

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

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° : Ph/MAT/13/2020



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : ABDELKEBIR Bilal

Intitulé

La structure cristalline et les propriétés électroniques
des composés à base de lithium

Soutenu le / /2020 devant le jury composé de :

H.LATELLI	Prof	Université. de M'sila	Président
Z.CHARIFI	Prof	Université. de M'sila	Rapporteur
T.GHELLAB	Prof	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

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 : H.LATELLI, T.GHELLEB, 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.

B.ABDELKEBIR

DEDICACES

Je dédie ce travail :

-Aux prunelles des mes yeux, les deux premiers amours de

Ma vie :

-Mon père RACHID et ma mère KARIMA

-A tous ceux qui me connaissent de loin ou de près.

-A mon frère : Mohammed Abde Alwadoud.

-A mes soeurs : Asma, Rihab Eldjana.

- A l'âme de mon grand-père et de ma grand-mère, que Dieu ait pitié d'eux

-A tout la famille ABDELKEBIR,

-A tous ceux qui m 'ont aidé.

- A tous enseignants.

-A toutes mes amies.

B.ABDELKEBIR

Table des matières

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Introduction générale		1
Chapitre I : La structure spinelle.		
I.1	Introduction	5
I.2	La structure spinelle.	5
I.3	Spinelles normaux et inverses : Distribution des cations dans les spinelles	13
I.4	Fondement de la théorie du champ cristallin	17
I.4.1	Couplages AB, BB et AA	23
I.5	Moment à saturation des ferrites spinelles	23
	Référence	26
Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)		
II.1	Introduction	27
II.2	L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	27
II.3	L'approximation de Born-Oppenheimer	29
II.4	L'approximation de Hartree-Fock (1930)	30
II.5	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	32
II.5.1	L'approche de Thomas-Fermi	32
II.5.2	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	33
II.5.3	Les équations de Kohn-Sham	35
II.5.4	Solution des équations de Kohn-Sham	36
II.6	L'approximation de la densité locale (LDA)	37
II.6.1	La généralité de l'approximation LDA (LSDA)	38
II.7	L'approximation de gradient généralisé (GGA)	38
II.8	L'approximation LDA+U (GGA+U)	39
II.9	L'auto-cohérence dans les calculs	41
	Référence	43

Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)		
III.1	Introduction	45
III.2	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	45
III.3	Principe de La méthode FP-LAPW	48
III.4	Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW	49
III.5	Les rôles des énergies de linéarisation E_l	49
III.6	Construction des fonctions radiales	50
III.7	Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	51
III.7.1	Les fenêtres d'énergies multiples	51
III.7.2	Développement en orbital local	52
III.7.3	La méthode <i>LAPW+lo</i>	52
III.7.4	Méthode <i>APW+lo</i>	53
III.8	Le code <i>Wien2k</i>	54
	Référence	57
Chapitre IV: Résultats et discussions		
IV	Résultats et discussions	58
IV.1	Introduction	58
IV.2	Détails des calculs	58
IV.3	Les propriétés structurales des composés LiX_2O_4 (X=Co et Ni)	61
IV.4	La structure cristalline du composé LiX_2O_4 (X=Co et Ni)	62
IV.4.1	Paramètres de réseau	67
IV.4.2	Les longueurs et angles de liaison	71
IV.5	Les propriétés électroniques du composé LiX_2O_4 (X=Ni et CO)	77
IV.5.1	La structure de bandes	79
IV.5.2	La densité d'états électronique	85
IV.6	Les propriétés magnétiques	92
IV.6.1	Moment magnétique du composé LiX_2O_4 (X=Ni et CO)	93
	Référence	95
Conclusion générale		96

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
Tableau I.1	Les coordonnées des sites octaédriques et tétraédriques cationiques et anioniques dans la structure spinelle AB_2O_4	6
Tableau I.2	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)	11
Tableau I.3	Distribution de cation, valeurs de paramètre de maille et u pour différents spinelles	15
Tableau I.4	Energies de stabilisation du champ cristallin des cations de métal de transition en sites octaédriques et tétraédriques dans la structure spinelle	19
Tableau I.5	Valeurs des moments à saturation expérimentales et théoriques de quelques ferrites spinelles.	23
Tableau IV.1	Les valeurs de $R_{M.T} \times K_{\max}$, K_{points} , $R_{M.T}(X)$ tel que $X = Co, Li$ et O du composé $LiCo_2O_4$ dans la phase cubique.	60
Tableau IV.2	Les valeurs de $R_{M.T} \times K_{\max}$, K_{points} , $R_{M.T}(X)$ tel que $X = Ni, Li$ et O du composé $LiNi_2O_4$ dans la phase cubique.	60
Tableau IV.3	Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) du composé spinelle LiX_2O_4 ($X=Co$ et Ni) avec les approximations GGA et GGA+U	67
Tableau IV.4	Les valeurs de paramètre de maille $a(A^\circ)$, le module de compressibilité $B(Gpa)$ et sa dérivé B' , ainsi que l'énergie minimale $E_{\min}(Ry)$ et le volume V° .	70
Tableau IV.5	Distances interatomiques et les angles du composé $LiNi_2O_4$.	75
Tableau IV.6	Distances interatomiques et les angles du composé $LiCo_2O_4$.	76
Tableau IV.7	Le paramètre d'Hubbard du composé LiX_2O_4 ($X=Ni$ et CO).	78
Tableau IV.8	Les valeurs des gaps d'énergie (eV) pour le composé LiX_2O_4 ($X= Ni$ et CO) dans la structure CFC en utilisant les approximations GGA et GGA+U.	84
Tableau IV.9	Les différents types de polarisation en spin.	90

Tableau IV.10	La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de <i>Fermi</i> par les approximations <i>GGA</i> et <i>GGA+U</i> avec la polarisation <i>P</i> dans le composée LiX_2O_4 ($X=\text{Ni}$ et CO).	91
Tableau IV.11	Les valeurs théoriques des moments magnétiques (m_0) calculées pour le composé spinelle LiNi_2O_4 par les approximations <i>GGA</i> et <i>GGA+U</i> .	93
Tableau IV.12	Les valeurs théoriques des moments magnétiques (m_0) calculées pour le composé spinelle LiCO_2O_4 par les approximations <i>GGA</i> et <i>GGA+U</i> .	94

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$.	6
Figure I.2	La structure spinelle : La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; sites <i>A</i> , sites <i>B</i> , et les atomes <i>O</i> (grands cercles) sont montrés en deux cubes.	7
Figure I.3	Environnement de l'atome d'oxygène	8
Figure I.4	Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.	9
Figure I.5	Définition du paramètre de déformation u . 1/2 plan (-110) est montré, les atomes <i>O</i> sont déplacés le long de la direction [111] due à la présence de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé, $u = 0.375$.	10
Figure I.6	Représentation de la structure spinelle directe AB_2O_4 ou les cations <i>A</i> et <i>B</i> occupent respectivement les sites tétraédriques $8a$ et octaédrique $16d$, les atomes d'oxygène occupant les sommets des deux polyèdres (sites $32e$)	12
Figure I.7	Représentation de l'environnement du tétraèdre AO_4 dans la structure spinelle AB_2O_4	13
Figure I.8	l'ordre à long portée dans les spinelles inverses, résultant à partir de l'occupation alternée des sites octaédriques par deux types de cations, seulement les cations octaédriques sont montrés.	16
Figure I.9	Géométrie spatiale des orbitales d : (a) d_{xy} , (b) $d_{x^2-y^2}$ et (c) d_{z^2} .	17
Figure I.10	Cation de métal de transition dans un domaine octaédrique et le diagramme de niveau d'énergie correspondant.	18
Figure I.11	cation de métal de transition dans une coordination tétraédrique. (a) $d_{x^2-y^2}$, (b) d_{xy} et (c) diagramme de niveau d'énergie.	20
Figure I.12	effet de champ cristallin fort en configuration spin de $Rh^{3+} (4d^6)$: (a) l'orbital dans un site octaédrique d_{z^2} ; (b) configuration haut spin ; et (c) configuration bas spin	21
Figure I.13	Ordre à longue portée dans les spinelles pour le rayon 1/3 des cations en sites octaédriques.	22

Figure II.1	L'organigramme du calcul self consistant de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	42
Figure III.1	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	46
Figure III.2	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.	52
Figure III.3	L'organigramme des programmes du code <i>Wien2K</i> .	56
Figure IV.1	(a) La structure cristalline du composé normal $LiCo_2O_4$. (b) et (c) les sites octaédriques et tétraédriques. Co : Bleu, Li : Vert, O : rouge.	63
Figure IV.2	(a) La structure cristalline du composé inverse $LiCo_2O_4$. (b) et (c) les sites octaédriques et tétraédriques. Co : Bleu, Li : Vert, O : rouge.	64
Figure IV.3	(a) La structure cristalline du composé normal $LiNi_2O_4$. (b) et (c) les sites octaédriques et tétraédriques. Ni : Gris, Li : Vert, O : rouge.	65
Figure IV.4	(a) La structure cristalline du composé inverse $LiNi_2O_4$. (b) et (c) les sites octaédriques et tétraédriques. Ni : Gris, Li : Vert, O : rouge.	66
Figure IV.5	La variation de l'énergie en fonction du volume du $LiNi_2O_4$ et $LiCo_2O_4$ dans les cas avec et sans spin polarisé.	68
Figure IV.6	La variation de l'énergie en fonction du volume du $LiNi_2O_4$ et $LiCo_2O_4$ dans les cas la structure spinelle normale et la structure de spinelle inverse.	69
Figure IV.7	Distances interatomiques et les angles du composé $LiNi_2O_4$.	73
Figure IV.8	Distances interatomiques et les angles du composé $LiCo_2O_4$.	74
Figure IV.9	Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal avec l'égard de métaux normaux et semi-conducteurs	78
Figure IV.10	La première zone de <i>Brillouin</i> des structures <i>CFC</i> .	79
Figure IV.11	La structure de bandes de $LiNi_2O_4$ normal et inverse calculé par <i>GGA</i> .	81
Figure IV.12	La structure de bandes de $LiNi_2O_4$ inverse calculé par <i>GGA+U</i> .	82
Figure IV.13	La structure de bandes de $LiCo_2O_4$ normal et inverse calculé par <i>GGA</i> .	83
Figure IV.14	La structure de bandes de $LiCo_2O_4$ inverse calculé par <i>GGA+U</i> .	84
Figure IV.15	La densité d'états totale et partielle de LiX_2O_4 (X=Ni et CO) normal et inverse dans la structure <i>CFC</i> en utilisant les approximations <i>GGA</i> .	89
Figure IV.16	La densité d'états totale et partielle de LiX_2O_4 (X=Ni et CO) inverse dans la structure <i>CFC</i> en utilisant l'approximation <i>GGA+U</i> .	90
Figure IV.17	Orientation des moments magnétiques dans deux sous réseaux A et B	92

Introduction générale

Introduction générale :

Dans nos jours, la technologie des dispositifs électroniques et magnétiques connaît un développement énorme et incessant, ceci est dû à la connaissance plus ou moins profonde des propriétés physiques de la matière.

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, magnétiques....etc. Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent les propriétés des matériaux, les théoriciens ont développés des méthodes à un grand nombre d'approches classiques empiriques, semi-empiriques ou ab-initio. Cependant, si le but est de déterminer les propriétés électroniques et magnétiques, le cristal ne doit pas être décrit par un simple système d'atomes, mais il s'avère indispensable de tenir compte des électrons, et ainsi de traiter un système d'ions et d'électrons en interaction. Toute la difficulté réside dans le fait qu'un système ne peut être décrit par les lois de Newton classiques, mais il est régi par la mécanique quantique, autrement dit par l'équation de Schrödinger.

Les premières méthodes quantiques développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock moyennant certaine approximation, on transforme l'équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes peuvent être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [1] où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique.

L'approximation de la densité locale (LDA) [2], avec ses extensions relativement récentes (GGA) [3], a apporté la solution qui permet aux méthodes quantiques, dites aussi méthodes du premier-principe, de se développer et d'arriver à un stade très élaboré.

Il est possible actuellement de calculer l'énergie totale, la structure de bandes et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Dans la pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la DFT, il est nécessaire de passer par la résolution auto-cohérente et d'une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation d'un système d'équation, dites équation de Kohn et Sham [4]. La procédure nécessite le choix d'un potentiel ionique et d'une base de fonctions d'onde et une forme approximative du

potentiel d'échange-corrélation qui serviront à développer les fonctions propres de l'hamiltonien lors de la résolution du système d'équations.

Parmi les méthodes ab-initio les plus connues et les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux.

Les oxydes de spinelle LiM_2O_4 (M= Co, Ni, Mn, Cr et Fe) représentent une classe importante de matériaux de cathode pour les batteries Li-ion. Deux variantes majeures de la structure cristalline spinelle est normale et inverse. La stabilité relative de l'ordre normal et inverse aux différentes étapes de lithiation a des conséquences importantes sur la diffusivité du lithium, la tension, la rétention de capacité et la durée de vie de la batterie.

L'oxyde de (cobalt ou Nickel) et de lithium, également appelé oxyde mixte de (cobalt ou Nickel) et de lithium, est le composé chimique de formule LiX_2O_4 (X= Co et Ni). Ce matériau avec le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (n= 227).

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 composé spinelle LiX_2O_4 (X= Co et Ni) 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*.

Le troisième chapitre présente la méthode ab-initio (*FP-LAPW*) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés du composé LiX_2O_4 ($\text{X} = \text{Co}$ et Ni). Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans cette mémoire, 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 du composé spinelle LiX_2O_4 ($\text{X} = \text{Co}$ et Ni).

Finalement, une conclusion sur l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette mémoire, en présentant quelques perspectives de travail à plus ou moins long terme dans le domaine des oxydes spinelles LiX_2O_4 ($\text{X} = \text{Co}$ et Ni).

Référence :

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566(1980).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. B47, 20 (1993).

Chapitre I

La structure spinelle

I.1. Introduction :

Les composés inorganiques avec la structure spinelle AB_2X_4 ont été étudiés depuis de nombreuses années, en raison de leurs propriétés physiques inhabituelles [1-4]. La structure cristallographique des spinelles de formule générale AB_2O_4 possédants des cations occupant les sites tétraédriques A et octaédriques B. Il existe environ 300 composés à structure spinelles sont connus avec $X = Se, S$ [5-7]. Dans la plupart de ces composés où $X = Se$, les métaux de transition 3d occupants les sites A et B. Des propriétés physiques souvent très originales se manifestent lorsque les sites B sont occupés par des cations de valences mixtes. Comme ces dernières montrent différents sites préférentiels, et en choisissant les atomes appropriés, il est possible de réaliser une dilution magnétique sélective de l'un des deux sous-réseaux.

I.2. La structure spinelle :

La structure spinelle a pour formule brute AB_2O_4 , A étant un cation divalent et B un cation trivalent, cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure cubique à face centrée (cfc), avec un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (classé 227 dans la table internationale de la cristallographie) [8], décrite par $a=b=c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90$, sa maille contenant 32 atomes d'oxygène formant un réseau cubique à faces centrées. Ce réseau cubique à faces centrées défini par les oxygènes contient 32 sites octaédriques, dont 16 occupés (sites 16 d), et 64 sites tétraédriques, dont 8 occupés (sites 8a). Dans les tables cristallographiques, les coordonnées de chaque site sont données avec deux origines possibles pour la maille [9] selon que celle-ci est prise sur un site tétraédrique occupé (origine en $4\bar{3}m$ (origine 1)) ou sur un site octaédrique vide (origine en $\bar{3}m$ (origine 2)). Ces coordonnées sont listées dans le Tableau I.1.

Tableau I.1: Les coordonnées des sites octaédriques et tétraédriques cationiques et anioniques dans la structure spinelle AB_2O_4

Site cristallin	Site Wyckoff	Symétrie	Coordonnées (origine en $4\bar{3}m$)	Coordonnées (origine en $\bar{3}m$)
Site cationique tétraédrique (A)	8a	$4\bar{3}m$	0, 0, 0; 1/2, 1/4, 1/4	1/8, 1/8, 1/8; 7/8, 7/8, 7/8
Lacune tétraédrique	8b	$4\bar{3}m$	1/2, 1/2, 1/2; 3/4, 3/4, 3/4	3/8, 3/8, 3/8; 5/8, 5/8, 5/8
Site cationique octaédrique (B)	16d	$\bar{3}m$	5/8, 5/8, 5/8; 5/8, 7/8, 7/8 7/8, 5/8, 7/8 ; 7/8, 7/8, 5/8	1/2, 1/2, 1/2; 1/2, 1/4, 1/4 1/4, 1/2, 1/4; 1/4, 1/4, 1/2
Lacune octaédrique	16c	$\bar{3}m$	1/8, 1/8, 1/8 ; 1/8, 3/8, 3/8 ; 3/8, 1/8, 3/8 ; 3/8, 3/8, 1/8	0, 0, 0; 0, 1/4, 1/4 1/4, 0, 1/4; 1/4, 1/4, 0
Site anionique	32e	$\bar{3}m$	$u, u, u; u, -u, -u ;$ $-u, u, -u ; -u, -u, u ;$ $1/4 - u, 1/4 - u, 1/4 - u ;$ $1/4 + u, 1/4 + u, 1/4 - u ;$ $1/4 + u, 1/4 - u, 1/4 + u ;$ $1/4 - u, 1/4 + u, 1/4 + u$	$u, u, u; -u, -u, -u ;$ $u, 1/4 - u, 1/4 - u ;$ $1/4 - u, u, 1/4 - u ;$ $1/4 - u, 1/4 - u, u ;$ $-u, 3/4 + u, 3/4 + u ;$ $3/4 + u, -u, 3/4 - u ;$ $3/4 + u, 3/4 + u, u$

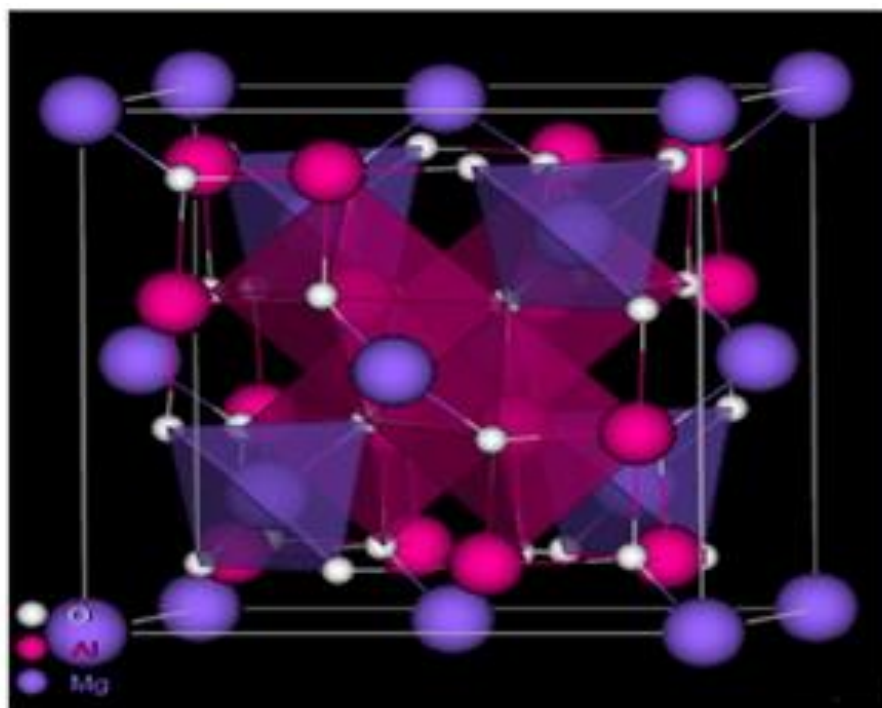


Figure I.1 : Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$.

