

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : Ph APP 03/2020



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique Appliquée

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Balboul Lakhdar

Intitulé

Contribution à l'étude de la structure et les propriétés magnétiques de l'oxyde spinelle

Soutenu le /09 /2020 devant le jury composé de :

Prof Baaziz Hakim	Université de M'sila	président
Prof Charifi Zoulikha	Université de M'sila	Rapporteur
Dr Ghellab Torkia	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

Table des matières

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Introduction générale		1
Chapitre I : La structure spinelle.		
I.1	La structure spinelle.	5
I.2	Groupes d'espace et symétrie ponctuelle.	10
I.3	Solutions solides des spinelles.	12
I.4	Les Ferrites et leurs symétries structurales.	13
I.4.1	Les Ferrites de grenats.	13
I.4.2	Les Ferrites hexagonales.	14
I.4.3	Les Ferrites de spinelles (les ferrites cubiques).	14
I.4.3.1	Les Ferrites de spinelles normales.	15
I.4.3.2	Les Ferrites de spinelles d'Inverses	16
I.4.3.3	Les Ferrites de spinelles mixtes	16
I.5	Propriétés des matériaux ferrite de spinelle.	17
I.5.1	Propriétés électriques.	17
I.5.2	Propriétés électromagnétiques des ferrites spinelles	18
I.5.2.1	Moment à saturation des ferrites spinelles	19
I.5.2.2	Température de Curie	19
I.5.2.3	Les différents couplages magnétiques dans une structure spinelle	20

	Référence	22 23
Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)		
II.1	Introduction	24
II.2	L'équation de Schrödinger	24
II.3	L'approximation de Born-Oppenheimer	27
II.4	L'approximation de Hartree-Fock (1930)	28
II.5	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	29
II.5.1	L'approche de Thomas-Fermi	30
II.5.2	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	31
II.5.3	Les équations de Kohn-Sham	32
II.5.4	Solution des équations de Kohn-Sham	33
II.6.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	34
II.6.2	La généralité de l'approximation LDA (LSDA)	35
II.6.3	L'approximation de gradient généralisé (GGA)	35
II.6.4	L'approximation LDA+U (GGA+U)	36
II.7	L'auto-cohérence dans les calculs	38
	Référence	41 42
Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)		
III.1	Introduction	43

III.2	La méthode des ondes planes augmentées (<i>APW</i>)	43
III.3	Principe de La méthode <i>FP-LAPW</i>	46
III.4	Les avantages de la méthode <i>FP-LAPW</i> par rapport à la méthode <i>APW</i>	47
III.5	Les rôles des énergies de linéarisation E_l	47
III.6	Construction des fonctions radiales	48
III.7	Amélioration de la méthode (<i>FP-LAPW</i>)	48
III.7.1	Les fenêtres d'énergies multiples	48
III.7.2	Développement en orbital local	49
III.7.3	La méthode <i>LAPW+lo</i>	50
III.7.4	Méthode <i>APW+lo</i>	50
III.8	Le code <i>Wien2k</i>	51
	Référence	54
Chapitre IV: Résultats et discussions		
IV	Résultats et discussions	55
IV.1	Introduction	55
IV.2	Détails des calculs	55
IV.3	Les propriétés structurales du composé XFe_2O_4 tel que $X= (Zn, Cu)$	59
IV.4	La structure cristalline du composé XFe_2O_4 tel que $X= (Zn, Cu)$	59
IV.4.1	Calculs de l'énergie totale	64

IV .4.2	Les longueurs et angles de liaison	69
IV.5	Les propriétés électroniques du composé XFe_2O_4 tel que X= (Zn, Cu)	76
IV.5.1	La structure de bandes	77
IV.5.2	La densité d'états électronique	83
IV.6	Les propriétés magnétiques	91
IV.6.1	Moment magnétique du composé XFe_2O_4 tel que X= (Zn, Cu)	92
	Référence	95
Conclusion générale		96

Liste des Tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau I.1	Distances interatomiques dans le spinelle AB_2O_4 en fonction de paramètre de maille a et le paramètre u (u est défini dans la maille élémentaire, l'origine en site A ; R_0 est le rayon de l'ion oxyde)	9
Tableau I.2	Cations formant les solutions solides dans les spinelles.	12
Tableau I.3	Paramètres structuraux et les configurations cationiques de quelques ferrites spinelles	17
Tableau I.4	Valeurs des moments à saturation expérimentales et théoriques de quelques ferrites spinelles.	19
Tableau I.5	Aimantation à saturation et température de Curie à $T=0K$ et $T=293K$ pour les principales ferrites à structure spinelle.	20
Tableau IV.1	Les valeurs de μ , tel que $X= Zn ,Fe$ et du composé $ZnFe_2O_4$ dans la phase cubique.	58
Tableau IV.2	Les valeurs de μ , tel que $X= Cu ,Fe$ et du composé $CuFe_2O_4$ dans la phase cubique	58
Tableau IV.3	Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) du composé spinelle $ZnFe_2O_4$ avec les approximations GGA et GGA+U	64
Tableau IV.4	Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) du composé spinelle $CuFe_2O_4$ avec les approximations GGA et GGA+U	65
Tableau IV.5	Les valeurs de paramètre de maille a , le module de compressibilité K et son dérivé, ainsi que l'énergie minimale et Le volume. Pour $ZnFe_2O_4$	67
Tableau IV.6	Les valeurs de paramètre de maille a , le module de compressibilité K et son	68

	dérivé, ainsi que l'énergie minimale et Le volume. Pour CuFe_2O_4	
Tableau IV.7	Distances interatomiques Et les angles de Le composé ZnFe_2O_4	74
Tableau IV.8	Distances interatomiques Et les angles de Le composé CuFe_2O_4	75
Tableau IV.9	Les valeurs des gaps d'énergie (eV) pour le composée CuFe_2O_4 dans la structure CFC en utilisant les approximations $GGA, GGA+U$.	80
Tableau IV.10	Les valeurs des gaps d'énergie (eV) pour le composée ZnFe_2O_4 dans la structure CFC en utilisant les approximations $GGA, GGA+U$.	82
Tableau IV.11	Les différents types de polarisation en spin.	90
Tableau IV.12	La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de <i>Fermi</i> par les approximations $GGA, GGA+U$ et $LDA, LDA+U$ avec la polarisation P dans le composée ZnFe_2O_4 .	90
Tableau IV.13	: La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de <i>Fermi</i> par les approximations $GGA, GGA+U$ et $LDA, LDA+U$ avec la polarisation P dans le composée CuFe_2O_4 .	91
Tableau IV.14	Les valeurs théoriques des moments magnétiques (m_0) calculées pour le composé spinelle ZnFe_2O_4 par les approximations $GGA, GGA+U$, (Normal et Inverse) .	93
Tableau IV.15	Les valeurs théoriques des moments magnétiques (m_0) calculées pour le composé spinelle CuFe_2O_4 par les approximations $GGA, GGA+U$, (Normal et Inverse).	94

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	La maille élémentaire d'une structure spinelle d'après Monnet	5
Figure I.2	La maille élémentaire du spinelle devise en 3 sites : A, B et les atomes d'oxygène O	6
Figure I.3	Les liaisons entre les sites et les positions des ions dans deux cubes adjacents.	7
Figure I.4	Proches voisins de: (a) site tétraédrique, (b) site octaédrique et (c) un site d'anion	7
Figure I.5	Définition du paramètre de déformation δ . 1/2 plan (-110) est montré, les atomes O^{2-} sont déplacés le long de la direction [111] due à la présence de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé, $\delta = 0.375$.	8
Figure I.6	Structure cristalline du spinelle MgAl_2O_4 .	10
Figure I.7	Projection de la structure de MgAl_2O_4 suivant [111].	10
Figure I.8	Représentation de la structure spinelle directe AB_2O_4 ou les cations A et B occupent respectivement les sites tétraédriques 8a et octaédrique 16d, les atomes d'oxygène occupant les sommets des deux polyèdres (sites 32e)	11
Figure I.9	Représentation de l'environnement du tétraèdre AO_4 dans la structure spinelle AB_2O_4 .	11
Figure I.10	Distances d'inter ioniques dans la structure ferrite de spinelle pour les différents types d'interactions d'emplacement de réseau.	15
Figure I.11	Distribution de cation en ferrites de spinelle normal	15

Figure I.12	Distribution de cation en ferrites à spinelle inverse.	16
Figure I.13	Echelle relative des niveaux d'énergie des orbitales d en coordination octaédrique.	18
Figure I.14	Couplage de super-échange les plus intenses dans une structure spinelle. (a) Couplage A-B. (b) Couplage B-B.	21
Figure II.1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	33
Figure II.2	Le cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn et Sham	40
Figure III .1	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle(II)..	44
Figure III.2	Les fenêtres d'énergies multiples.	49
Figure III.3	L'organigramme des programmes du code <i>Wien2K</i> .	53
Figure IV.1	Représentation schématique de la cellule unité pour une ferrite XFe_2O_4 (X= Zn, Cu) de structure spinelle.	60
Figure IV.2	(A) (B) la structure spinelle normale de $ZnFe_2O_4$ et (c) les sites octaédriques et tétraédriques. Zn : Grise, O: rouge, Fe : jaune	61
Figure IV.3	(A) (B) la structure spinelle normale de $CuFe_2O_4$ et (c) les sites octaédriques et tétraédriques. Cu : Bleu, O : Vert, Fe : jaune	63
Figure IV.4	La variation de l'énergie en fonction du volume du $ZnFe_2O_4$ dans les cas avec Normal et Inverse.	65
Figure IV.5	La variation de l'énergie en fonction du volume du $CuFe_2O_4$ dans les cas	66

	Avec Normal et Inverse	
Figure IV.6	La longueur de liaison et les angles de liaison autour des sites tétraédrique et octaédrique du composé spinelle normal et inverse CuFe_2O_4 avec les approximations (a) GGA et (b) GGA+U.	71
Figure IV.7	La longueur de liaison et les angles de liaison autour des sites tétraédrique et octaédrique du composé spinelle normal et inverse ZnFe_2O_4 avec les approximations (a) GGA et (b) GGA+U.	72
Figure IV.8	Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal avec l'égard de métaux normaux et semi-conducteurs .	76
Figure IV.9	La première zone de <i>Brillouin</i> des structures <i>CFC</i> .	77
Figure IV.10	La structure de bandes de CuFe_2O_4 normal et inverse calculé par <i>GGA</i> .	79
Figure IV.11	La structure de bandes de CuFe_2O_4 inverse calculée par <i>GGA+U</i> .	80
Figure IV.12	La structure de bandes de ZnFe_2O_4 normal et inverse calculé par <i>GGA</i> .	81
Figure IV.13	La structure de bandes de ZnFe_2O_4 normal et inverse calculé par <i>GGA+U</i> .	82
Figure IV.14	Les densités d'états totale et partielle du spinelle inverse ZnFe_2O_4 dans la structure <i>CFC</i> en utilisant les approximations <i>GGA</i> et <i>GGA+U</i> .	87
Figure IV.15	Les densités d'états totale et partielle du spinelle normal ZnFe_2O_4 dans la structure <i>CFC</i> en utilisant l'approximation <i>GGA</i>	88
Figure IV.16	Les densités d'états totale et partielle du spinelle inverse CuFe_2O_4 dans la structure <i>CFC</i> en utilisant les approximations <i>GGA</i> et <i>GGA+U</i> .	89
Figure IV.17	Les densités d'états totale et partielle du spinelle normal CuFe_2O_4 dans la structure <i>CFC</i> en utilisant l'approximation <i>GGA</i>	89
Figure IV.18	Interactions d'échange magnétiques dans XFe_2O_4 (X= Zn, Cu), Représentées dans le plan (001).	92

REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH le tout-puissant qui m'a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Je remercie très sincèrement mon encadreur Professeur CHARIFI Zoulikha d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires. Je suis très reconnaissant envers lui pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi pour sa bonne humeur et sa haute modeste.

Je remercie les membres de jury: Prof Baaziz Hakim, Dr. GHELLAB Turkia, que j'ai le grand honneur de m'accepter l'évaluation de ce travail

Je tiens également à remercier l'enseignant Karim BOUFERRACHE, qui a participé à notre formation.

Mes remerciements à ma famille, mes collègues et mes amis pour leur soutien, leur présence et leur encouragement.

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de physique et chimie des matériaux de l'université de M'sila.

L. BALBOUL

DEDICACES

*À ma famille et toutes
les personnes qui me sont chères.*

Lakhdar balboul

Introduction générale

Introduction générale :

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de les appeler « expériences numériques ». D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec l'expérience permet de valider l'appertinence des approches théoriques dont les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques, elles permettent d'étudier des systèmes comprenant plusieurs atomes. Un grand nombre de minéraux et de matériaux qui sont intensivement étudiés dans de nombreux domaines adoptent la structure du spinelle. Les spinelles sont un grand groupe décomposé inorganique existant dans la nature ils attirent également de grandes attentions, car cette structure compacte possède de nombreuses propriétés énormes qui pourraient s'appliquer dans divers domaines industriels, les développements passés se sont focalisés sur les céramiques polycristalline translucide pour l'industrie de l'éclairage. Aujourd'hui, les domaines d'applications visés pour ces matériaux sont beaucoup plus vastes.

La structure cristallographique des spinelles de formule générale AB_2O_4 possède des sites tétraédriques A et octaédriques B. Il existe environ 300 composés à structure spinelle possédant des ions de métal de transition ont souvent des propriétés magnétiques intéressantes. Les matériaux structurés spinelle le plus intéressant dans le domaine magnétique et électrique habituellement comprennent le fer, le manganèse et le cobalt, car ces éléments peuvent être à l'origine de nombreux phénomènes importants. Parmi les spinelles d'aluminate de métaux de transition, XFe_2O_4 ($X = Zn, Cu$) est très important dans nombreuses applications telles que la catalyse réfractaire, optoélectronique et l'oxydation.

Depuis quelques années, une partie de la communauté scientifique mène d'actives recherches dans une nouvelle branche de l'électronique, appelée électronique de spin ou spintronique. Depuis l'avènement de la mécanique quantique, il est bien connu que l'électron possède non seulement une charge, mais également un moment angulaire : le spin. Alors que l'électronique classique repose uniquement sur l'utilisation de la charge des électrons, la spintronique, aujourd'hui en pleine expansion, est basée sur l'exploitation du spin des électrons comme un nouveau vecteur d'information. Dans les dispositifs à semi-conducteurs de l'électronique classique, un champ électrique est utilisé pour contrôler le transport des électrons. Dans les matériaux magnétiques, les courants électriques deviennent polarisés en spin du fait des différences de populations entre les électrons de spin « up » et « down ». Dans ce cas, un champ magnétique peut être utilisé pour manipuler des courants électriques polarisés en spin. L'électronique de spin exploite ainsi la dépendance en spin de la conduction dans des

structures artificielles telles que des multicouches magnétiques, des jonctions tunnel ou des hétérostructures métal/semi-conducteur.

Cette technologie présente plusieurs avantages par rapport à l'électronique classique, tels que la non-volatilité du signal, la rapidité du traitement de l'information et une plus faible consommation électrique.

Un des développements futurs de la spintronique est conditionné par la génération de courants électriques fortement polarisés en spin. Cela se fait en sélectionnant un canal de spin dans des hétérostructures magnétiques. Pour obtenir des effets de magnétorésistance plus importants en vue d'applications, il est nécessaire de trouver des matériaux avec une plus forte polarisation en spin que celle des métaux ferromagnétiques traditionnels.

Une approche originale consiste à créer un courant fortement polarisé en spin à partir d'une source non polarisée en utilisant une barrière tunnel d'isolant ferro- ou ferrimagnétique : c'est le concept de filtre à spin [1]. Cette approche est basée sur la transmission préférentielle d'une direction de spin par effet tunnel à travers une couche d'un matériau à la fois isolant et magnétique. Un des principaux avantages des structures de type (filtre à spin) est qu'il est théoriquement possible d'obtenir de très fortes polarisations en spin du courant. De plus, à l'inverse des autres dispositifs magnéto résistifs, les filtres à spin ne nécessitent pas d'électrode magnétique, ce qui facilite l'injection de courants de spin dans les semi-conducteurs [2]. Cette approche a été peu explorée jusqu'à présent en raison du nombre limité de matériaux étant à la fois isolants et magnétiques [3, 4, 5, 6, 7, 8].

Alors que le filtrage de spin à température ambiante est très attractif pour les applications, il existe peu de matériaux ayant les propriétés électriques et magnétiques requises à température ambiante. Les ferrites isolants XFe_2O_4 ($X= Co, Ni, Mn$), qui présentent des températures de Curie nettement supérieures à 300 K (793 K, 850 K et 573 K respectivement), semblent être de bons candidats pour jouer le rôle de filtre à spin à température ambiante, et des résultats prometteurs de filtrage de spin ont récemment été obtenus à basse température par $NiFe_2O_4$ [7] et à température ambiante par $CoFe_2O_4$ [8].

Ces résultats auront rapidement relâché une demande d'information non seulement sur la structure électronique des deux composés spinelle XFe_2O_4 ($X= Zn, Cu$) mais aussi sur les propriétés structurales et magnétiques.

Les objectifs principaux du présent travail sont : Une contribution à l'étude des propriétés structurales (les paramètres du réseau cristallin, module de compression), électroniques (structure de bandes et la densité d'états), et magnétiques pour le deux

composés spinelle XFe_2O_4 ($X= Zn, Cu$) à partir d'une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales $APW+lo$ dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Après cette introduction, le mémoire s'organise autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une recherche bibliographique détaillée où nous avons fait une présentation du composé utilisé.

Dans le deuxième chapitre nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de *Kohn-Sham* et nous montrons les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale ou LDA et celle du gradient généralisé ou GGA .

Les troisièmes chapitres présentent la méthode ab-initio (FP - LAPW) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés des deux composés XFe_2O_4 ($X= Zn, Cu$). Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans cette thèse, ainsi que le code *Wien2k*.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des deux composés spinelle XFe_2O_4 ($X= Zn, Cu$).

Finalement, une conclusion sur l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse, en présentant quelques perspectives de travail à plus ou moins long terme dans le domaine des ferrites spinelles.

Référence :

- [1] J. S. Moodera, T. S. Santos, T. Nagahama, *J. Phys. : Condens. Matter* **19** (2007) 165202.
- [2] I. Zutic, J. Fabian, S. D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76** (2004) 323.
- [3] J. S. Moodera, X. Hao, G. S. Gibson, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 637.
- [4] J. S. Moodera, R. Meservey, X. Hao, *Phys. Rev. Lett.* **6** (1993) 70.
- [5] T. S. Santos, J. S. Moodera, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 241203.
- [6] M. Gajek, M. Bibes, A. Barthélémy, K. Bouzehouane, S. Fusil, M. Varela, J. Fontcuberta, A. Fert, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 020406.
- [7] U. Luders, M. Bibes, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J.-P. Contour, S. Fusil, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 082505.
- [8] A. V. Ramos, M.-J. Guittet, J.-B. Moussy, R. Mattana, C. Deranlot, F. Petroff, C. Gatel, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 122107.

Chapitre I

La structure spinelle

I.1. Description générale :

I.1.1 La structure spinelle :

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [1, 2], une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [3,4].

Les spinelles de formule générale $(A)(B)_2(X)_4$, où A, B représentent les cations divalent et trivalent respectivement et X un anion. La maille de structure spinelle dans les oxydes se compose des : anions O^{2-} qui forme un réseau cubique à faces centrées et les autres cationiques définissent des sites tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par A et les sites octaédriques par B. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A, des cations occupent seulement 8 sites A et 16 sites B. La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB_2O_4 [5]. La maille conventionnelle contient 8 mailles primitives, la plus petite maille cubique contient 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 , c'est-à-dire on divise la maille de paramètre a en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes $a/2$. Nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique.

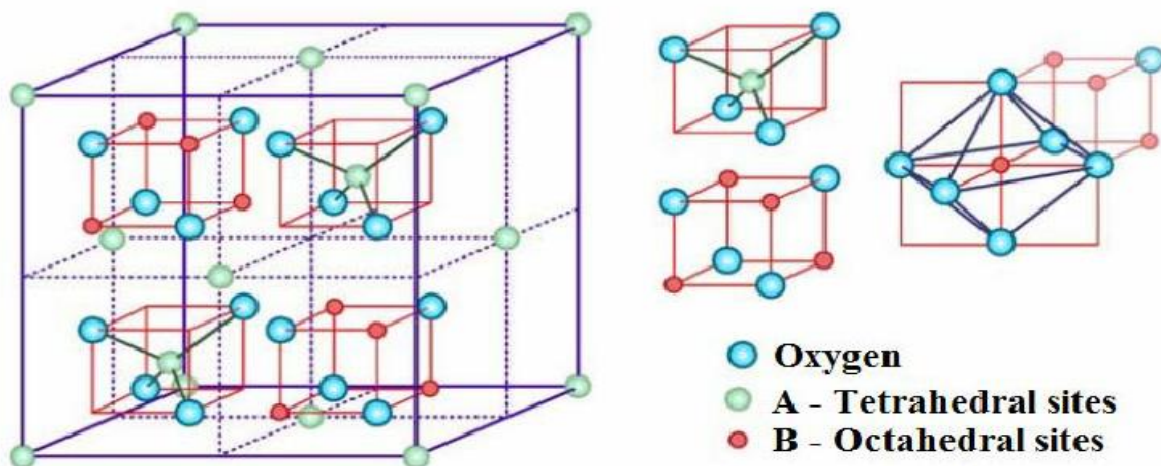


Figure I.1: La maille élémentaire d'une structure spinelle d'après Mornet [6].

Cette structure peut être décrite comme un enchainement des octaèdres et des tétraèdres. Les octaèdres sont reliés entre eux par les côtés par contre les tétraèdres par les sommets c'est-à-dire chaque tétraèdre est relié à 12 octaèdres. Pour bien comprendre cette structure, nous étudions la maille primitive de paramètre $a/2$. La Figure I.2 montre la distribution des atomes avec les positions des cations et des anions dans quatre octants adjacents. Alors que les anions

oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants (ils forment les sommets d'un tétraèdre) inscrits dans un cube d'arête $a/4$.

Crystal structure of Spinel Ferrite

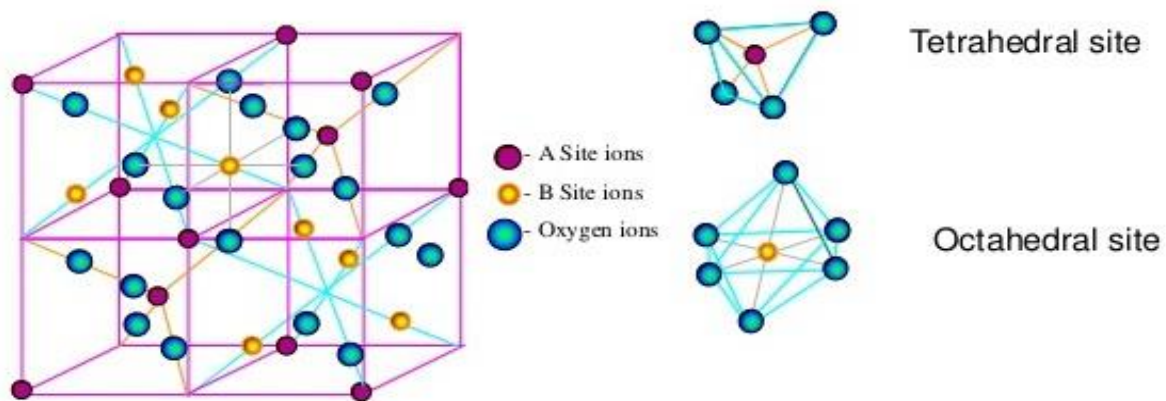


Figure I.2: La maille élémentaire du spinelle se divise en 3 sites : A, B et les atomes d'oxygène O.

I.1.2 L'entourage des atomes dans la maille à partir des plans réticulaires :

Les positions des liaisons des sites d'après les plans réticulaires $[hkl]$ sont :

La liaison de site A avec O sont dans la direction $[111]$, autant que la liaison entre le site B et O est dirigée dans la direction $[001]$, en conséquence dans cette direction il y a des plans ne contenant que des sites A et l'autre plan ne contenant que des sites B. [7] Dans un premier temps on dit que l'oxygène forme un réseau CFC, cette approximation n'est pas vraiment juste à cause de la taille des sites A qui sont très petits par rapport au rayon ionique des cations, les atomes d'oxygène se déplacent à long des directions $[111]$ en l'absence de $u=3/8$. L'environnement de chacun des ions 6 par des ions oxygène perd sa symétrie cubique et prend une symétrie trigonale. Une mesure de ce déplacement est le paramètre "u" que l'on définit par la distance d'un ion oxygène à la face du cube qui est égale à : $a.u$. En effet, pour la magnétite, le paramètre u est égal à $0,379 \pm 0,001$. Dans le cas d'un réseau CFC idéal, on a : $uid = 3/8$.

