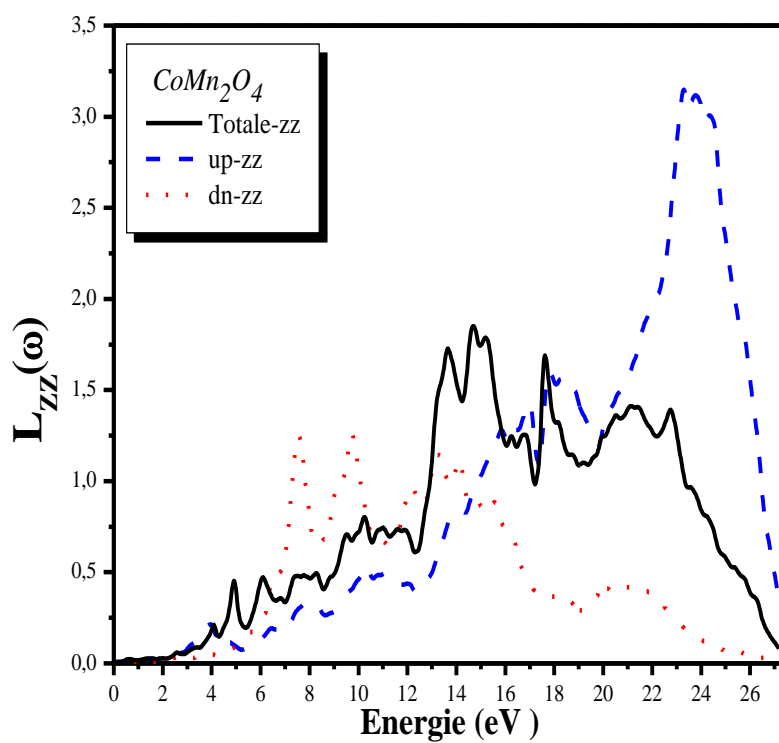
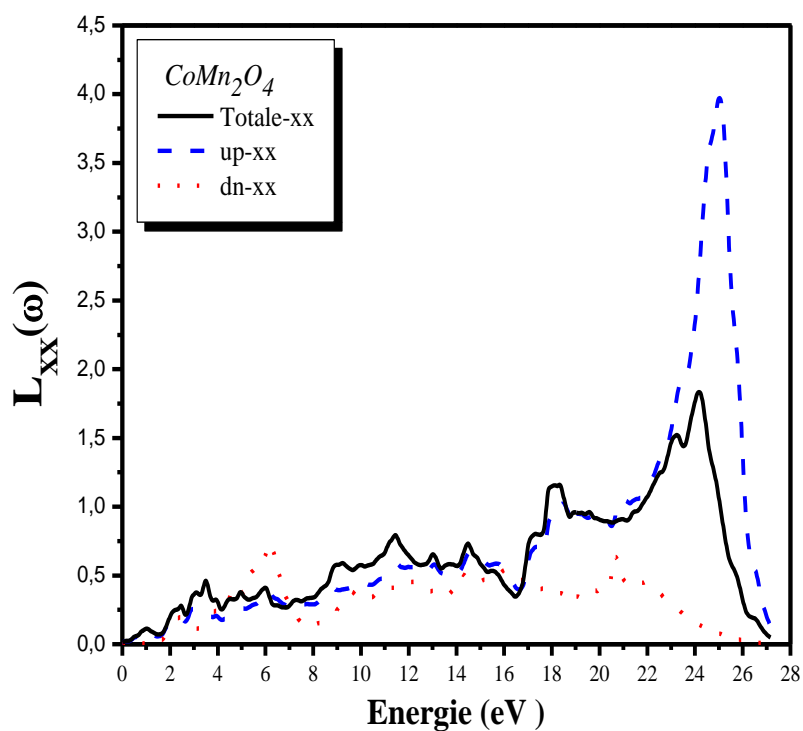


Figure IV.15: Variation de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie pour CoX_2O_4 (X = Cr, Mn et Fe) dans l'approximation GGA+U.