On note a le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre a en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes $a/2$. La Fig.I.2 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions d'oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$. Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées translatés l'un par rapport à l'autre de $a\sqrt{3}/4$ le long de la direction $[111]$. Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$.

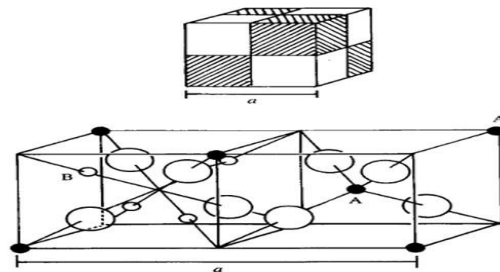


Figure I.2 : La structure spinelle : La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; sites A , sites B , et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.

Les liaisons $A-O$ sont dirigées dans les directions $[111]$, tandis que les liaisons $B-O$ sont dirigées dans les directions $[001]$. Selon la direction $[001]$, des plans ne contenant que des sites A alternent avec des plans ne contenant que des sites B . Le réseau formé par les atomes d'oxygène n'est cubique à faces centrées qu'en première approximation. Les sites A étant généralement trop petits par rapport au rayon ionique des cations des éléments de transition, il y a en général un déplacement des atomes d'oxygène le long des directions $[111]$ des tétraèdres vers les cubes contenant des sites B occupés. La Fig.I.3 ci-dessous montre ce déplacement en l'absence de $u = 3/8$. De divers arrangements de la structure spinelle sont illustrés dans la Fig.I.3.

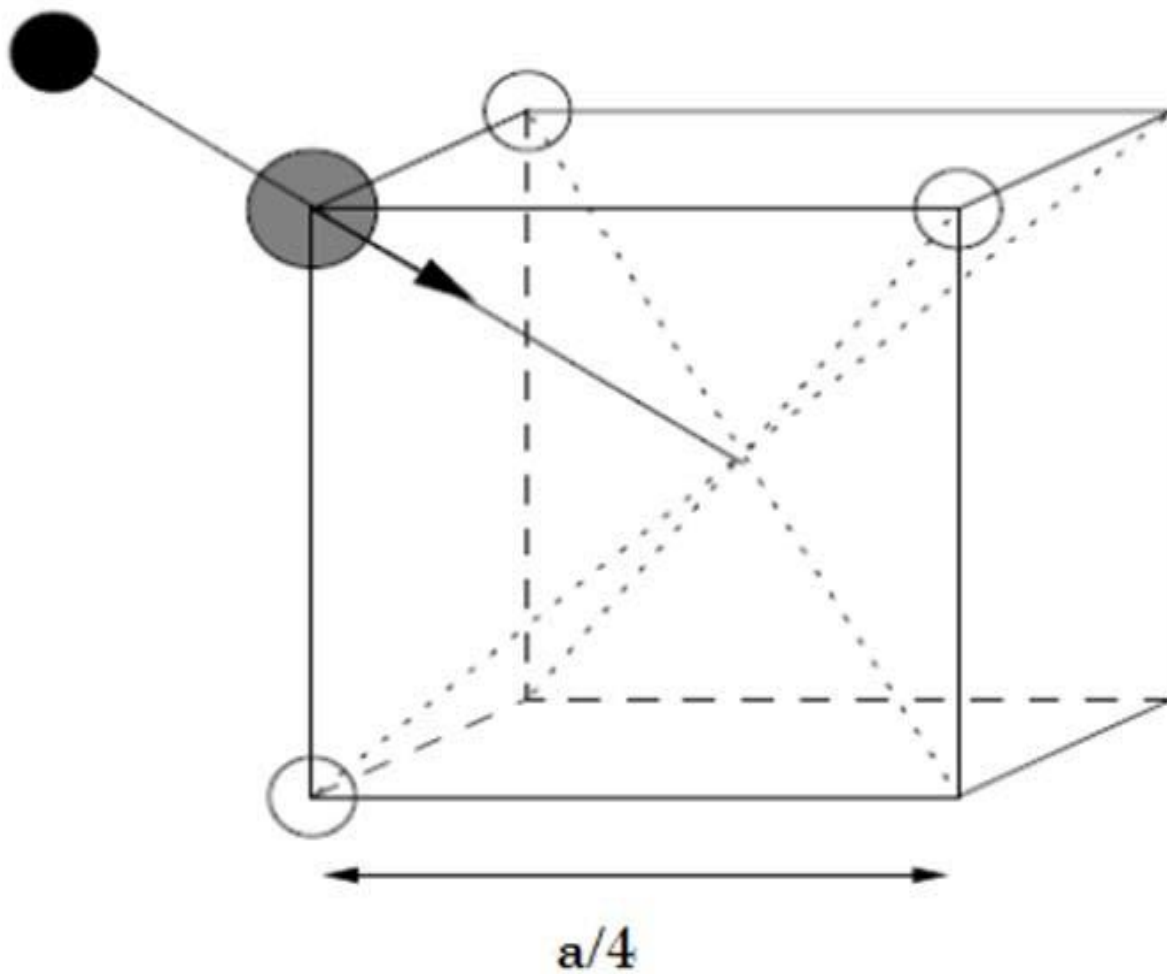


Figure I.3 : Environnement de l'atome d'oxygène [10]

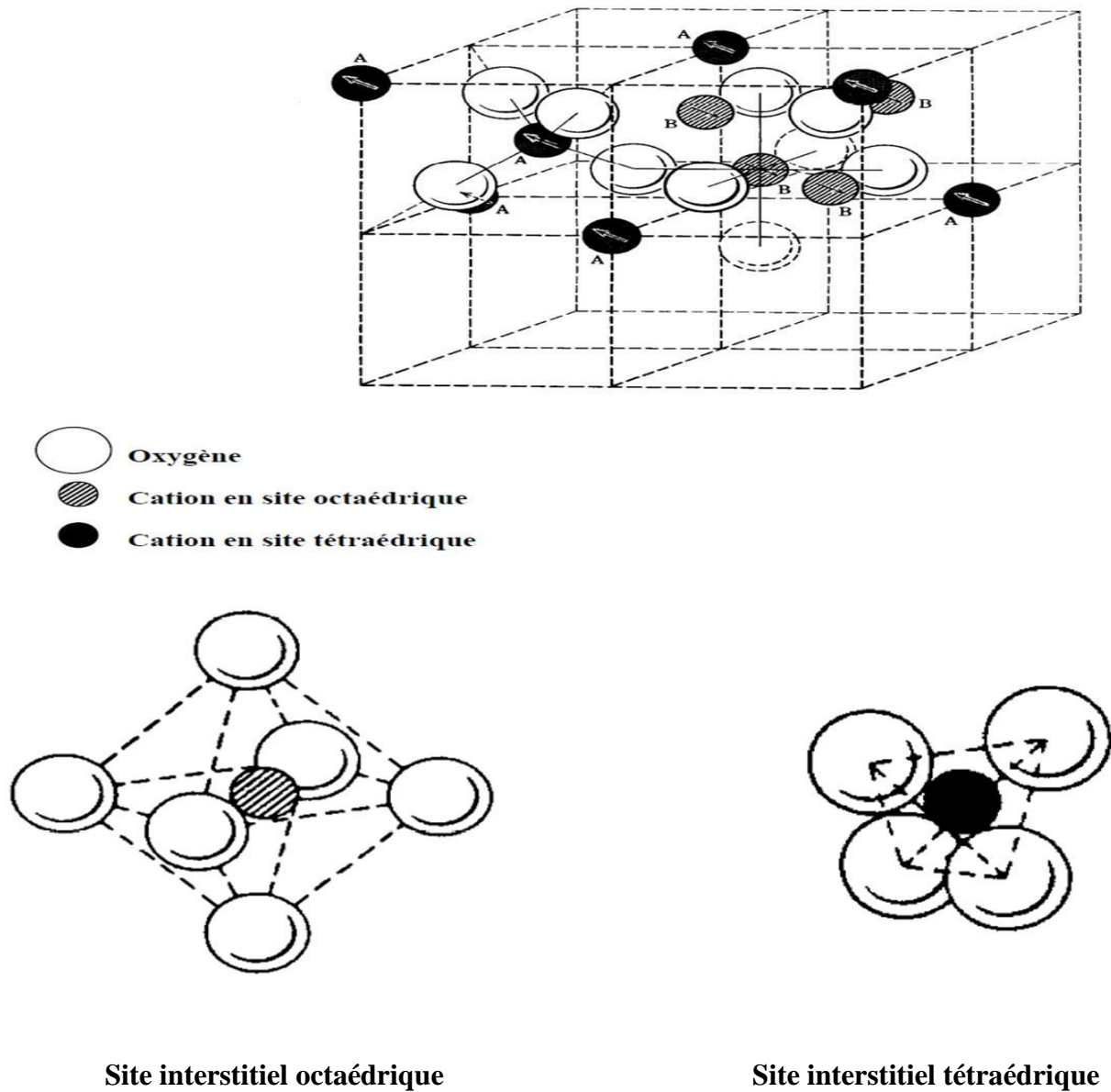


Figure I.4: Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions

des ions dans deux cubes adjacents.

Généralement les atomes d'oxygène (les anions) ne sont pas situés en position exacte du sous-réseau *CFC*. Leurs positions détaillées sont déterminées par un paramètre u , qui reflète des ajustements de la structure pour adapter les différences dans le rapport de rayon des

Cations dans les sites tétraédriques et octaédriques. Le paramètre u est défini dans la Fig.I.5, et a une valeur de 0.375 pour un arrangement idéal d'un empilement cubique compact d'atomes d'oxygène, en considérant comme maille élémentaire celle représentée dans la Fig. I.3. Une définition alternative de ce paramètre peut être donnée en employant le centre de symétrie, situé à (0.125, 0.125, 0.125) [11], comme origine de la maille élémentaire. Dans ce cas, la valeur idéale de u est 0.25.

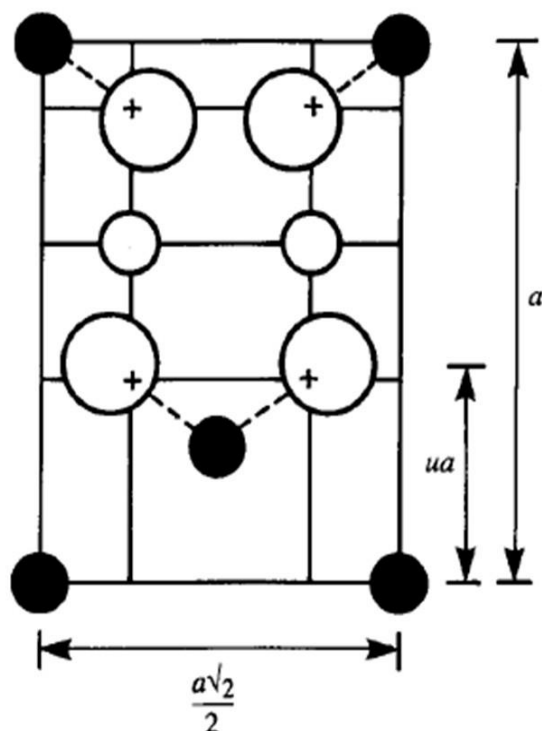


Figure I.5 : Définition du paramètre de déformation u . 1/2 plan (-110) est montré, les atomes O sont déplacés le long de la direction [111] due à la présence de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé $u = 0.375$

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.2, 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 [12].

Tableau I.2 : 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) [11].

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	$a \left[3u^2 - 2.75u + \frac{43}{64} \right]^{1/2} - R_0 \approx a \left(\frac{5}{8} - u \right) - R_0$

Les spinelles AB_2O_4 possèdent des propriétés physiques diverses : magnétisme, optique, semi-conductivité, ferroélectricité, supraconductivité...etc. [13,14] qui les rendent des potentiels candidats pour de nombreuses applications technologiques. On retrouve des spinelles dans des applications aussi variées que la catalyse (Co_3O_4 est présent dans les pots catalytiques, les processus de désulfuration; il fait également partie de la composition du tonner des photocopieurs), les pigments ($CoAl_2O_4$, bleu de cobalt), les aimants naturels(Fe_3O_4) et plus largement les ferrites (MFe_2O_4), M étant un métal divalent quelconque) [15]. Les spinelles sont caractérisés par une grande transmissibilité dans le spectre visible et par leurs excellentes propriétés électriques en particulier lorsqu'ils sont sous forme de couches minces. Ils sont des semi-conducteurs de large gap ce que les privilèges pour des applications dans de nombreux dispositifs tels que les piles solaires, les affichages à panneau plat, les circuits invisibles de sécurité [16-19]. Ils ont aussi des applications dans la géophysique [20-22]. Sur la Fig.1.6 est représentée la structure spinelle avec les octaèdres BO_6 et les tétraèdres AO_4 [23].

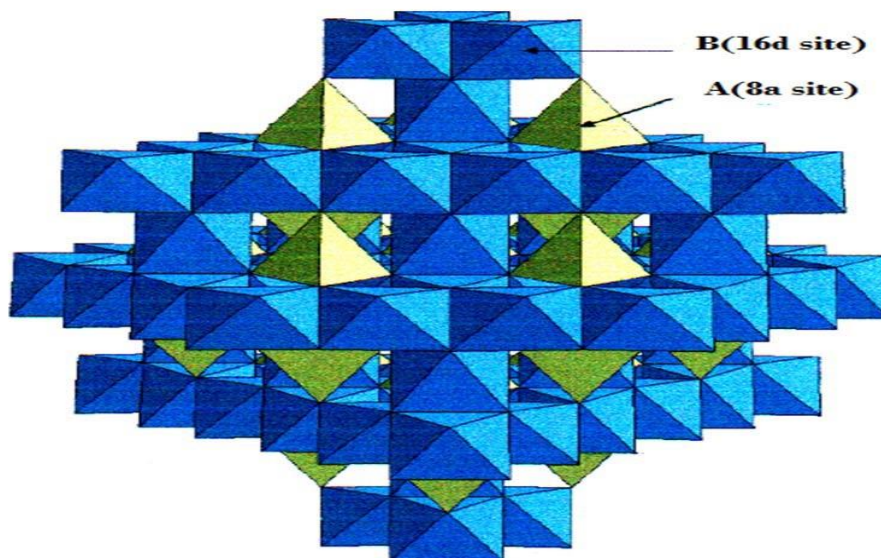


Figure I.6 : Représentation de la structure spinelle directe AB_2O_4 où les cations A et B occupent respectivement les sites tétraédriques 8a et octaédrique 16d, les atomes d'oxygène occupant les sommets des deux polyèdres (sites 32e) [23].

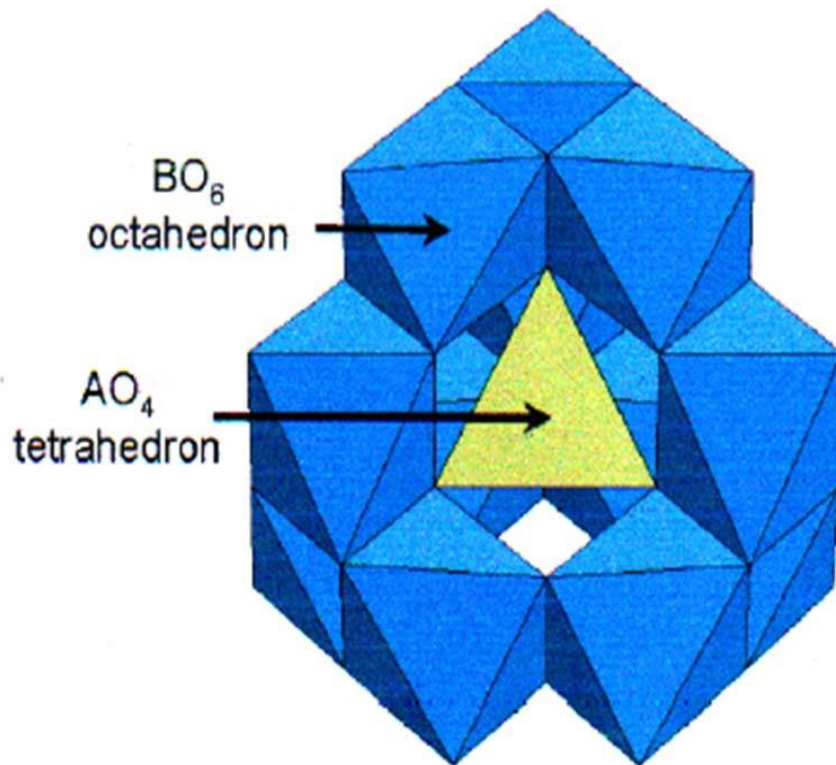


Figure I.7 : Représentation de l'environnement du tétraèdre AO_4 dans la structure spinelle AB_2O_4 [23].