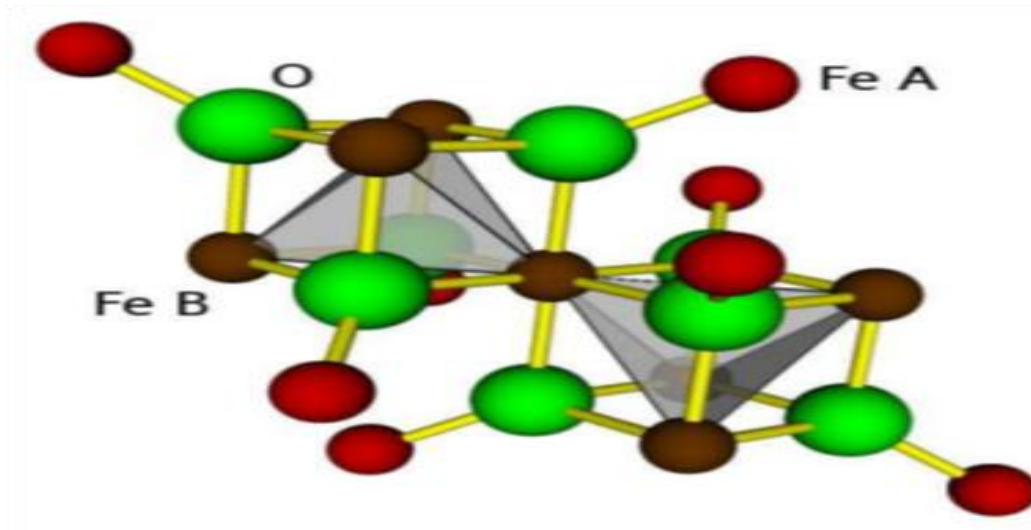


Figure I. 3 : Les liaisons entre les sites et les positions des ions dans deux cubes adjacents. [8].

Les relations entre les sites sont expliquées par cette figure :

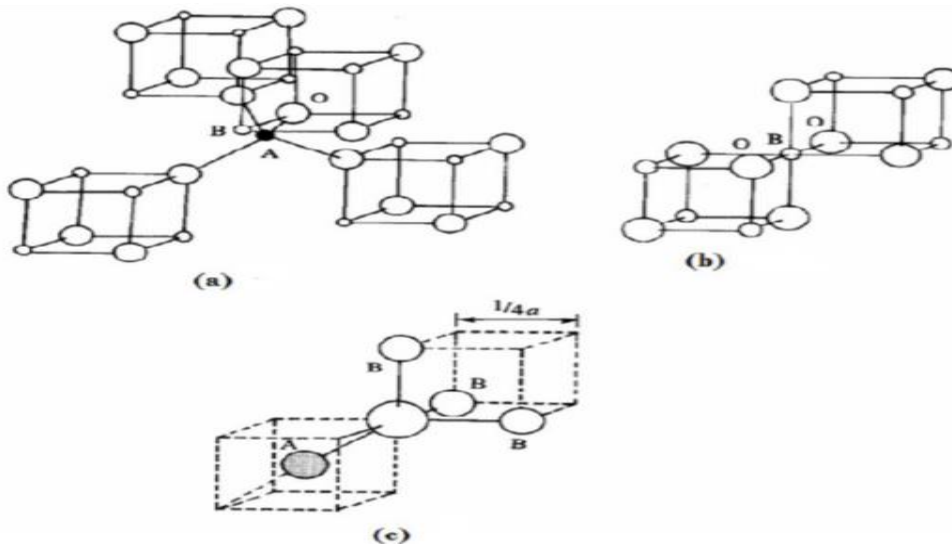


Figure I.4: proches voisins de : (a) site tétraédrique (b) site octaédrique et (c) un site d'anion [4].

Puisque les atomes d'oxygène ne sont pas situés en position exacte du sous-réseau CFC. Le paramètre u détaille leurs positions, il est déterminé par la valeur $u = 0.375$, elle reflète des

ajustements de la structure pour avoir la différence de rayon des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques. Le paramètre de maille u peut être donné en employant le centre de symétrie, les atomes sont situés à $(0.125, 0.125, 0.125)$ [4], si on prendre la maille élémentaire comme une origine. Dans ce cas, la valeur idéale de u est 0.25.

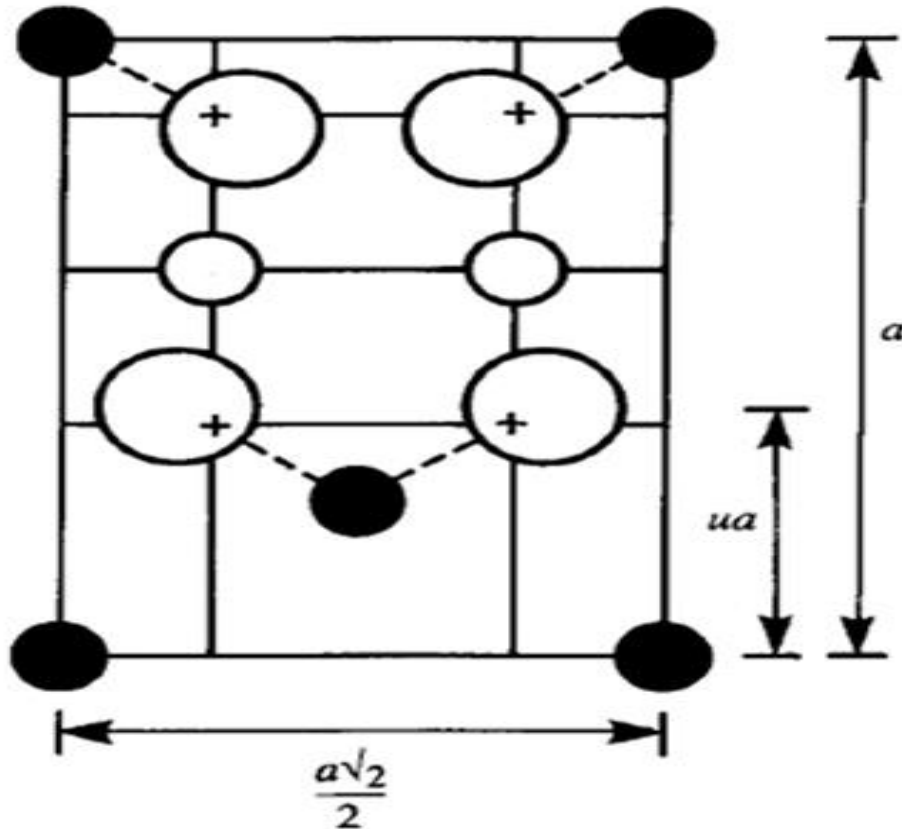


Figure I.5 : Définition du paramètre de déformation u . 1/2 plan (-110) est montré, les atomes O sont déplacés le long de la direction $[111]$ due à la présence de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé $u = 0.375$.

La position idéale n'est jamais presque réalisée, et la valeur de u pour la majorité des Spinelles connus situé entre 0.375 et 0.385, u augmente parce que les anions dans des sites tétraédriques sont forcés pour se déplacer dans la direction $[111]$ pour laisser de l'espace aux cations A , qui sont presque toujours plus grand que l'espace idéal permis par l'assemblage compact des oxygènes, mais sans changer la symétrie globale de $\bar{4}3m$. L'octaèdre devient plus petit et assume la symétrie $\bar{3}m$. Dans le **tableau I.1**, les distances interatomiques sont données en fonction du paramètre de maille a et du paramètre u . Les rayons moyens des

cations affectent essentiellement le paramètre de La maille a , alors que le rapport entre le rayon de cation tétraédrique et octaédrique détermine principalement la valeur de u . Le paramètre de maille peut être approché par l'expression :

$$a_{calc} = \frac{8(dis - tet)}{3\sqrt{3}} + \frac{8(dis - oct)}{3} \quad (I-1)$$

Cette expression explique 96.7% des variations de paramètre de maille de 149 oxydes spinelles [9].

Tétra – tétra distance A-A	$a \frac{\sqrt{3}}{4}$
Tétra – octa distance A – B	$a \frac{\sqrt{11}}{8}$
Octa – octa distance B – B	$a \frac{\sqrt{2}}{4}$
Tétra – O distance A-O	$a \sqrt{3} (u - 0.25)$
Octa – O distance B – O	$a \left[3u^2 - 2.75u + \frac{43}{64} \right]^{1/2} \approx a \left(\frac{5}{8} - u \right)$
O – O arête du tétraèdre O – O	$a \sqrt{2} (2u - 0.5)$
O – O arête octaédrique partagée O – O	$a \sqrt{2} (1 - 2u)$
O – O arête octaédrique non partagée O – O	$a \left[4u^2 - 3u + \frac{11}{16} \right]^{1/2}$
Rayon tétraédrique	$a \sqrt{3} (u - 0.25) - R_0$
Rayon octaédrique	$a \left[3u^2 - 2.75u + \frac{43}{64} \right]^{1/2} - R_0 \approx a \left(\frac{5}{8} - u \right) - R_0$

Tableau I.1 : Distances interatomiques dans le spinelle AB_2O_4 en fonction de paramètre de maille a et le paramètre u (u est défini dans la maille élémentaire, l'origine en site A ; R_0 est le rayon de l'ion oxyde) [10].

I.2 Groupes d'espace et symétrie ponctuelle :

Le minéral spinelle est $(Mg^{+2})_A [Al_2^{+3}]BO_4$. Il sert de référence à la description de la structure. Le contenu des sites *A* est indiqué entre parenthèses et celui des sites *B* entre crochets. Le groupe d'espace de $MgAl_2O_4$ est le groupe numéro 227, $Fd\bar{3}m$. Ce groupe est décrit dans les tables internationales avec deux origines. Dans la disposition 1, l'origine est en $\bar{3}m$, c'est-à-dire sur un site *B*. Dans cette description, les coordonnées des atomes d'oxygène sont (u, u, u) ($3/8 \ 3/8 \ 3/8$). Dans la disposition 2, l'origine est en $\bar{4}3m$, sur un site *A*. Cette disposition se déduit de la première par translation de $(-1/8 \ -1/8 \ -1/8)$. Une vue à trois dimensions de la structure du spinelle minéral $MgAl_2O_4$ ainsi que sa projection selon $[111]$ sont représentées respectivement dans la **Fig. I.6** et la **Fig. I.7**.

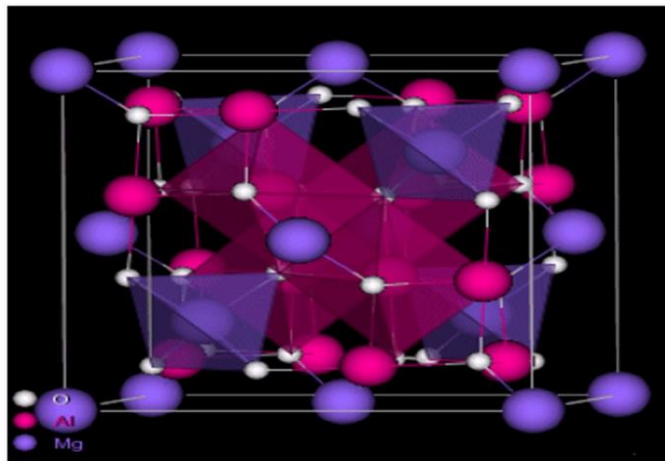


Figure I.6 : Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$.

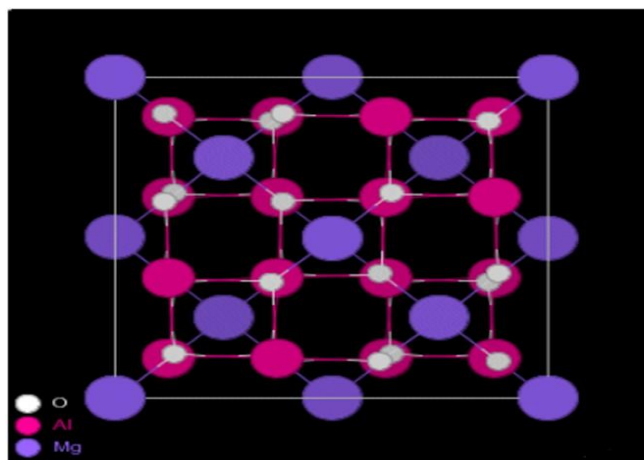


Figure I.7 : Projection de la structure de $MgAl_2O_4$ suivant $[111]$.

Sur la Fig.1.8 est représentée la structure spinelle avec les octaèdres BO_6 et les tétraèdres AO_4 [11].

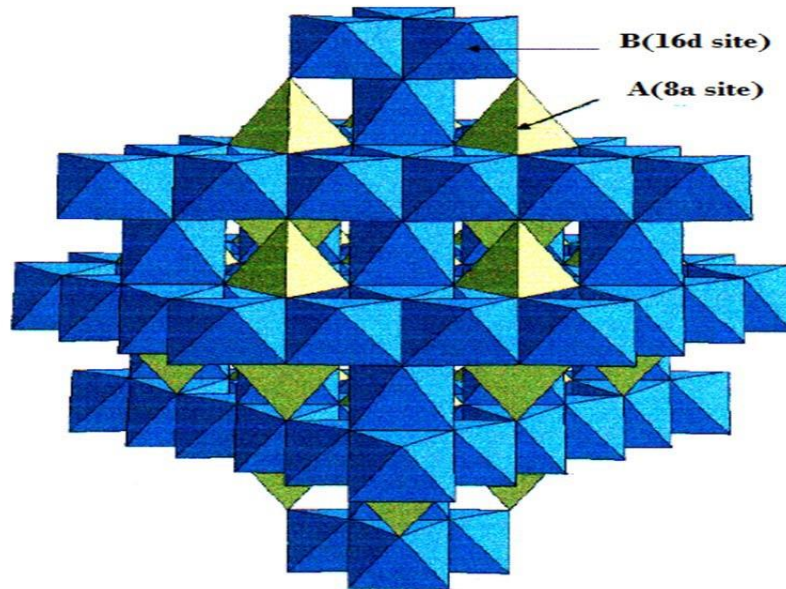


Figure I.8 : Représentation de la structure spinelle directe AB_2O_4 où les cations A et B occupent respectivement les sites tétraédriques $8a$ et octaédrique $16d$, les atomes d'oxygène occupant les sommets des deux polyèdres (sites $32e$) [11].

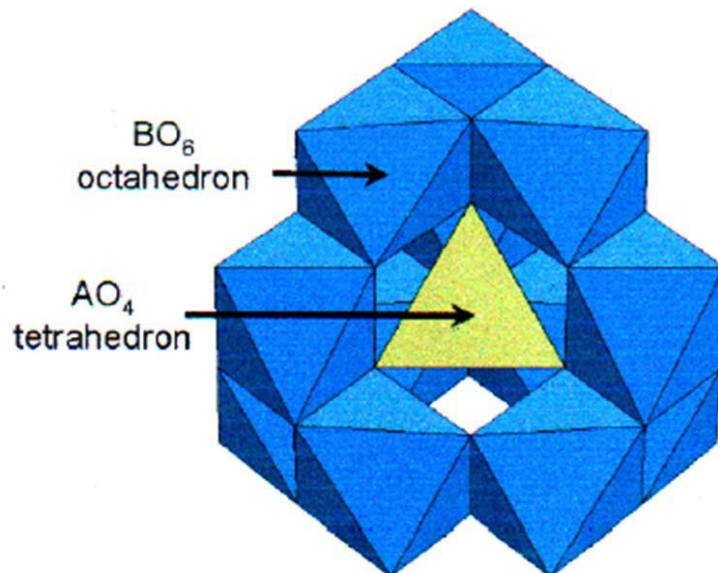


Figure I.9 : Représentation de l'environnement du tétraèdre AO_4 dans la structure spinelle AB_2O_4 [11].

I.3. Solutions solides des spinelles :

En plus de la variété extrêmement grande des spinelles, il est possible de préparer beaucoup de séries de solutions solides. L'avantage principal de former les solutions solides est que leurs propriétés physiques changent d'une façon continue avec la composition. Les cations formants les solutions solides des spinelles apparaissent dans le tableau I.2. Un exemple classique est le ferrite $Ni-Zn$ avec la formule générale : $Zn_x Ni_{1-x} Fe_2 O_4$, où $0 \leq X \leq 1$.

$NiFe_2O_4$ est un spinelle inverse, et $ZnFe_2O_4$ est un spinelle normal.

La distribution de cation est : $(Zn_x Fe_{1-x}) [Ni_{1-x} Fe_{1+x}] O_4$. Ces ferrites sont la base de beaucoup d'applications. De par leurs propriétés physiques particulières, les ferrites de structure spinelle et de taille manométrique sont utilisés dans les systèmes d'enregistrement magnétiques et magnéto-optiques. Toutefois, l'optimisation de leurs potentialités dépend largement du contrôle de leur chimie, le paramètre de maille varie linéairement avec la composition x . Le rapport de rayon cationique pour les sites tétraédriques est plus grand (dans la symétrie quadratique, le rayon Zn^{+2} est 0.60\AA , alors que celui de Fe est 0.49\AA), et a l'influence la plus forte sur le paramètre de maille, aussi bien que sur les propriétés magnétiques de ces solutions solides.

Valence			
1+	2+	3+	4+
Li	Mg	Al	Ti
Cu	Ca	Ti	V
Ag	Mn	V	Mn
	Fe	Cr	Ge
	Co	Mn	Sn
	Ni	Fe	
	Cu	Ga	
	Zn	Rh	
	Cd	In	

Tableau I.2 : Cations formant les solutions solides dans les spinelles [12].

Des distributions de Fe^{+3} ont été également étudiées. Dans le cas de $Fe^{+2}Fe_{2-X}^{+3}Al_XO_4$, par exemple, la distribution de cation est :



La substitution de Fe^{+3} par Cr^{+3} , Al^{+3} , et Ti^{+4} a été étudiée par Gorter [13]. Les systèmes spinelle contenant Mn offrent une complication additionnelle ; la différence d'énergie entre Mn^{+2} et Mn^{+3} est très petite, et l'équation d'équilibre est la suivante :



La tendance est généralement vers la gauche. Cependant, sous des conditions d'oxydation, certains Mn^{+2} peuvent être oxydés pour produire un excès de Mn^{+3} , créant des vacants de cations. L'évidence des sites vacants a été observée simultanément dans Fe et Mn [14].

I.4. Les Ferrites et leurs symétries structurales :

Les ferrites ont trois différentes symétries structurales : grenat, hexagonal et cubique qui est déterminée par la taille et la charge des ions en métal qui équilibrent la charge des ions de l'oxygène, et leur parent montant [15].

Dans cette revue, le foyer sera sur des nano cristaux à spinelle de ferrites parce qu'ils sont considérés en tant que deux nanomatériaux inorganiques les plus importants en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques. D'ailleurs, l'important de la majorité des ferrites sont la ferrite de spinelle [16].

I.4.1. Les Ferrites de grenats :

La formule générale pour des grenats est $M_3Fe_5O_{12}$, l'un des ions en métal de terre rare, comprend Y , La et Gd . La cellule d'unité cubique contient 8 unités de formule ou 160 atomes, qui peuvent être décrits comme arrangement spatial de 96 ions d' O^{2-} avec les cations interstitiels. Yttrium, fer et grenat $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) sont un grenat bien connu. La coordination des cations est considérablement plus complexe que des spinelles, avec 24 Y^{+3} dans les emplacements dodécaédriques, 24 ions de Fe^{+3} dans les emplacements tétraédriques et 16

autres Fe^{+3} dans les emplacements octaédriques. Semblable aux spinelles et à ferrites hexagonales, un éventail de cations en métal de transition peut substituer Y^{+3} ou Fe^{+3} ; particulièrement les ions de terre rare peuvent remplacer les ions sur les emplacements octaédriques et dodécaédriques. Chaque type d'emplacement de réseau acceptera d'autres ions en métal aux emplacements dodécaédriques, emplacements octaédriques et aux emplacements tétraédriques. Les ions ainsi pentavalents tels que V^{+5} et As^{+5} peuvent occuper les emplacements tétraédriques, alors que les ions de remplacement de Ca^{+2} sur les emplacements dodécaédriques [17].

I.4.2. Les Ferrites hexagonales :

Les ferrites hexagonales sont employées couramment en tant qu'aimants permanents et sont caractérisées par possession d'une coérite élevée [18]. Leur formule générale est $MO_6Fe_2O_3$ où M peut être Ba , Sr ou Pb . Le réseau hexagonal de ferrite est semblable à la structure spinelle, avec les ions de l'oxygène étroitement emballés, mais quelques couches incluent les ions en métal, qui ont pratiquement les mêmes rayons ioniques que les ions de l'oxygène. Ce réseau a trois emplacements différents occupés par des métaux : pyramide tétraédrique, octaédrique, et trigone de Bi (entourée par cinq ions de l'oxygène).

I.4.3. Les Ferrites de spinelles (les ferrites cubiques) :

Les ferrites de spinelle avec la formule générale $MOFe_2O_3$ ou $M^{II}Fe_2^{II}O_4$, M^{II} représentent un cation bivalent en métal tel que le Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , le Cd , Mg , Fe^{III} est le cation trivalent de fer, ont la même structure cristallographique que le spinelle minéral ($MgAl_2O_4$), qui était déterminé par Bragg [19.20]. La cellule d'unité de la ferrite de spinelle appartient à la structure cubique (groupe d'espace $Oh7-Fd\bar{3}m$) et présente le cube constitué par 8 molécules $MOFe_2O_3$ et se compose de 32 anions O^{2-} . Les anions d'oxygène forment le cube à face centrée (CFC) qui consiste en 64 sites tétraédriques (A) et 32 sites octaédriques (B) peuplés par les cations de Fe^{+3} et de M^{+2} [21].

Pour les interactions, les distances $M-O$ et $M-O-M$ jouent un rôle important, dix triangulaires des configurations de $M-O-M$ sont illustrées dans la Fig. I.10, la distance la plus courte est montrée comme p et d'autres distances sont données par q , r , s et t ; ces distances sont en fonction des variables $\delta = u - 3/8$ et le paramètre de l'oxygène [22].

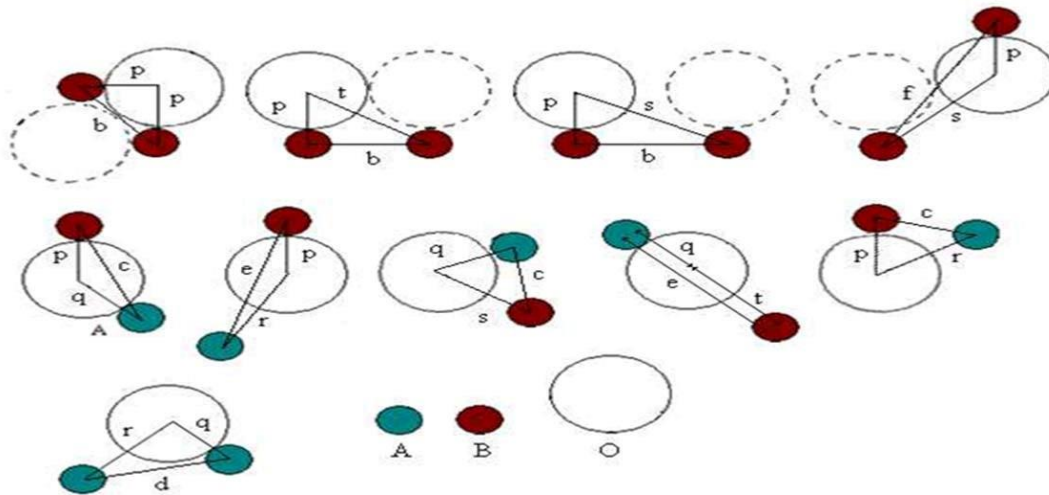


Figure I.10 : Distances d'inter ioniques dans la structure ferrite de spinelle pour les différents types d'interactions d'emplacement de réseau.

Selon la distribution des cations, il y a des structures ferrite spinelles normales, mélangés et inverses qui ont dépendu du fait que peu des ions et dans l'ordre m et Fe prennent les espaces vides. Dans cette revue, nous étudierons les ferrites de manganèse ($MnFe_2O_4$) des structures normales [23].

I.4.3.1. Les Ferrites de spinelles normales :

La structure spinelle normal, tous les ions de M^{+2} occupent des emplacements dans le site A; la formule structurale de telles ferrites est $M^{+2} [Fe_2^{+3}] O_4^{-2}$. Ce type de distribution a lieu en ferrites $Zn^{+2} [Fe^{+2} Fe^{+3}] O_4^{-2}$ de zinc. Ce type ferrite à spinelle est schématiquement illustré dans la Fig. I.11.

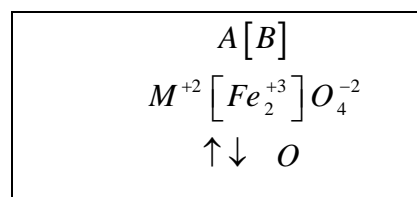


Figure I.11 : Distribution de cation en ferrites de spinelle normal.

I.4.3.2. Les Ferrites de spinelles d'Inverses :

Dans La structure spinelle d'inverse, tous les M^{+2} sont occupées par B et les ions de Fe^{+3} sont également distribués entre A et B , la formule structurale de ces ferrites est $Fe^{+3} [M^{+2} Fe^{+3}] O_4^{-2}$.

Les ferrites $NiFe_2O_4$ et $CoFe_2O_4$ sont des structures spinelle inverse [23]. Dans les ferrites inverses, la moitié de Fe^{+3} est placée dans un emplacement A et l'autre moitié dans les emplacements B . Leurs moments magnétiques sont mutuellement compensés et le moment résultant de la ferrite est dû aux moments magnétiques des cations bivalents M^{+2} dans les positions B .

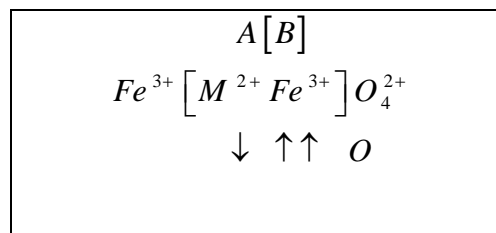


Figure I.12 : Distribution de cation en ferrites à spinelle inverse.