Références

- [1] N. V. Kuleshov, V. P. Mikhialov and V. G Scherbitsky. Proc. SPIE 175 2138(1994).
- [2] A. Jouini, A. Yoshikawa, A. Guyot, A. Breiner, T. Fukuda and G. Boulon, Opt. Mater. 30 47(2007).
- [3] K. G. Tshabalala, Cho S H, J. K. Park, S. S. Pitale, Nagpure I M, R. E. Kroon, H .C. Swart and O. M. Ntwaeaborwa ,J. Alloys. Compds. 509 10115(2011).
- [4] Y. X. Li, P. J. Niu, L. Hu, Xu X W and C .C. Tang, J. Lumin.129 1204(2009).
- [5] P. J. Deren, K. Maleszka-Baginska, P. Gluchowski and M. A. Malecka, J. Alloys. Compds.525 39(2012).
- [6] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, He J-P, T. Arima and Y. Torakuma, Phys. Rev. Lett. 96 207204(2006).
- [7] K. Tomiyasu, J. Fukunaga and H. Suzuki, Phys. Rev. B70 214434(2004).
- [8] L. J. Chang, D. J. Huang, Li. W-H, S-W. Cheong, W. Ratcliff and J .W. Lyn ,J. Phys. Condens. Matt. 21 456008(2009).
- [9] R. Padam, S. Pandya, Ravi S, A .K. Nigam, S. Rama krishnan, A. K. Grover and D. Pal , Appl. Phys. Lett. 102 112412(2013).
- [10] R. Padam, S. Pandya, S. Ravi, A. K. Nigam, S. Rama Krishnan, A .K. Grover and D. Pal ,AIP Conf. Proc. 1512 1112(2013).
- [11] R. Padam , Ph D. Thesis IIT Guwahati(2014).
- [12] H. Zhang, Wang W, E. Liu, X. Tang, Li G, H. Zhang and G. Wu,Phys. B. Status Solidi 250 1287(2013).
- [13] H. G. Zhang , Z. Wang, E. K. Liu , W. H. Wang, M. Yue and G. H. Wu ,J. Appl. Phys. 117 17B735(2015).
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn 1964 Phys. Rev. B 136 864 W . Kohn and L. J. Sham , Phys. Rev. A 140 1133(1965).
- [15] C. Ederer and M. Komelj, Phys. Rev. B 76 064409(2006).
- [16] D. Das and S. Ghosh, J. Phys. D: Appl. Phys. 48 425001(2015).
- [17] D. Fritsch and C . Ederer, Phys. Rev. B 82 104117(2010).
- [18] Y. H. Hou , Y. J Zhao, Z .W. Liu, H. Y. Yu, X. C. Zhong, W. Q. Qiu, D. C. Zeng and L .S. Wen , J. Phys. D: Appl. Phys. 43445003(2010).

- [19] S. Ganguly, R. Chimata and B. Sanyal, *Phys. Rev. B* 92 224417(2015).
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G.H.K.Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, K. Schwarz, *Techn. Universitat Wien, Wien* (2008).
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 ,3865(1996) .
- [22] J. F. Janak, *Phys Rev B* 18 ,7165(1978).
- [23] J. P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J. M. Balduz, *Phys Rev Lett* 49 ,1691(1982).
- [24] J. P. Perdew, M. Levy, *Phys Rev Lett* 51 , 1884(1983).
- [25] L. J. Sham, M. Schlüter, *Phys Rev Lett* 51, 1888(1983).
- [26] L. M. Roth, *Phys. Rev. Lett.*, 20,1431(1968).
- [27] J. van den Brink, M.B.J. Meinders, G.A. Sawatzky, *Physica. B* 682 , 206-207(1995).
- [28] G. K. H. Madsen, P. Novak, *Euro. PhysLett.* 69 ,777(2005).
- [29] C. Herring. Magnetism, Vol. IV, G. T. Rado and H. Suhl, eds., Academic Press, *New York, pp. 256–25(1966)*.
- [30] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 , 943(1991).
- [31] O. Gunnarsson, O.K. Andersen, O. Jepsen, J. Zaanen, *Phys. Rev. B*, 39 ,1708(1989).
- [32] J. C. Slater, *New York, McGraw-Hill* (1974).
- [33] F. J. Teillet and R. J. Krishnan, *Magn. Mater.* 123 , 93–6(1993).
- [34] B. Boucher, R. Buhl and M. Perrin *J. Appl. Phys.* 39 ,632(1968).
- [35] N. Menyuk, K. Dwight and A. Wold, *J. Phys.* 25 ,528(1964).
- [36] K. Bouferrache, Z. Charifi, H. Baaziz, G. Uğur, Ş. Uğur, B. Boyacıoğlu and H. Ünver, *Phys. Scr.* 95 ,105801(2020).
- [37] Y. H. Hou, Y. J. Zhao, Z. W. Liu, H. Y. Yu, X. C. Zhong, W. Q. Qiu, D. C. Zeng and L.
- [38] K. Tomiyasu, J. Fukunaga and H. Suzuki, *Phys. Rev. B* 70 ,214434(2004).
- [39] S. J. Kim, S. W. Lee and C. S. Kim *Japan. J. Appl. Phys.* 40 ,4897(2001).
- [40] S. Ganguly, R. Chimata and B. Sanyal, *Phys. Rev. B* 92 ,224417(2015).
- [41] D. Das, R. Biswas and S. Ghosh, *J. Phys. Condens. Matter* 28 446001(2016).
- [42] D. G. Wickham and W. J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids* 7 ,351(1958).
- [43] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30 ,244(1944).