I.3. Spinelles normaux et inverses : Distribution des cations dans les spinelles :

Dans les spinelles $MgAl_2O_4$, les cations Al et Mg occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques. En général cette distribution de cation est indiquée par :



Où les crochets indiquent l'occupation des sites octaédriques, et les cations entre parenthèses sont situés dans les sites tétraédriques. C'est la distribution normale ou directe. Si D dénote un cation divalent, et T un cation trivalent, une autre distribution extrême de cation est :



Qui est un spinelle inverse ou renversé, les tétraèdres sont occupés par la moitié des ions trivalents, les octaèdres par l'autre moitié des mêmes ions trivalents et par les ions divalents.

Dans beaucoup de cas, une distribution intermédiaire de cation a été observée ; exemple : $(D_{1-\delta}T_{\delta})[D_{\delta}T_{2-\delta}]O_4$ où δ est le degré d'inversion, avec une valeur égale à zéro pour une distribution normale, et égale à un pour une distribution inverse. Généralement le degré d'inversion dépend de la technique de préparation, il convient donc de noter que δ ne peut être considéré comme propriété intrinsèque du spinelle ; pendant qu'il peut être sensiblement changé par un traitement thermique approprié. Un exemple de $NiMn_2O_4$ est donné ; où δ a une valeur de 0.93 après un refroidissement lent ; mais moins de 0.75 après un recuit rapide de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ en dessous de la température ambiante [24]. Les structures des spinelles présentent deux problèmes intéressants. D'abord, pourquoi des composés adoptent-ils la structure normale et d'autres la structure spinelle inverse ? [25] en second lieu, il y a des spinelles qui montrent des déformations de symétrie cubique. Ceci fait partie du problème plus général de déformations des structures plus symétriques qui a été mentionné en liaison avec la théorie du champ de ligand. Nous traitons ces points à leurs tours un peu plus tard (voir fig. 1.4 et fig. 1.5). Les propriétés physiques des spinelles dépendent non seulement des types de cations dans la maille, mais également de leurs distributions dans les sites disponibles dans le cristal. Il est ainsi d'importance majeure de comprendre quels facteurs influencent l'occupation de site.

Dans des études concernant les spinelles, il s'est avéré que de différents cations de métal pourraient substituer dans la structure spinelle, avec la substitution selon les rayons ioniques des ions entre 0.4 et 1Å (à l'exception "d" Ag^+). La préférence d'un ion d'occuper les sites tétra ou octaédriques se justifie par des considérations diverses et il existe des préférences caractéristiques [24]. Les plus marquées sont celles des ions Zn^{2+} et Cd^{2+} pour les sites tétraédriques [26]; et celles des ions Ni^{2+} et Cr^{3+} pour les sites octaédriques. En fait, la compréhension et la prévision de la distribution de cation dans les spinelles ont été parmi les problèmes les plus persistants en cristallographie. La distribution de cation dans les ferrites choisis est donnée expérimentalement dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 : Distribution de cation, valeurs de paramètre de maille et u pour différents spinelles [27,28].

	Distribution	a (Å)	U
Normale	(cd)[Fe ₂]	8.700	0.3935
	(Zn)[Fe ₂]	8.442	0.3865
Inverse	(Fe)[CoFe]	8.350	0.381
	(Fe)[CoFe] ^a	8.360	0.380
	(Fe ³⁺)[Fe ²⁺ Fe ³⁺]	8.390	0.3798
	Fe[Li _{0.5} Fe _{1.5}]	8.330	0.3820
	Fe[NiFe]	8.330	0.3823
Mixte	Mg _{1-δ} Fe _δ Mg _δ Fe _{2-δ}	8.360	0.3820 (δ = 0.1)
	Mn _{1-δ} Fe _δ Mn _δ Fe _{2-δ}	8.510	0.38 (δ = 0.85)
	Mo _{1-δ} Fe _δ Mo _δ Fe _{2-δ}	8.500	0.3751 (δ = 0.5)

Au-dessous de 760 C° le spinelle a une structure tétragonale déformée, avec a = 8.70 Å et c = 8.22 Å [28]

Les différents facteurs qui contribuent à l'énergie totale de la maille dans les spinelles sont :

- 1- L'énergie élastique.
- 2- L'énergie électrostatique (Madeling).
- 3- Domaine de stabilisation de l'énergie cristalline.
- 4- Effets de polarisation.

Dans le cas général, les deux premières énergies sont suffisantes pour déterminer l'énergie ionique totale, des oxydes de métal de non-transition. L'énergie élastique se rapporte au degré de distorsion dans la structure cristalline due à la différence des rayons ioniques supposant que les ions adoptent la forme sphérique. Des cations avec les rayons ioniques entre 0.225-0.4Å, devraient occuper les sites tétraédriques, alors que les cations ayant des rayons.

Entre 0.4-0.73Å devraient entrer dans les sites octaédriques [29]. Puisque les cations trivalents sont plus petits que les divalents, une tendance vers l'arrangement inverse serait prévue. Les calculs détaillés de l'énergie de Madelung pour des spinelles prouvent que cette énergie dépend du paramètre u . Pour $u > 0.379$, la distribution normale est plus stable, alors que pour des valeurs plus basses de u , l'arrangement inverse possède une constante de Madelung plus élevée. La présence des deux types de cations des sites octaédriques dans les spinelles inverses mène à une contribution additionnelle à l'énergie de Madelung, si l'ordre à longue portée de ces cations de site B est établi (voir fig.I.8). Puis la valeur critique de u devient 0.381; l'énergie électrostatique est plus élevée pour les spinelles normaux si $u > 0.381$, et l'arrangement inverse des spinelles est plus stable pour $u < 0.381$. Les évaluations simples des contributions élastiques et électrostatiques sont fondées sur l'hypothèse des ions de symétrie sphérique avec seulement des interactions coulombiennes.

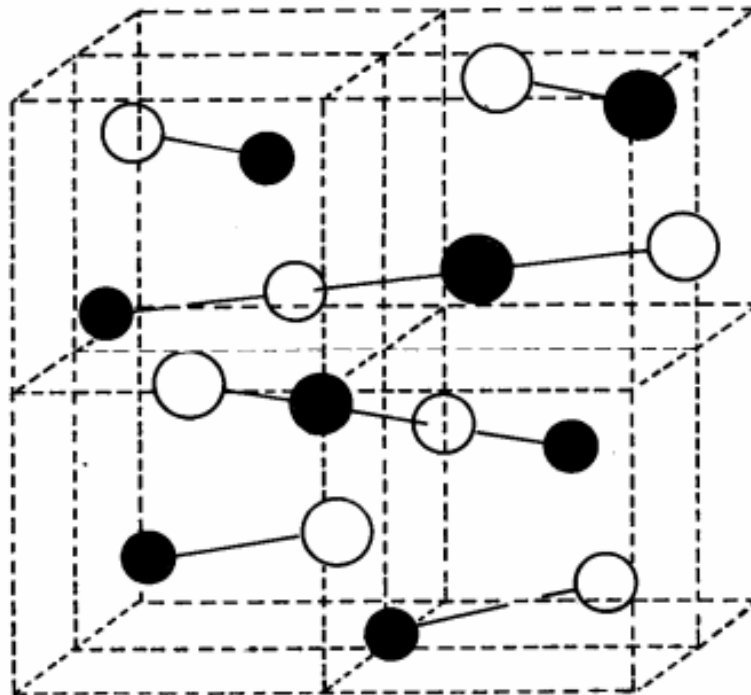


Figure I.8 : l'ordre à long portée dans les spinelles inverses, résultant à partir de l'occupation alternée des sites octaédriques par deux types de cations, seulement les cations octaédriques sont montrés.

I.4. Fondement de la théorie du champ cristallin :

L'application de la théorie du champ cristallin à la compréhension de la préférence de site occupé par des cations a été suggérée la première fois par Romeijn (1953) [30]. Il est de même que bien connu, que la densité de charge des orbitales d (fig.I.9, interagit avec la distribution de charge de l'environnement dans lequel l'ion de transition est placé. Les cinq orbitales de d (généralement désignées par d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) n'ont plus la même énergie, mais sont dédoublées selon la symétrie du champ électrostatique produit par les anions de sites particuliers dans la maille. La physique donne une explication simple pour ce dédoublement, c'est la répulsion électrostatique entre les électrons de l'orbital d, et les électrons des orbitales des anions (qui l'entourent). Des aspects du groupe théorique de la théorie du champ cristallin sont passés en revue par Craknell (1975) [31]. Dans un domaine octaédrique, le niveau d'énergie du dédoublement mène à deux groupes d'orbitales, à un triplet inférieur formé par les orbitales d_{xy} , d_{yz} , et d_{zx} un plus haut doublet avec les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ (fig.I.10). L'énergie du doublet est augmentée pendant que ces orbitales se dirigent directement aux anions, alors que l'énergie du triplet diminue, parce que les orbitales se dirigent aux régions de basse densité électronique. La différence d'énergie entre le triplet et le doublet est donnée par $10Dq$, ou Δ .

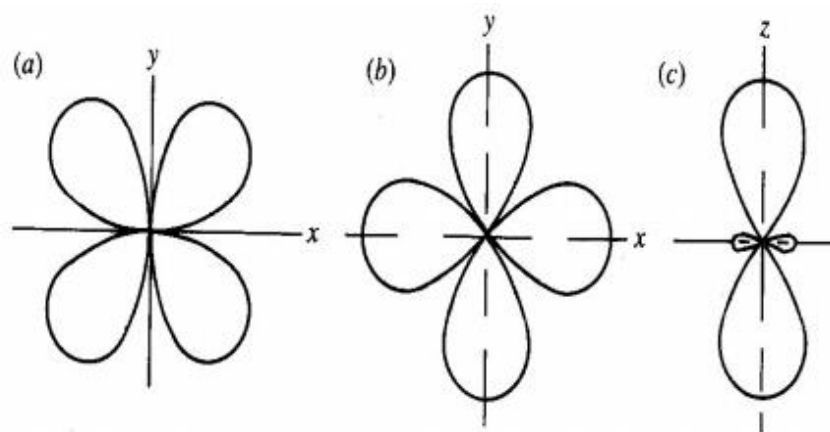


Figure I.9 : Géométrie spatiale des orbitales d :

(a) d_{xy} , (b) $d_{x^2-y^2}$ et (c) d_{z^2} .

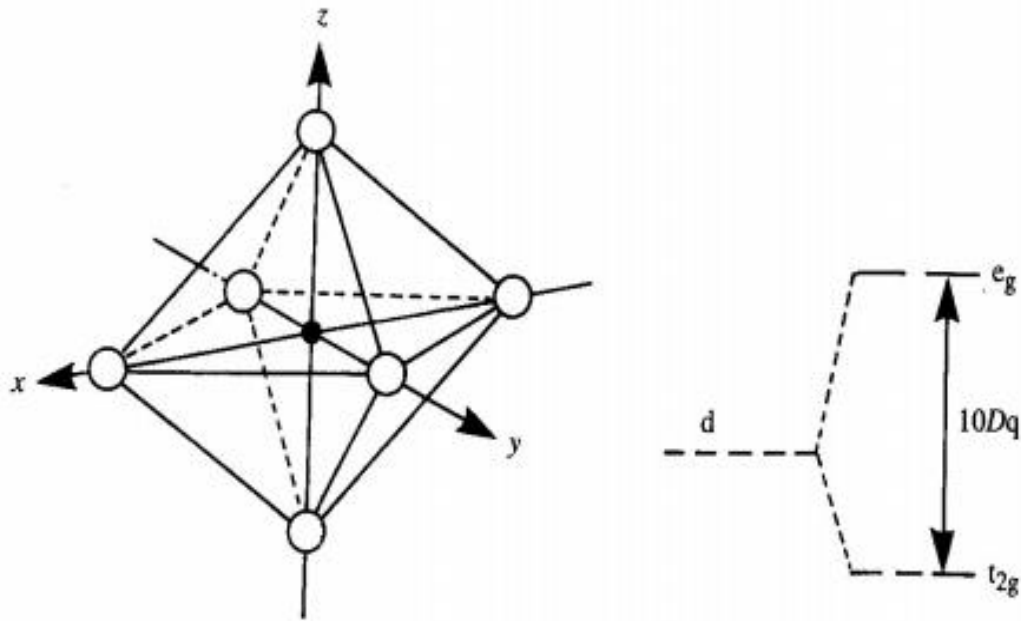


Figure I.10 : Cation de métal de transition dans un domaine octaédrique et le diagramme de niveau d'énergie correspondant.

Les règles de Hund déclarent que les états d'électron avec le plus grand $(2S+1)$ sont les plus stables, et de ceux, le plus stable est celui avec la plus grande L . Ceci a une tendance à l'état élevé de spin (H S) c'est-à-dire avec le nombre le plus élevé d'électrons spins dépariés. Pour d^1, d^2 et d^3 les cations dans les sites octaédriques, l'énergie à plus bas triplet est occupée par les électrons dépariés, l'état d^3 (V^{2+}, Cr^+, Mn^{4+}) a l'énergie de stabilisation la plus élevée, voir tableau 1.4. Ni^{2+} avec la configuration d^8 (le triplet occupé par les six électrons appariés et le doublet par deux électrons dépariés) sera également stable dans la coordination octaédrique.

Tableau I.4 : Energies de stabilisation du champ cristallin des cations de métal de transition en sites octaédriques et tétraédriques dans la structure spinelle [13].

Nombre l'électron d	Termes théoriques de Dq			L'énergie estimée du site octaédrique préféré en eV
	Octaèdre	Tétraèdre	Cation	
1	4	6	Ti^{3+}	0.33
2	8	12	V^{3+}	0.53
3	12	8	V^{2+}	1.37
			Cr^{2+}	2.02
4	6b	4	Mn^{3+}	1.10
			Cr^{2+}	0.74
5	0	0	Fe^{3+}	0
			Mn^{2+}	0
6	4	6	Fe^{2+}	0.17
			Co^{3+}	0.82
7	8	12	Co^{2+}	0.09
8	12	8	Ni^{2+}	0.99
9	6b	4	Cu^{2+}	0.68
10	0	0	Zn^{2+}	0

^a à partir de McClure(1957).

^b Jahn-Teller stabilisation additionnelle.

Dans le cas des sites tétraédriques, ce dédoublement est inversé, le doublet a une énergie inférieure que le triplet, fig.I.11. La différence d'énergie de cations de coordination tétraédrique est une fraction (4/9) que ce pour la coordination octaédrique. Les orbitales d demie remplie (Mn^{2+} et Fe^{3+}) dans l'état élevé de spin ont une configuration sphérique de **d** avec une préférence particulière pour l'une ou l'autre coordination. Plusieurs études quantitatives [32,33] ont permis une évaluation directe de l'importance de cette contribution aux distributions des cations dans les spinelles. Si l'énergie du dédoublement du champ cristallin est grande, elle devient plus favorable pour remplir le triplet inférieur des orbitales, de cette façon le spin total diminue. C'est la configuration bas-spin, fig.I.12. L'ion $Rh^{3+}(4d^6)$ dans la coordination octaédrique peut adapter la configuration $(t_{2g})^6$ (c'est à dire, avec les six électrons pariés dans le triplet inférieur), avec le moment magnétique total égal à zéro. L'état du haut- spin est $(t_{2g})^4 (e_g)^2$, qui peut être schématiquement indiqué comme :

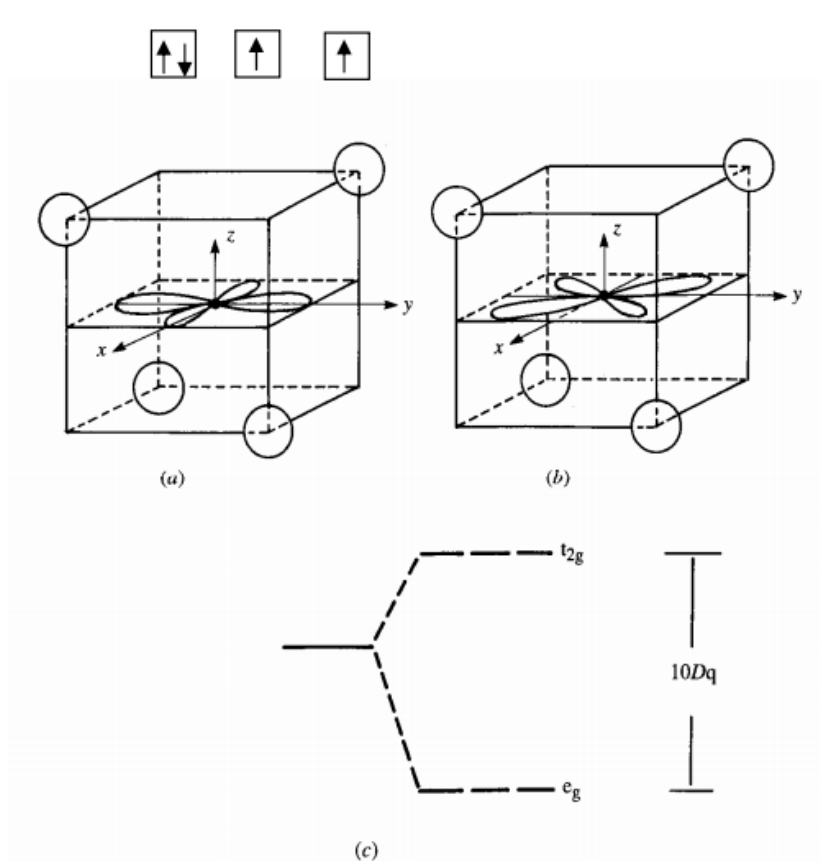


Figure I.11: cation de métal de transition dans une coordination tétraédrique.