I.4.3.3 Ferrites spinelles mixtes :

Ces structures sont intermédiaires entre les deux structures, normales et inverses, où les cations M^{+2} et Fe^{+3} occupent les deux sites Oh et Td, elles sont liées au degré d'inversion qui dépend particulièrement de la vitesse de refroidissement et de la pression partielle d'oxygène. La formule structurale de ces ferrites est : $M_{1-\delta}^{+2} Fe_{\delta}^{+3} [M_{\delta}^{+2} Fe_{2-\delta}^{+3}] O_4^{-2}$. Pour les ferrites mixtes, le degré d'inversion l varie entre les valeurs 0.0 et 0.5 (on dit que le spinelle est statistiquement

Désordonné), c'est le cas par exemple du ferrite de manganèse, où $l = 0.2$.

Le degré d'inversion l est généralement déterminé par la diffraction des neutrons.

Le Tableau I.3 regroupe les paramètres structuraux et les configurations cationiques de quelques ferrites spinelles (on rappelle que les sites Oh sont écrits entre crochets).

Tableau I.3 : Paramètres structuraux et les configurations cationiques de quelques ferrites spinelles [24].

Ferrite	a (Å)	Densité th (g/cm ³)	λ	Configurations des cations	Structure
CoFe ₂ O ₄	8.38	5.29	0.5	Fe ³⁺ [Co ²⁺ Fe ³⁺]	inverse
Fe ₃ O ₄	8.39	5.24	0.5	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ Fe ³⁺]	inverse
NiFe ₂ O ₄	8.34	5.38	0.5	Fe ³⁺ [Ni ²⁺ Fe ³⁺]	inverse
ZnFe ₂ O ₄	8.44	5.33	0	Zn ²⁺ [Fe ₂ ³⁺]	normale
MnFe ₂ O ₄	8.50	5.00	0.2	Mn _{0.8} ²⁺ Fe _{0.2} ³⁺ [Mn _{0.2} ²⁺ Fe _{1.8} ³⁺]	mixte

I.5. Propriétés des matériaux ferrite de spinelle :

I.5.1. Propriétés électriques :

Les modes de conduction électrique des oxydes de métaux de transition sont régis par le comportement des électrons externes, c'est-à-dire ceux placés à la périphérie de couches ou sous-couches atomiques complètement remplies. Deux grandes théories [25] peuvent décrire les électrons périphériques dans les solides : la théorie des électrons collectifs (théorie des bandes) et la théorie des électrons localisés. Ces théories permettent donc décrire les mécanismes de conduction qui peuvent avoir lieu dans ce type d'oxydes.

- **Conduction par saut d'électrons :**

Pour un ion de métal de transition isolé, chaque électron a une égale probabilité d'occuper l'une des orbitales "d" disponibles, puisqu'elles sont dégénérées. Lorsque cet ion est placé dans une structure cristalline, un champ électrostatique non sphérique lève la dégénérescence des orbitales "d" d'une manière qui dépend du type, de la position et de la symétrie des ligands autour de l'ion de transition. Lorsqu'un ion de transition est en coordination octaédrique avec six ligands (anions par exemple), les électrons, qui occupent les orbitales "d", sont repoussés par les charges négatives des ligands et des niveaux énergétiques dégénérés s'élèvent. Ainsi la dégénérescence des 5 orbitales atomiques 3d donne naissance à deux sous-groupes d'orbitales moléculaires, triplement (t_{2g}) et doublement e_g dégénérés.

Les orbitales du triplet ont leurs densités électroniques dirigées vers les anions alors que pour celles du doublet (t_{2g}), leurs densités électroniques sont situées entre les anions. Ainsi, les orbitales e_g sont moins stables que les orbitales (t_{2g}) (Figure I.13).

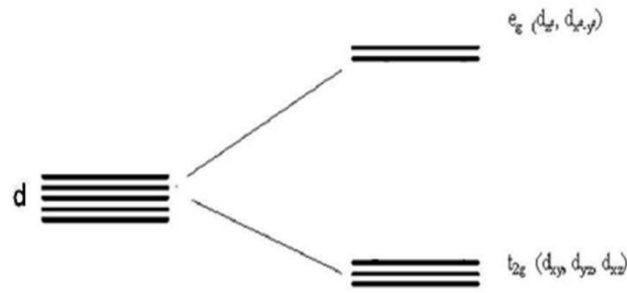


Figure I.13 : Échelle relative des niveaux d'énergie des orbitales d en coordination octaédrique.

Lorsque le nombre d'électrons du niveau d est grand, l'attraction du noyau sur ces électrons est forte et les orbitales d sont alors contractés. Le degré de chevauchement avec les orbitales métalliques voisines est réduit, le comportement électrique est alors décrit par les électrons localisés.

Au contraire, si le nombre d'électrons présents sur le niveau d périphérique devient faible, le degré de chevauchement avec les orbitales métalliques voisines est plus important. Chaque électron se répartit alors identiquement entre tous les noyaux de même nature. On observe une transition des propriétés électriques avec le passage d'un comportement d'électrons localisés à un comportement décrit par les électrons collectifs répartis dans les bandes de valence et de conduction.

Selon le chevauchement des orbitales d et le taux de remplissage des niveaux électroniques, le caractère des électrons de la couche d peut se révéler être intermédiaire entre électrons collectifs et localisés. Une transition entre ces deux mécanismes peut également se produire pour un même composé suivant les conditions de température et de pression. Les caractéristiques électriques (isolant, semi-conducteur ou conducteur) des oxydes de métaux de transition dépendent aussi de l'éclatement des niveaux d et du mode de remplissage des deux niveaux (t_{2g}) (e_g).

I.5.2. Propriétés électromagnétiques des ferrites spinelles :

Les ferrites sont des matériaux magnétiques utilisés dans de nombreuses applications industrielles (aimants permanents, noyaux inducteurs, etc.). En raison de leur faible coût de fabrication et leur résistance élevée, les ferrites magnétiques sont très compétitives sur le marché des matériaux magnétiques doux. En effet, leur domaine d'application fréquentiel s'étend de quelques centaines de Hz au GHz . De plus, elles possèdent une faible perte

diélectrique et magnétique, une faible conductivité, une perméabilité constante sur une large gamme de fréquences, une bonne stabilité avec la température et le temps ainsi qu'une bonne aimantation à saturation.

I.5.2.1. Moment à saturation des ferrites spinelles :

Le moment magnétique à saturation des ferrites est la différence entre les deux moments magnétiques de deux sous-réseaux à $T \approx 0K$. Le **tableau I.4** recense les différents moments à saturation obtenus sur les différentes ferrites lorsque le modèle colinéaire de Néel est considéré. On remarque un accord entre la valeur expérimentale et théorique dans la plupart des ferrites, excepté le cas du cobalt où la contribution orbitale est loin d'être négligeable.

Tableau I.4: Valeurs des moments à saturation expérimentale et théorique de quelques ferrites spinelles.

Ferrites	Site A	Site B	$\mu_A (\mu_B)$	$\mu_B (\mu_B)$	$\mu_{Theo} (\mu_B)$	$\mu_{exp} (\mu_B)$
Fe_3O_4	Fe^{3+}	$Fe^{3+} (Fe^{2+})$	5	5 + (4)	4	4.1
$CoFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+} (Co^{2+})$	5	5 + (3)	3	3.7
$NiFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+} (Ni^{2+})$	5	5 + (2)	2	2.3
$CuFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+} (Cu^{2+})$	5	5 + (1)	1	1.3
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+} (Li_{0.5})$	5	7.5 + (0)	2.5	2.6
$MgFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+} (Mg)$	5	5	0	1.1

I.5.2.2. Température de Curie :

La température de Curie est la température pour laquelle les ferrites passent d'un état ferrimagnétique à un état paramagnétique. Avant d'atteindre cette température, on observe une décroissance de l'aimantation à saturation. Du point de vue de l'utilisateur, il est préférable d'avoir un matériau ayant une température de Curie élevée pour conserver des aimantations et des perméabilités élevées. Par exemple, les ferrites utilisées actuellement pour les transformateurs des alimentations à découpage doivent pouvoir fonctionner jusqu'à 100°C sans dégradation des performances : leur température de Curie est proche de 250°C. Les

températures de Curie des principales ferrites spinelles sont répertoriées dans le **tableau I.4**. Notons que dans les ferrites mixtes de zinc, elle décroît lorsque le taux de zinc augmente. Ainsi pour les ferrites de nickel-zinc utilisées en radiofréquence ($f > 1\text{MHz}$), la température de Curie varie de 585°C (NiFe_2O_4) aux environs de 100°C (ferrite $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$) [26].

Tableau I.5 : Aimantation à saturation et température de Curie à $T=0\text{K}$ et $T=293\text{K}$ pour les principales ferrites à structure spinelle.

Ferrites à structure spinelle	Aimantation à saturation à 0K (T)	Aimantation à saturation à 293 K (T)	Température de curie °C
MnFe_2O_4	0.70	0.50	300
FeFe_2O_4	0.64	0.60	585
CoFe_2O_4	0.60	0.53	520
LiFe_2O_4	0.42	0.39	670
NiFe_2O_4	0.38	0.34	585
CuFe_2O_4	0.20	0.17	455

I.7.2.3. Les différents couplages magnétiques dans une structure spinelle :

Les couplages magnétiques dans les oxydes spinelles sont de type super-échange. Le relais du couplage super-échange est l'anion O^{2-} [27]. Le signe et la force du couplage entre deux ions dépendent des états de cations hybridés avec les états de l'anion ainsi que du nombre d'électrons présents dans la couche $3d$ selon les règles empiriques de Goodenough-Kanamori [28,29]. En conséquence, l'intensité du couplage dépend de la nature des deux cations, mais aussi de la longueur et de l'angle de liaison $M-O-M$. Plus celui-ci est proche de 180° , plus le couplage est fort. Plus les liaisons sont longues, moins le couplage est fort.

L'ordre magnétique résulte de la nature ferro- ou antiferromagnétique des couplages ainsi que de l'intensité des couplages de super-échange entre cations des sites A et B (couplage $A-B$), entre cations de sites A (couplage $A-A$) et entre cations de sites B (couplage $B-B$). Dans le cas où les interactions magnétiques sont limitées aux premiers voisins, les deux couplages $A-B$

(toujours antiferromagnétique) et B - B (le plus souvent antiferromagnétique) sont prépondérants. Une illustration de la configuration d'interactions est décrite sur la **Fig. I.14**.



Figure I.14 : Couplage de super-échange le plus intense dans une structure spinelle.

(a) Couplage A - B . (b) Couplage B - B .

Référence :

- [1] H. D. Megaw, *Ed. Saunders Company* (1973).
- [2] C.A. Jouenne, *Ed. Septima, Paris* (1990)
- [3] D. W. Richerson, *Processing, and Use in Design-2^{end} Ed. The University of Utab* (1992).
- [4] G. Aliprandi, *Ed. Septima, Paris* (1996).
- [5] Pauly, M. (1900). Structuration de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer en films et étude de leurs propriétés magnétiques et de magnéto-transport (Doctoral dissertation, Strasbourg).
- [6] Mornet, S. (2002). Synthèse et modification chimique de la surface de nanoparticules de maghémite à des fins d'applications biomédicales (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [7] Fonin, M., Pentcheva, R., Dedkov et al..(2005). Surface electronic structure of the Fe₃O₄ (100):Evidence of a half-metal to metal transition. *Physical Review B*, 72(10), 104436.
- [8] Carvello, B. (2006). Transport électronique et transport dépendant du spin dans Fe₃O₄ et à ses interfaces (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I).
- [9] R. Valenzuela, *A Working Approach—Ed. Saunders Company* (1973).
- [10] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, —*Materials Science and Technology B* **3** (1994).
- [11] C. Chazel, *Thèse de doctorat, Université BORDEAUX* (2006).
- [12] R. Valenzuela, *A Working Approach—Ed. Saunders Company* (1973).
- [13] B. Gillot, V. Nivoix, *Mat. Res. Bull* **34** (10-11) (1999) 1735–1747.
- [14] F. Walz, *Phys. Condens. Matter* **14** (2002) 285-340.
- [15] A. Goldman, *Van Nostrand Reinhold, New York*.
- [16] R.J.D Tilley, *John Wiley and Sons*, (2004) 376.
- [17] r. G Winkle, *ed. J Smit, New York, McGraw-Hill* (1971).

-
- [18] N. Spaldin, *Cambridge University press* (2003).
- [19] B. Gillot, V. Nivoix, *Mat. Res. Bull* **34** (10-11) (1999) 1735–1747.
- [20] F. Walz, *Phys. Condens. Matter* **14** (2002) 285-340.
- [21] T.R. Mehdiye, A.M. Gashimov, , et A.A.Habibzade, *Fizika Cild Xiv №3* (2008) 80-88.
- [22] E. W Gorter, *Philips Res. Rep*, 9 (1954) 321.
- [23] S. M. Daliya, R. S. Juang, *Chemical Engineering Journal*, **129** (1-3) (2007) 51–65.
- [24] C. Wen Chen « Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials » Dover publications, New Ed edition (1986).
- [25] J.B. Goodenough, *Collection monographies de chimie minérale, Gauthier-Villars* (1971).
- [26] V. A. M. Brabers, *Elsevier science, North Holland* **8** (1995).
- [27] D. Givord, *coll Lecture Notes in Physics. Springer* **565** (2001).
- [28] J. B. Goodenough, *Phys. Rev* **171** (1968).
- [29] J. B. Goodenough, *Inorganic chemistry section, Interscience Publishers* (1963).

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

« Une théorie qui a donné de tels résultats doit contenir une grande part de vérité
»

II.1. Introduction

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (**Density Functional Theory, DFT**) [1] est une méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps $\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\right)$ comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920. Mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [1] d'une part et Kohn et Sham [2] d'autre part permet d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental de l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction des trois variables, ce qui réduit considérablement le temps de calcul et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

Nous allons exposer brièvement les fondements de la **DFT**. Nous détaillerons ensuite les différents niveaux d'approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. Enfin nous présenterons brièvement son implémentation dans un code **Wien2K** en insistant sur les paramètres contrôlant la précision des résultats.

II.2. Équation de Schrödinger :

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin et basé sur l'équation établie par Erwin Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs Corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante [3] :

$$H_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) = i \frac{\partial \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)}{\partial t}$$

Avec:

$\psi(\vec{R}, \vec{r}, t)$: est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps.

H_T : L'Hamiltonien total, associé à un système possédant plusieurs particules en interaction.

\vec{R}_I, \vec{r}_i : représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$H_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{II-2})$$

Où E : représente l'énergie du système décrit par $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) :

$$H_{\text{tot}} = T_e + T_N + U_{e-e} + U_{N-N} + U_{e-N} \quad (\text{II-3})$$

Dans laquelle les termes $T_e, T_N, U_{e-e}, U_{N-N}, U_{e-N}$ correspondent respectivement aux termes suivants :

L'énergie cinétique des électrons (m : la masse de l'électron) :

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

L'énergie cinétique totale des noyaux (M_α la masse du noyau) :

$$T_N = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=0}^{N_{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right) \quad (\text{II-5})$$

L'énergie d'interaction des électrons deux par deux :

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

L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux (z_α et z_β sont les nombres atomiques des noyaux α et β) :

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k U_{\alpha\beta} \quad (\text{II-7})$$

L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

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

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\left[\sum_{i=0}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{\alpha=0}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M_\alpha} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_\alpha|} \right] \psi = E\psi \quad (\text{II-9})$$

Pour un système possédant M atome et N électrons, le problème à traiter est un problème a (N+M) particule en interaction coulombien. À titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de $\approx 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ coulombien de $\approx 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Sous cette forme l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Donc il faut envisager différents niveaux d'approximations. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- L'approximation de Born Oppenheimer (premier niveau d'approximation).
- L'approximation de Hartree Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation).
- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

II.3. L'approximation de Born Oppenheimer :

Max Born (1882-1970) et **Robert Oppenheimer (1904-1967)** ont proposé de séparer les deux parties nucléaires et électroniques des systèmes poly électroniques [4]. Parce que les électrons ayant des masses beaucoup moins que celles des noyaux, le mouvement des électrons est plus rapide que celui de noyaux. Donc, dans cette approximation les énergies cinétiques des noyaux sont nulles et les énergies potentielles d'interaction entre les noyaux deviennent constantes [5].

Cette approximation donne une nouvelle forme à l'Hamiltonien du système :

$$H_e = T_e + U_{e-e} + U_{e-z} \quad (\text{II-10})$$

Avec :

T_e : Énergie cinétique des électrons.

U_{e-e} : Énergie de répulsion entre les électrons.

U_{e-N} : Énergie d'attraction noyaux – électrons

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

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

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

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

Où \vec{R}_α^0 : décrit le mouvement des électrons dans un champ de noyau au repos.

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes.

Cette approximation ne suffit pas à la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de **Hartree** [6].

II.4. L'approximation de *Hartree-Fock* :

Cette approximation est basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, le système à N électrons devient un ensemble des électrons indépendants, sans corrélations et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système [7].

L'Hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'Hamiltonien décrivant un seul électron comme suit :

$$H = \sum H_i \quad (\text{II-13})$$

Avec :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-14})$$

Tel que :

$$U_i(\vec{r}_i) = -Z e^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{II-15})$$

$U_i(\vec{r}_i)$: Le potentiel qui subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux α .

$$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-16})$$

$V_i(\vec{r}_i)$ est le champ effectif de **Hartree**.

La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle, à la forme d'un produit de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \prod \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II-17})$$

$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne})$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mon électroniques.

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II-18})$$

Avec:

$$H_i \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-19})$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par **Hartree**. Pour corriger ce défaut, **Fock [8]**, a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de **Slater [8]**.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II .20})$$

Où : $\frac{1}{\sqrt{N}}$ est la constante de normalisation.

Cette approximation conduite à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, pour le traitement des systèmes étendus comme les solides la méthode reste difficile à appliquer puisqu'elle consomme un temps de calcul énorme.

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

La **DFT** a pour but de décrire toutes grandeurs énergétiques en fonction de la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$. La base de cette théorie c'est le principe vibrationnel qui impose à l'énergie totale d'être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamental. D'une autre manière, La **DFT** s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, les propriétés de l'État fondamentales d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons en interaction avec les noyaux. Actuellement, la **DFT** est implémentée dans les codes de calculs (CASTEP, WIEN2K, VASP, etc.) grâce aux équations de **Kohn-Sham [9]** Il a traité le problème de N corps (par la suite N représente le nombre des électrons) à l'aide des équations de Schrödinger à une seule particule. La résolution des équations de Kohn - Sham conduit à l'énergie $E(\rho)$ et la densité de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$. La fonctionnelle $E(\rho)$

contient une contribution non classique, appelée énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho)$ et sa dérivée par rapport à $\rho(r)$ représente le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(\rho)$

II.5.1. L'approche de *Thomas-Fermi* :

La théorie de la fonctionnelle de densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons.

Cette idée forme la base de la méthode de *Thomas-Fermi*. La théorie de *Thomas-Fermi* considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ créé par l'ensemble des noyaux fixes [10].

L'énergie totale du système se constitue par :

- 1- l'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne.
- 3- Leur interaction avec noyaux.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnés comme suit [11] :

$$E_c = \frac{3(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 \rho^{3/5}}{10m} \quad (\text{II .21})$$

C'est-à-dire que le système inhomogène est considéré localement comme étant un système homogène, c'est la même approximation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). Le point faible de cette démarche réside cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitale et ne lui permet pas d'atteindre une précision satisfaisante.

Un peu plus tard, **Dirac** [12] a proposé que les effets d'échanges soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. Toutes ces approximations auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de densité.

II.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la DFT qui s'appliquent à tout système de N électrons en interaction dans un potentiel externe V_{ext} [1].

Ces deux théorèmes s'énoncent comme suit :

Théorème 01 :

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental. En d'autres termes, il existe une relation biunivoque entre le potentiel que ressentent les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et la densité électronique de l'état fondamental. C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (on peut construire l'Hamiltonien) si l'on connaît cette densité électronique fondamentale [13].

En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F(\rho) + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II .22})$$

$$F = \langle \varphi | T + U | \varphi \rangle \quad (\text{II .23})$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur, et φ est la fonction d'onde de l'état fondamental non dégénéré.

Théorème 02 :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{II. 24})$$

Hohenberg et **Kohn** ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie E ρ et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

II.5.3. Les équations de Kohn-Sham :

Walter Kohn et Lu Sham ont proposé en **1965**, de remplacer le système réel des particules en interaction par un système fictif sans interaction, et qui possède une densité électronique identique que le système réel [14]. Ils montrent que les électrons de ce système fictif doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif V_{eff} , c'est la première équation de Kohn-Sham [15].

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.25})$$

Avec :

V_{ext} : Potentiel extérieur.

$V_H[\rho(\vec{r})]$: Potentiel de Hartree qui est défini par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \quad (\text{II.26})$$

V_{xc} : Potentiel d'échange et corrélation qui est la dérivée de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.27})$$

Le potentiel effectif défini dans l'équation l'hamiltonien électronique d'un système poly électronique utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger mono électronique (seconde équation de Kohn- Sham) :

$$H \Psi_i(\vec{r}) = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.28})$$

La troisième équation indique comment accéder à la densité électronique à partir des N fonctions d'onde mono électronique :

$$\psi_i(\vec{r}) \longrightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.29})$$

Ces trois équations doivent être résolues de manière auto cohérente comme indiqué dans la **figure (II.1)** [15].

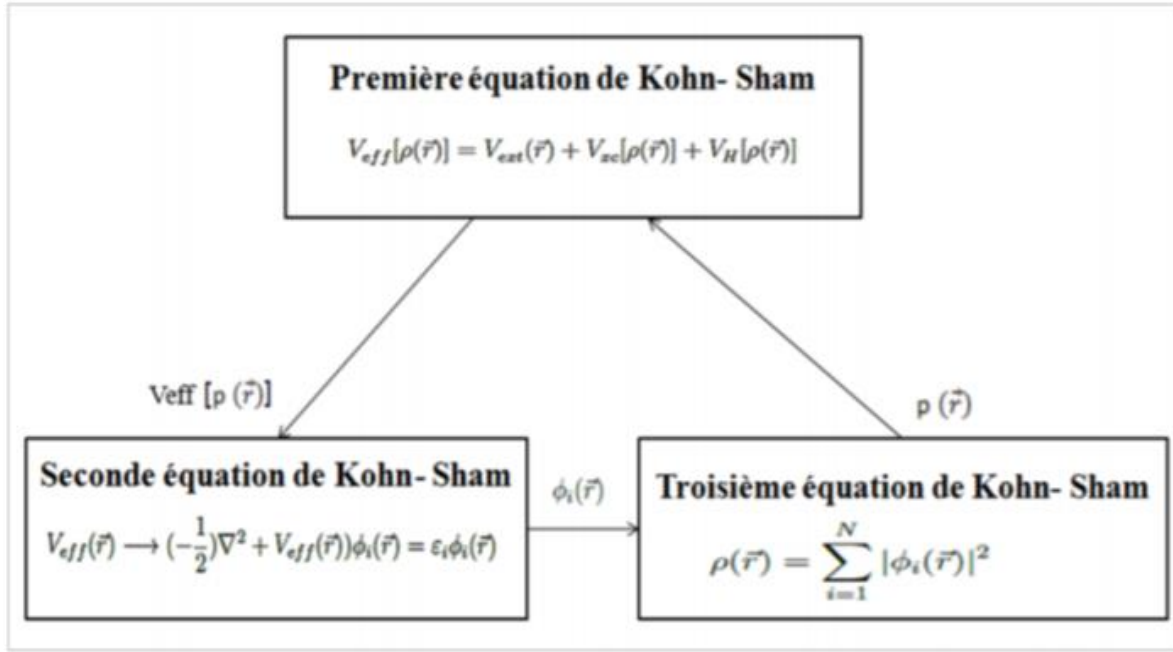


Figure II.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

II.5.4. Solution de l'équation de Kohn-Sham :

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équations de la forme suivante [16] :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.30})$$

Les orbitales des (K-S) sont décrites par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \Phi_i(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II.31})$$

$\Phi_i(\vec{k}, \vec{r})$: sont les fonctions de base.

C_{ij} : Les coefficients de développement.

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est ramenée les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites, l'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \Phi_i S) C_{ij} = 0 \quad (\text{II.32})$$

$$H_{ij} = \int dv \Phi_j H \Phi_i \quad (\text{II.33})$$

$$S_{ij} = \int dv \Phi_i \Phi_j \quad (\text{II.34})$$

H : Représente la matrice hamiltonienne.

S_{ij} : La matrice de recouvrement.

Le terme d'échange-corrélation a son origine dans l'interaction électron-électron, et sa connaissance est nécessaire pour l'étude du système électronique. Il faut cependant noter que $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ n'est connu qu'approximativement [17].

II.6. Traitement de terme d'échange et corrélation :

Dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham, la résolution de la seconde équation (II.29) nécessite la connaissance du terme d'échange et corrélation V_{xc} malheureusement, ce terme est inconnu et il faut faire des approximations pour le déterminer [18].