- [44] G. Hu, J. H. Choi, C. B. Eom, V. G. Harris, and Y. Suzuki, *Phys. Rev. B* 62 ,R779 (2000).
- [45] J. D. Dunitz and L. E. Orgel, *J. Phys. Chem. Solids* 3 , 20 (1957) .
- [46] I. B. Bersker, *New York: Wiley* (1996).
- [47] D. G. Wickham and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* 115-1156 (1959) .
- [48] T. Ghellab, H. Baaziz, Z. Charifi, K. Bouferrache, M. A. Saeed and A. Telfah, *Mater. Res. Express* 6 , 075906 (2019).
- [49] T. Ghellab, Z. Charifi, H. Baaziz, Ş. Uğur, G.Uğur, and F. Soyalp, *Phys. Scr.* 91 ,045804 (2016).
- [50] T. Ghellab, Z. Charifi, H. Baaziz, K. Bouferrache and B. Hamad, *IntJ Energy Res.* 1–15 (2019) .



Conclusion générale

Conclusion générale

En utilisant des méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité de premier ordre, des investigations systématiques ont été menées pour décrire les propriétés structurales et magnétiques des composés spinelles de CoX_2O_4 ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe) tout en modifiant le cation X .

L'oxyde CoFe_2O_4 a une structure spinelle inverse sans distorsion alors que pour le spinelle CoMn_2O_4 , il a une structure tétragonale centrée avec un groupe spatial $I41/amd$ mais toujours avec une structure spinelle. Enfin, pour le troisième matériau CoCr_2O_4 , nous avons une structure spinelle normale.

L'obtention des structures correctes de l'état fondamental n'est possible que si les interactions électron-électron entre les cations magnétiques sont introduites. Les trois composés ont une configuration ferrimagnétique. Nous avons remarqué qu'aux sites octaédriques il y a une forte distorsion structurale locale et pour le composé CoMn_2O_4 des distorsionstétragonales globales se sont produites.

L'état fondamental est obtenu en calculant l'énergie totale à différents volumes, puis les résultats sont ajustés en utilisant l'équation d'état (EOS) de Mornaghan avec deux approximations GGA et GGA+U.

Nos paramètres de réseau calculés avec GGA+U sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales. A ce jour, le module de compressibilité expérimental n'est pas encore connu, mais des essais précédents prédisent que leur module de compressibilité est compris entre 180 et 200 GPa. Nos modules de compressibilité sont compris entre $B = 180-195$ GPa), ce qui est en accord avec les valeurs expérimentales précédemment rapportées.

Il a été constaté que les liaisons chimiques entre les cations X et les atomes d'oxygène diminuent lorsque les atomes de fer sont remplacés par des atomes de chrome puis de manganèse. Concernant les angles entre les atomes de cobalt et les atomes d'oxygène, ils augmentent lors du passage de CoFe_2O_4 à CoCr_2O_4 puis à CoMn_2O_4 . Les angles entre les cations X et O diminuent en passant de CoMn_2O_4 à CoFe_2O_4 puis à CoCr_2O_4 .