(a) $d_{x^2-y^2}$, (b) d_{xy} et (c) diagramme de niveau d'énergie.

Il s'avère que la théorie du champ cristallin explique en juste tous les résultats expérimentaux dans les spinelles. En fait toutes les chromites connues ont une distribution normale est compatible à la valeur élevée du domaine de stabilisation de l'énergie d'octaèdre calculé pour Cr ($s=3/2$). Dans les ferrites l'arrangement dépend vraiment de cation divalent, puisque Fe^{3+} n'a aucune énergie de stabilisation du champ cristallin. Quand le cation divalent ne montre également aucune préférence claire, des ferrites avec δ entre zéro et une (ferrite mixte) sont obtenus. Il semble improbable, à première vue que la théorie du champ cristallin devrait pouvoir expliquer des distributions de cation quand sa valeur (vers 2 eV pour Cr^{3+} , la valeur la plus élevée dans les cations de métal de transition) est comparée à celle d'autres contributions, particulièrement l'énergie de Madelung. Les variations de u entre distribution normale et inverse sont certainement plus grandes que 0.005, mais il est évident donc l'influence dominante que si les paramètres de maille adaptent ces différences, menant à une énergie électrostatique totale pratiquement inchangée, l'influence de l'orbitale d de dédoublement devient dominante [34, 35].

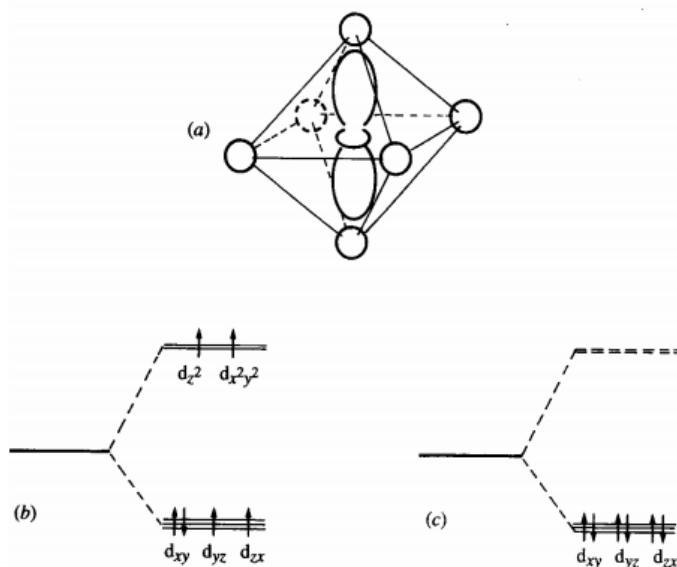


Figure I.12 : effet de champ cristallin fort en configuration spin de Rh^{3+} ($4d^6$) : (a) l'orbital dans un site octaédrique d_{z^2} ; (b) configuration haut spin ; et (c) configuration bas spin

Le dernier facteur à discuter est l'effet de polarisation, peut-être simplement considéré comme degré de la densité de charges électroniques autour d'un ion, et peut résulter de beaucoup de causes. Les deux cas extrêmes, c'est-à-dire la distorsion négligeable et le déplacement efficace d'un ion vers son voisin, provoquent un lien purement covalent et purement ionique, respectivement. En ce qui concerne des ions de métal de transition dans les spinelles, on s'attend à ce que seulement les ions de symétrie sphérique. (d^5 et d^{10}) puissent montrer une tendance pour la covalence. Dans ce cas, les sites tétraédriques sont préférés. Les cations qui montrent l'affinité covalente pour les environnements tétraédriques sont Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} et plus fortement le Zn^{2+} et Cd^{2+} . Les spinelles précédant les cations précédents tendent donc à être inverses, alors que ceux avec les derniers tendent à être normaux. La configuration réelle est le résultat de beaucoup de facteurs agissant l'un sur l'autres; très souvent, la différence dans l'énergie totale entre les distributions normales et inverses est très petite, l'exemple typique est $NiAl_2O_4$ [36, 12], l'énergie de Madelung espéré pour une distribution normale (Ni)[Al_2O_4], est 1.08eV; d'autre part, l'énergie de stabilisation du champ cristallin pour le Ni^{2+} en sites octaédriques (arrangement inverse) est 0.91eV. En conséquence, $NiAl_2O_4$ est un spinelle mixte, avec une valeur δ (0.7) près de la distribution au hasard (0.67). Dans les ferrites inverses, l'occupation de site octaédrique pour deux types de

cations (divalent et trivalent) peut mener à l'ordre à longue portée, ou (001) plans successifs des sites octaédriques sont occupés alternativement par des cations de D et de T. Dans ce cas, il y a deux sous réseaux ioniques sur les sites octaédriques fig.I.13.

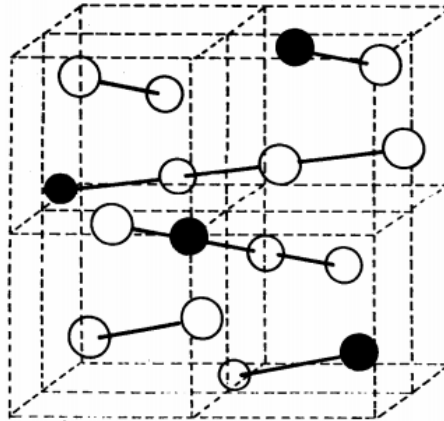


Figure I.13 : Ordre à longue portée dans les spinelles pour le rayon 1/3 des cations en sites octaédriques.

Il y a également une évidence que quand le rapport des deux cations sur des sites B est 1/3, l'ordre à longue portée peut être établi. Chaque rangée des cations octaédriques dans les directions (110) contient les cations B, fig.I.13. Un exemple est $Fe(Li_0FeO)O_4$; La transition à distribution aléatoire de Li et Fe sur les sites octaédriques B se produit entre 1008 et 1028 K. Un autre type d'ordre de cation peut se produire quand il y a un rapport de 1/1 des cations sur les sites tétraédriques, dans la quelles les cations alternent sur ces sites. Cette structure a été observée dans $Li_{0.5}Fe_{0.5}(Cr_2)O_4$.

I.4.1 Couplages AB, BB et AA :

Les couplages magnétiques dans les oxydes spinelles sont de type super échange. Le relai du couplage de super échange est l'anion O-2 [37]. Le signe et la force du couplage entre deux ions dépendent des états du cation hybrides avec les états de l'anion, ainsi que du nombre d'électrons dans la couche 3d selon les règles empiriques de Goodenough-Kanamori [38]. En conséquence, l'intensité du couplage dépend de la nature des deux cations, mais aussi de la longueur et de l'angle des liaisons Me-O-Me. 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 ferromagnétique ou antiferromagnétique et de l'intensité des couplages de super

échange entre cations des sites A et des sites B (couplage A-B), entre cations des sites A (couplage A-A) et entre cations des sites B (couplage B-B). Les deux couplages les plus importants sont les couplages A-B (toujours antiferromagnétique) et B-B (le plus souvent antiferromagnétique) entre premiers voisins.

I.5.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.5 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.5: Valeurs des moments à saturation expérimentales et théoriques 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

Les batteries Li-ion rechargeables largement utilisées comme sources d'énergie pour les dispositifs électroniques sont basées sur le stockage réversible d'atomes de Li dans les structures cristallines des matériaux d'anode et de cathode [39].

L'insertion d'ions lithium dans les alliages $LiAl$ et $LiMnO_2$ dans les cellules $LiAl / LiMnO_2$ a été étudiée en combinant des données de diverses techniques incluant: techniques électrochimiques (voltampérométrie cyclique, cyclage galvanopotentiostatique), technique d'émission acoustique (AE) et analyses XRD. Le but de cette étude était d'examiner la faisabilité des mesures AE pour la caractérisation du vieillissement des cellules lithium-ion.

L'objectif était de détecter et de se renseigner sur les processus électrochimiques et structuraux qui apparaissent dans l'électrode négative en lithium aluminium.

Le spinelle lithié se distingue de la spinelle idéal $LiCo_2O_4$ avec la structure $MgAl_2O_4$ par la quantité du lithium stocké dans le cristal. Dans le spinelle idéal, le lithium est situé sur sites tétraédriques 8a. La phase spinelle a été étudiée comme alternative matériau de cathode car il fonctionne à une tension d'intercalation inférieure, peut-être supprimer la décomposition de l'électrolyte. La faible électroactivité limite son application pratique, cependant. Pour les applications électrochimiques service.

Référence :

- [1] C. A. Jouenne –Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux–Ed. Septima, Paris (1990).
- [2] S. M. Yunus, H.-S. Shim, C.-H. Lee, M.A. Asgar, F.U. Ahmed and A.K.M. Zakaria, J. M. M. M 40 (2002)
- [3] J. Dorman , J. Phys. Condens. Matter. 2, 1223 (1990).
- [4] D. Fiorani . Phys. Rev. B 30, 1776 (1984)
- [5] J. K. Srivastava . Phys. Lett. A 121, 322 (1987).
- [6] P. Barahonaa and O. Penaa, Physica B 384, 74 (2006).
- [7] G. M. Kalvius, O. Hartmann, D.R. Noakes, F.E. Wagner, R. Wappling, U. Zimmermann,
- [8] J. Wittlinger, S. Werner, H. Schulz, Acta. Crystallogr. Sect. B. Struct. Sci. 54 (1998) 714.
- [9] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W Grimes, J. Am. Ceram. Soc. 82 (2004) 3279.
- [10] S. Brice-Profeta, *Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie* (2004).
- [11] R. Valenzuela, *A Working Approach–Ed. Saunders Company* (1973).
- [12] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, –*Materials Science and Technology B 3* (1994).
- [13] D.C. Johnston, H. Prakash, W.H. Zachariasen, R. Viswanathan, Mater. Res. Bull. 8 (1973) 777.
- [14] R.W. McCallum, D.C. Johnston, C.A. Luengo, M.B. Maples, J. Low Temp. Phys. 25 (1976) 177.
- [15] Encyclopédie Universalis, rubrique Ferrite.
- [16] D.L. Young, H. Moutinho, Y. Yan, T.J. Coutts, J. Appl. Phys. 92 (2002) 310.
- [17] R.G. Gordon, MRS Bull. 25 (2000) 52.
- [18] Z. Yan, H. Takei, J. Cryst. Growth 71 (1997) 131.
- [19] D.R. Kammler, T.O. Mason, D.L. Young, T.J. Coutts, D. Ko, K.R. Poeppelmeier, D.L. Williamson, J. Appl. Phys. 90 (2001) 5979.
- [20] R.J. Hill, G.R. Craig, G.V. Gibbs, Phys. Chem. Minerals 4 (1979) 317.
- [21] D.L. Anderson, Science 223 (1984) 374.
- [22] Y.M. Chiang, W.D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 271.
- [23] C. Chazel, *Thèse de doctorat, Université BORDEAUX* (2006).

- [24] M. Wakaki, K. Wakamura & T. Arai-Ternary and Multinary compounds in the 21st Century-IPAP Books 1 (2001).
- [25] G. Garg, S. Bobev & A.K. Ganguli, *Solid State Ion.* 146195–198(2002)
- [26] S. Krupicka et P. Novak, *Ferromagnetic Materials*, vol. 3. Amsterdam: North-Holland, (1982).
- [27] R. Valenzuela–Magnetic Ceramics–Instituto de Investigaciones en Materiales, National University of Mexico, (1993).
- [28] Shang-Di Mo, Lizhi Ouyang, W. Y. Ching, Isao Tanaka and Yukinori Koyama & Ralf Riedel. *Phys. Rev. Letter.* vol. 83, N 24 (1999).
- [29] E. J. Verwey, P. W. Haayman, & F. C. Romeijan *J.Chem. Phys.*, vol. 15,(1947).
- [30] M. Iizumi, T. F. Koetzle, G. Shirane, S. Chikazumi, M. Matsui, & S. Todo, *Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 38, 2121-2133, (1982).
- [31] J. M. Zuo, J. C. H. Spence, et W. Petuskey, *Phys. Rev. B*, Vol. 42, 8451-8464, (1990).
- [32] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, vol. 102, 1008-1013, (1956).
- [33] J. Garica, G. Subias, M. G. Proietti, H. Renevier, Y. Joly, J. L. Hodeau, J. Blasco, M. C. Sanchez, et J. F. Berar, *Phys. Rev. Lett*, vol. 85, 578-581, (2000).
- [34] C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, & Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 122,6263-6267 (2000).
- [35] A. A. Pandit, S. S. More, R. G. Dorik & K. M. Jadhav *Bull. Mater. Sci.*, vol.26, No 5, 517-521 (2003).
- [36] V. Baron, J. Gutzmer, H. Rundlof, & R. Tellgren, *American Mineralogist*, vol.83, 786 -793 (1998).
- [37] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'aubigné, & S. Tarenko, *Phys. Rev. Lett.*, 79, 511, (1997).
- [38] S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J. B. Ketterson, B.-J. Kim, Y. C. Kim, & J.-H. Jung, *Phys. Rev. B*, 66, 033303, (2002).
- [39] Gholamabbas Nazri and G. Pistoia. *Lithium batteries : science and technology*. Kluwer Academic Publishers, Boston, (2004).

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 physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement à la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). Pour décrire un matériau. Il faut savoir ces propriétés (structurales, magnétiques...), et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et les ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger. [1].

II.2. Equation de Schrödinger d'un cristal :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions lourds de charges positives et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés des particules (ions+électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger :

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

Tel que :

- E est l'énergie de l'état fondamental du cristal.

- $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ la fonction propre, elle contient toute l'information du système.

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

($i = 1 \dots N_e$) représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons et

($i = 1 \dots N\alpha$) sont les coordonnées des noyaux, est le nombre des atomes dans le système.

- \mathbf{H} est l'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\mathbf{H}_{\text{tot}} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_N + U_{e-e} + U_{N-N} + U_{e-N} \quad (\text{II-3})$$

Dans laquelle les termes \mathbf{T}_e , \mathbf{T}_N , U_{e-e} , U_{N-N} , U_{e-N} correspondent respectivement à :

- $T_e = \sum_{i=0}^{N_e} T_i = \sum_{i=0}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right)$: est l'énergie cinétique des électrons (m : la masse de l'électron). (II-4)

- $T_N = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=0}^{N_{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right)$: L'énergie cinétique totale des noyaux (M_{α} la masse du noyau). (II-5)

- $U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij}$: L'énergie d'interaction des électrons deux par deux. (II-6)

- $U_N = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta}$: L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux (z_{α} et z_{β} sont les nombres atomiques des noyaux α et β). (II-7)

- $U_{e-N} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} U_{i\alpha}$: L'énergie d'interaction noyaux – électrons. (II-8)

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

$$\begin{aligned} & (T_e + T_N + U_e + U_N + U_{e-N}) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N\alpha}) \\ & = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N\alpha}) \end{aligned} \quad (\text{II-9})$$

L'équation de Schrödinger (II.1) contient $3(Z+1)N\alpha$ variables, $N\alpha$ étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, En posant $Z=14$, le nombre des variables sera égal 2.10^{24} . Il est évident qu'on ne peut pas

obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant à un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c.-à-d. pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quand aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance [2].

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que $T_z = 0$ et $U_z = 0$ nous pouvons définir une fonction d'onde ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau Hamiltonien, c'est l'Hamiltonien des électrons qui est donnée par :

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

Avec :

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

U_{e-e} : L'énergie de répulsion entre les électrons.

U_{e-z} : L'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 :

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

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.

L'équation (II.12) obtenue décrit un problème à N corps dont la résolution ne peut être qu'approximative.

Une approche qui a eu du succès a été la réduction de l'équation (II.12) à un problème à un seul corps, comme la montre l'approximation de *Hartree-Fock* [3,4].

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

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'Hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'Hamiltoniens 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 :

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

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

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

Avec

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

Le système d'équations (II.17) se résout de manière auto-cohérente. Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équations d'un seul électron. 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 [5] 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 [5].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_2) \\ \Psi_1(\vec{r}_3) & \Psi_2(\vec{r}_3) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_3) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(\vec{r}_{Ne}) & \Psi_2(\vec{r}_{Ne}) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.20})$$

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

Cette approximation 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, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficiles à appliquer.

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

Le concept fondamental de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT et que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de la densité ainsi le problème à (n) électrons est étudié dans l'espace de $\rho(\vec{r})$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de la fonction d'onde Ψ . C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas-Fermi (1927) [6, 7].

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théories fondamentales exactes de Hohenberg-Kohn en 1964 qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

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 [6]. 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 radicale 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 [7] :

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

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 [8] 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 :

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965 par Hohenberg et Sham ; elle consiste à réduire le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de la structure de Bandes, son idée fondamentale est que les propriétés exactes du système fermé, formé de noyaux positionnés dans des sites fixes. Malgré sa formulation exacte du système électronique, la DFT ne prétend pas à calculer la vérité.

L'Hamiltonien général est écrit dans l'approximation de Born-Oppenheimer en négligeant les interactions entre les cœurs d'atomes. Il est composé de trois parties : l'énergie cinétique, le potentiel et l'interaction de Hartree.

$$H = T + V + U \quad (\text{II .22})$$

$$T = - \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (\text{II .23})$$

$$V = \sum_{i=1}^n V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (\text{II .24})$$

$$U = \sum_{i+j=1}^n V_{el-el}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (\text{II .25})$$

$$V_{el-el}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \left[\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] = \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II .26})$$

Les deux premiers termes (cinétique et potentiel) sont à un seul centre alors que le troisième terme (interaction coulombienne) est à deux centres. Cette remarque verra son importance dans la suite du développement.

Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

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 :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F(\rho) + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II .27})$$

$$F = \langle \varphi | T + U | \varphi \rangle \quad (\text{II .28})$$

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.

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité, $F(\rho)$, indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$.

On fait appel à l'approximation de **Hartree**, on trouve :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[\rho] \quad (\text{II .29})$$

$G[\rho]$: Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree.

Par ces théorèmes, **Hohenberg** et **Kohn** déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique. La **DFT** dit que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $F[\rho]$.

Théorème 02 :

Le minimum de la fonctionnelle d'énergie totale $E[\rho]$ du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$, par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II .30})$$

Hohenberg et **Kohn** ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E(\rho_0)$ 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 :

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction, mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham.

L'équation est donnée par [9] :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II .31})$$

$\Psi_i(\vec{r})$: La fonction d'onde de l'électron i

$V_{ion}(\vec{r})$: Représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: Représente le terme de **Hartree** donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \quad (\text{II .32})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} par rapport à la densité :

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

Alors les équations de **Kohn-Sham (K-S)** s'écrivent sous la forme :

$$H \Psi_i(\vec{r}) = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II .34})$$

Donc la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II .35})$$

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

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équation de la forme suivante :

Hamiltonien de Kohn -Sham :

$$H_{k-s} = \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{II .36})$$

L'équation de Schrödinger s'obtient comme suivant :

$$|H_{k-s} \Psi_i| = |E_i \Psi_i| \quad (\text{II .37})$$

Les différentes méthodes de calcul de la structure électronique et qui sont fondés sur la DFT peuvent être classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Ces dernières sont décrites par :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II .38})$$

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: 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 :

$$(H - \Phi_i S) C_{ij} = 0 \quad (\text{II .39})$$

$$H_{ij} = \int dv \Phi_j H \Phi_i \quad (\text{II .40})$$

$$S_{ij} = \int dv \Phi_i \Phi_j \quad (\text{II .41})$$

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 [10].

II.6. L'approximation de la densité locale LDA :

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est celle de la densité locale (LDA). L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non homogène à une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II .42})$$

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 :

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II .43})$$

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho] \quad (\text{II .44})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [11] :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II .45})$$

II.6.1. La généralité de L'approximation LDA (LSDA)

Introduction du spin (La LSDA) :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie naturellement à la LSDA ou S désigné le spin électronique,

* Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté Supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange - corrélation E_{xc} ; devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas [12,13] :

$$E_{xc}^{LSDA} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{xc}^{LSDA} (\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II .46})$$

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.

Amélioration, sur l'approximation locale.

II.7. L'approximation du gradient généralisé GGA :

L'approximation du gradient [14,15] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de \mathbf{r} qu'à travers la densité $\rho(\mathbf{r})$. dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(\mathbf{r})$ que son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Ainsi on écrit :

$$E_{xc}^{GGA} [\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA} [\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II .47})$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. À titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [16,17]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LSDA [18].

II.8. 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 [19]. Le problème est dû à l'utilisation de fonctionnelles d'échange-corrélation conduisant à une mauvaise estimation de la corrélation électronique [20]. 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 conventionnels ne délocalisent 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 [21, 22, 23, 24, 25]. Parmi ces méthodes, la méthode DFT+U [26, 27] 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.

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{llm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + E^{on-site}[\{n_{llm\sigma}\}] - E^{dc}[\{N_{llm\sigma}\}] \quad (\text{II.48})$$

- 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 $\Phi_{llm\sigma}$, qui sont centrées sur un atome **I** et caractérisées par un moment angulaire l , un nombre quantique magnétique **m**, et un spin σ . Les nombres d'occupation $n_{llm\sigma}$ 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 I, i, e, $N_{ll\sigma} = \sum_m n_{llm\sigma}$.

Evaluer 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 [28, 29]. Nous n'insisterons que sur l'approche invariante d'un point de vue rotationnel proposée par Dudarev [29], qui sera désignée comme seule méthode DFT+U pour la suite des calculs. Elle conduit à la fonctionnelle d'énergie totale suivante :

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{llm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + \sum_{l,l',m,\sigma} \frac{(U_{ll} - J_{ll})}{2} (n_{llm\sigma} - n_{llm\sigma}^2) \quad (\text{II.49})$$

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

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (\text{II.50})$$

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

L'application de l'équation (II.49) 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) [30]
- ❖ 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 [31, 32].

La méthode empirique sera utilisée par la suite car elle 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.9. L'auto-cohérence dans les calculs :

Les équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la figure II.1. En introduisant une densité de départ ρ_{in} , l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S)C_i = 0$ (\mathbf{H} représente la matrice Hamiltonienne et \mathbf{S} la matrice des recouvrements) est diagonalisée en assurant que les orbitales sont orthonormales. Une nouvelle densité ρ_{out} est calculée en utilisant l'équation (II.30), si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II .51})$$

i : représente la $i^{\text{ème}}$ itération.

α : un paramètre de mélange (mixage).

La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

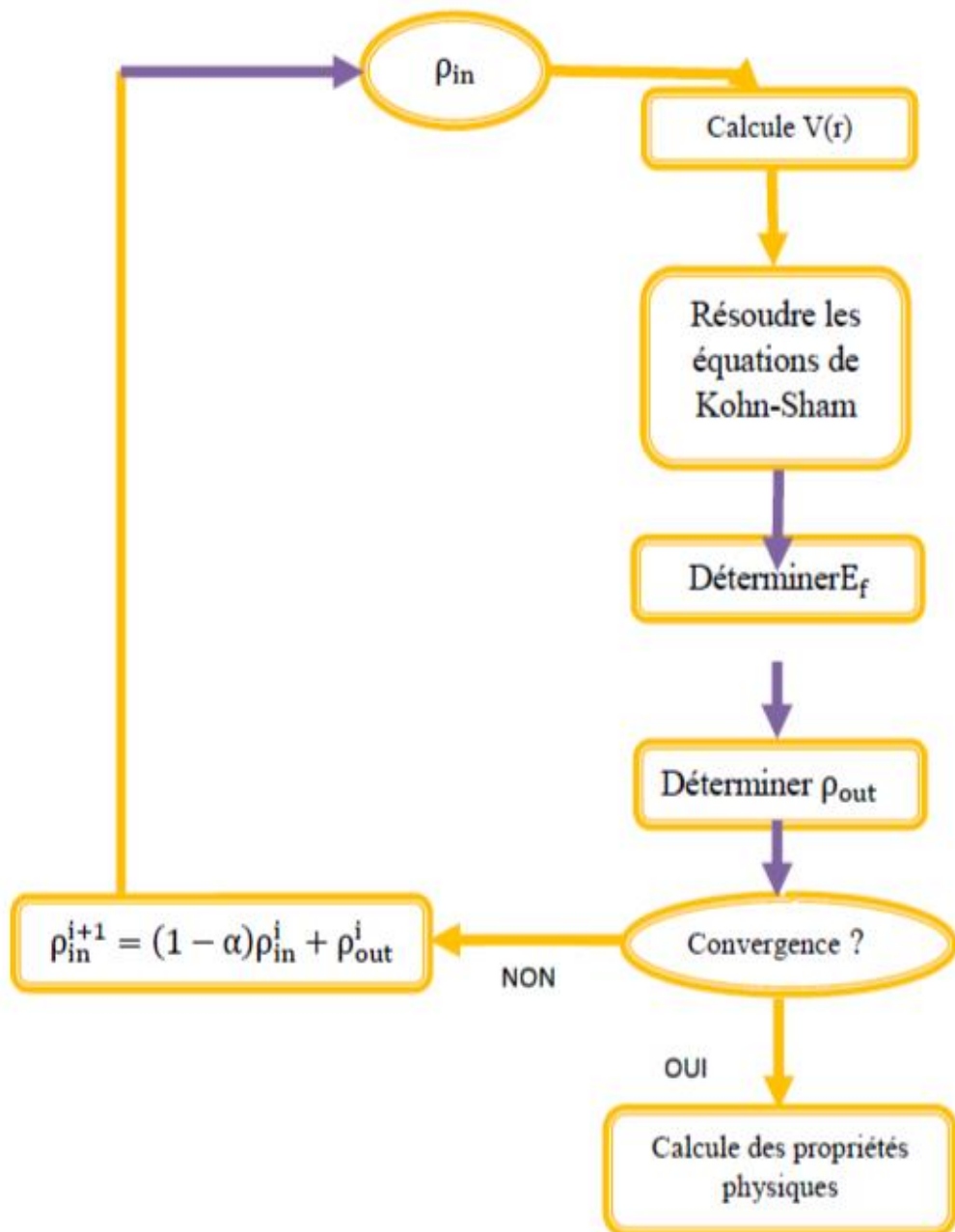


Figure II.1 : L'organigramme du calcul self consistant de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Référence :

- [1] C. Kittel. *5^e édition Dunod*. (1996).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree. *Proc Combridge Philos. Soc.* **24** (1928) 89.
- [4] V. Fock. *Z. Phys* **62** (1930) 795.
- [5] I. Hernández calderon, *New York*. (2002) 113-170.
- [6] L. H. Thomas, *Pro. Combridge Philos. Soc.* 23, 542 (1927).
- [7] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928)..
- [8] P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26** (1930) 376.
- [9] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.
- [10] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW methods: a step-by-step introduction (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U Leuven, Belgium)* (2002).
- [11] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23** (1927) 542.
- [12] P.M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **1** (1967) 567.
- [13] N. Elyashar and D.D. koelling, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5362.
- [14] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett* 55, (1985) 1665.
- [15] J. P. Perdew, *Physica B* 172, (1991) 1.
- [16] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 6671.
- [17] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 48, (1993) 4978.
- [18] P. Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* 40, (1989) 1997.
- [19] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kubler, *Phys. Rev. B* 30, 4734 (1984).
- [20] N. J. Mosey and E. A. Carter, *Phys. Rev. B* 76, 155123 (2007).
- [21] S. Massidda, A. Continenza, M. Posternak, and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 55, 13502 (1997).
- [22] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* 74, 3224 (1995).
- [23] A. Svane and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* 65, 1151 (1990).
- [24] C. Calandra and F. Manghi, *Phys. Rev. B* 50, 2074(1994).

- [25] T. Bredow and A. R. Gerson, *Phys. Rev. B* 61, 5194 (2000).
- [26] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, *J. Phys. Cond. Matt.* 9, 767 (1997).
- [27] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57, 1505 (1998).
- [28] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* 52, 5467 (1995).
- [29] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* 56, 4900 (1997).
- [30] N. J. Mosey, P. Liao, and E. A. Carter, *J. Chem. Phys.* 129, 014103 (2008).
- [31] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* 69, 165107 (2004).
- [32] A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* 70, 125426 (2004).

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 :

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence.

Quelle que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories : les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes : les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

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

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) [1] dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

1. Des sphères appelés « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon r_0 . (Région I)
2. Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Voir Fig. III.1). (Région II).

Dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées :

- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I)
- Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes et qui sont écrites sous la forme suivante :

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

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 sphériques 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.

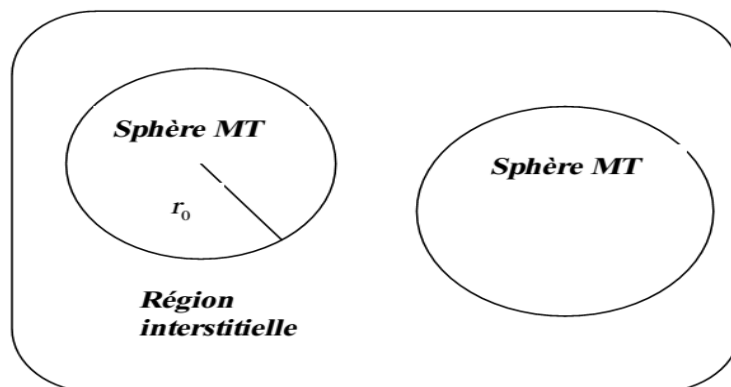


Figure III.1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions radiales définies par (III-3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [8] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.3) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est correspond à la valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [2].

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [3], nous trouvons que :

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

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_l est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients variationnelles dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région du cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie E_l , Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . Ceci signifiait 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 apportés sur la méthode APW . Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [3], ainsi que celui de Koelling et Abrman [4]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

III.3. Principe de La méthode FP-LAPW :

Ici, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW Equation (III.2), et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante [3] :

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

Dans le cas non relativiste, 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'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW:

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

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

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

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit [5] :

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

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

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O\left(E - E_l\right)^2$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O\left(E - E_l\right)^4$ [3]. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

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

- Les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation dans la méthode LAPW. Alors que dans la méthode APW il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Dans la méthode FP-LAPW le problème d'asymptote ne se pose pas, suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.
- Les fonctions de base de FP-LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieure des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle que celle de la méthode APW.

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

Comme nous l'avons vu précédemment, L'erreur commise sur la fonction d'onde (la densité de charge) est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et pour l'énergie des bandes est de l'ordre $(E - E_l)^4$. Par conséquent, le meilleur choix de E_l doit être au centre de la bande d'énergie On peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse

Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres en particulier dans les métaux alcalins, les terres rares récemment les métaux de transitions et les actinides. La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments [6].

Les fonctions augmentées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ et $U_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition d'orthogonalité n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l [7].

Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états de cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie E_l , ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes. Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur. La solution idéale dans de tels cas est l'utilisation d'un développement en orbitales locales. Ce qui permet, un traitement précis des états de cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un certain l . Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

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 continuées 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.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable.

Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergies multiples, ou le développement en orbitales locales.

III.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème de l'état semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [8]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Fig. III.2.

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

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



Figure III.2 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

III.7.2. Développement en orbital local :

Le développement de la méthode 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 en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par *Takeda* [9], *Smrcka* [10], *Petru* [11] et *Schughnessy* [12]. Récemment *Singh* [13] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

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

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

III.7.3. 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* [13] 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 :

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

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

III.7.4. Méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [14] ont apporté une amélioration 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) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

$$\Phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & r > r_0 \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{LO} U_l(r, E_l) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{array} \right\} \quad (\text{III-10})$$

- Des orbitales locales, mais d'un type différent de celui de la méthode (LAPW+LO) :

$$\Phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & r > r_0 \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{LO} U_l(r, E_l) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{array} \right\} \quad (\text{III-11})$$

Pour trouver des résultats précis, l'ensemble de la base ($APW+lo$) semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode (APW). C'est moins que dans la méthode ($LAPW+LO$). On utilise ($APW+lo$) pour les états qui convergent difficilement (états f ou d, atomes avec une petite sphère par exemple). Alors la taille de cette base est similaire en taille à celle de la méthode (APW), et le calcul converge rapidement

III.8. Le code *Wien2k* :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode $APW+lo$, implémentée dans le code *Wien2k* [15]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent 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 auto-cohérent 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 auto-cohérente.

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 $R_{M.T}^{min} \times K_{max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de \vec{K} . Les vecteurs \vec{K} qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (*I*) sont choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre $R_{M.T}^{min} \times K_{max}$ 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 auto-cohérent, 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, . . .

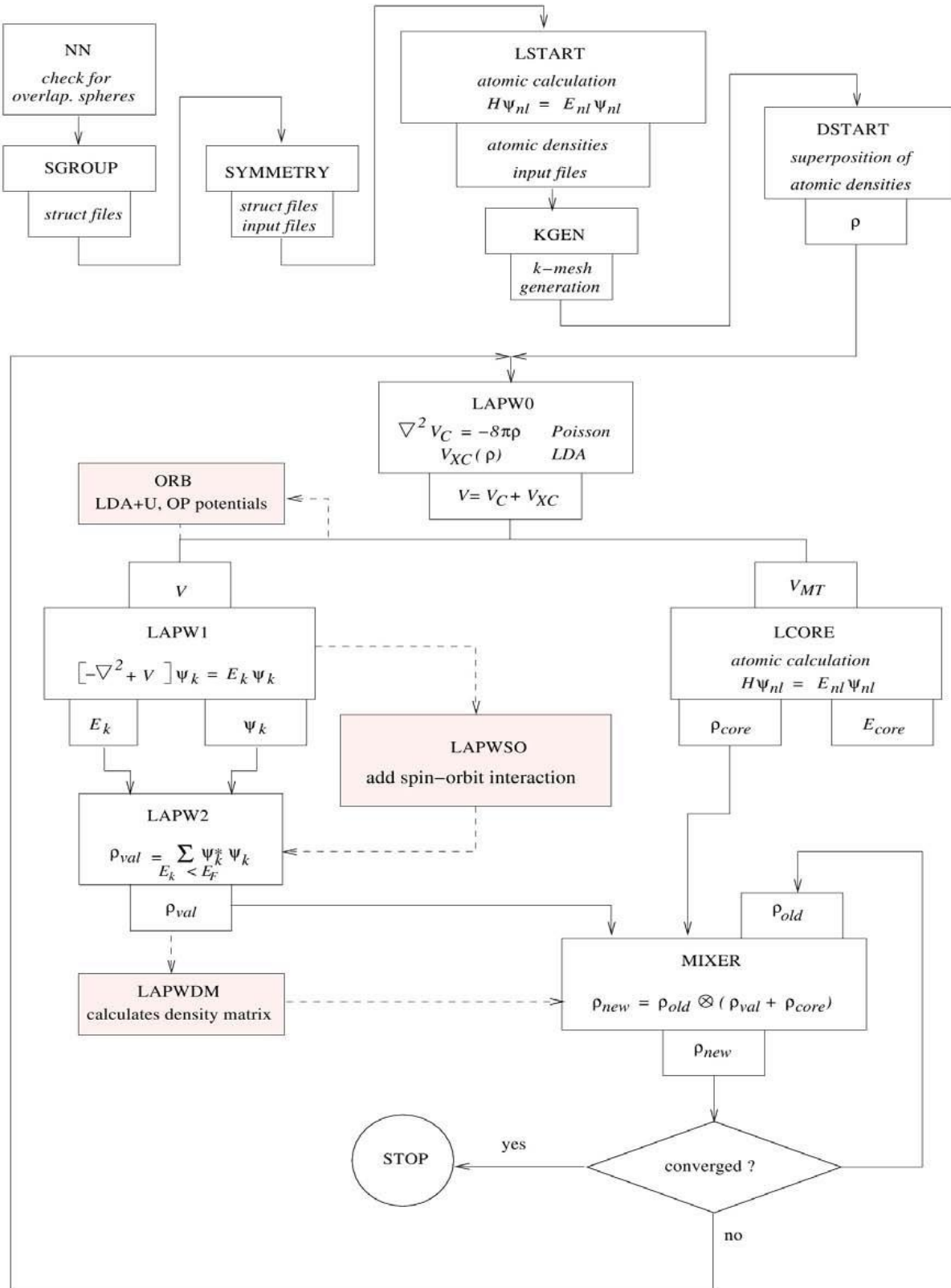


Figure III.3 : L'organigramme des programmes du code Wien2K.