II.6.1. L'approximation de la densité locale LDA :

L'approximation de la densité locale (LDA) est la plus simple, elle est basée sur le modèle du gaz homogène d'électrons [19]. Cette approche a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham [20]. La densité électronique et la fonction d'onde sont localement considérées comme constantes. Dans ce cas-là fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit comme suit [21] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II .35})$$

Dans laquelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(\vec{r})$. Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II .36})$$

La fonction $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho] \quad (\text{II .37})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [22] :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II .38})$$

II.6.2. la généralisation de l'approximation LDA (LSDA) :

La LSDA (Local Spin Density Approximation) est l'introduction de la notion de spin dans l'approximation de la LDA [23], elle est utilisée pour décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe. Cette approximation convient aux systèmes dont la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité change rapidement [21]. La densité électronique est alors décomposée en deux parties : la densité du spin haut $\rho(\uparrow)$ et la densité du spin bas $\rho(\downarrow)$, l'énergie d'échange et corrélation est donc donnée comme une fonctionnelle de deux densités du spin d'électron [23] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int \varepsilon_{XC}^{LSDA}(\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II .39})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LSDA}(\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

II.6.3. L'approximation du gradient généralisé GGA :

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision de résultats de la LDA. Il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.-à-d. tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de l'approximation du gradient généralisé GGA [24].

On a l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique, $\rho(\vec{r})$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II .40})$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [25, 26].

I.6.4. L'approximation DFT+U (GGA+U ou LDA+U):

La DFT conventionnelle donne des résultats incorrects pour les systèmes comportant de fortes corrélations électroniques. Ainsi, pour certains matériaux, dont le caractère isolant est connu, la DFT prédit des liaisons métalliques ou de faibles gaps [27]. Le problème est dû à

l'utilisation de fonctionnelles d'échange-corrélation conduisant à une mauvaise estimation de la corrélation électronique [28]. C'est principalement le cas pour des matériaux contenant des ions à couches d ou f incomplètes, tels que les actinides ou les oxydes de métaux de transition. Les électrons d et f sont localisés sur chaque atome de métal et les termes d'énergie coulombienne et d'échange interatomique associés sont à la fois nombreux et larges, compte tenu de la présence de nombreux électrons et l'encombrement local des fonctions d'onde impliquées. Comme la DFT conventionnelle n'annule pas convenablement l'auto-interaction électronique, la répulsion électron-électron est surestimée. Ainsi, les calculs

DFT conventionnel ne délocalise pas correctement les électrons en vue de réduire l'énergie de répulsion, ce qui donne à un isolant un caractère métallique. Pour résoudre ce problème, on utilise des méthodes qui représentent avec précision les

Énergies d'auto-interaction, en particulier celles qui proviennent des électrons dans les états localisés [29, 30, 31, 32, 33]. Parmi ces méthodes, la méthode DFT+U [34, 35] donne de bons résultats à la fois pour l'énergie de cohésion, la largeur de band interdit (gap) et le moment magnétique. Dans cette méthode, les interactions entre électrons dans des états localisés sur le même centre atomique sont traitées de la même façon que dans la méthode Hartree-Fock, le reste étant traité par la DFT.

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{ll\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + E^{on-site}[\{n_{ll\sigma}\}] - E^{dc}[\{N_{ll\sigma}\}] \quad (\text{II.41})$$

- E^{DFT+U} est l'énergie totale du système.
- E^{DFT} est l'énergie du système donnée par la DFT (basée sur la densité électronique ρ).
- $E^{on-site}$ est l'énergie de Hartree-Fock provenant des interactions sur site entre électrons localisés.
- Et E^{dc} est le terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans E^{DFT} et $E^{on-site}$.

L'énergie d'interaction sur site $E^{on-site}$ dépend du nombre d'électrons qui occupent les orbitales localisées $\Phi_{ll\sigma}$, qui sont centrées sur un atome \mathbf{I} et caractérisées par un moment angulaire \mathbf{l} , un nombre quantique magnétique \mathbf{m} , et un spin σ . Les nombres d'occupations $n_{ll\sigma}$ sont obtenus par projection des orbitales DFT de Kohn-Sham pour le système total en un ensemble de ces orbitales localisées. La valeur qui entre en compte dans correspond au nombre total d'électrons pour un spin et un moment angulaire donnés qui sont localisés sur \mathbf{I} , i.e., $N_{ll\sigma} = \sum_m n_{ll\sigma}$.

La valeur l'énergie avec l'équation (1.17) requiert des expressions pour $E^{on-site}$ et E^{dc} plusieurs expressions ont été proposées dans la littérature [36, 37]. Nous n'insisterons que sur l'approche invariante d'un point de vue rotationnel proposée par Dudarev [37], qui sera désignée comme seule méthode DFT+U pour la suite des calculs. Elle conduit à la fonctionnelle d'énergie totale suivante :

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{llm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + \sum_{l,l,m,\sigma} \frac{(U_{ll} - J_{ll})}{2} (n_{llm\sigma} - n_{llm\sigma}^2) \quad (\text{II.42})$$

Où $E^{DFT}[\rho]$ correspond à l'énergie DFT obtenue en utilisant la densité électronique Totale et incluant les interactions sur site, qui sont incorrectes ; quant au second terme, il corrige cet aspect. En effet, il sert de fonction de pénalité qui dirige le système vers des densités électroniques dans lesquelles les états localisés $\psi_{llm\sigma}$ ont un nombre d'occupations soit de **0**, soit de **1**. Cela contrebalance la tendance qu'a la DFT de sur délocaliser ces états électroniques et amène à une description améliorée de la structure électronique. En particulier, les énergies des états localisés vont être déplacées de leurs valeurs DFT de sorte que la largeur de bande interdite est agrandie, ce qui confère un caractère plus isolant au système.

Le paramètre U_{ll} décrit le surcote énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (\text{II.43})$$

Tandis que le paramètre J correspond à une énergie d'échange.

L'application de l'équation (II.42) nécessite le choix des paramètres U_{ll} et J_{ll} . Ces valeurs ne sont pas connues a priori et dépendent du système considéré. Elles peuvent être déterminées en utilisant deux approches :

- ❖ Soit, elles sont déduites à partir de calculs Hartree-Fock (méthode ab initio) [38]
- ❖ Soit à partir d'une étude de l'influence de ces paramètres sur différentes propriétés (paramètres de maille, gap, moment magnétique) ; on choisit de façon empirique une valeur de U qui correspond au meilleur compromis pour la prédiction des propriétés étudiées [39, 40].

La méthode empirique sera utilisée par la suite, car est plus simple à mettre en œuvre et, bien qu'elle ne s'appuie pas sur des bases théoriques très élaborées, elle donne des résultats équivalents à la méthode ab initio.

II.7. L'auto-cohérence dans les calculs :

Les orbitales de **Kohn** et **Sham**, notées $\phi_m(\vec{r})$ peuvent être développées sur une base de fonctions φ_p sous forme d'une série de Fourier :

$$\phi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^P c_p^m \varphi_p(\vec{r}) \quad (\text{II.44})$$

Ces orbitales appartiennent à un espace des fonctions de dimension infinie ; mais dans la pratique on travaille avec une base limitée qui peut produire une fonction proche à $\phi_m(\vec{r})$.

Par conséquent, la diagonalisation des équations de Kohn et Sham peut se faire par des méthodes itératives comme indiqué sur l'équation suivante [41].

$$\sum_{j=1}^P (H_{ij} - \varepsilon_m \delta_{ij}) c_j^m = 0 \quad (\text{II.45})$$

Où $H_{ij} = \langle \varphi_i | H_{KS} | \varphi_j \rangle$: élément de la matrice de l'Hamiltonien de **Kohn** et **Sham** H_{KS} .

Plus que la dimension P augmente, plus l'approximation est meilleure, mais le temps consommé augmente pour la diagonalisation. Pour la suite, l'indice m représente les nombres quantiques (n, k). [42]

La figure (1.1) ci-dessous, montre la résolution des équations de Kohn et Sham d'une façon itérative ((**self-consistent**)). L'objectif de cette méthode est de minimiser l'énergie totale en diagonalisant la matrice hamiltonienne par itérations successives. La procédure débute par l'injection d'une densité de départ (ρ^{in}) correspondant à la superposition des densités atomiques du système :

$$\rho^{in} = \rho^{système} = \sum_{atome} \rho^{atome} \quad (\text{II.46})$$

Après calcul du potentiel et résolution de l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.47})$$

(H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice des recouvrements), la nouvelle densité de charge ρ^{out} est construite par les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant l'équation $\rho^{out} = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2$. Chaque itération est suivie par un test de convergence. Si

la convergence souhaitée n'est pas obtenue, on mélange les deux densités ρ^{in} et ρ^{out} de la manière suivante pour accélérer la convergence :

$$\rho_{i+1}^{in} = (1 - \alpha) \rho_i^{in} + \alpha \rho_i^{out} \quad (\text{II.48})$$

Où α représente le paramètre de mixage et i le nombre d'itérations. Le calcul se termine lorsque la convergence est obtenue ; c'est-à-dire lorsqu'on obtient la charge réelle de l'état fondamental qui minimise l'énergie totale. Les deux critères les plus communs de la convergence sont basés sur la différence des énergies ou des densités totales des itérations i et $(i-1)$, c.-à-d., le cycle est arrêté quand $E_i - E_{i-1} < \eta_E$ ou $\rho_i - \rho_{i-1} < \eta_p$, où E_i et ρ_i sont l'énergie totale et la densité électronique à l'itération i , et η_E et η_p sont des tolérances définies par l'utilisateur. La précision d'un calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est définie [43].

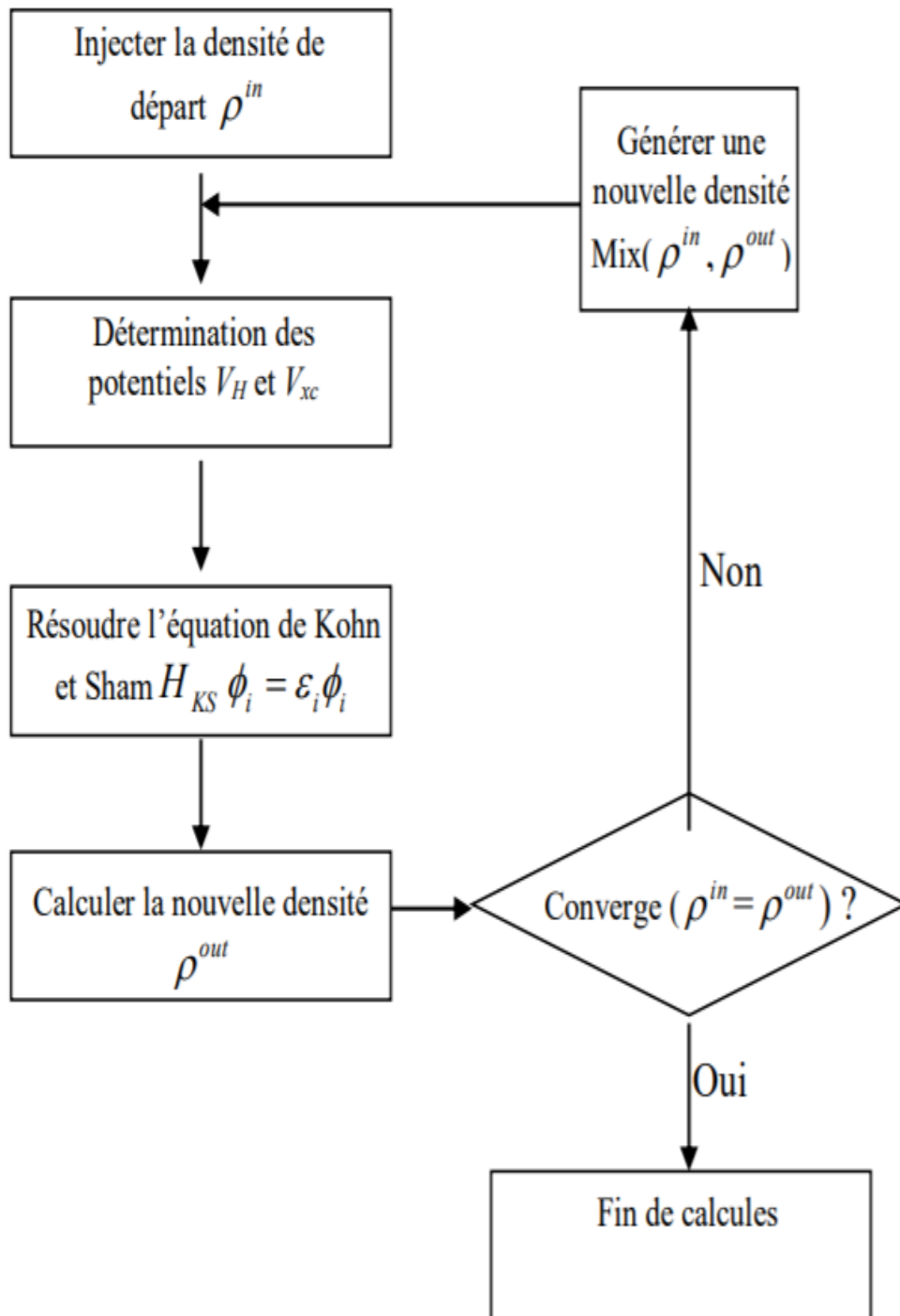


Figure II.2: Le cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn et Sham.

Références :

-
- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B864 .136. (1964).
- [2] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. A1133. 140. (1965).
- [3] C. Kittel. 5e édition Dunod. (1996).
- [4] S. Aissou, N. Guessabi. Etude expérimentale et théorique des propriétés structurales, électronique et vibrationnelles du DL-Histidine. Université de Méd'ea, 2018.
- [5] M. Benaouda. Etude théoriques des complexes organométalliques à base de ruthénium par des calculs de chimie quantique. Université D'Oran, 2012.
- [6] O. Kahn, Molecular Magnetism; Wiley - VCH, (1993).
- [7] Hartree D R, Proc. Camb. Phil. Soc 24, 89-110 (1928).
- [8] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [9] W. Kohn and L.J. Sham „Self-Consistent Equations Including Exchange and Corrélation.
- [10] L. H. Thomas, *Pro. Combridge Philos. Soc* **23** (1927) 542.
- [11] E. Fermi. *Z. Phys.* **48** (1928) 3.
- [12] P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26** (1930) 376.
- [13] F.Varchon, propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium, thèse doctorat (2008).
- [14] S. Benyettou. Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs. Université Mohamed Khider de Biskra, 2016.
- [15] B. Bekki. Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques du MgO par la méthode FP-LAPW. Universities de Saida, 2013.
- [16] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*, (1985),
- [17] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW methods: a*
- [18] Kh, Daoud. Propriétés électroniques et élastiques des semi-conducteurs anorganiques. Université Ferhat Abbas de Sétif, 2012.
- [19] Y. Bouzidi. Approche théorique DFT à l'étude de systèmes moléculaires complexes et biomolécules comportant des métaux lourds chimiquement toxiques de lanthanides et d'actinides. Universities El-Hadj Lakhdar de Batna, 2017.
- [20] S. Benyettou. Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs. Universities Mohamed Khider de Biskra, 2016.
- [21] A. M. kherrouba. Etude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition. Université Mentouri de Constantine.
- [22] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23** (1927) 542.
- [23] A. Adnane. Simulation des propriétés structurales et électroniques des clusters des métaux de transition de taille faible : étude à travers la DFT. Universities de Bejaïa, 2016.
- [24] J. A .White and D. M. Bird. *Pys. Rev. B.* 50(70):4957(1994).
- [25] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *phys Rev. B.*46,6671 (1992).
- [26] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Let.*77, 3865 (1996)..

-
- [27] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kubler, *Phys. Rev. B* 30, 4734 (1984).
- [28] N. J. Mosey and E. A. Carter, *Phys. Rev. B* 76, 155123 (2007).
- [29] S. Massidda, A. Continenza, M. Posternak, and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 55, 13502 (1997).
- [30] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* 74, 3224 (1995).
- [31] A. Svane and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* 65, 1151 (1990).
- [32] C. Calandra and F. Manghi, *Phys. Rev. B* 50, 2074(1994).
- [33] T. Bredow and A. R. Gerson, *Phys. Rev. B* 61, 5194 (2000).
- [34] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, *J. Phys. Cond. Matt.* 9, 767 (1997).
- [35] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57, 1505 (1998).
- [36] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* 52, 5467 (1995).
- [37] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* 56, 4900 (1997).
- [38] N. J. Mosey, P. Liao, and E. A. Carter, *J. Chem. Phys.* 129, 014103 (2008).
- [39] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* 69, 165107 (2004).
- [40] A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* 70, 125426 (2004).
- [41] S. Dennler, *Structure et magnétisme de systèmes mixtes 3d/4d et 3d/5d : une étude ab initio des alliages macroscopiques aux nanoparticules*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, France, 2004.
- [42] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods*, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, 2004.
- [43] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory*, Springer, Berlin, 2003.

Chapitre III

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

« L'imagination est plus importante que la connaissance, car la connaissance est limitée... tandis que l'imagination engendre le monde entier »

III.1. Introduction :

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de **K-S** dans le cadre de la **DFT**. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées est développée par **Andersen [1]**, la méthode (**FP-LAPW**) constitue une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (**APW**) élaborées par **Slater [2]**. Ainsi, avant tout, nous allons tout d'abord présenter les bases de la méthode APW. Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions. La première région est la sphère du Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (**FPLAPW**) possède des ondes planes dans la région interstitielle et des harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères. Le programme utilisé dans ce travail est le programme **WIEN2k** développé par **Blahe et Schwarz [3]**, basé sur la méthode **FP-LAPW**.

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

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (**voir Figure. III.1**):

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 :

$$\Phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > r_0 \end{array} \right\} \quad (\text{III-1})$$

r_0 : Représente le rayon de la sphère muffin-tin.

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

G : est le vecteur du réseau réciproque.

C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmonique sphérique Y_{lm} .

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques.

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

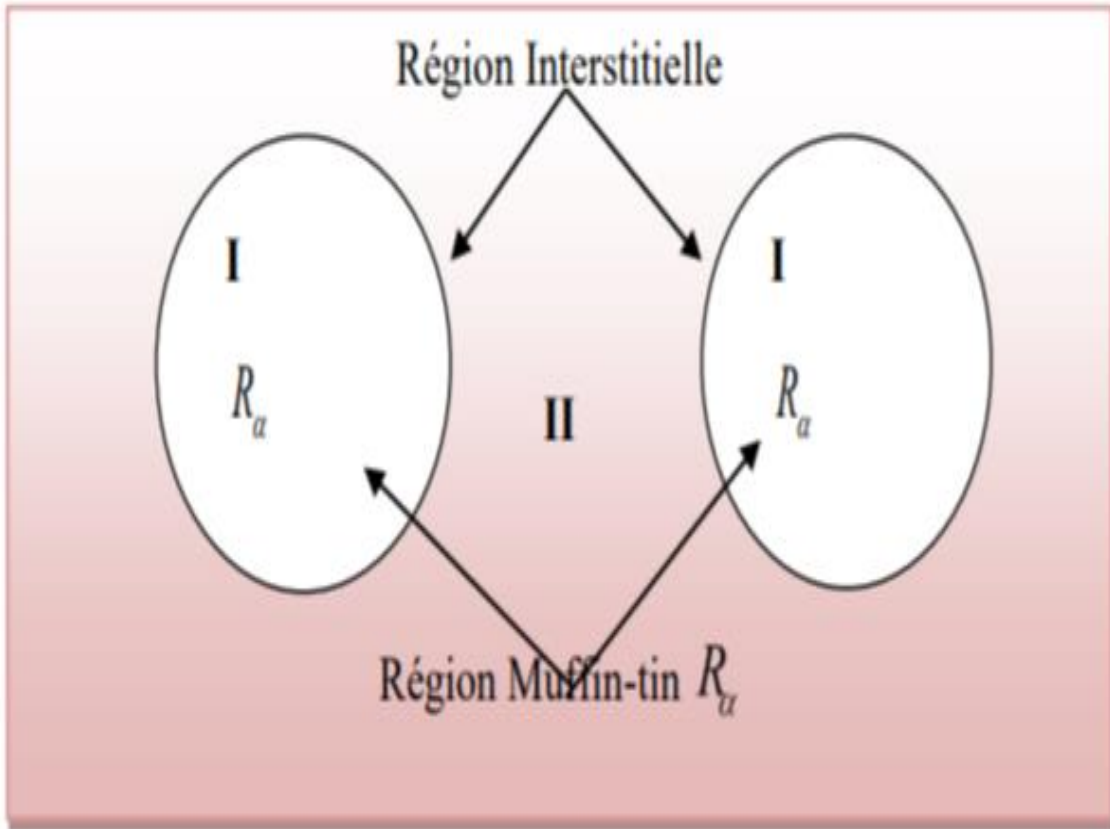


Figure (III.1): Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle(II).

Les fonctions radiales (III-3) 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 :

$$3)-(III) \quad (E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r}$$

Où : U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les 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 qu' 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 satisfaisantes avec la diminution de symétrie du matériau [4]. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(\mathbf{r})$ 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 [5], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum C_G J_l(|K+g|R_{MT}) Y_{lm}^*(K+G) \quad (III-4)$$

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 variationnels 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 \mathbf{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.3) 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** [6], ainsi que celui de **Koelling et Abrman** [7]. 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. Principe de La méthode FP-LAPW :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) [8] propose que pour résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode (**APW**), la modification des fonctions de base. En 1957 Anderson [9] a utilisé des combinaisons linéaires des fonctions radiales et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie à l'intérieur des sphères. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode (**APW**). Par contre la fonction $\dot{U}_l(r)$ doit satisfaire l'équation suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III-5})$$

Ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors les fonctions d'ondes sont définies comme des ondes planes augmentées linéairement (**LAPW**) s'écrivent :

$$\Phi(r) = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) \quad r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} \quad r > r_0 \end{array} \right\} \quad (\text{III-6})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . 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 comme suit [10] :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O\left((E - E_l)^2\right) \quad (\text{III-7})$$

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

La méthode (FP-LAPW) assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre $0(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $0(E - E_l)^4$ [11]. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie E_l par un seul calcul. Dans le cas l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

III.4. Les avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW :

En résumant quelques avantages de la méthode (LAPW) par rapport à la méthode (APW), on note :

- ✚ Dans la méthode (LAPW), les énergies des bandes de aux points k sont obtenus avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode (APW) il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ✚ Le temps de calcul est réduit, car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode (APW).
- ✚ La convergence est devenue plus rapide dans (LAPW) en comparaison avec la méthode (APW).
- ✚ Le problème de l'asymptote dans (LAPW) est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le non découple des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode (APW).

III.5. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et $O(E - E_l)^4$ respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est égal à la valeur propre E , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW. On peut optimiser le choix de ce paramètre E_l , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse [12].

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie E_l ,

donc la méthode *LAPW* dépend du choix de E_l . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases *LAPW* conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes [13].

III.6. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode *FP-LAPW* sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères *MT* à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère *MT*. ainsi la construction des fonctions de base de la méthode *FP-LAPW* revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du *Cut-off* du moment angulaire l_{\max} et pour la représentation du *Cutoff-G_{max}* des ondes planes dans la sphère de *MT* pour un rayon $R_{M,T}$. Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces *Cut-off*, tels que $R_{M,T}G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de *FP-LAPW* est assurée pour $R_{M,T}G_{\max}$ compris entre 7 et 9.

On note aussi qu'il y a deux types de fonctions radiales : les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

III.6. 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'un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergies multiples, ou le développement en orbitales locales.

III.6.1. 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 [14]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la **Figure. III.2.**

Dans ce traitement par le moyen des 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 sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en $\dot{U}_l(r)$ et $U_l(r)$ particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il ya la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

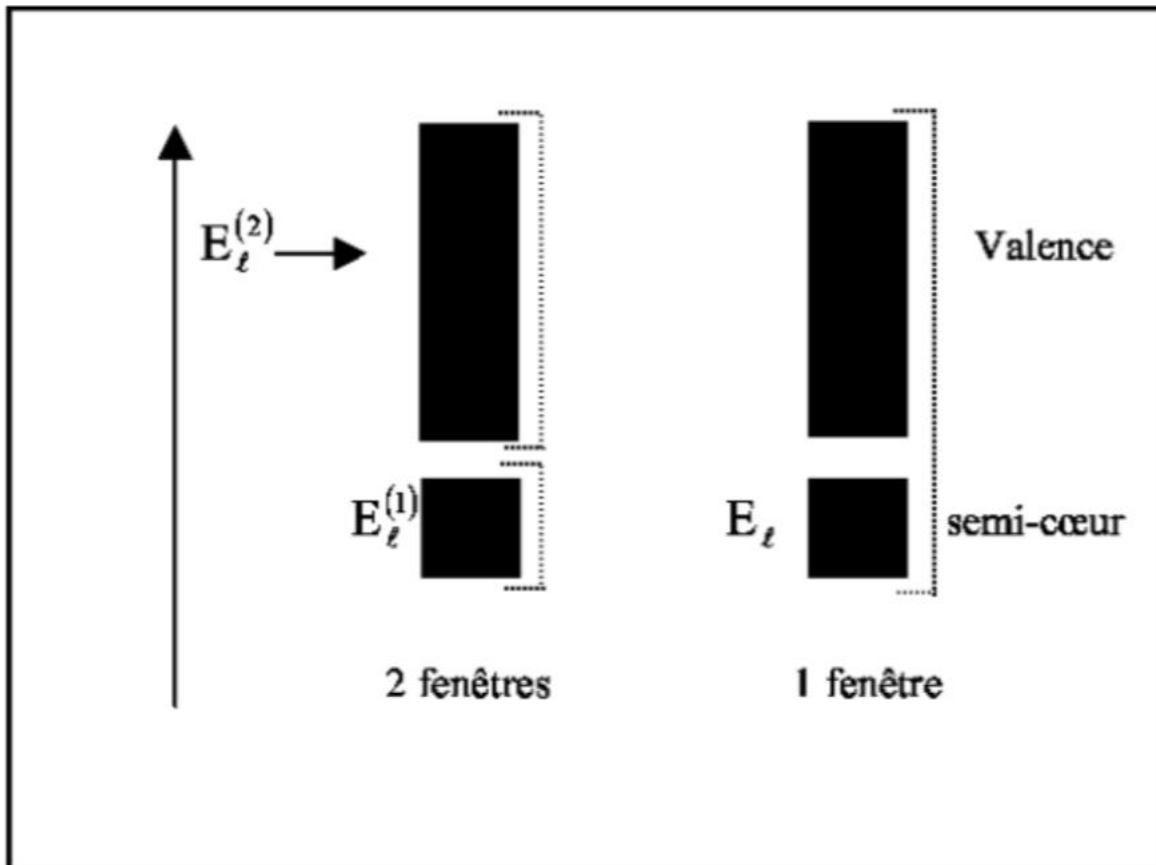


Figure III.2 : Les fenêtres d'énergies multiples.