Lorsque les cations X sont modifiés, les propriétés électroniques de nos spinelles sont sensiblement différentes, comme la bande interdite. Nous avons calculé la structure de bande des composés CoX_2O_4 ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe), le gap entre les bandes de valence et de conduction est calculé dans GGA+U pour être comprise entre 0,68 eV et 2,82 eV pour le spin down, ce qui donne aux composés CoX_2O_4 ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe) la propriété d'être un matériau semi-conducteur. La structure de bande de Fe_2CoO_4 (Mn_2CoO_4) et Cr_2CoO_4 montre une bande

interdite directe au point Γ et au point k respectivement. Lorsque la taille atomique de l'élément X diminue, la valeur de la bande interdite augmente.

Des tentatives sont faites pour comprendre les tendances des propriétés magnétiques en quantifiant correctement les quantités associées et en essayant d'expliquer la relation entre les structures électroniques et les paramètres structurels locaux.

La partie inférieure de la bande de conduction est dispersive, tandis que la partie supérieure de la bande de valence est moins dispersive. Par conséquent, la mobilité des trous dans la bande de valence doit être inférieure à celle des électrons dans la bande de conduction.

La prédiction des propriétés optiques pour une gamme d'énergie de 0 à 30 eV est possible. Les spectres de l'optique d'absorption $\varepsilon_2(\omega)$ des trois composés se déplacent vers une énergie plus faible de CoCr_2O_4 à CoMn_2O_4 à CoFe_2O_4 . Nous avons remarqué que $\varepsilon_1(0)$ diminue avec l'augmentation de la bande interdite, ce qui correspond bien au modèle de Penn.

Nous avons remarqué une grande anisotropie dans la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le composé CoMn_2O_4 . La valeur de $n(0)$ augmente lorsque l'on remplace l'atome de chrome par un atome de magnésium, puis par un atome de fer, suivant une tendance opposée à celle de la bande interdite.

Nous avons remarqué que le spinelle CoMn_2O_4 a la réflectivité la plus élevée, suivi par le CoCr_2O_4 et le CoFe_2O_4 . Le CoCr_2O_4 a le coefficient d'absorption le plus élevé, puis le CoMn_2O_4 et le CoFe_2O_4 . La conductivité optique du CoMn_2O_4 est plus grande que celle du CoCr_2O_4 puis du CoFe_2O_4 . Le CoCr_2O_4 est le composé avec la plus grande perte d'énergie puis vient le CoCr_2O_4 et enfin le CoFe_2O_4 . Ce qui confirme l'intérêt de ces spinelles pour les applications de dispositifs optiques et optoélectroniques.

ملخص

باستخدام تقريب GGA+U لحساب الخصائص المغناطيسية والبنوية والبصرية والالكترونية للمركبات CoX_2O_4 ($X = Cr, Mn$ et Fe) . بالنسبة لهذه المركبات السبينية، فإن الكاتيون X له تأثير على سلوكياتهم حيث تم التحقق من مشكلة العلاقة بين القوى النسبية لتأثير التبادل وتأثير المجال البلوري من خلال فحص شامل لكثافة الحالات الالكترونية للحصول على فهم أفضل للخصائص الإلكترونية من خلال إدخال تفاعل إلكترون-إلكترون بين الكاتيونات المغناطيسية للحصول على الحالة الأساسية الصحيحة .

ينتج على تبديل الكاتيون X ، من السبينال المكعب العادي تغير في البنية البلورية $CoCr_2O_4$ إلى السبينال المكعب العكسي $CoFe_2O_4$ ثم السبينال العادي رباعي الزواي $CoMn_2O_4$. على الرغم من مركباتنا السبينية تظهر اختلافات كبيرة في الإلكترونية، فقد لوحظ زيادة في فجوة النطاق للمركبات Cr ، Fe و Mn . إن إحتلال الشبكات الفرعية في الحالة العكسية للسبينال $CoFe_2O_4$ ووجود تشوه بنيوي شديد في المركب $CoMn_2O_4$ له تأثير كبير على تفاعلات التبادل المغناطيسي. للحديد، من الضروري تحليل الخصائص البنوية و كذلك الالكترونية. نظرا لحالة Fe في $CoFe_2O_4$ محصورة باحكام ، فإن هذا السبينال يختلف إختلافا كبيرا عن الحالات الموجبة للمركبين السبنيين الآخرين . لذلك فتغيير الكاتيون X يسمح لنا بالتحقق من صحة تطور خصائص CoX_2O_4 التي تمت ملاحظتها. من خلال دراستنا للخصائص الضوئية ، تمكنا من حساب مجموعة متنوعة من المعلمات الضوئية باستخدام هذه الطريقة. لقد وجدنا قيمة $\epsilon_1(0)$

كلمات مفتاحية:سبينال ،هيو بارد ،كوبالت،العزم المغناطيسي،الخصائص البنوية والضوئية.