Référence :

- [1] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [2] M. B. Kanoun. *These de doctorat. Univesité de Tlemcen.* (2004).
- [3] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12** (1975) 3060.
- [4] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 9881.
- [5] S. Cottenier, *ISBN 90807215* (2002) 1-4.
- [6] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 7451.
- [7] S. Goedecker, K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 8858.
- [8] R. Gaspar, *Acta Phys.* 3 (1954) 85.
- [9] T. Takeda, J. Kubler, *J. Phys. F* **5** (1979) 661.
- [10] J. Petru, L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **35** (1985) 62.
- [11] L. Smrcka, C. zech, *J. Phys. B* **34** (1984) 694.
- [12] G. R. Evans, M. I. Drby, *J. Phys. F* **14** (1987) 1671.
- [13] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 6388.
- [14] E. Sjösted, L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Commun* **15** (2000) 114.
- [15] 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

IV. Résultats et discussions

IV.1. Introduction :

Aujourd'hui, la recherche scientifique est basée essentiellement sur deux approches complémentaires : la théorie et l'expérimentation. Il restait néanmoins un inconvénient de taille : la résolution analytique des modèles physiques réalistes donc très complexes 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 calculs qui peuvent demeurer longs dans certains cas.

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales des composés spinelle LiX_2O_4 (X= Co et Ni) 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 totales et partielles) pour ce composé, et enfin les propriétés magnétiques.

La configuration électronique de chaque élément est :

[Li]: $1s^2 2s^2$.

[Ni]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$.

[Co]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2 3d^7$.

[O]: $1s^2 2s^2 2p^4$.

IV.2. Détails des calculs

Nous avons effectué 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 les différentes adoptions 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 the 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].
- L'approximation mBJ (modified Becke-Johnson) [7].

Dans le cadre de la méthode des ondes planes 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*) $R_{MT}.K_{max} = 9$ (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 autocohérents (*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 effectués 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} , $R_{M.T}(X)$ tel que $X = Co, Li$ et O du composé $LiCo_2O_4$ dans la phase cubique.

<i>Le composé</i>	<i>Approximation</i>		$R_{M.T}$	$R_{M.T} \times K_{\max}$	K_{points}
<i>LiCo₂O₄</i> <i>227 _ Fd $\bar{3}m$</i>	GGA	Normal	<i>Li</i> : 1.62 <i>Co</i> : 1.92 <i>O</i> : 1.65	9	800
		Inverse	<i>Co (Tetra)</i> :180 <i>Li (Octa)</i> :1.71 <i>Co (Octa)</i> :1.80 <i>O</i> : 1.55	9	800
	GGA+U	Normal	<i>Li</i> : - <i>Co</i> : - <i>O</i> : -	9	800
		Inverse	<i>Co (Tetra)</i> :1.84 <i>Li (Octa)</i> :1.75 <i>Co (Octa)</i> :1.84 <i>O</i> : 1.58	9	800

Tableau IV.2 : Les valeurs de $R_{M.T} \times K_{\max}$, K_{points} , $R_{M.T}(X)$ tel que $X = Ni, Li$ et O du composé $LiNi_2O_4$ dans la phase cubique.

<i>Le composé</i>	<i>Approximation</i>		$R_{M.T}$	$R_{M.T} \times K_{\max}$	K_{points}
<i>LiNi₂O₄</i> <i>227 _ Fd $\bar{3}m$</i>	GGA	Normal	<i>Li</i> : 1.167 <i>Ni</i> : 1.94 <i>O</i> : 1.67	9	800
		Inverse	<i>Ni (Tetra)</i> :1.84 <i>Li (Octa)</i> :1.71 <i>Ni (Octa)</i> :1.84 <i>O</i> : 1.58	9	800
	GGA+U	Normal	<i>Li</i> : - <i>Ni</i> : - <i>O</i> : -	9	800
		Inverse	<i>Ni (Tetra)</i> :1.86 <i>Li (Octa)</i> :1.87 <i>Ni (Octa)</i> :1.86 <i>O</i> : 1.6	9	800

IV.3. Les propriétés structurales des composés LiX_2O_4 (X=Co et Ni):

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant 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 tels 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 [8] 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 des composés LiX_2O_4 (X=Co et Ni):

La structure du spinelle est basée sur une cellule élémentaire cubique à faces centrées (CFC) d'anions O^{2-} de formule générale AB_2O_4 , où A et B sont des cations divalents (A^{+2}) et trivalents (B^{+3}), respectivement. Dans la structure spinelle normal, les cations A^{+2} occupent 1/8 du Tétraèdre CFC sites (T_d) tandis que les B^{+3} occupent 16 des 32 sites octaédriques disponibles (O_h). On observe également une structure spinelle inverse dans laquelle les cations B^{+3} sont également répartis entre les sites octaédriques et tétraédriques, tandis que les cations A^{+2} occupent l'autre moitié des sites octaédriques. Dans ce cas, la cellule unitaire est huit fois supérieure à celle du spinelle normal. Ces deux structures peuvent être écrites sous la forme $[A]_X [B_2]_Y O_4$ et $[B]_X [AB]_Y O_4$, où X et Y désignent les sites T_d et O_h , respectivement pour la structure spinelle normal et inverse.

Les composés LiX_2O_4 (X=Co et Ni) cristallisent dans une structure CFC avec le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (n=227)

La représentation schématique de la structure LiX_2O_4 (X=Co et Ni) est comme suit :

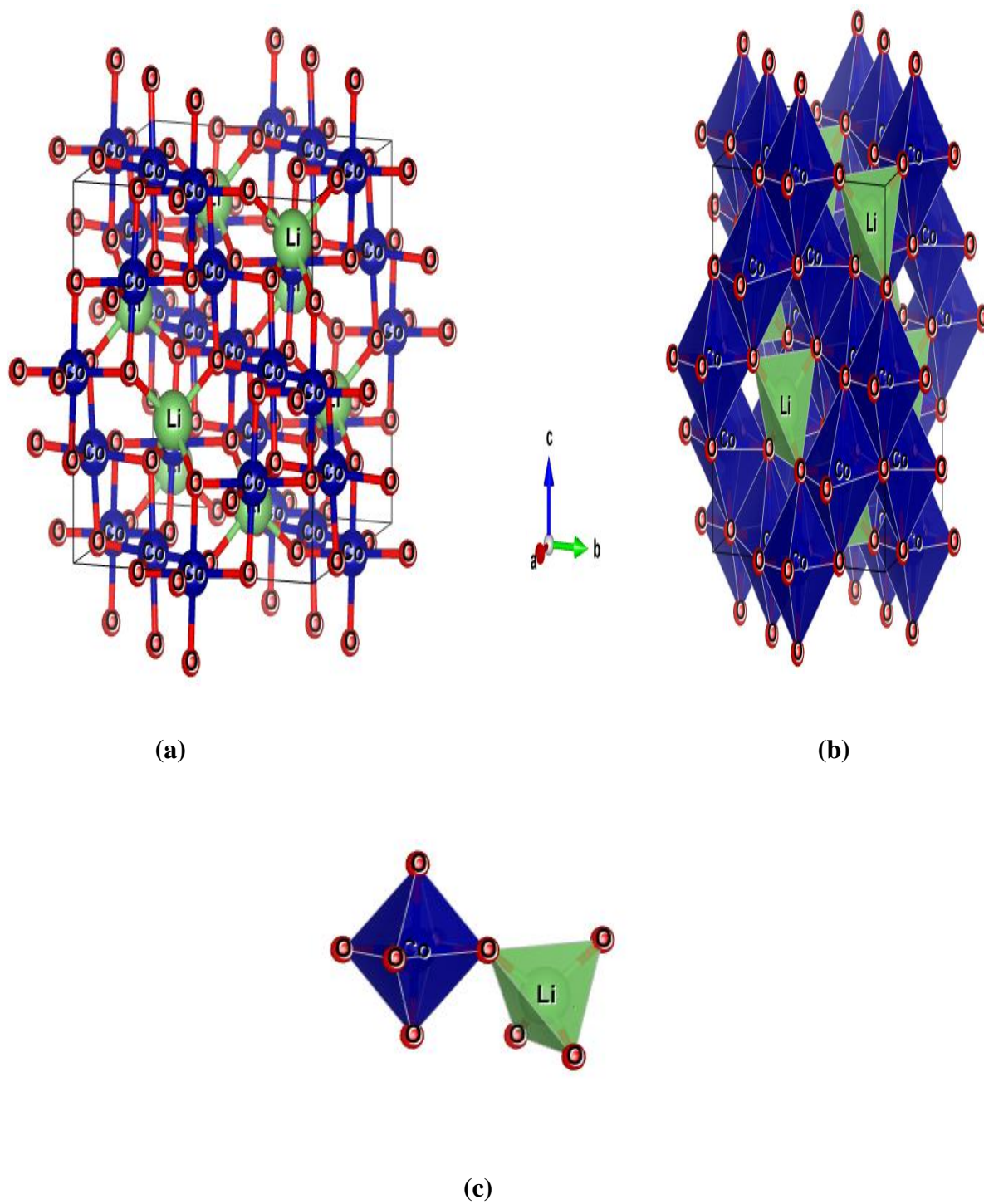


Figure. IV.1. : (a) La structure cristalline du composé normal LiCo_2O_4 . (b) et (c) les sites octaédriques et tétraédriques. Co : Bleu, Li : Vert, O : rouge.

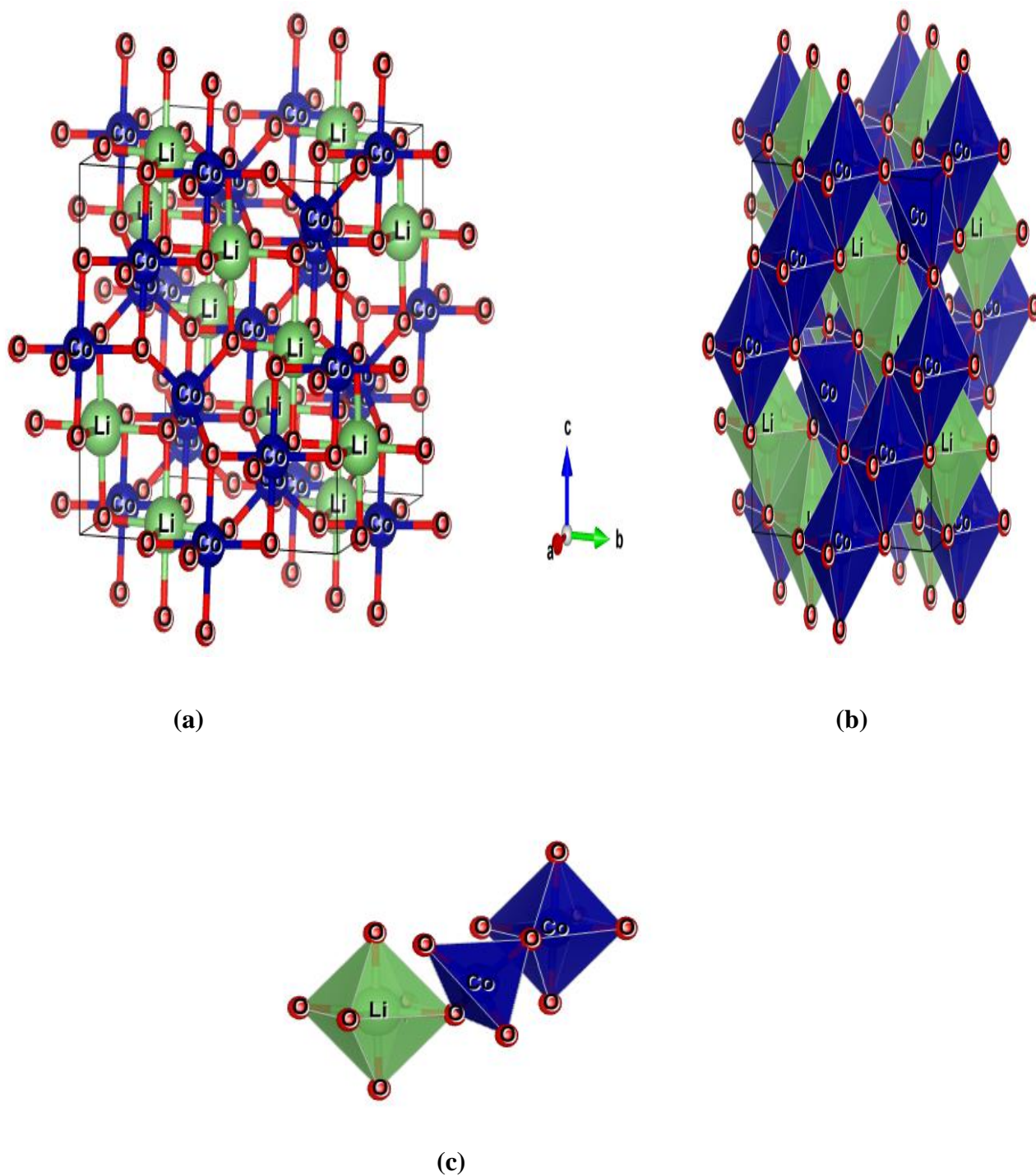


Figure. IV.2. : (a) La structure cristalline du composé inverse LiCo_2O_4 . (b) et (c) les sites octaédriques et tétraédriques. Co : Bleu, Li : Vert, O : rouge.

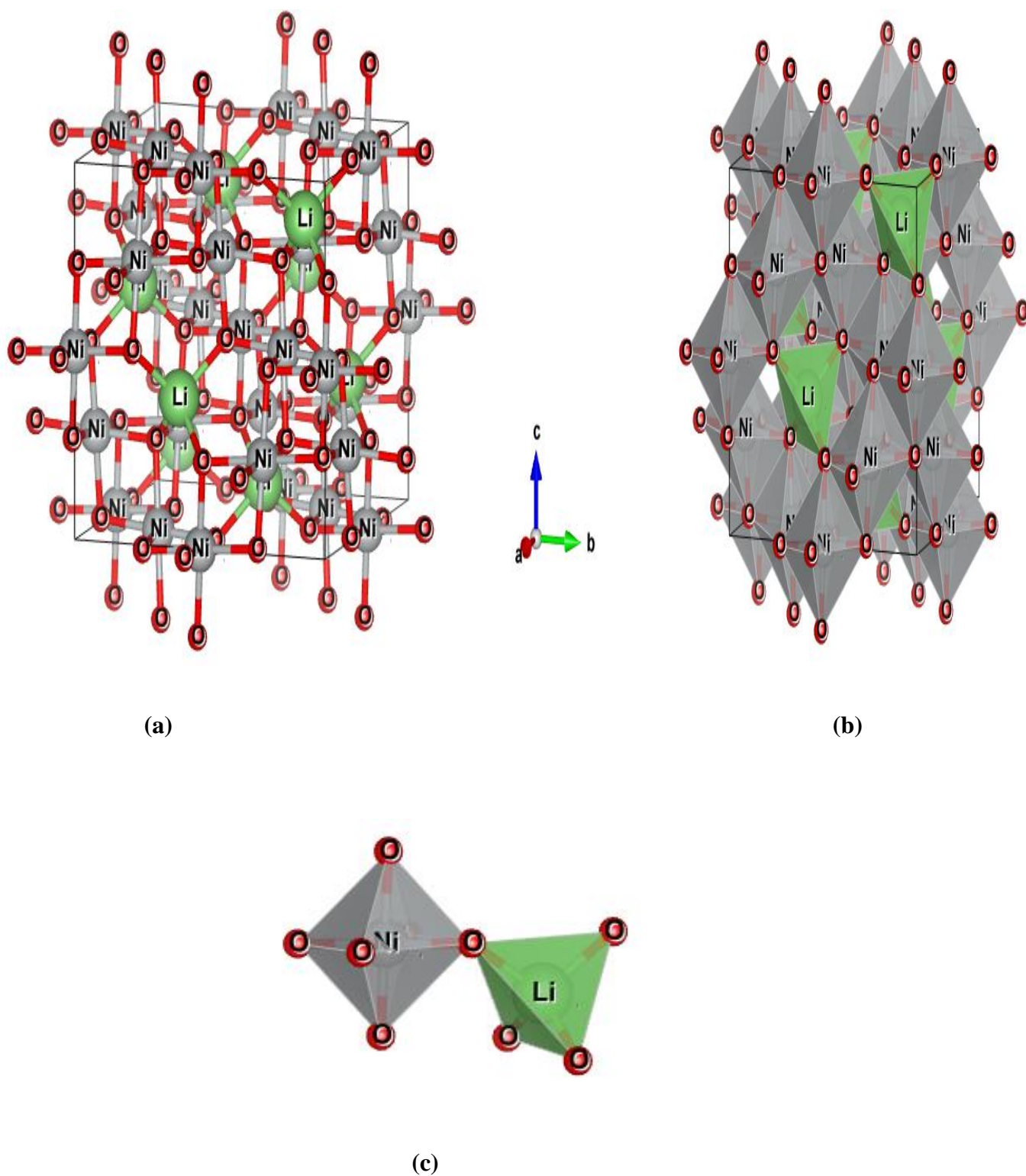


Figure. IV.3. : (a) La structure cristalline du composé normal LiNi_2O_4 . (b) et (c) les sites octaédriques et tétraédriques. **Ni** : Gris, **Li** : Vert, **O** : rouge.