III.6.2. Développement en orbital local :

Le développement de la méthode FP-LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Takeda [15], Smrcka [16], Petru [17],

Schanghnessy [18] et Singh [19] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\Phi_{lm} = \left[A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + \dot{U}_l(r) B_{lm}(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) \quad (\text{III-8})$$

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

III.6.3. La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode (LAPW) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [20] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r)(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r)(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III-9})$$

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

III.6.4. Méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis à vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO, mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes les deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [21] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée «APW+lo» et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO), mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieures à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard, mais en considérant maintenant $U_l(r)$ pour une énergie E_l

fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Étant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales

. III.7. Le code Wien2k :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode APW+lo, implémentée dans le code Wien2k [17]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul autocohérent sont :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le 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 Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle autocohérent 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 à partir de 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 la densité d'entrée et de sortie.

Alors en partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon autocohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme LAPW0), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes

planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (LAPW1). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (LAPW2), ainsi que la densité de charge des états de cœur (LCORE). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme MIXER qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, LAPW1, LAPW2 et LCORE sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La Fig. III.3 résume le fonctionnement et la structure de Wien2k.

Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie ΔE pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de 6 à 8 Ry séparera ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est r_{cut} qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de k . Les vecteurs \mathbf{G} qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon r_{cut} . Le paramètre r_{cut} permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important.

Du calcul autocohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale...) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (Density of States (DOS)), la structure de bandes.

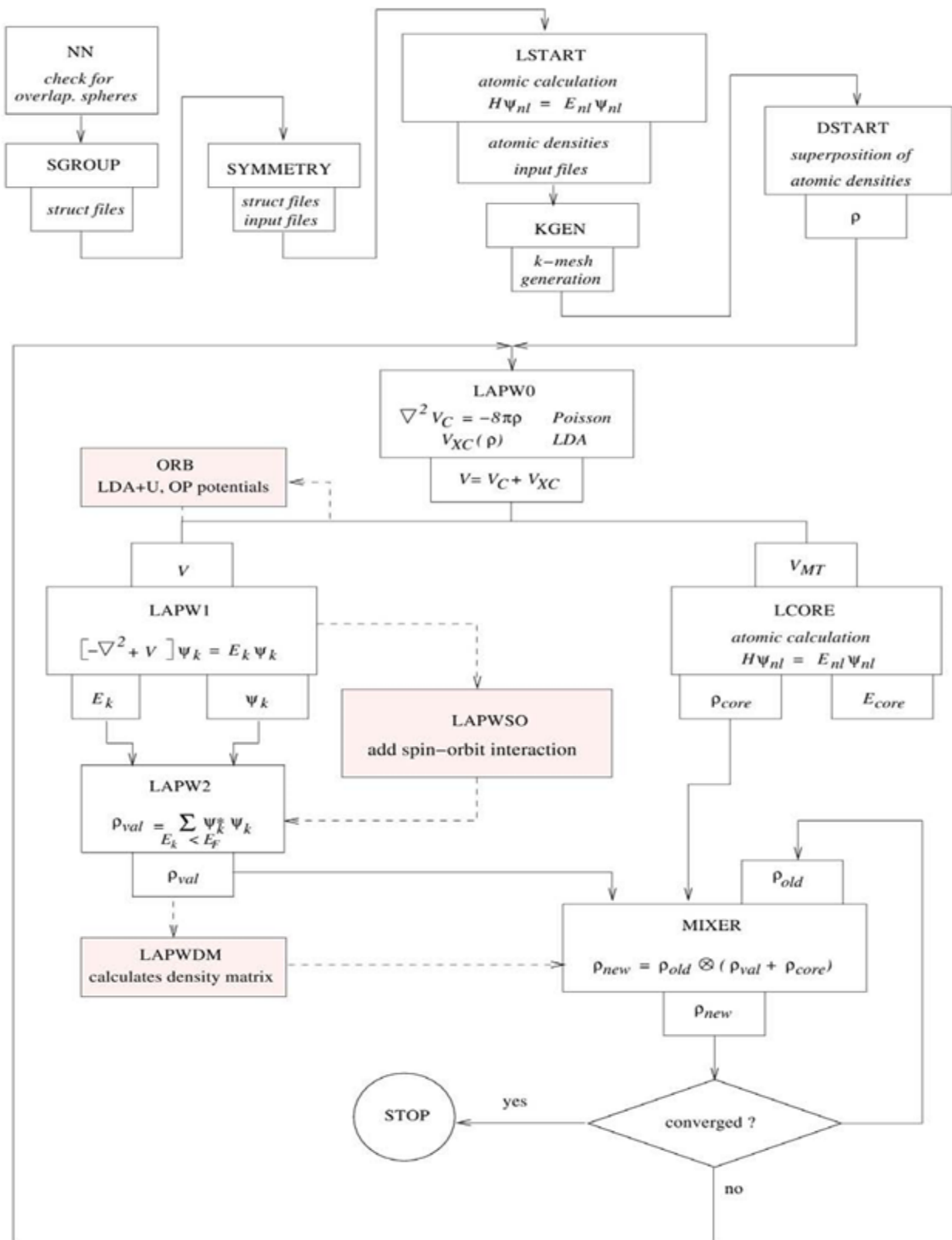


Figure III.3 : L'organigramme des programmes du code Wien2K.

Référence:

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev, 5 N, 846 (1937)..
- [3] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz . Comp. Phys. commun. 59, 399(1990)
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] M. B. Kanoun. Thèse de doctorat. Univesité de Tlemcen. (2004).
- [6] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)
- [7] D.D. Koelling and G.O. Abrman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [8] D. Singh, planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method, (Klumar Academic Publishers) (1994)
- [9] O. K. Andersen, Phys. Rev. B. 12. 3060 (1975)
- [10] S. Cottenier, ISBN 90807215 (2002) 1-4.
- [11] C. SIFI. Thèse doctorat, Univ d'Annaba (2010).
- [12] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 7451.
- [13] S. Goedecker, K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 8858.
- [14] R. Gaspar, Acta Phys. Hung. 3, 85 (1954).
- [15] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [16] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [17] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [18] G. R. Evans, M. I. Drby, J. Phys. F 14, 1671 (1987).
- [19] D. J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [20] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 6388.
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria) (2001).

Chapitre IV

Résultats et discussions

*« Dans la physique, votre solution devrait convaincre une personne raisonnable.
Dans les maths, vous devez convaincre une personne qui essaye de faire l'ennui.
Finalement, dans la physique, vous espérez convaincre la nature. Et j'ai trouvé
la nature pour être assez raisonnable »*

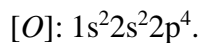
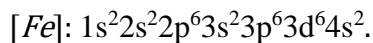
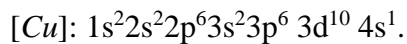
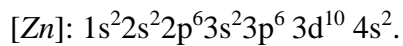
IV. Résultats et discussions

IV.1. Introduction :

De nos jours, la recherche scientifique est basée essentiellement sur deux façons complémentaires : la théorie et l'expérimentation. Il restait néanmoins un inconvénient de taille : la résolution analytique des modèles physiques réalistes donc très compliqués pour décrire finement les comportements expérimentaux. Par contre, l'évolution récente (ces dernières années) des ordinateurs et des algorithmes et plus précisément de l'expérimentation numérique a permis en partie de pallier cette difficulté, malgré le temps de calcul qui peuvent rester longtemps dans certains cas.

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales du composé spinelle $ZnFe_2O_4$ et $CuFe_2O_4$ telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée...), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totaux et partiels) pour ce composé, et enfin les propriétés magnétiques.

La configuration électronique de chaque élément est :



IV.2. Détails des calculs

Nous avons fait nos calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales $APW+lo$ avec un potentiel total implémenté dans le code *Wien2k* [1]. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT . Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation, deux approximations ont été utilisées.

- L'approximation de la densité locale (LDA : local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [2].
- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [3].

Nous avons utilisé la méthode $DFT+U$ [4] pour tous nos calculs afin de prendre en compte les effets de forte corrélation électron-électron nécessaires pour les systèmes à oxydes.

Parmi toutes les différentes utilisations de DFT+U, nous avons utilisé l'approche de Dudarev et al [5] où les effets de la corrélation de Coulomb sur site et du couplage de Hund sont représentés par un paramètre effectif $U(\text{eff}) = U - J$, U étant la force de l'interaction de Coulomb et le couplage de J Hund. Dans nos calculs, J a été maintenu à 0 eV.

Alors pour nos résultats concernant les propriétés électroniques et pour améliorer les gaps énergétiques :

- Les approximations de $GGA+U$ [6].

Dans le contenu la méthode des ondes plane augmentées plus orbitales locales ($APW+lo$), l'espace est divisé en deux régions : une région constituée de sphères qui ne se chevauchent pas entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin), de rayons R_{MT} et une région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale de $l_{max}=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle dont les fonctions d'ondes sont étendues en ondes planes avec une coupure (cutoff) $R_{MT} \cdot K_{max} = 9$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et 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 cohérents (*self-consistent*) sont convergés lorsque l'énergie totale est stable. Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de la charge soit stable à moins de 1mRyd.

Le nombre de points spéciaux utilisé dans nos calculs a été déterminé par des tests de convergence. Ces tests ont été terminés par le calcul de la variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de points k . Le nombre de points k choisi pour la suite des calculs est le plus petit nombre pour lequel la convergence est atteinte. Pour l'intégration, on utilise une maille de 800 k -points dans la première zone de Brillouin. Les rayons des atomes utilisés dans les calculs sont représentés sur le **Tableau IV.1** et **Tableau IV.2**.

Tableau IV.1 : Les valeurs de $R_{M.T} \times K_{max}$, K_{points} , $R_{MT}(X)$ tel que X= Zn ,Fe et O du composé $ZnFe_2O_4$ dans la phase cubique.

<i>Le composé</i>	<i>Approximation</i>		R_{MT}	$R_{M.T} \times K_{max}$	K_{points}
$ZnFe_2O_4$ 227 _ Fd	GGA	Normal	Zn : 1.92 Fe : 1.99 O : 1.65	9	800
		Inverse	Fe (Tetra) :1.92 Zn (Octa) :2.11 Fe (Octa) :1.92 O : 1.66	9	800
	GGA+U	Normal	Zn : 1.92 Fe : 1.99 O : 1.65	9	800
		Inverse	Fe (Tetra) :1.92 Zn (Octa) :2.11 Fe (Octa) :1.92 O : 1.66	9	800

Tableau IV.2 : Les valeurs de $R_{M.T} \times K_{max}$, K_{points} , $R_{MT}(X)$ tel que X= Cu ,Fe et O du composé $CuFe_2O_4$ dans la phase cubique

<i>Le composé</i>	<i>Approximation</i>		R_{MT}	$R_{M.T} \times K_{max}$	K_{points}
$CuFe_2O_4$ 227 _ $Fd \bar{3}m$	GGA	Normal	Cu : 1.77 Fe : 2.05 O : 1.53	9	800
		Inverse	Fe (Tetra) :1.50 Cu (Octa) :1.68 Fe (Octa) :1.50 O : 1.29	9	800
	GGA+U	Normal	Cu : 1.77 Fe : 2.05 O : 1.53	9	800
		Inverse	Fe (Tetra) :1.50 Cu (Octa) :1.68 Fe (Octa) :1.50 O : 1.29	9	800

IV.3. Les propriétés structurales composées XFe_2O_4 tel que $X = (Zn, Cu)$

La détermination des propriétés structurales est la première étape importante avant cela l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. Pour mener les calculs, le premier point à réaliser concerne le paramètre de maille. Il est clair que le choix est limité à deux valeurs : celle donnée par l'expérience ou celle que l'on peut calculer par minimisation de l'énergie totale d'une maille élémentaire du système, dite valeur théorique. De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles gradient généralisé (GGA) [3] et LDA [2]. Nous avons effectué à l'aide du code *Wien2K* [1] un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prises au voisinage de la valeur expérimentale. Pour déterminer les paramètres d'équilibre tel que le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (IV-1)$$

Où E_0, V_0, B_0 et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (IV-2)$$

Où

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (IV-3)$$

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (IV-4)$$

Le volume à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

IV.4. La structure cristalline du composé XFe_2O_4 tel que ($X = Zn, Cu$) :

Les ferrites XFe_2O_4 telles que ($X = Zn, Cu$) cristallisent dans une structure spinelle, qui se décrit par un empilement cubique à faces centrées des anions d'oxygènes avec une répartition des cations Fe^{+3} et ($X = Zn^{+2}, Cu^{+2}$) dans les sites tétraédriques (sites A) et octaédriques (sites

B). La cellule unité de la structure comporte 56 atomes, parmi lesquels 32 O^{2-} , 16 Fe^{+3} et 8 ($X= Zn^{+2}, Cu^{+2}$). On caractérise la répartition des cations dans les sites A et B par le paramètre d'inversion de la structure spinelle, noté y et compris entre 0 et 1, dans la formule $[Fe_yX_{1-y}]_A[Fe_{2-y}X_y]_BO_4$. **La figure IV.1** comporte une représentation schématique de la cellule unité pour une ferrite XFe_2O_4 tel que ($X= Zn, Cu$) de structure spinelle. Pour une structure spinelle normale, tous les cations Fe^{+3} sont en sites octaédriques et tous les cations t ($X= Zn, Cu$) sont en sites tétraédriques. Dans le cas d'une structure spinelle totalement inverse, les cations X, ($X= Zn^{+2}, Cu^{+2}$) sont en sites octaédriques, tandis que les Fe^{3+} se répartissent de façon égale entre les sites octaédriques et tétraédriques. Dans les deux cas, seulement la moitié des sites B sont occupés et 1/8 des sites A. XFe_2O_4 tel que ($X= Zn, Cu$) a une structure spinelle normal [7].

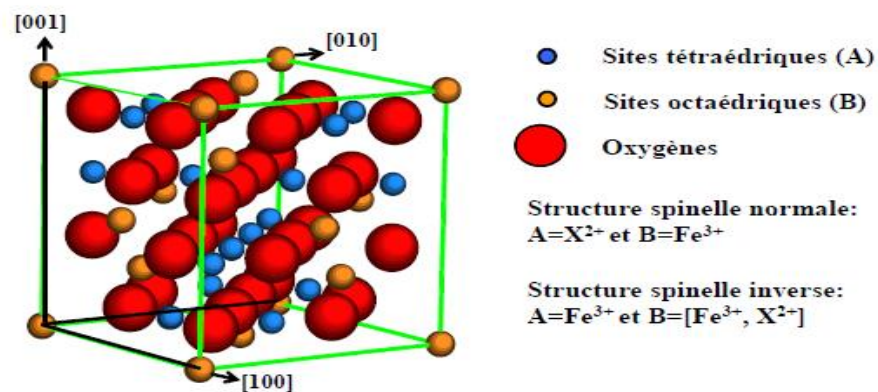
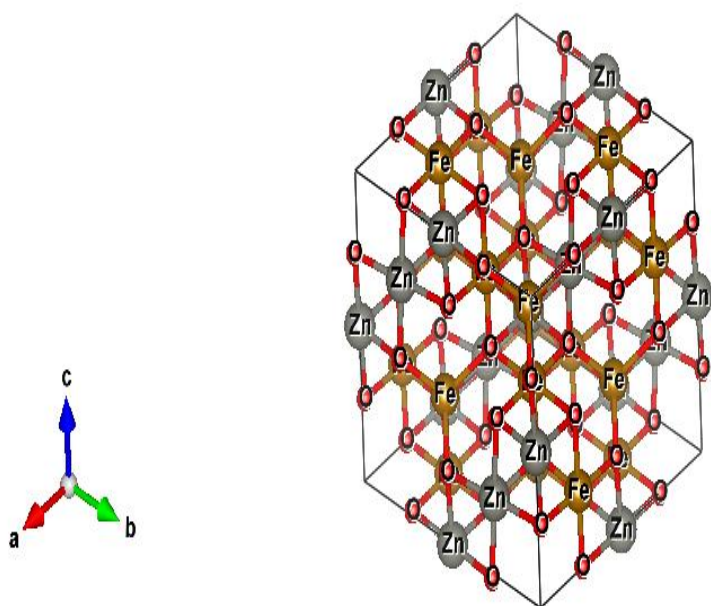
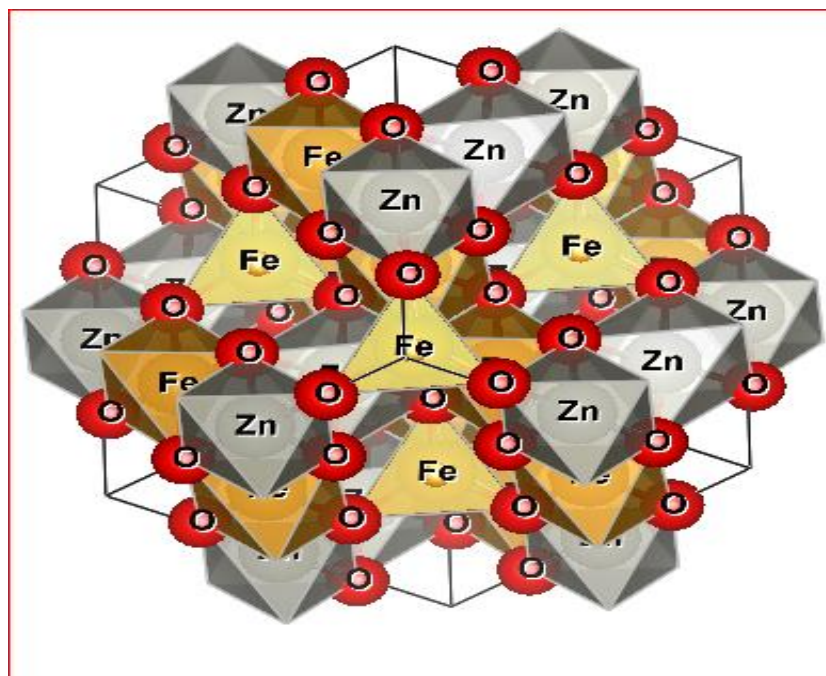


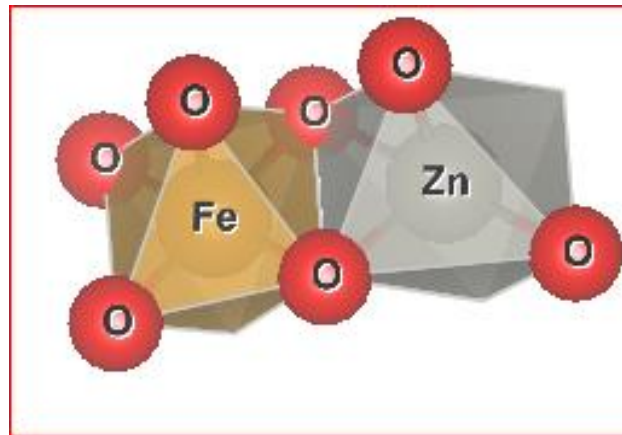
Figure IV.1 : Représentation schématique de la cellule unité pour une ferrite XFe_2O_4 ($X= Zn, Cu$) de structure spinelle [7].



A

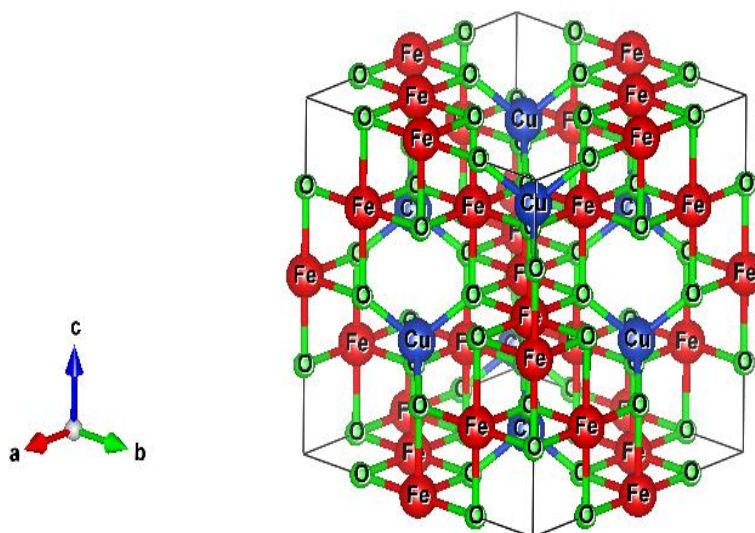


B

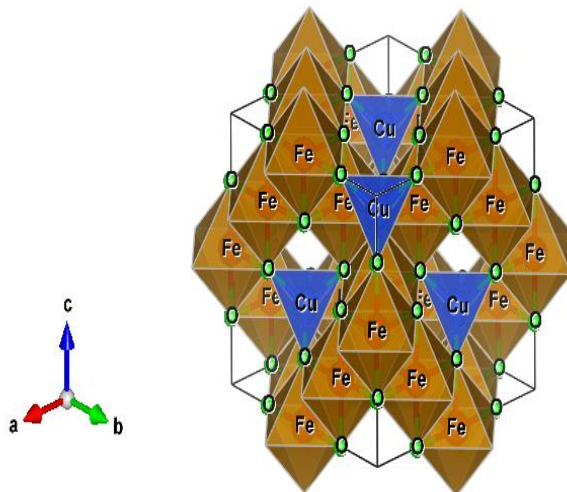


C

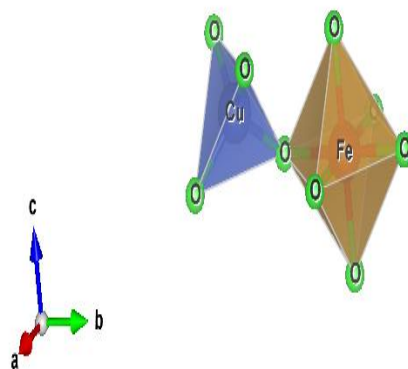
Figure IV.2 : (A) (B) la structure spinelle normal de $ZnFe_2O_4$ et (c) les sites octaédriques et tétraédriques. *Zn* : Grise, *O*: rouge, *Fe* : jaune.



A



B



C

Figure IV. 3 : (A) (B) la structure spinelle normale de $CuFe_2O_4$ et (c) les sites octaédriques et tétraédriques. *Cu* : Bleu, *O* : Vert, *Fe* : jaune.

IV.4.1. Calculs de l'énergie totale

Ici, nous concentrons notre attention sur la structure cristalline importante de point de vue technologique du composé spinelle $ZnFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$. Dans cette étude, la phase cubique à faces centrées (CFC) est complètement relaxée pour tous les volumes en utilisant l'optimisation de la force. Les positions atomiques calculées pour notre composé en utilisant les approximations GGA et $GGA+U$ dans la phase CFC sont présentées dans le **Tableau IV.3**, **Tableau IV.4** et comparés avec les données théoriques et expérimentales. Les données calculées sont en bon accord avec les travaux théoriques et expérimentaux précédents.

Tableau IV.3 : Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) du composé spinelle $ZnFe_2O_4$ avec les approximations GGA et $GGA+U$.

<i>Le composé</i>		<i>GGA</i>	<i>GGA+U</i>
$ZnFe_2O_4$ $227_Fd\bar{3}m$	Normal	$Zn : 0.125, 0.125, 0.125$ $Fe : 0.5, 0.5, 0.5$ $O : 0.259, 0.259, 0.259$ (0.25, 0.25, 0.25) [8]	$Zn : 0.125, 0.125, 0.125$ $Fe : 0.5, 0.5, 0.5$ $O : 0.259, 0.259, 0.259$ (0.25, 0.25, 0.25) [8]
	Inverse	$Fe (tetra) : 0.888, 0.875, 0.875$ $Zn (octa) : 0.5, 0, 0$ $Fe (octa) : 0.75, 0, 0.25$ $O : 0.244, 0.265, 0.265$ (0.25, 0.25, 0.25) [8]	$Fe (tetra) : 0.888, 0.875, 0.875$ $Zn (octa) : 0.5, 0, 0$ $Fe (octa) : 0.75, 0, 0.25$ $O : 0.244, 0.265, 0.265$ (0.25, 0.25, 0.25) [8]

Tableau IV.4. : Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) du composé spinelle $CuFe_2O_4$ avec les approximations GGA et $GGA+U$.