Résumé

L'approximation GGA+U est utilisée pour calculer les propriétés magnétiques, structurales, optiques et électroniques des spinelles CoX_2O_4 ($X = Cr, Mn$ et Fe). Pour ces spinelles, le cation X a un effet sur leur comportement. Le problème de la relation entre les forces relatives de l'effet d'échange et de l'effet de champ cristallin a été étudié via un examen complet des densités d'états électroniques afin d'obtenir une meilleure compréhension de l'aspect électronique de ces composés. Ce n'est que par l'introduction d'interactions électron-électron entre les cations magnétiques qu'il est possible d'obtenir l'état fondamental correct. Le changement des cations X entraîne un changement complet de la structure cristalline, qui passe du spinelle normal cubique pour $CoCr_2O_4$ au spinelle inverse pour $CoFe_2O_4$ et au spinelle normal tétragonal $CoMn_2O_4$ pour. Bien que nos spinelles présentent des différences considérables dans leur comportement électronique, une augmentation de la bande interdite des composés Cr à Fe et Mn a été observée dans nos spinelles. L'occupation de sous-réseaux dans la phase inverse de $CoFe_2O_4$ et la présence d'une distorsion structurale sévère dans le composé $CoMn_2O_4$ ont un impact majeur sur les interactions d'échange magnétique. Afin de prédire les tendances des couplages d'échange magnétique, il est nécessaire d'analyser les caractéristiques structurales ainsi que les structures électroniques. Les états du fer dans $CoFe_2O_4$ étant étroitement confinés, ce spinelle diffère considérablement des états des cations X dans les deux autres spinelles, comme le montrent nos observations. Le changement des cations X nous permet donc de valider l'évolution des caractéristiques de CoX_2O_4 qui a été observée. La prédiction des caractéristiques optiques est réalisable, et nous avons pu calculer une variété de paramètres optiques en utilisant cette méthode. Nous avons constaté que la valeur de $\varepsilon_1(0)$ diminue lorsque la bande interdite augmente.

Mots clés: Spinel, Hubbard ; Cobalites ; Moment magnétique ; Propriétés structurales et optique.

Abstract

The GGA+U approximation is used to compute the magnetic, structural, and optical and electronic properties of CoX_2O_4 ($X = Cr, Mn$ and Fe) spinels. For these spinels, X has an effect on their behavior. The problem of the relationship between the relative forces of the exchange effect and the crystal field effect was investigated via a comprehensive examination of the densities of electronic states in order to get a better understanding of the electronic aspect of these compounds. It is only by the introduction of electron-electron interactions between magnetic cations that it is feasible to get the correct ground state. Changing the X cations causes a complete shift in the crystalline structure, which goes from cubic normal spinel for $CoCr_2O_4$ inverse spinel for $CoFe_2O_4$ to tetragonal normal spinel for $CoMn_2O_4$. While our spinels exhibit considerable differences in their electronic behavior, an increase in the band gap from Fe to Mn and Cr compounds has been seen in our spinels. The occupancy of sub-lattices in the inverse phase of $CoFe_2O_4$ and the presence of severe structural distortion in the $CoMn_2O_4$ compound have a major impact on magnetic exchange interactions. In order to predict the trends of magnetic exchange couplings, it is necessary to analyze structural characteristics as well as electronic structures. Because the iron states in $CoFe_2O_4$ are tightly confined, this spinel differs significantly from the X cation states in the other two spinels, as shown by our observations. The change in X cations thus enables us to validate the trend in the characteristics of CoX_2O_4 that has been observed. Prediction of optical characteristics is achievable, and we were able to compute a variety of optical parameters using this method. We've found that the value of $\varepsilon_1(0)$ lowers as the band gap increases.

Keywords: Spinel, Hubbard; Cobalites; Magnetic moment; Structural; Optical properties.