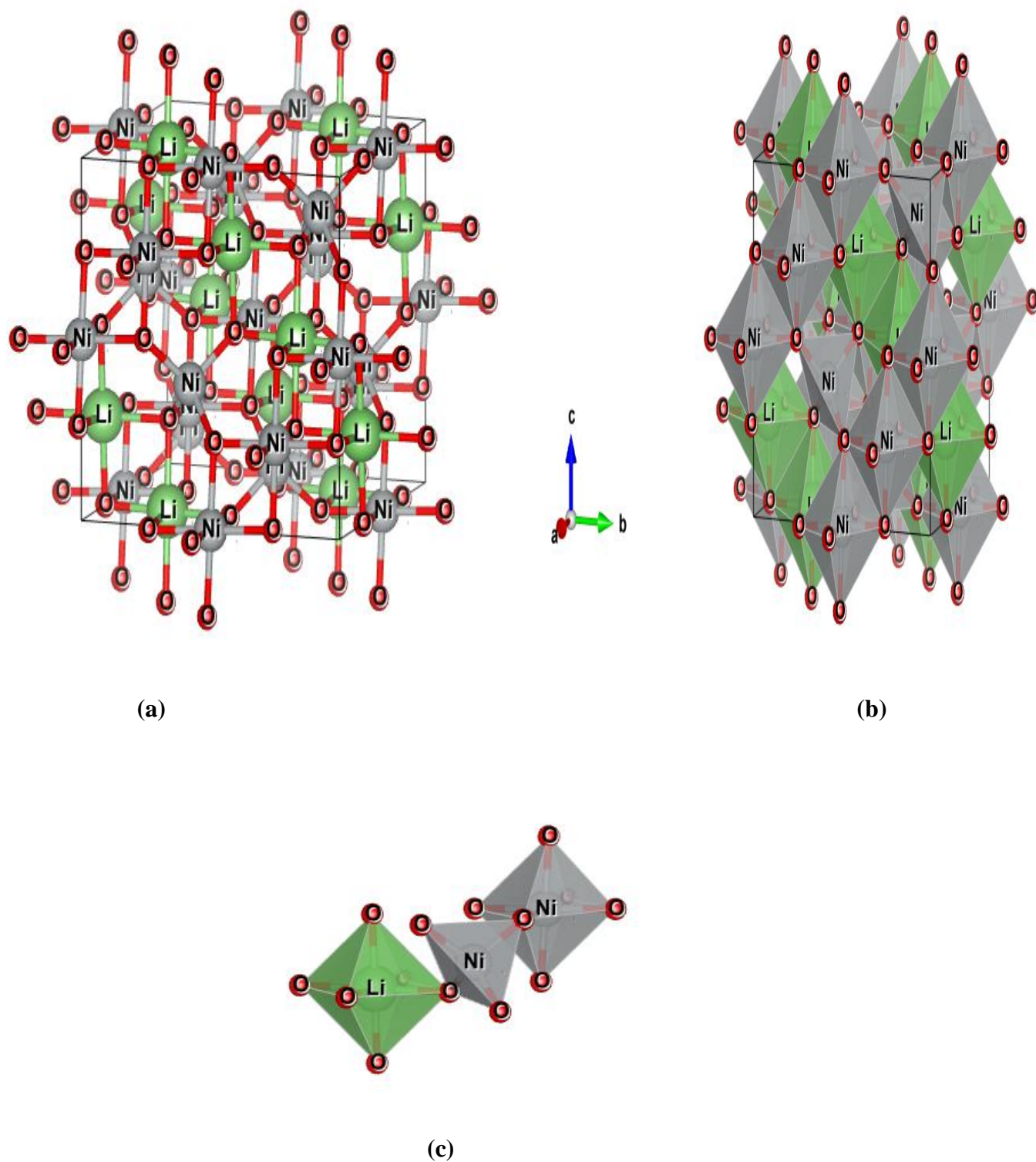


Figure. IV.4. : (a) La structure cristalline du composé inverse $LiNi_2O_4$. (b) et (c) les sites octaédriques et tétraédriques. Ni : Gris, Li : Vert, O : rouge.

IV.4.1. Paramètres de réseau

Ici, nous concentrons notre attention sur la structure cristalline importante de point de vue technologique du composé spinelle LiX_2O_4 (X=Co et Ni). 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 LDA et GGA dans la phase CFC sont présentées dans le **Tableau IV.3** et comparées avec les données théoriques et expérimentales. Les données calculées sont en bon accord avec les expériences et les travaux théoriques précédents [9,10].

Tableau IV.3 Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) du composé spinelle LiX_2O_4 (X=Co et Ni) avec les approximations GGA et GGA+U

<i>Le composé</i>		<i>GGA</i>	<i>GGA+U</i>
$LiCo_2O_4$ 227 _ $Fd \bar{3}m$	Normal	<i>Li</i> : 0.125,0.125, 0.125 <i>Co</i> : 0.5, 0, 0 <i>O</i> : 0.2633, 0.2633, 0.2633 (0.2566, 0.2566, 0.2566) [9]	<i>Li</i> : 0.125,0.125, 0.125 <i>Co</i> : 0.5, 0, 0 <i>O</i> : 0.2633, 0.2633, 0.2633 (0.2566, 0.2566, 0.2566) [9]
	Inverse	<i>Co(tetra)</i> : 0.138, 0.125,0.125 <i>Li(octa)</i> : 0.75, 0, 0.25 <i>Co(octa)</i> : 0.5, 0, 0 <i>O</i> : 0.2705, 0.2501, 0.0501 (0.2566, 0.2566, 0.2566) [9]	<i>Co(tetra)</i> : 0.138, 0.125, 0.125 <i>Li(octa)</i> : 0.75, 0, 0.25 <i>Co(octa)</i> : 0.5, 0, 0 <i>O</i> : 0.2705, 0.2501, 0.2501 (0.2566, 0.2566, 0.2566) [9]
$LiNi_2O_4$ 227 _ $Fd \bar{3}m$	Normal	<i>Li</i> : 0.125,0.125, 0.125 <i>Ni</i> : 0.5, 0.5, 0.5 <i>O</i> : 0.2651, 0.2651, 0.2651 (0.2622, 0.2622, 0.2622) [10]	<i>Li</i> : 0.125,0.125, 0.125 <i>Ni</i> : 0.5, 0.5, 0.5 <i>O</i> : 0.2651, 0.2651, 0.2651 (0.2622, 0.2622, 0.2622) [10]
	Inverse	<i>Ni(tetra)</i> : 0.135, 0.125,0.125 <i>Li(octa)</i> : 0.75, 0, 0.25 <i>Ni(octa)</i> : 0.5, 0, 0 <i>O</i> : 0.2717, 0.2511, 0.2511 (0.2622, 0.2622, 0.2622) [10]	<i>Ni(tetra)</i> : 0.135, 0.125, 0.125 <i>Li(octa)</i> : 0.75, 0, 0.25 <i>Ni(octa)</i> : 0.5, 0, 0 <i>O</i> : 0.2717, 0.2511, 0.2511 (0.2622, 0.2622, 0.2622) [10]

Afin d'étudier la stabilité des phases du composé $LiCo_2O_4$ et $LiNi_2O_4$, nous avons effectué deux types de calculs. Le premier sans spin polarisé et le deuxième avec spin polarisé (magnétique).

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $LiCo_2O_4$ et $LiNi_2O_4$ dans les deux cas (spin et sans spin), en utilisant l'approximation *GGA* (Figure IV.5).

À partir de ces figures, nous constatons que l'état le plus stable pour le composé spinelle est l'état ferrimagnétique (spin polarisé). Cela est en bon accord avec les études antérieures [9,10].



Figure IV.5 : La variation de l'énergie en fonction du volume du $LiNi_2O_4$ et $LiCo_2O_4$ dans les cas avec et sans spin polarisé.

Figure IV.6 montre que la structure la plus stable est la structure de spinelle inverse avec tous les ions Li situés aux sites octaédriques, tandis que la structure spinelle normal est la plus instable. Alors l'énergie totale de $LiNi_2O_4$ et $LiCo_2O_4$ augmente à mesure que le degré d'inversion diminue.

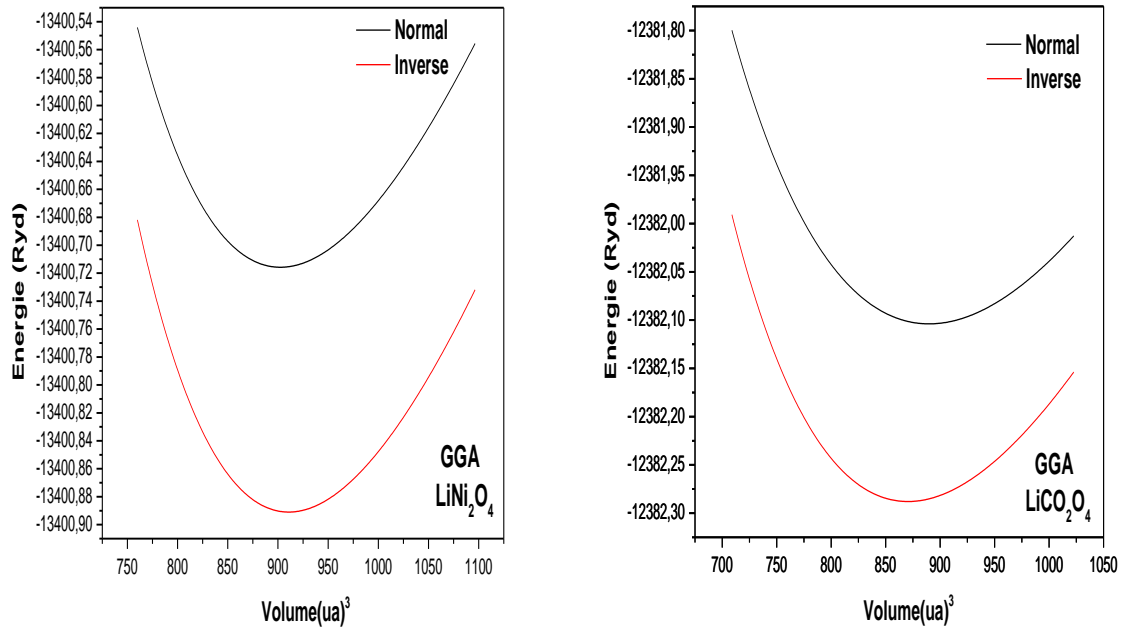


Figure IV.6 : La variation de l'énergie en fonction du volume du LiNi_2O_4 et LiCO_2O_4 dans les Cas la structure spinelle normal et la structure de spinelle inverse.

Dans Tableau. IV.4, 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, calculées de façon ab-initio en utilisant la *GGA* et la *GGA+U*.

Tableau. IV.4 : Les valeurs de paramètre de maille $a(\text{Å})$, le module de compressibilité $B(\text{Gpa})$ et sa dérivé B' , ainsi que l'énergie minimale $E_{\min}(\text{Ry})$ et le volume V° .

<i>Le composé</i>	Les paramètres	GGA		GGA+U
		Normal	Inverse	Inverse
<i>LiNi₂O₄</i> <i>227 _ Fd $\bar{3}m$</i>	$a (\text{Å})$	8.1425 (8.2086)	8.1177 (8.074)	8.1989 (8.2319)
	$\left \frac{\Delta a}{a} \right $	0.008	0.005	0.004
	$B (\text{Gpa})$	174.5730	161.9916	134.5133
	B'	4.6284	4.5856	4.8345
	$V_0(\text{Å}^3)$	910.7756	902.5227	929.8401
	$E_{\min}(\text{Ry})$	-13400.8911	-13400.7158	-13399.3520
	$U (\text{oxygène})$	0.2633	0.2701	0.2705
<i>LiCo₂O₄</i> <i>227 _ Fd $\bar{3}m$</i>	$a (\text{Å})$	8.0201 (8.1530)	8.0791 (8.1592)	8.2623 (8. 0416)
	$\left \frac{\Delta a}{a} \right $	0.016	0.009	0.026
	$B (\text{Gpa})$	198.7036	168.4349	160.3927
	B'	4.5654	3.8745	3.9779
	$V_0(\text{Å}^3)$	870.3056	889.6519	951.5754
	$E_{\min}(\text{Ry})$	-12382.2880	-12382.1039	-12380.7507
	$U (\text{oxygène})$	0.2651	0.2717	0.2717

Les paramètres de réseau calculés par GGA et GGA+U pour LiNi_2O_4 et LiCo_2O_4 étaient relativement faibles. Cependant, les résultats calculés par la méthode GGA+U étaient plus proches des résultats expérimentaux par rapport à la méthode GGA depuis la description précise de l'énergie et de la structure électronique la plus importante de cette étude. 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 [8] peut être dérivée. Le module de compressibilité B_0 du composé LiNi_2O_4 est jugée 134.5133 (160.3927) GPa avec sa dérivée de la pression $B' = 4.8345$ (4.5856) et le volume d'équilibre de la cellule unitaire $V_0 = 929.8401$ (902.5227) Å³ à l'aide des approximations GGA (GGA+U). Et le module de compressibilité B_0 du composé LiCo_2O_4 est jugée 160.3927 (168.4349) GPa avec sa dérivée de la pression $B' = 3.9779$ (3.8745) et le volume d'équilibre de la cellule unitaire $V_0 = 951.5754$ (889.6519) Å³ à l'aide des approximations GGA (GGA+U).

D'après le Tableau IV.4, il est démontré que le module de compressibilité du LiNi_2O_4 et LiCo_2O_4 trouvé par le GGA est supérieur à celle de GGA+U.

IV.4.1. Les longueurs et angles de liaison :

La Figure IV.7 et La Figure IV.8 fournissent les détails de différentes longueurs et angles de liaison, offrant ainsi une vue rapprochée des structures entourant les sites tétraédrique et octaédrique. Les paramètres de réseau concordent bien avec les résultats expérimentaux disponibles Tableau5 et Tableau6.

Nous avons trouvé que, pour la structure inverse, LiNi_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° (82.55° - 97.44°) pour l'angle $O-Li-O$ avec l'approximation GGA (GGA+U). Il y a une légère distorsion locale sur le site octaédrique ; l'angle de la liaison $O-Ni-O$ est compris entre 82.41° et 97.58° (84.64° - 95.30°), s'écartant de la valeur idéale de 90° avec GGA (GGA+U) et l'angle de la liaison $Li-O-Ni$ étant de 122.92° (126.42°) avec GGA (GGA+U) à la place de la valeur idéale de 125° .

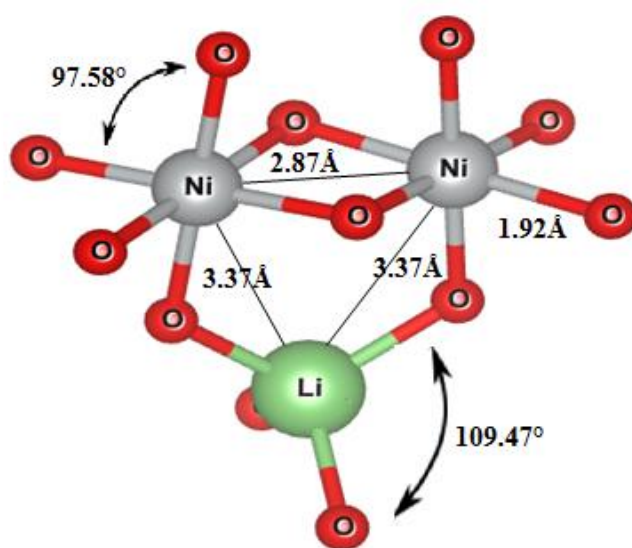
La longueur de liaison de $Li-O$ est autour de $2.04 + 0,07$ Å et la longueur de liaison de $Ni-O$ est autour de $1,83$ - $1,96$ Å avec GGA+U, sinon, en utilisant GGA, la longueur de liaison due

tétraèdre est égale pour $Li-O$ ($2.02+0.06 \text{ \AA}$) et de l'octaèdre pour $Ni-O$ ($1.85+0.1\text{\AA}$) montrant une légère déviation par rapport à l'idéal octaédrique et tétraédrique en utilisant le GGA+U. Dans le cas de la structure inverse, la Figure IV.6 montre que, s'il existe de légers allongements des liaisons $Li-O$ le long de la direction z , les liaisons $Ni-O$ dans la même direction se contractent par rapport aux mêmes liaisons dans les plans (xy). Cela donne lieu à la petite tétragonalité.

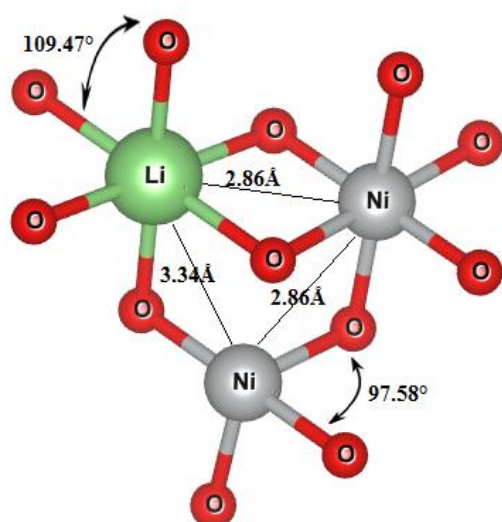
Nous avons trouvé que aussi, pour la structure inverse, $LiCO_2O_4$ se stabilise dans la structure cubique avec pratiquement aucune distorsion locale au site tétraédrique, comme le montre la valeur de spinelle idéale de 109.47° ($82.55^\circ - 97.44^\circ$) pour l'angle $O-Li-O$ avec l'approximation GGA (GGA+U). Il y a une légère distorsion locale sur le site octaédrique ; l'angle de la liaison $O-CO-O$ est compris entre 83.37° et 96.62° ($84.58^\circ - 95.41^\circ$), s'écartant de la valeur idéale de 90° avec GGA (GGA+U) et l'angle de la liaison $Li-O-CO$ étant de 122.92° (126.42°) avec GGA (GGA+U) à la place de la valeur idéale de 125° .