<i>Le composé</i>		<i>GGA</i>	<i>GGA+U</i>
$CuFe_2O_4$ $227_Fd\bar{3}m$	Normal	Cu : 0.125,0.125, 0.125 Fe : 0.5, 0.5, 0.5 O : 0.250, 0.250, 0.250 (0.25, 0.25, 0.25) [8]	Cu : 0.125,0.125, 0.125 Fe : 0.5, 0.5, 0.5 O : 0.250, 0.250, 0.250 (0.25, 0.25, 0.25) [8]
	Inverse	Fe (tetra) : 0.128, 0.125,0.125 Cu (octa) : 0.75, 0,0.25 Fe (octa) : 0.5, 0, 0 O : 0.262, 0.249, 0.249 (0.25, 0.25, 0.25) [8]	Fe (tetra) : 0.128, 0.125, 0.125 Cu (octa) : 0.75, 0,0.25 Fe (octa) : 0.5, 0, 0 O : 0.262, 0.249, 0.249 (0.25, 0.25, 0.25) [8]

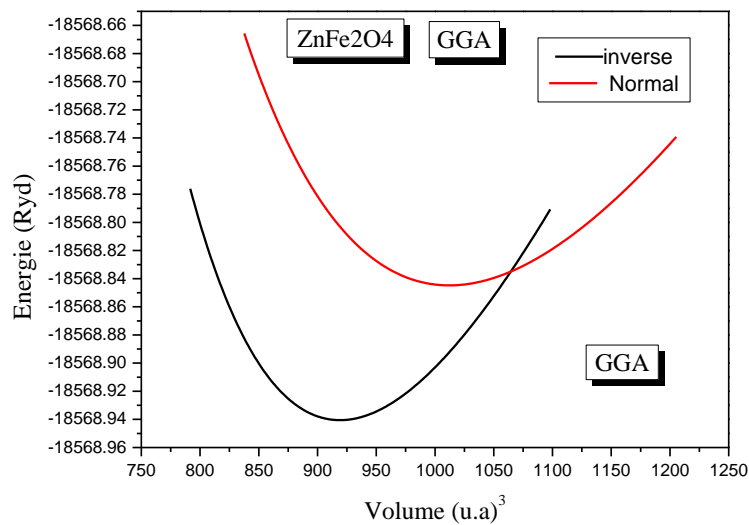


Figure IV.4 : La variation de l'énergie en fonction du volume du $ZnFe_2O_4$ dans les cas Avec Normal et Inverse.

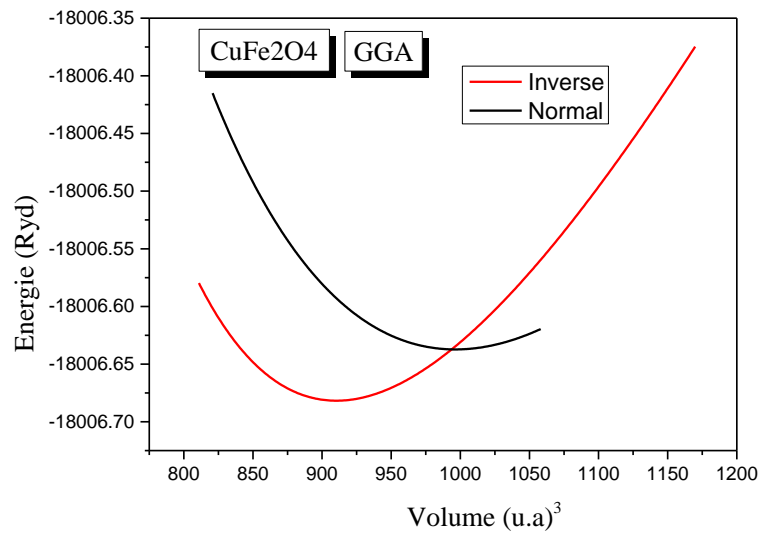


Figure IV.5 : La variation de l'énergie en fonction du volume du $CuFe_2O_4$ dans les cas Avec Normal et Inverse.

Dans le **tableau IV.5**, le **tableau IV.6** nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau, le module compressibilité et l'énergie totale minimale et le volume, calculé de façon ab-initio en utilisant la *GGA* et la *GGA+U*.

Tableau. IV.5 : Les valeurs de paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et son dérivé B' , ainsi que l'énergie minimale E_{min} (Ry) et le volume V_0 . Pour ZnFe_2O_4 .

Le composé	Les paramètres	GGA		GGA+U
		Normal	Inverse	Inverse
ZnFe_2O_4 227_Fd $\bar{3}m$	a (Å)	8.1674 (8.4432) [9,10]	8.4341 (8.4432) [9,10]	8.5448 (8.4432) [9,10]
	$\left \frac{\Delta a}{a} \right $	-0.0326	- 0.0010	0.0120
	B (GPa)	188.2161	117.6197	165.3822
	B'	6.1277	5.000	4.4375
	V_0 (Å^3)	919.1503	1012.1604	1052.5360
	E_{min} (Ry)	-18568.9405	-18568.8447	-18567.7219

On peut noter que la calculer $\left| \frac{\Delta a}{a} \right|$ nous concluons que *GGA* inverse est une bonne approximation pour l'étude des propriétés de liaison pour ce type de spinelle. L'équation d'états (*EoS*) la plus couramment utilisée pour interpoler des ensembles de données isothermes *P-V* est celle de Murnaghan et Birch. En supposant que le module de compressibilité varie linéairement avec la pression $B = B_0 + P \cdot B'$, où B' étant indépendante de la pression de *EoS* Murnaghan [5] peut être dérivée. Le module de compressibilité B_0 du composé ZnFe_2O_4 est jugée 117.6197 (165.3822) GPa avec sa dérivée de la pression $B' = 5.000$ (4.4375) et le volume d'équilibre de la cellule unitaire $V_0 = 1012.1604$ (1052.5360) Å^3 à l'aide des approximations *GGA* (*GGA+U*).

D'après le **Tableau IV.5**, il est démontré que le module de compressibilité du ZnFe_2O_4 trouvé par le *GGA* normal est supérieur à celle de *GGA*.

Tableau. IV.6 : Les valeurs de paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et son dérivé B' , ainsi que l'énergie minimale E_{min} (Ry) et le volume V_0 . Pour CuFe_2O_4 .

Le composé	Les paramètres	GGA		GGA+U
		Normal	Inverse	Inverse
CuFe_2O_4 227_Fd $\bar{3}m$	a (Å)	8.1412 (8.369) [9,10]	8.3900 (8.369) [9,10]	8.3801(8.369) [9,10]
	$\left \frac{\Delta a}{a} \right $	-0.0272	0.0025	0.0210
	B (GPa)	208.8503	150.3305	165.3822
	B'	5.9659	4.0848	4.4375
	V_0 (Å^3)	910.3518	996.3810	995.5360
	E_{min} (Ry)	-18006.6817	-18006.6372	-18567.7219

On peut noter que la calculer $\left| \frac{\Delta a}{a} \right|$ nous concluons que GGA inverse est une bonne approximation pour l'étude des propriétés de liaison pour ce type de spinelle. L'équation d'états (EoS) la plus couramment utilisée pour interpoler des ensembles de données isothermes P - V est celle de Murnaghan et Birch. En supposant que le module de compressibilité varie linéairement avec la pression $B = B_0 + P \cdot B'$, où B' étant indépendante de la pression de EoS Murnaghan [5] peut être dérivée. Le module de compressibilité B_0 du composé CuFe_2O_4 est jugée **150.3305** GPa avec sa dérivée de la pression $B' = 4.0848$ et le volume d'équilibre de la cellule unitaire $V_0 = 996.3810 \text{ Å}^3$ à l'aide des approximations GGA

D'après le Tableau IV.6, il est démontré que le module de compressibilité du CuFe_2O_4 trouvé par le GGA normal est supérieur à celle de GGA.

4.2 Les longueurs et angles de liaison :

Le composée $ZnFe_2O_4$:

La figure 2 fournit les détails de différentes longueurs et angles de liaison, offrant ainsi une vue rapprochée des structures entourant les sites tétraédriques et octaédriques. Les paramètres de réseau concordent bien avec les résultats expérimentaux disponibles Tableau 3. Nous avons trouvé que, pour la structure normale, $ZnFe_2O_4$ se stabilise dans la structure cubique avec pratiquement aucune distorsion locale au site tétraédrique, comme le montre la valeur de spinelle idéale de 109.47° pour l'angle $O-Zn-O$ avec l'approximation GGA. Il y a une légère distorsion locale sur le site octaédrique ; l'angle de la liaison $O-Fe-O$ est compris entre 85.49° et 94.50° , s'écartant de la valeur idéale de 90° avec GGA, et l'angle de la liaison $Fe-O-Fe$ étant de 94.33° avec GGA à la place de la valeur idéale de 94° .

La longueur de liaison de $Zn-O$ est autour de 1.89975 \AA et la longueur de liaison de $Fe-O$ est autour de 1.96887 \AA avec GGA.

Dans le cas de la structure inverse avec l'approximation GGA (GGA+U), la figure 3(c) montre que, s'il existe de légers allongements des liaisons $Zn-O$ le long de la direction z, les liaisons $Fe-O$ dans la même direction se contractent par rapport aux mêmes liaisons dans les plans (xy). Cela donne lieu à la petite tétragonalité.

Les angles de liaison (figure 2 (c)) associés aux sites octaédrique et tétraédrique montrent clairement que les distorsions sont associées à des atomes de Zn dans les sites octaédriques. L'angle de la liaison $O-Zn (Octa)-O$ est compris entre 81.11° et 98.88° , contrairement à l'angle de la liaison $O-Fe (Octa)-O$ est compris entre 82.23° et 97.76° , ce qui est assez proche de la valeur de spinelle idéale de 90° . De même, l'angle de la liaison $Fe (Octa)-O-Fe (Tetra)$ est égal à 124.03° pouces.

Le composée $cuFe_2O_4$:

La figure 3 fournit les détails de différentes longueurs et angles de liaison, offrant ainsi une vue rapprochée des structures entourant les sites tétraédriques et octaédriques. Les paramètres de réseau concordent bien avec les résultats expérimentaux disponibles Tableau 4.

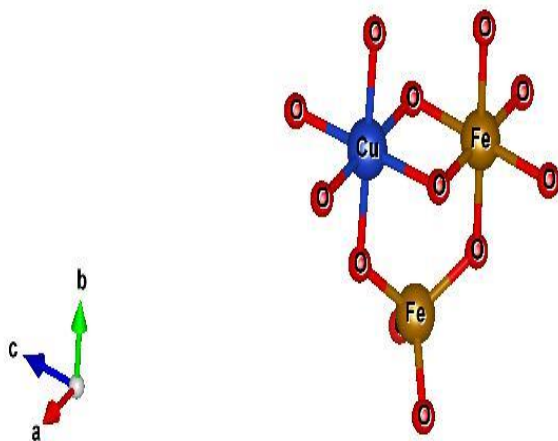
Nous avons trouvé que, pour la structure normale, $CuFe_2O_4$ se stabilise dans la structure cubique avec pratiquement aucune distorsion locale au site tétraédrique, comme le montre la valeur de spinelle idéale de 109.47° pour l'angle $O-Cu-O$ avec l'approximation GGA. Il y a une légère distorsion locale sur le site octaédrique ; l'angle de la liaison $O-Fe-O$ est compris

90° , s'écartant de la valeur idéale de 90° avec GGA, et l'angle de la liaison $Fe-O-Fe$ étant de 90° avec GGA à la place de la valeur idéale de 94° .

La longueur de liaison de $Cu-O$ est autour de 1.81194 \AA et la longueur de liaison de $Fe-O$ est autour de 2.09225 \AA avec GGA, la longueur de liaison de $Cu-Fe$ est autour de 3.46960 \AA et la longueur de liaison de $Fe-Fe$ est autour de 2.95889 \AA avec GGA,

Dans le cas de la structure inverse avec l'approximation GGA (GGA+U), la figure 3(c) montre que, s'il existe de légers allongements des liaisons $Zn-O$ le long de la direction z , les liaisons $Fe-O$ dans la même direction se contractent par rapport aux mêmes liaisons dans les plans (xy) . Cela donne lieu à la petite tétragonalité.

Les angles de liaison (figure 2 (c)) associés aux sites octaédrique et tétraédrique montrent clairement que les distorsions sont associées à des atomes de Cu dans les sites octaédriques. L'angle de la liaison $O-Cu (Octa)-O$ est compris entre 86.17° et 93.82° , contrairement à l'angle de la liaison $O-Fe (Octa)-O$ est compris entre 88.26° et 91.73° , ce qui est assez proche de la valeur de spinelle idéale de 90° . De même, l'angle de la liaison $Fe (Octa)-O-Fe (Tetra)$ est égal à 124.38° pouces.



a (GGA I)

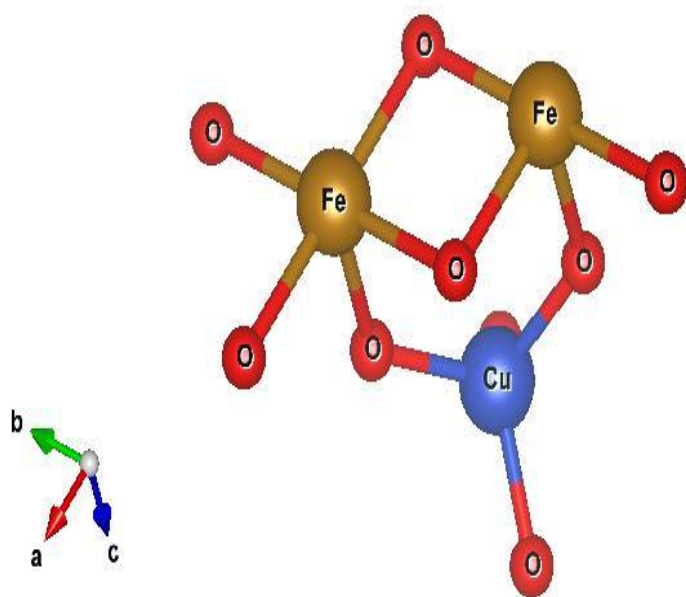
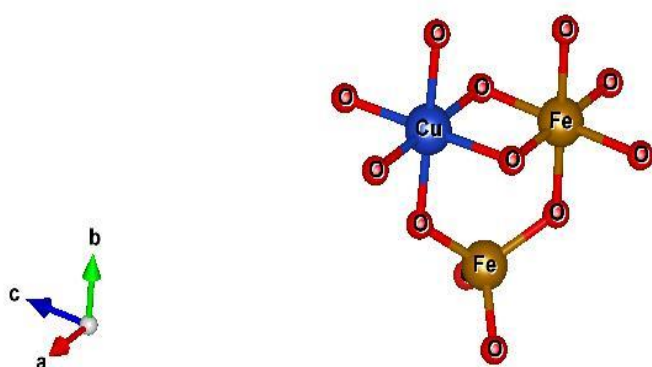
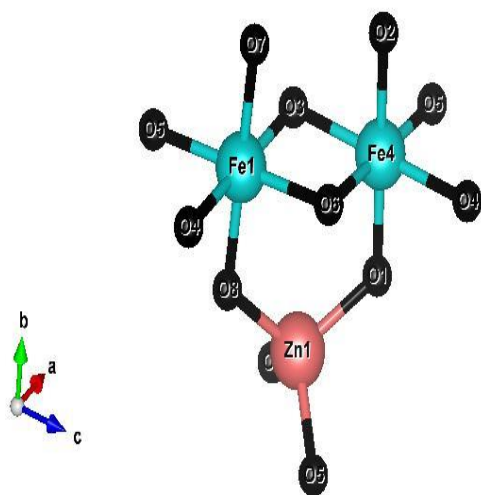
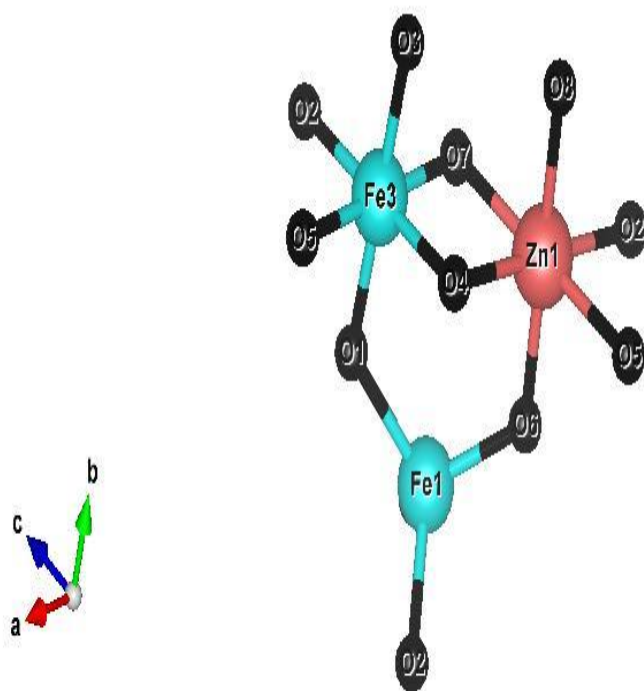
**a (GGA N)****b (GGAU I)**

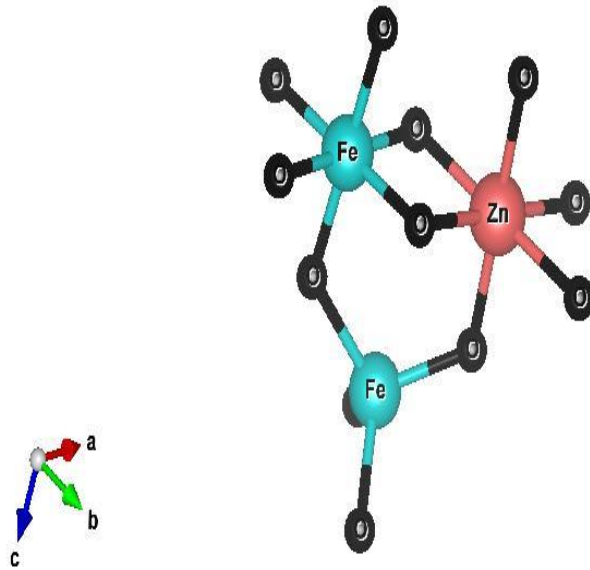
Figure IV.6: La longueur de liaison et les angles de liaison autour des sites tétraédrique et octaédrique du composé spinelle normal et inverse CuFe_2O_4 avec les approximations (a) GGA et (b) GGA+U.



a (GGA N)



a (GGA I)



b (GGA+U I)

Figure IV.7: La longueur de liaison et les angles de liaison autour des sites tétraédrique et octaédrique du composé spinelle normal et inverse ZnFe₂O₄ avec les approximations (a) GGA et (b) GGA+U.

Tableau. IV.7 : Distances interatomiques et les angles de composé $ZnFe_2O_4$.

<i>Le composé $ZnFe_2O_4$</i>				
<i>Distances interatomiques Et les angles</i>		GGA		GGA+U
		Normal	Inverse	Inverse
<i>Les Distances interatomiques</i>	Zn-Fe	3.38601 (×2)	3.60312 (×1)	3.50845 (×1)
			2.98190 (×1)	3.02104 (×1)
	Zn-O	1.89975 (×4)	2.08722 (×4)	2.11462 (×4)
			2.16397 (×2)	2.19237 (×2)
Fe-Fe	2.88760 (×1)	2.98190 (×1)	3.58014 (×1)	
Fe-O	1.96887 (×6)		1.90516 (×2) tetra	1.93017 (×2) tetra
			1.91607 (×2) tetra	1.94122 (×2) tetra
			1.97999 (×4) octa	2.00598 (×4) octa
			2.02150 (×2) octa	2.04804 (×2) octa
<i>Les angles (deg)</i>	O-Fe-O		82.23 (×2) octa	82.23 (×2) octa
			89.60 (×2) octa	89.60 (×2) octa
		85.49 (×4)	90.39 (×2) octa	90.39 (×2) octa
		94.50 (×4)	97.76 (×2) octa	97.76 (×2) octa
			109.26 (×2) tetra	109.26 (×2) tetra
			112.40 (×1) tetra	112.40 (×1) tetra
	O-Zn-O	109.47 (×3)	81.11 (×2)	81.11 (×2)
			87.84 (×2)	87.84 (×2)
			92.15 (×2)	92.15 (×2)
	Fe-O-Fe	94.33 (×2)	98.88 (×2)	98.88 (×2)
		124.03 (×2)	124.03 (×1)	

Tableau. IV.8 : Distances interatomiques et les angles de composé CuFe_2O_4 .

<i>Le composé CuFe_2O_4</i>				
<i>Distances interatomiques et les angles</i>		GGA		GGA+U
		Normal	Inverse	Inverse
<i>Les Distances interatomiques</i>	Cu-Fe	3.46960 (×2)	3.46169 (×1) 2.95884 (×1)	3.46169 (×1) 2.95884 (×1)
	Cu-O	1.81194 (×4)	2.08266 (×4) 2.09874 (×2)	2.0869 (×4) 2.09874 (×2)
	Fe-Fe	2.95889 (×1)	3.4777 (×1)	3.4777 (×1)
	Fe-O	2.09225 (×6)	1.86902 (×2) tetra 1.85600 (×2) tetra 1.9835 (×4) octa 2.06138 (×2) octa	1.86902 (×2) tetra 1.85600 (×2) tetra 1.9835 (×4) octa 2.06138 (×2) octa
	O-Fe-O	90.00 (×4) 90.00 (×4)	88.26 (×2) octa 89.82 (×2) octa 90.17 (×2) octa 91.73 (×2) octa 109.19 (×2) tetra 110.61 (×1) tetra	88.26 (×2) octa 89.82 (×2) octa 90.17 (×2) octa 91.73 (×2) octa 109.19 (×2) tetra 110.61 (×1) tetra
<i>Les Angles (deg)</i>	O-Cu-O	109.47 (×3)	86.17 (×2) 89.95 (×2) 90.04 (×2) 93.82 (×2)	86.17 (×2) 89.95 (×2) 90.04 (×2) 93.82 (×2)
	Fe-O-Fe	90.00 (×2)	124.38 (×2)	124.38 (×1)

IV.5. Les Propriétés électroniques du composé XFe_2O_4 (X= Zn, Cu) :

L'explication exacte de la structure de bande électronique des spinelles est un problème exceptionnellement demandé à cause des états 3d et les propriétés électroniques et du transport sont toujours mis en question. [11]. Les métaux sont de très bons conducteurs d'électricité et de chaleur et ne sont pas transparents à la lumière. Les éléments métalliques du tableau périodique ont un petit nombre d'électrons de valence (moins de 4 en général) qui sont faiblement liés à leur atome. La plus grande partie des propriétés des métaux est attribuée à leurs électrons. Le terme désigne un état de la matière, en l'occurrence l'état métallique, dans lequel elle conduit le courant électrique et la chaleur et possède des propriétés mécaniques particulières. De la matière qui contient des éléments métalliques n'est pas toujours dans un état métallique. Ainsi, attester qu'un matériau est "métallique" revient à examiner sa structure de bandes énergétiques qui indiquerait l'absence d'un gap énergétique et la possibilité qu'auront les électrons d'être promus dans la bande de conduction lors de l'application d'un champ électrique.

De même, l'état semi-métallique est défini par rapport à une structure particulière des bandes énergétiques. Plus exactement, il s'agit d'un état de la matière où la conduction s'opère uniquement pour une partie des électrons de valence, les électrons de spin majoritaire ou spin up. Autrement dit, la structure de bandes énergétiques d'un matériau semi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up et de spin down avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi. Comme la **figure IV.9** représente.

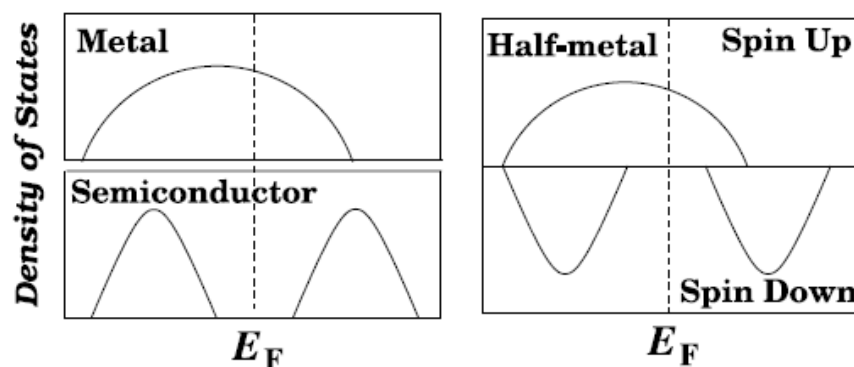


Figure IV.8 : Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal avec l'égard de métaux normaux et semi-conducteurs [12].

IV.5.1. La structure de bandes :

Pour comprendre le comportement d'un matériau, il est nécessaire de connaître l'équation de dispersion $E = f(k)$ ou bien les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes d'énergie sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de hautes symétries dans la première zone de *Brillouin* sont traitées.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. La première zone de *Brillouin* d'un atome est définie comme le [volume](#) délimité par des surfaces issues de l'ensemble des points équidistants de l'atome et de ses plus proches voisins.

Une nouvelle classe de matériaux découverte et proposée en 1983 par de **Groot** et ses collaborateurs : les demi-métaux ferromagnétiques. D'après leur définition, ces matériaux possèdent une polarisation en spin de 100% au niveau de fermi.

La première apparition du terme demi-métal (half-metal) date du début des années 1980. Dans un demi-métal, d'après de **Groot**, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée ($\langle up \rangle$ ou $\langle dn \rangle$) sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin $\langle up \rangle$ soit des électrons de spin $\langle dn \rangle$.

La première zone de *Brillouin* des structures CFC, est illustrée dans la **figure IV.9**.

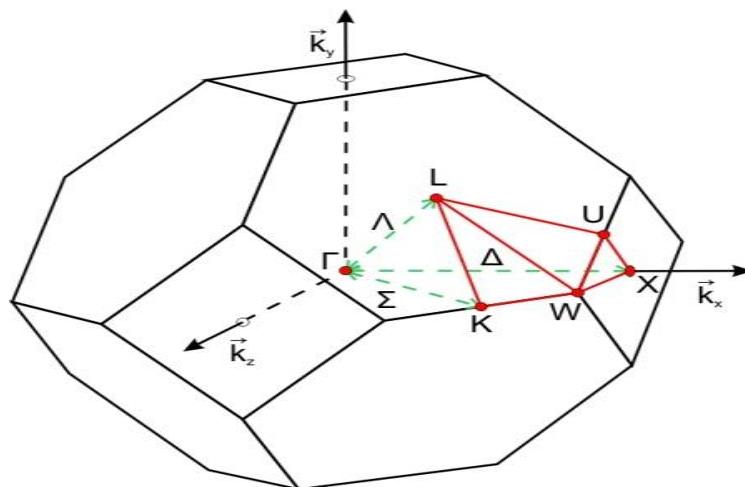


Figure IV.9 : La première zone de *Brillouin* des structures CFC.

Les structures de bandes du composé XFe_2O_4 tel que $X = (Zn, Cu)$ le long des directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin a été obtenues à l'équilibre ainsi qu'au loin de l'équilibre dans les approximations GGA et, $GGA+U$. Le niveau de Fermi E_F est représenté par une ligne horizontale en pointillés.

Nous avons montré la structure de bande du composé XFe_2O_4 tel que $X = (Zn, Cu)$ dans les figures IV.11, IV.12 et IV.13.

D'après la figure IV.11, IV.12 l'image est tout à fait différente en utilisant l'approximation GGA $CuFe_2O_4$ normale et inverse ; il montre une bande interdite directe au point Γ pour les spins minoritaires ce qui donne au matériau un caractère semi-conducteur et pour les spins majoritaires le composé a un caractère métallique, sauf $\langle up \rangle$ les spins minoritaires de la bande de conduction est situé au point X .

Pour les approximations $GGA+U\langle up \rangle$, pour les spins majoritaires le composé a un caractère semi-conducteur, car on a remarqué l'existence d'un gap énergétique indirect ou le maximum de la bande de valence est au point Γ et le minimum de la bande de conduction est situé au point X tandis que pour les spins minoritaires le composé a un caractère métallique , les approximations $GGA+U\langle dn \rangle$ remarquées l'existence d'un gap énergétique direct XX

D'après la figure IV.13, l'image est tout à fait différente en utilisant l'approximation GGA et $GGA+U$ pour le composé $ZnFe_2O_4$ normal et inverse ; il montre une bande interdite directe au point Γ pour les spins minoritaires ce qui donne au matériau un caractère semi-conducteur et pour les spins majoritaires le composé a un caractère métallique, sauf $\langle up \rangle$ les spins minoritaires de la bande de conduction est situé au point L pour inverse GGA .

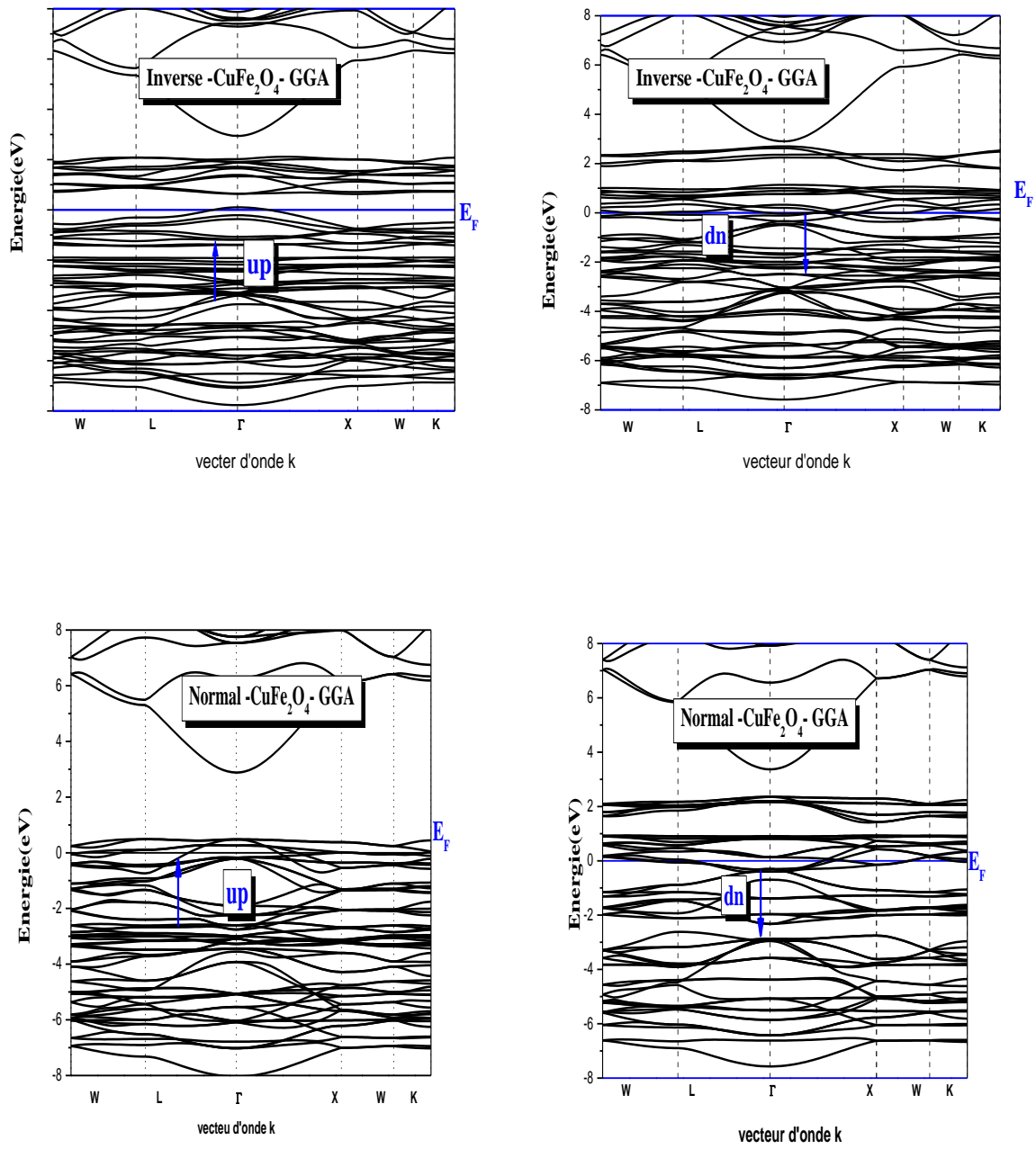


Figure IV.10 : La structure de bandes de $CuFe_2O_4$ normal et inverse calculé par GGA.

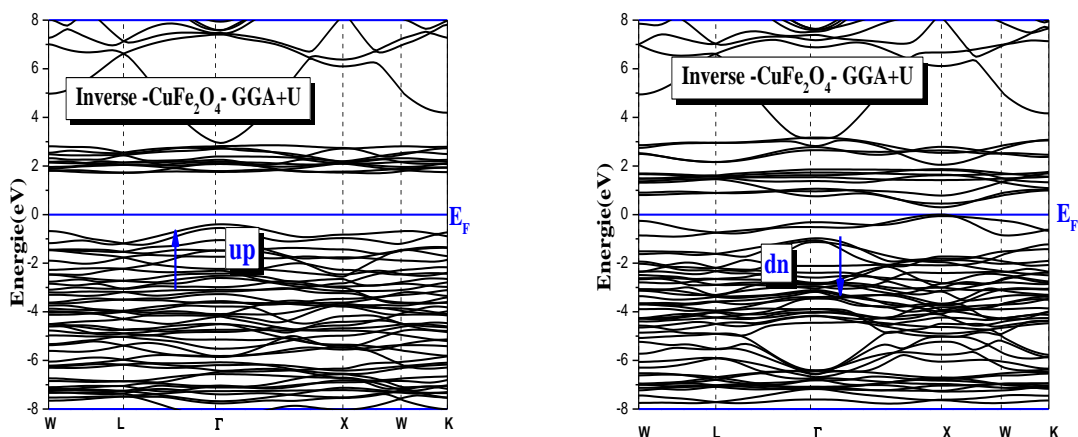


Figure IV.11 : La structure de bandes de $CuFe_2O_4$ inverse calculée par $GGA+U$.

Tableau. IV.9: Les valeurs des gaps d'énergie (eV) pour le composé $CuFe_2O_4$ dans la structure CFC en utilisant les approximations GGA , $GGA+U$.

Le composé	Le paramètre d'Hubbard (eV)	Les spins	E_g (eV)		
			Normal	Inverse	
			GGA	GGA	$GGA+U$
$CuFe_2O_4$ $Fd\bar{3}m$	$U(Fe)(tet) = 4.19$ $U(Cu) = 3.98$ $U(Fe)(oct) = 3.98$	Up	2.394 (indirect) $L \longrightarrow \Gamma$	0.825 (indirect) Center Γ -X $\longrightarrow \Gamma$	0.093 (indirect) Center Γ -X $\longrightarrow \Gamma$
		Down	1.017 (Direct) $\Gamma \longrightarrow \Gamma$	0.204 (Direct) $\Gamma \longrightarrow \Gamma$	0.006 (Direct) Center Γ -X $\longrightarrow X-\Gamma$

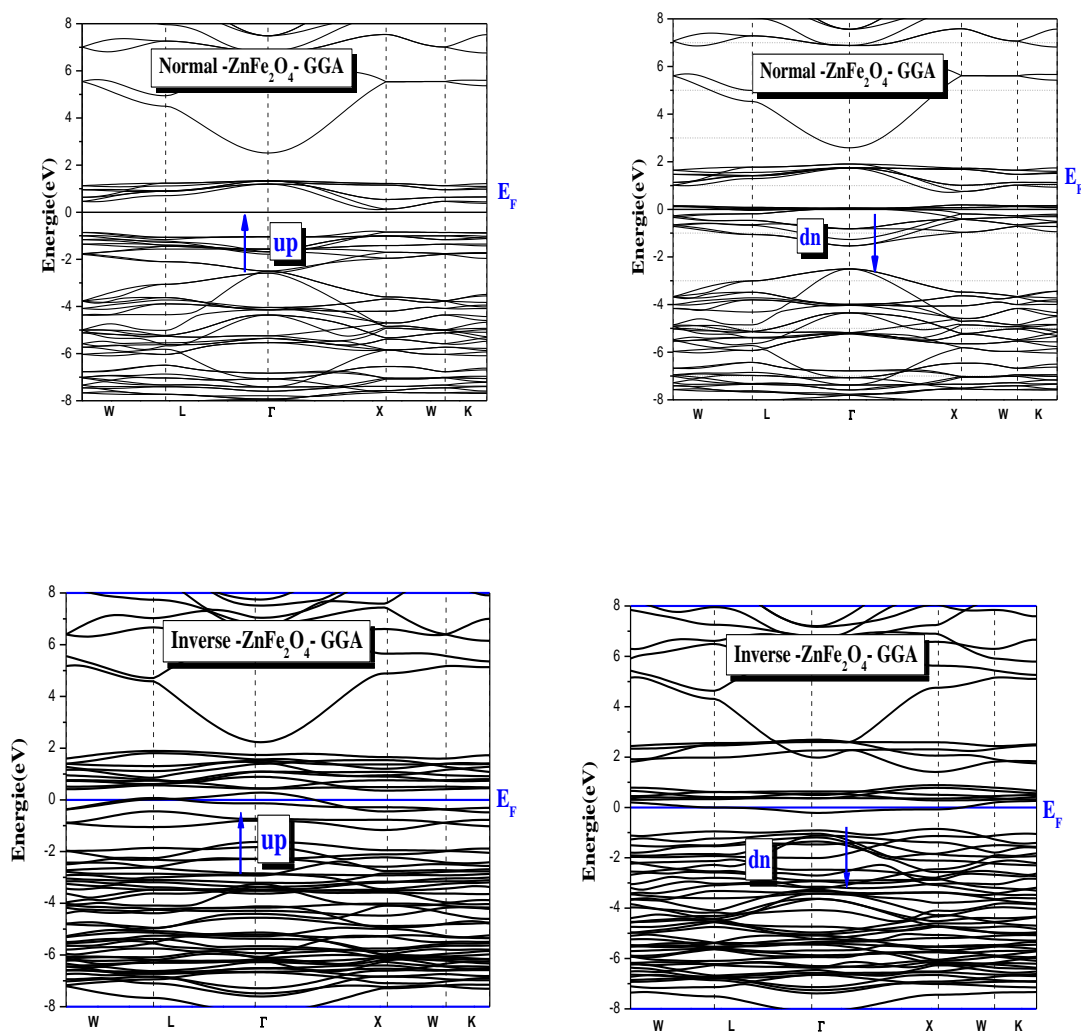


Figure IV.12 :La structure de bandes de $ZnFe_2O_4$ normal et inverse calculé par GGA.

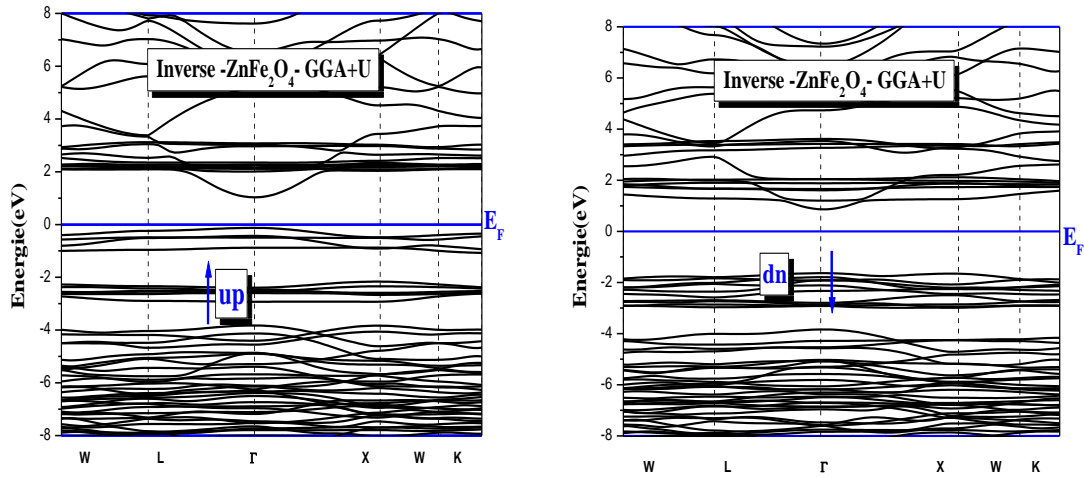


Figure IV.13 La structure de bandes de $ZnFe_2O_4$ inverse calculé par $GGA+U$.

Tableau. IV.10: Les valeurs des gaps d'énergie (eV) pour le composé $ZnFe_2O_4$ dans la structure CFC en utilisant les approximations GGA , $GGA+U$.

Le composé	Le paramètre d'Hubbard (eV)	Les spins	E_g (eV)		
			Normal	Inverse	
			GGA	GGA	$GGA+U$
$ZnFe_2O_4$ $Fd\bar{3}m$	$U(Fe)(tet) = 5.29$ $U(Zn) = 4.69$ $U(Fe)(oct) = 3.89$	Up	1.178(Direct) $\Gamma \longrightarrow \Gamma$	0.339(Indirect) $L \longrightarrow \Gamma$	1.042(Direct) $\Gamma \longrightarrow \Gamma$
		Down	0.687(Direct) $\Gamma \longrightarrow \Gamma$	//	//

IV.5.2. La densité d'états électronique :

La densité d'états électroniques est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie des électrons dans les bandes de valence et de conduction [14].

La densité d'états électroniques (*DOS*) est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie des électrons dans les bandes de valence et de conduction. Le *DOS* est utilisé pour l'analyse visuelle rapide de la structure des bandes d'énergie et peut également aider à comprendre les changements de la structure électronique, lorsque la maille primitive est sous une contrainte externe. Il est souvent utile de savoir si les crêtes principales dans le *DOS* sont de caractère *s*, *p* ou *d*. Les analyses des densités d'états partiels (*PDOS*), peuvent résoudre ce problème et permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée.

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (*DOS*) totales et partielles dans la phase cubique à faces centrées du composé spinelle XFe_2O_4 , tel que ($X= Zn, Cu$) en utilisant les approximations *GGA*, *GGA+U*.

La densité d'états partiels de XFe_2O_4 tels que ($X= Zn, Cu$) normale et inverse obtenus par

L'approximation *GGA+U* est présentée dans les Figures, le niveau de Fermi est pris Comme origine des énergies. Les résultats de calcul montrent que l'allure globale des spectres est presque identique aux autres résultats obtenus avec différentes méthodes de calcul.

Le composé $ZnFe_2O_4$:

Pour l'approximation *GGA* normale :

- ✓ La partie *BV1* entre (-8.5 eV et -6.5 eV), pour les spins majoritaires nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des atomes Zn (tet) avec une contribution moins forte pour des atomes Fe (oct) tandis que pour les spins minoritaires la contribution des atomes O est faible tandis que les atomes Fe (oct) et Zn (tet) sont fortement corrélés ce qui favorise l'hybridation des complexes. ZnO_4
- ✓ La partie *BV2* entre (-6.5 eV et -2.3 eV), les spins majoritaires montrent une intensité forte est dominée principalement par la contribution des atomes Zn (tet), atomes O et une faible contribution des atomes Fe (oct) ce qui favorise l'hybridation des complexes ZnO_4 . Mais

pour les spins minoritaires on remarque une intensité faible dominée par la contribution des atomes Fe (oct) et atomes O par rapport la contribution des atomes Zn (tet), pour un intervalle d'énergie allant jusqu'à -2 eV après cet intervalle et jusqu'au niveau de *Fermi* la contribution des états atomes Zn (tet) et Fe (oct) devienne forte par contre la contribution des états et atomes O devient faible en plus.

- ✓ La bande de conduction *BC* montre un caractère mixte entre les états atomes Zn (tet) et Fe (oct) et et atomes O

Pour L'approximation GGA Inverse :

- ✓ La partie *BV1* entre (-8eV et -4.5 eV), pour les spins majoritaires nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des atomes Zn (oct) avec une contribution moins forte pour des atomes Fe (oct) Fe (tet) tandis que pour les spins minoritaires la contribution des atomes O est faible tandis que les atomes Fe (oct) Fe (tet) et Zn (tet) sont fortement corrélés ce qui favorise l'hybridation des complexes.
- ✓ La partie *BV2* entre (-4.7 eV et 0 eV), les spins majoritaires montrent une intensité forte est dominée principalement par la contribution des atomes Fe (oct) Fe (tet), et une faible contribution des atomes Zn (oct) et atomes O ce qui favorise l'hybridation des complexes *FeO₄*. Mais pour les spins minoritaires on remarque une intensité faible dominée par la contribution des atomes Zn (oct) et atomes O par rapport à la contribution des atomes Fe (oct) Fe (tet), pour un intervalle d'énergie allant jusqu'à -1.5 eV après cette intervalle et jusqu'au niveau de *Fermi* la contribution des états atomes Fe (tet), et Fe (oct) devienne forte par contre la contribution des états Zn (oct) et atomes O devient faible en plus.
- ✓ La bande de conduction *BC* montre un caractère mixte entre les états atomes Zn (tet) et Fe (oct) et Fe (tet), et atomes O

Pour L'approximation GGA+U inverse :

- ✓ La partie *BV1* entre (-8eV et -3.8eV), pour les spins majoritaires nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des atomes Zn (oct) avec une contribution moins forte pour des atomes Fe (oct) Fe (tet) tandis que pour les spins minoritaires la contribution des atomes O est faible tandis que les atomes Fe (oct) Fe (tet) et Zn (tet) sont fortement corrélés ce qui favorise l'hybridation des complexes.
- ✓ La partie *BV2* entre (-3.8 eV et 0 eV), les spins majoritaires montrent une intensité forte est dominée principalement par la contribution des atomes Fe (oct) Fe (tet), et une faible

contribution des atomes Zn (oct) et atomes O ce qui favorise l'hybridation des complexes FeO_4 . Mais pour les spins minoritaires on remarque une intensité faible dominée par la contribution des atomes Zn (oct) et atomes O par rapport la contribution des atomes Fe (oct) Fe (tet), pour un intervalle d'énergie allant jusqu'à -1.5 eV après cette intervalle et jusqu'au niveau de *Fermi* la contribution des états atomes Fe (tet), et Fe (oct) devienne forte par contre la contribution des états Zn (oct) et atomes O devient faible en plus.

- ✓ La bande de conduction *BC* montre un caractère mixte entre les états atomes Zn (tet) et Fe (oct) et Fe (tet), et atomes O

Le composée $CuFe_2O_4$:

Pour L'approximation GGA normale :

- ✓ La partie *BV1* entre (-7.5 eV et -2.5 eV), pour les spins majoritaires nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des atomes Fe (oct) avec une contribution moins forte pour des atomes Cu (tet) tandis que pour les spins minoritaires la contribution des atomes O est faible tandis que les atomes Fe (oct) et cu (tet) sont fortement corrélés ce qui favorise l'hybridation des complexes. CuO_4
- ✓ La partie *BV2* entre (-2.5 eV et 0 eV), les spins majoritaires montrent une intensité forte est dominée principalement par la contribution des atomes Cu (tet), atomes O et une faible contribution des atomes Fe (oct) ce qui favorise l'hybridation des complexes CuO_4 . Mais pour les spins minoritaires on remarque une intensité faible dominée par la contribution des atomes Cu (tet), et atomes O par rapport la contribution des atomes Fe (oct), pour un intervalle d'énergie allant jusqu'à -2 eV après cet intervalle et jusqu'au niveau de *Fermi* la contribution des états atomes Zn (tet) et Fe (oct) devienne forte par contre la contribution des états et atomes O devient faible en plus.
- ✓ La bande de conduction *BC* montre un caractère mixte entre les états atomes Cu (tet) et Fe (oct) et et atomes O

Pour L'approximation GGA Inverse :

- ✓ La partie *BV1* entre (-7 .5eV et -2.5 eV), pour les spins majoritaires nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des atomes Fe (oct) Fe (tet) avec une contribution moins forte pour des atomes Cu (oct) tandis que pour les spins minoritaires la contribution des atomes O est faible tandis que les atomes Fe (oct) Fe (tet) et Zn (tet) sont fortement corrélés ce qui favorise l'hybridation des complexes.

- ✓ La partie *BV2* entre (-2.5 eV et 0 eV), les spins majoritaires montrent une intensité forte est dominée principalement par la contribution des atomes Cu (oct) et une faible contribution des atomes Fe (oct) Fe (tet) et atomes O ce qui favorise l'hybridation des complexes CuO_4 . Mais pour les spins minoritaires on remarque une intensité faible dominée par la contribution des atomes Cu (oct) et atomes O par rapport la contribution des atomes Fe (oct) Fe (tet), pour un intervalle d'énergie allant jusqu'à -1.5 eV après cette intervalle et jusqu'au niveau de *Fermi* la contribution des états atomes Fe (tet), et Fe (oct) devienne forte par contre la contribution des états Cu (oct) et atomes O devient faible en plus.
- ✓ La bande de conduction *BC* montre un caractère mixte entre les états atomes Cu (tet) et Fe (oct) et Fe (tet), et atomes O

Pour L'approximation GGA+U inverse :

- ✓ La partie *BV1* entre (-8eV et -6 eV), pour les spins majoritaires nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des atomes Fe (oct) Fe (tet), avec une contribution moins forte pour des atomes Cu (oct) Tandis que pour les spins minoritaires la contribution des atomes O est faible tandis que les atomes Fe (oct) Fe (tet) et Zn (tet) sont fortement corrélés ce qui favorise l'hybridation des complexes.
- ✓ La partie *BV2* entre (-6 eV et 0 eV), les spins majoritaires montrent une intensité forte est dominée principalement par la contribution des atomes Cu (oct) et une faible contribution des atomes Fe (oct) Fe (tet) et atomes O ce qui favorise l'hybridation des complexes FeO_4 . Mais pour les spins minoritaires on remarque une intensité faible dominée par la contribution des atomes Cu (oct) et atomes O par rapport la contribution des atomes Fe (oct) Fe (tet), pour un intervalle d'énergie allant jusqu'à -1.5 eV après cet intervalle et jusqu'au niveau de *Fermi* la contribution des états atomes Fe (tet), et Fe (oct) devienne forte par contre la contribution des états Cu (oct) et atomes O devient faible en plus.
- ✓ La bande de conduction *BC* montre un caractère mixte entre les états atomes Cu (tet) et Fe (oct) et Fe (tet), et atomes O

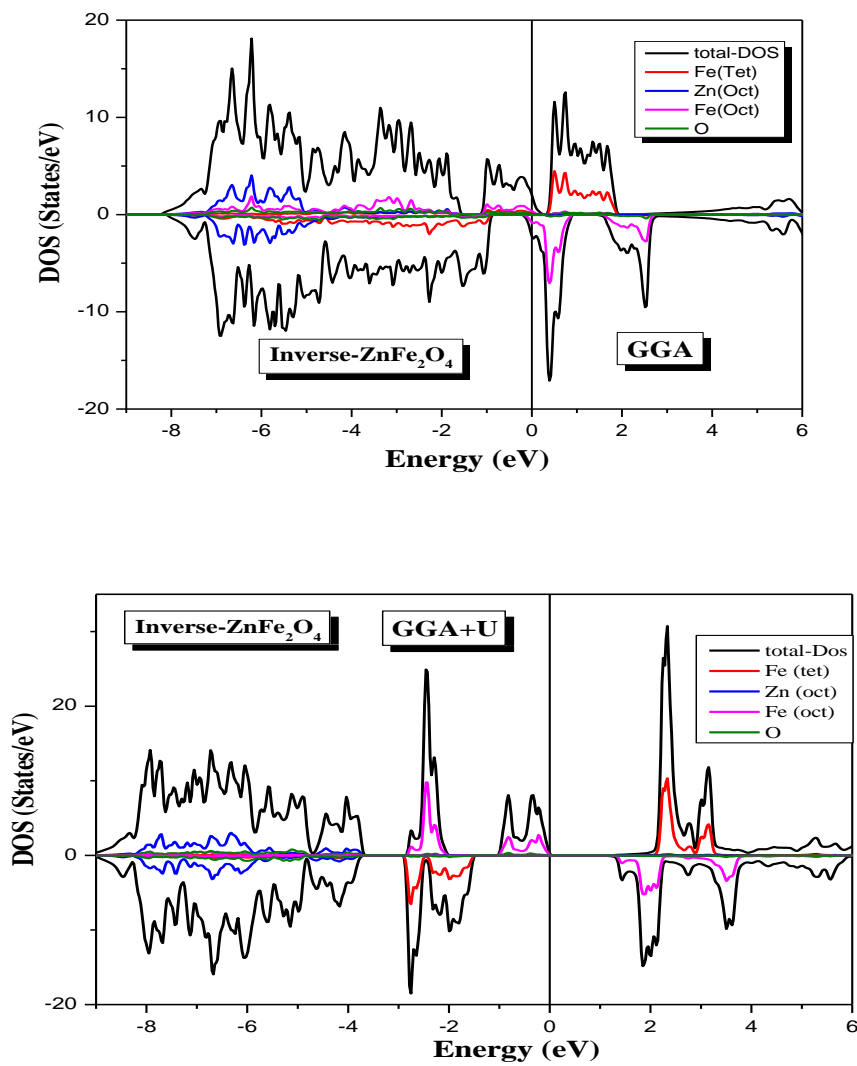


Figure IV.14: Les densités d'états total et partiel du spinelle inverse ZnFe₂O₄ dans la structure CFC en utilisant les approximations GGA et GGA+U.

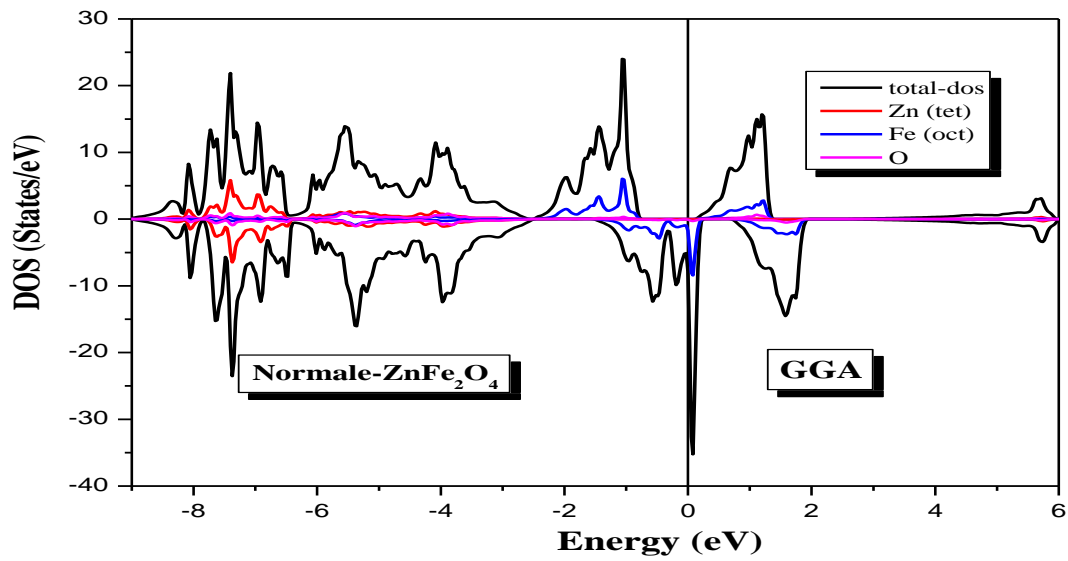
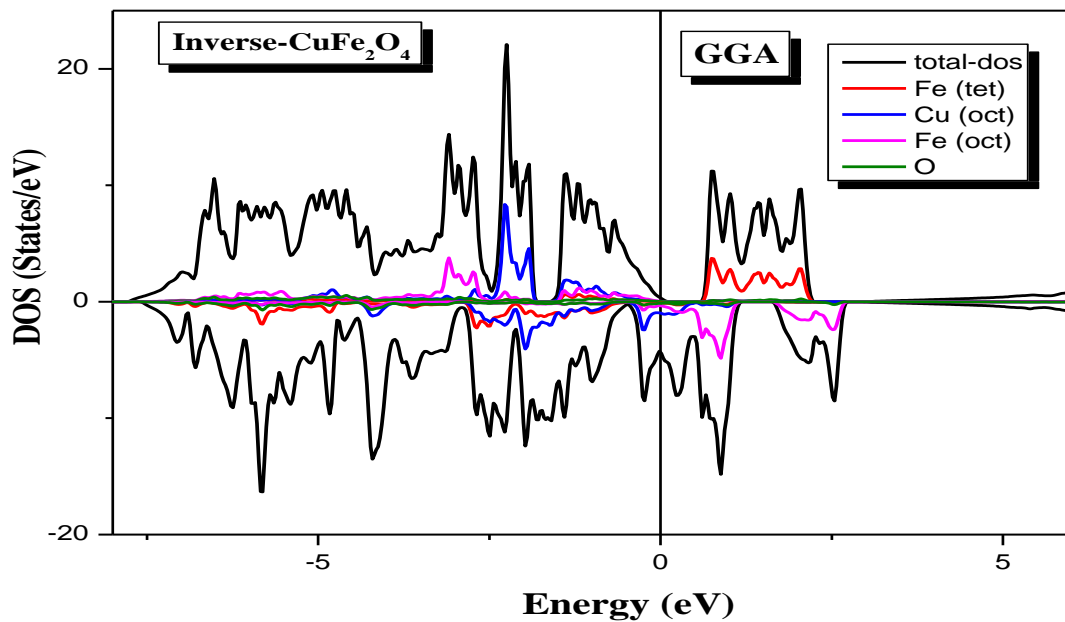


Figure IV.15: Les densités d'états totale et partielle du spinelle normal ZnFe₂O₄ dans la structure CFC en utilisant l'approximation GGA.



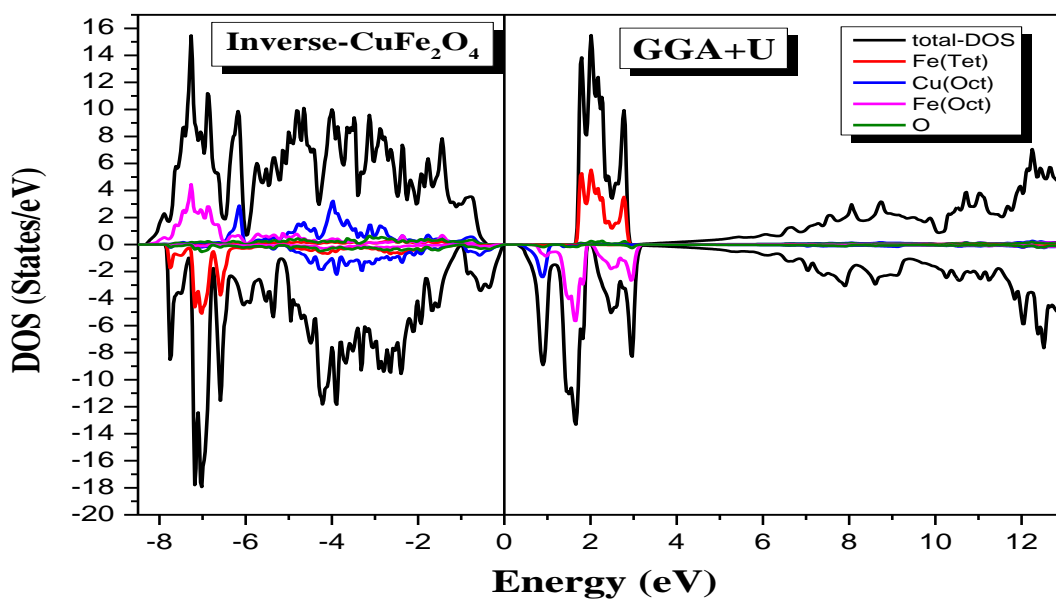


Figure IV.16: Les densités d'états total et partiel du spinelle inverse CuFe_2O_4 dans la structure CFC en utilisant les approximations GGA et GGA+U.

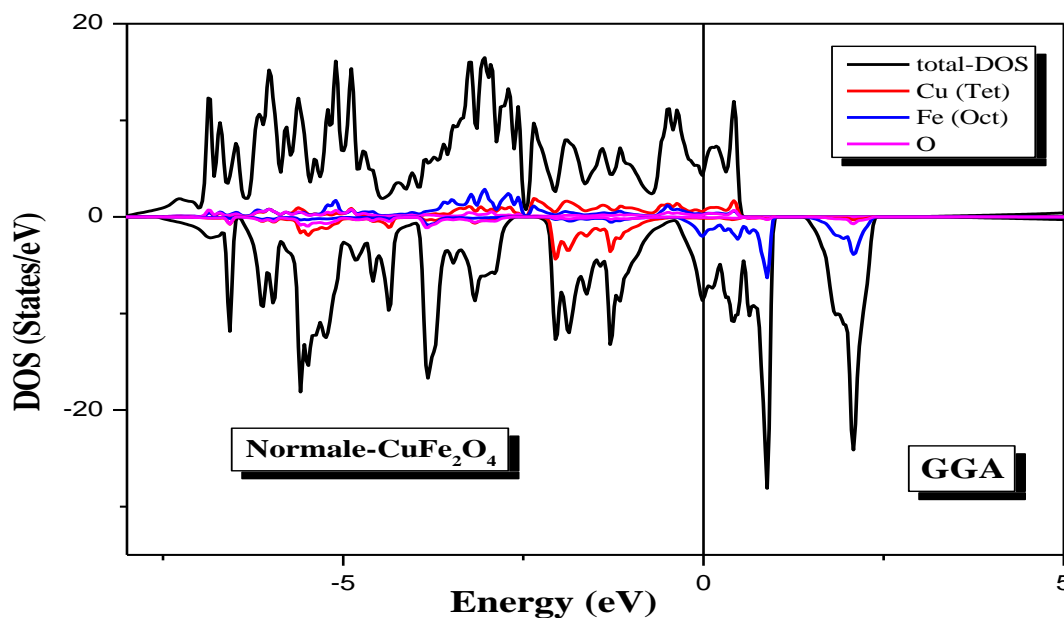


Figure IV.17: Les densités d'états total et partiel du spinelle normal CuFe_2O_4 dans la structure CFC en utilisant l'approximation GGA.

Pour confirmer l'existence du gap énergétique, on a calculé la densité totale au niveau de fermi, avec la polarisation en spin qui donne une idée sur le type de matériau par la relation suivante :

$$P = \frac{N(E_F)^\uparrow - N(E_F)^\downarrow}{N(E_F)^\uparrow + N(E_F)^\downarrow}$$

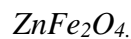
On a trois cas pour la polarisation en spin :

Tableau IV.11 : Les différents types de polarisation en spin.

Non ferromagnétique	Ferromagnétique	Demi –métallique
P = 0%	P < 50%	P = 100%

Les valeurs de la densité d'états électronique totale au niveau de *Fermi* calculée pour le composé $ZnFe_2O_4$ dans les cas spin up et down sont rassemblées dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12 : La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de *Fermi* par les approximations *GGA*, *GGA+U* et *LDA*, *LDA+U* avec la polarisation *P* dans le composé



<i>Approximation</i>	<i>ZnFe₂O₄</i>		
	<i>N(E_F)</i>		<i>P(%)</i>
	<i>N(E_F)[↓]</i>	<i>N(E_F)[↑]</i>	
<i>normal GGA</i>	67.92	0	100
<i>inverse GGA</i>	31.87	27.37	7.59
<i>inverse GGA+U</i>	0	0.85	100

Selon les valeurs du tableau IV.12, nous constatons que les approximations *GGA normal* et *inverse GGA+U* ayant une polarisation en spin $P=100\%$ avec une densité électronique totale au niveau de Fermi $N(E_F)\uparrow$ pour les spins majoritaires (*up*). Alors ces résultats confirment la demi-métallicité du composé $ZnFe_2O_4$.

Pour l'approximation *inverse GGA*, le matériau a un caractère ferromagnétique, car la polarisation est égale à $7.59\% < 50\%$ ce qui concorde bien avec les résultats expérimentaux.

Les valeurs de la densité d'états électronique totale au niveau de *Fermi* calculée pour le composé $CuFe_2O_4$ dans les cas spin up et down sont rassemblées dans le tableau IV.13.

Tableau IV.13 : La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de *Fermi* par les approximations *GGA*, *GGA+U* et *LDA*, *LDA+U* avec la polarisation P dans le composé $CuFe_2O_4$.

Approximation	$CuFe_2O_4$		
	$N(E_F)$		$P(\%)$
	$N(E_F)\downarrow$	$N(E_F)\uparrow$	
<i>normal GGA</i>	121.53	59.33	34.39
<i>inverse GGA</i>	55.76	4.44	85.24
<i>inverse GGA+U</i>	0	0	0

Selon les valeurs du tableau IV.13, nous constatons que les approximations *normal GGA* le matériau a un caractère ferromagnétique, car la polarisation est égale à $34.39\% < 50\%$, tandis que pour l'approximation *inverse GGA* la polarisation est égale à 85.24% ce qui indique que le composé $CuFe_2O_4$ est un faux demi-métal (False Half-métal).

Pour l'approximation *inverse GGA+U* la polarisation est égale à 0% , le composé $CuFe_2O_4$ est Non ferromagnétique, ce qui concorde bien avec les résultats expérimentaux.

IV.6. Les propriétés magnétiques :

XFe_2O_4 ($X= Zn, Cu$) est un oxyde ferrimagnétique à température ambiante, du fait de sa haute température de *Curie* (573 K). L'ordre magnétique dans cette ferrite provient de plusieurs

interactions d'échange entre les différents cations. On distingue principalement deux couplages par super-échange et un par double échange. Les interactions par super-échange se font via les anions O^{2-} , par recouvrement entre les orbitales $3d$ des deux cations et les orbitales $2p$ de l'oxygène intermédiaire (figure IV.18). Pour un angle α supérieur à 90° , l'interaction de super-échange donne un couplage antiferromagnétique qui augmente avec l'angle. L'interaction la plus forte est celle entre les sites A et B qui font un angle $A-O-B$ de 125° . Cette interaction donne un fort couplage antiferromagnétique. Il y a aussi un couplage antiferromagnétique plus faible entre les sites A , et un faible couplage ferromagnétique entre les sites B par interaction de super-échange. Cette interaction de super-échange est difficile à séparer de la faible interaction par double-échange entre les sites B . Cette dernière interaction est basée sur le transfert direct d'un électron entre les deux cations en site B . Ces différentes interactions de super-échange et de double échange sont schématisées sur la figure IV.18.

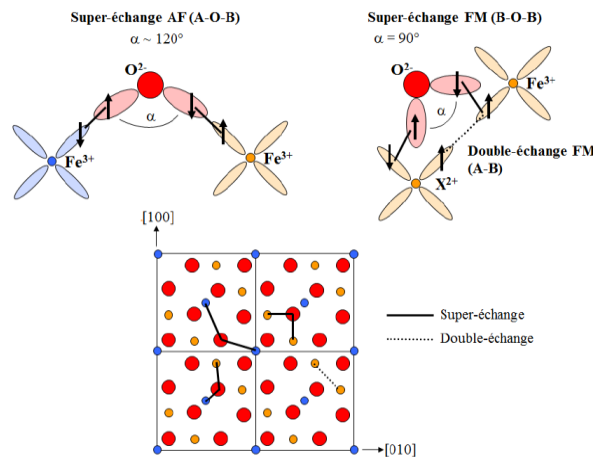


Figure IV.18 : Interactions d'échange magnétiques dans XFe_2O_4 ($X=Zn, Cu$),
Représentées dans le plan (001).

Pour les ferrites XFe_2O_4 ($X=Zn, Cu$), le moment magnétique net (μ) provient de la somme des contributions de toutes les interactions magnétiques entre les différents cations.

Comme les cations Zn^{+2} , Cu^{+2} portent le même moment magnétique que les cations Fe^{+3} , XFe_2O_4 ($X=Zn, Cu$), de structure spinelle normal possède quant à lui un moment de $5 \mu_B$. La contribution des différents cations au moment magnétique net de ferrite XFe_2O_4 ($X=Zn, Cu$)

IV.6.1. Moment magnétique des deux composés XFe_2O_4 ($X=Zn, Cu$) :

Les valeurs du moment magnétique calculé dans ce travail par les approximations GGA , $GGA+U$. (Normal et Inverse) ont été rassemblées dans le **tableau IV.7**, le **tableau IV.8** :

Tableau IV.14 : Les valeurs théoriques des moments magnétiques (m_0) calculées pour le composé spinelle $ZnFe_2O_4$ par les approximations GGA , $GGA+U$, (Normal et Inverse).

Le composé $ZnFe_2O_4$		GGA		GGA+U
		Normal	Inverse	Inverse
m_0 (μ_B /f. u) interstitielle		0.10925	-0.14674	-0.05712
m_0 (μ_B /f. u) Zn		0.00019	- 0.01281	0.00249
m_0 (μ_B /f. u) Fe	Fe_1	0.97681	-3.53555	-2.13243
	Fe_2	0.97681	3.49033	2.13244
m_0 (μ_B /f. u) O	O_1	0.00233	0.03333	0.01101
	O_2	0.00233	0.03333	0.01101
	O_3	0.00233	0.03333	0.01101
	O_4	0.00233	0.03333	0.01101
m_0 (μ_B /f. u) Total		3.99819	-0.32755	-0.01009

On note que le moment magnétique total est égal à $0.01\mu_B$ pour le composé $ZnFe_2O_4$ inverse sauf dans l'approximation GGA normale il est égal à $3.99 \mu_B$. On constate toujours du **tableau IV.11** que la contribution de l'atome Fe est beaucoup plus grande que celle de l'atome Zn au niveau de *Fermi*.

Tableau IV.15: Les valeurs théoriques des moments magnétiques (m_0) calculées pour le composé spinelle $CuFe_2O_4$ par les approximations GGA , $GGA+U$, (Normal et Inverse).

Le composé <i>CuFe₂O₄</i>		GGA		GGA+U
		Normal	Inverse	Inverse
<i>m₀</i> (μ_B /f. u) interstitielle		0.53412	0.01054	-0.08646
<i>m₀</i> (μ_B /f. u) Cu		-0.24532	0.46628	0.66663
<i>m₀</i> (μ_B /f. u) Fe	Fe₁	3.44637	-2.99113	-3.87193
	Fe₂	3.44637	3.24531	3.99288
<i>m₀</i> (μ_B /f. u) O	O₁	0.13905	0.064945	0.06391
	O₂	0.13905	0.064945	0.06391
	O₃	0.13905	0.064945	0.06391
	O₄	0.13905	0.064945	0.06391
<i>m₀</i> (μ_B /f. u) Total		14.94140	1.97104	1.99998

On note que le moment magnétique total est égal à $1.9\mu_B$ pour le composé *CuFe₂O₄* inverse sauf dans l'approximation GGA normale il est égal à $14.94\mu_B$. On constate toujours du **tableau IV.12** que la contribution de l'atome *Fe* est beaucoup plus grande que celle de l'atome *Cu* au niveau de *Fermi*.

Référence :

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Maslen, D. Kvasnicka, J. Ruitz, Wien2k, Techn. Universitat, Vienna, Austria, (2001).
- [2] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [4] Anisimov V I, Aryasetiawan F and Liechtenstein A I 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* 9 767
- [5] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* 57 1505.
- [6] S. Lundqvist, N. H. March, Plenum, New York (1983).
- [7] Z. Szotek, W. M. Temmerman, D. Kodderitzsch, A. Svane, L. Petit, et H. Winter, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 174431.
- [8] Lüders U, Bibes M, Bobo J F, Cantonal M, Bertacco R and Fontcuberta J 2005 *Phys. Rev. B* 71 134419.
- [9] R. Valenzuela–Magnetic Ceramics–Instituto d'Investigaciones en Materiales, National University of Mexico, (1993).
- [10] Shang-Di Mo, Lizhi Ouyang, W. Y. Ching, Isao Tanaka and Yukinori Koyama & Ralf Riedel. *Phys. Rev. Letter.* vol. 83, N 24 (1999).
- [11] Chun-gang Duan, R. F. Sabiryanov, Jianjun Liu, W. N. Mei, P. A. Dowben, J. R. Hardy, *Journal of Applied Physics* A 10 (2005) 915.
- [12] I. Galanakis et P. H. Dederichs : *Lect. Notes Phys.* 1–39 (2005) 676.
- [13] D. J. Singh, M. Gupta, et R. Gupta, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 064432.
- [14] R. Ahuja, L. Fast, O. Eriksson, J. M. Wills, et B. Johansson, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 8065.

Conclusion générale

Conclusion :

L'approximation du gradient généralisée (GGA) conduit à des résultats en bon accord avec les données expérimentales en termes de paramètres de réseau et du moment magnétique. Le module de compressibilité a été calculé et la valeur calculée (117.6197 GPa) pour $ZnFe_2O_4$ (150.3305 GPa) pour $CuFe_2O_4$ est en accord avec l'intervalle expérimental de 180 à 200 GPa pour les composés de type spinelle. De plus, les densités partielles d'états ont été calculées dans le formalisme GGA+U, permettant une connaissance détaillée de la structure électronique. En utilisant la théorie du champ cristallin, les électrons de valence ont été attribués aux différentes bandes du bloc d'espèces métalliques d, et les moments magnétiques locaux calculés correspondants se sont révélés concordants. Afin de compléter l'étude de la stabilité relative entre la structure spinelle normale et la structure spinelle inverse de Deux composé spinelle XFe_2O_4 (X= Zn, Cu) Toutes les énergies sont plus grandes pour le spinelle normal que pour l'inverse, ce qui conduit à une plus grande stabilité de la structure inverse

Dans cette étude, le spinelle Deux composé spinelle XFe_2O_4 (X= Zn, Cu) a été systématiquement étudié par des calculs GGA et GGA+U. Nos résultats montrent que Deux composé spinelle XFe_2O_4 (X= Zn, Cu) favorise énergiquement le spinelle inverse ($x = 1$) et que *Fe* et *X* *Tel que* (X= Zn, Cu) préfèrent toujours une configuration à spin élevé, que ce soit en site octaédrique ou tétraédrique dans les spinelles inverses partielles. Lorsque x augmente, le moment magnétique total de XFe_2O_4 (X= Zn, Cu) *diminue*.

Abstract

The science of materials is the study of the relations between atomic organization, microstructure and the properties of materials (the nature of chemical bonds, the atomic arrangement and microstructure ...). It is obvious that all the properties of solid materials depend on their crystalline structure.

The work of this thesis deals with the study of the structural, electronic and magnetic properties of the spinel system. In order to understand its magnetic properties, a knowledge of the structural properties of the spinel system is useful. During this thesis, calculations based on density functional theory will be carried out in order to describe the spinel structure in detail, to specify the distribution of the cations in the tetrahedral and octahedral sites of this structure, the effect of magnetic couplings between cations on the type of spinel phase formed, to determine the nature of the material as well as other physical properties.

Key words: *DFT*, magnetic moment, band structure, octahedral and tetrahedral sites

Résumé

La science des matériaux est l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique, la microstructure et les propriétés des matériaux (la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique et microstructure...). Il est évident que toutes les propriétés des matériaux solides dépendent de leur structure cristalline.

Le travail de ce mémoire porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du système spinelle. Afin de comprendre ses propriétés magnétiques, une connaissance des propriétés structurales du système spinelle est utile. Au cours de cette thèse, des calculs reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité vont être réalisés afin de décrire la structure spinelle en détail, de préciser la répartition des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques de cette structure, l'effet des couplages magnétique entre cations sur le type de phase spinelle formé, de déterminer la nature du matériau ainsi que d'autres propriétés physiques.

Mots-clés : *DFT*, moment magnétique, structure de bandes, sites octaédriques et tétraédriques.

ملخص

علم المواد هو دراسة العلاقات بين التنظيم على النطاق الذري والبنية المجهرية وخواص المواد (طبيعة الروابط الكيميائية والترتيب الذري والبنية المجهرية ...). من الواضح أن جميع خواص المواد الصلبة تعتمد على تركيبها البلوري. يتناول عمل هذه المذكرة على دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية لنظام السبينال. من أجل فهم خصائصه المغناطيسية، من المفيد معرفة الخصائص البنيوية لنظام السبينال. في هذه الأطروحة سيتم إجراء الحسابات في إطار دالية الكثافة لوصف بنية السبينال بالتفاصيل لتحديد توزيع الكاتيونات (الشوارد الموجبة) في المواقع الرباعية والثمانية لهذه البنية، وكذلك تأثير ارتباط المغناطيسية بين الكاتيونات على نوعية طور السبينال المشكل، لتحديد طبيعة المواد، فضلا عن الخصائص الفيزيائية الأخرى.

الكلمات المفتاحية: *DFT*، العزم المغناطيسي، عصابة الطاقة، المواقع الرباعية والثمانية.