La longueur de liaison de $Li-O$ est autour de $2.07 + 0,01 \text{ \AA}$ et la longueur de liaison de $Ni-O$ est autour de $1,82-1,97 \text{ \AA}$ avec GGA+U, sinon, en utilisant GGA, la longueur de liaison du tétraèdre est égale pour $Li-O$ ($2.02+0.01 \text{ \AA}$) et de l'octaèdre pour $CO-O$ ($1.85+0.1\text{\AA}$) montrant une légère déviation par rapport à l'idéal octaédrique et tétraédrique en utilisant le GGA+U.

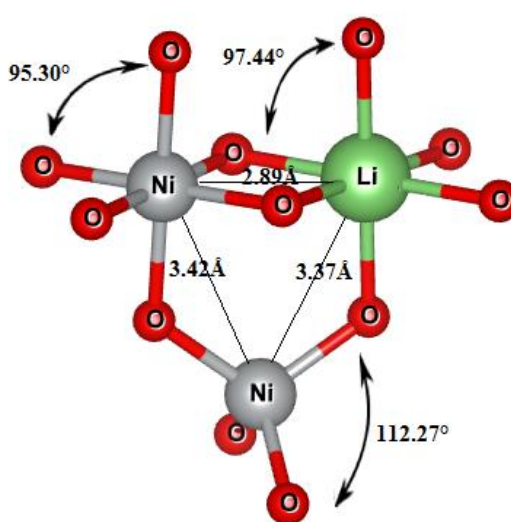
Dans le cas de la structure inverse, la Figure IV.7 montre que, s'il existe de légers allongements des liaisons $Li-O$ le long de la direction z , les liaisons $CO-O$ dans la même direction se contractent par rapport aux mêmes liaisons dans les plans (xy). Cela donne lieu à la petite tétragonalité.



(GGA N)

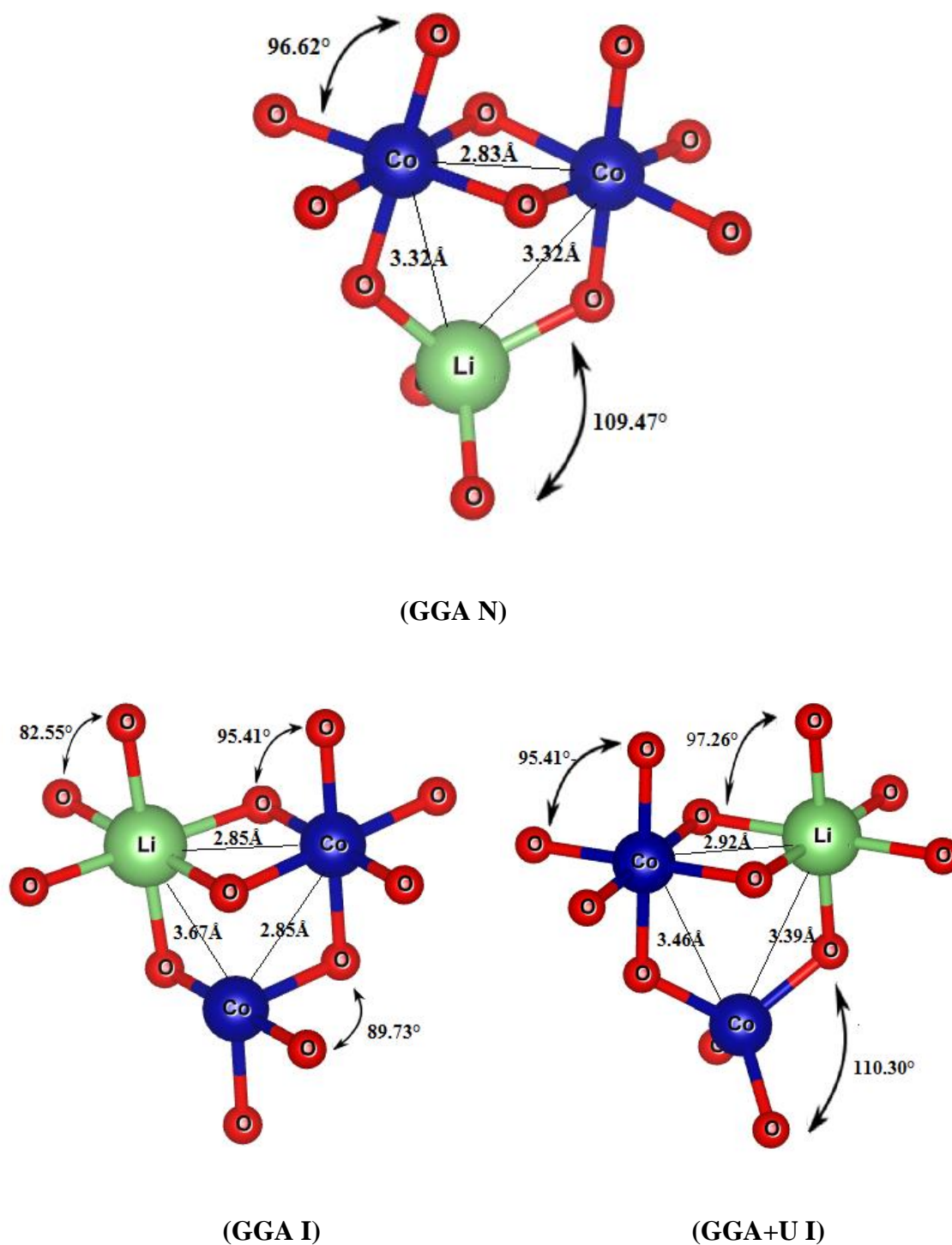


(GGA I)



(GGA+U I)

La Figure IV.7 : Distances interatomiques et les angles du composé LiNi_2O_4 .



La Figure IV.8 : Distances interatomiques et les angles du composé LiCO_2O_4 .

Tableau. IV.5 : Distances interatomiques et les angles du composé LiNi_2O_4 .

<i>Le composé LiNi_2O_4</i>				
<i>Distances interatomiques Et les angles</i>		GGA		GGA+U
		Normal	Inverse	Inverse
<i>Les Distances interatomiques</i>	Li-Ni	3.37570 (×2)	2.86895 (×1)	3.37334 (×1)
			3.34546 (×1)	2.89896 (×1)
	Li-O		2.02694 (×4)	2.044814 (×4)
		1.976333 (×4)	2.08857 (×2)	2.110420 (×2)
Ni - Ni	2.87881 (×1)	2.86895 (×1)	3.42748 (×1)	
Ni - O	1.92033 (×6)		1.85219 (×2) tetra	1.83850 (×2) tetra
			1.9420 (×2)tetra	1.89890 (×2)tetra
			1.9424 (×4) octa	1.96272 (×4) octa
			1.8519 (×2) octa	1.87157 (×2) octa
<i>Les angles (deg)</i>	O- Ni -O		91.35 (×2) octa	88.64 (×2) octa
			95.30 (×2) octa	95.30 (×2) octa
		97.58 (×4)	88.64 (×2) octa	91.35 (×2) octa
		82.41 (×4)	84.64 (×2) octa	84.69 (×2) octa
			91.35 (×2) tetra	109.27 (×2) tetra
			95.30 (×1) tetra	112.27 (×1) tetra

	O-Li-O	109.47 (×3)	89.03 (×2) 82.55 (×2) 90.96 (×2) 97.44 (×2)	82.55 (×2) 89.03 (×2) 90.96 (×2) 97.44 (×2)
	Ni -O- Ni	97.10 (×2)	95.28 (×1)	125.13 (×1)

Tableau. IV.6 : Distances interatomiques et les angles du composé LiCO_2O_4 .

<i>Le composé LiCO_2O_4</i>				
<i>Distances interatomiques Et les angles</i>		GGA		GGA+U
		Normal	Inverse	Inverse
<i>Les Distances interatomiques</i>	Li-CO	3.32494 (×2)	2.85593 (×1) 3.367442 (×1)	3.39304 (×1) 2.92117 (×1)
	Li-O	1.92202 (×4)	2.02485 (×4) 2.03298 (×2)	2.07111 (×4) 2.07942 (×2)
	CO- CO	2.83552 (×1)	2.85593 (×1)	3.46108 (×1)
	CO-O	1.90388 (×6)	1.85342 (×2) tetra 1.93050 (×2)tetra 1.93050 (×4) octa 1.85342 (×2) octa	1.95607 (×2) tetra 1.82395 (×2)tetra 1.97460 (×4) octa 1.89575 (×2) octa

<i>Les angles (deg)</i>	O- CO-O		84.58 (×2) octa	89.76 (×2) octa
			89.76 (×2) octa	95.41 (×2) octa
		83.37 (×4)	95.41 (×2) octa	90.23 (×2) octa
		96.62 (×4)	90.23 (×2) octa	84.58 (×2) octa
			90.23 (×2) tetra	110.30 (×2) tetra
			89.76 (×1) tetra	108.99 (×1) tetra
	O-Li-O	109.47(×3)	82.73 (×2)	82.55 (×2)
			82.55 (×2)	90.46(×2)
			90.96 (×2)	97.26(×2)
			97.44 (×2)	89.53(×2)
CO-O- CO	96.26 (×2)	95.40 (×1)	123.41 (×1)	

IV.5. Les propriétés électroniques du composé LiX_2O_4 ($X=Ni$ et CO) :

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.

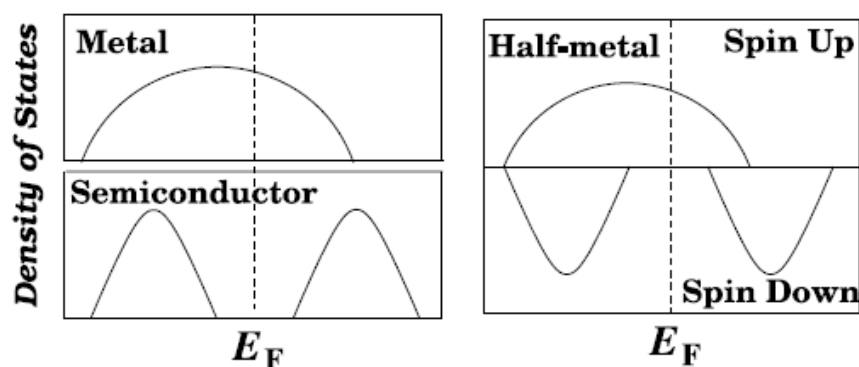


Figure IV.9 : Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal avec l'égard de métaux normaux et semi-conducteurs [12].

- Lorsque nous utilisons l'approximation GGA + U dans nos calculs, Le paramètre d'Hubbard du composé LiX_2O_4 (X=Ni et CO) est comme indiqué dans le Tableau. IV.7.

Tableau. IV.7 : Le paramètre d'Hubbard du composé LiX_2O_4 (X=Ni et CO).

Le composé	Le paramètre d'Hubbard (eV)
LiNi_2O_4	$U (\text{Ni-Tet}) = 5.10$
$Fd\bar{3}m$	$U (\text{Ni-Oct}) = 6.39$
LiCO_2O_4	$U (\text{CO-Tet}) = 4.48$
$Fd\bar{3}m$	$U(\text{CO -Oct}) = 6.48$

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-métal) date du début des années 1980. Dans un demi-métal, d'après de **Groot**, seuls les électrons d'une orientation de spin donné ($\langle up \rangle$ 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.10.

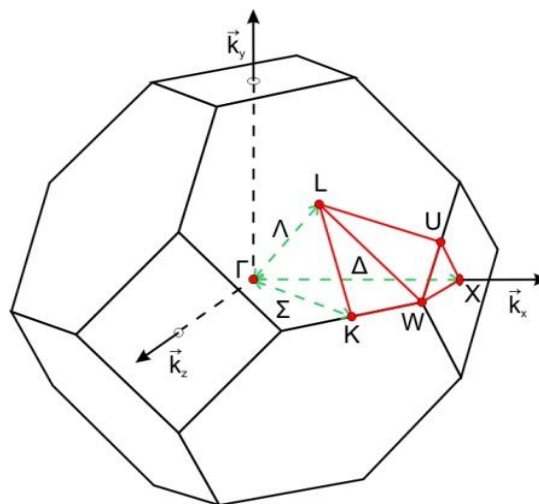


Figure IV.10 : La première zone de *Brillouin* des structures CFC.

Les structures de bandes du composé LiX_2O_4 ($X=\text{Ni}$ et CO) le long des directions de plus hautes symétries dans la première zone de *Brillouin* ont 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 LiX_2O_4 ($X=\text{Ni}$ et CO) dans les figures IV.11, IV.12, IV.13 et IV.14.

À partir des figures IV.11, IV.13 et en utilisant l'approximation *GGA*, pour les spins majoritaires les composés normaux a un caractère semi-conducteur car on a remarqué l'existence d'un gap énergétique direct ou le maximum de la bande de valence est au point X et le minimum de la bande de conduction est situé au point X . tandis que pour les spins minoritaires les composés normaux a un caractère aussi semi-conducteur, et pour les spins majoritaires les composés inverses a un caractère métallique car on a remarqué l'existence d'un gap énergétique direct ou le maximum de la bande de valence est au point X et le minimum de la bande de conduction est situé au point X tandis que pour les spins minoritaires les composés inverses a un caractère semi-conducteur.

D'après les figures IV.12, IV.14 l'image est tout à fait différente en utilisant l'approximation *GGA+U* ; il montre une bande interdite indirecte 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 qui donne aux matériaux un caractère semi-conducteur et pour les spins minoritaires les composés inverses à un caractère métallique.

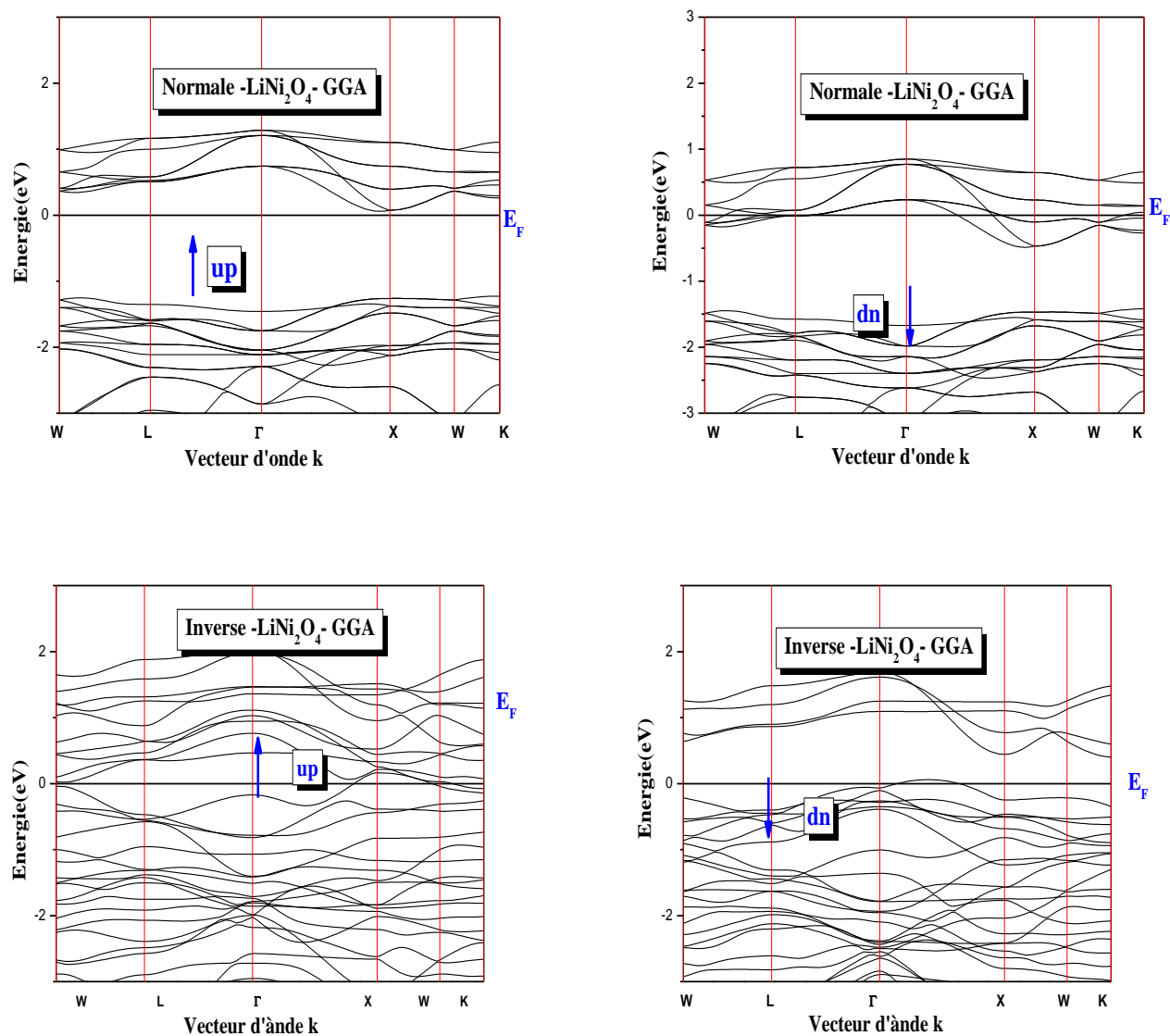


Figure IV.11 : La structure de bandes de LiNi_2O_4 normal et inverse calculé par GGA.

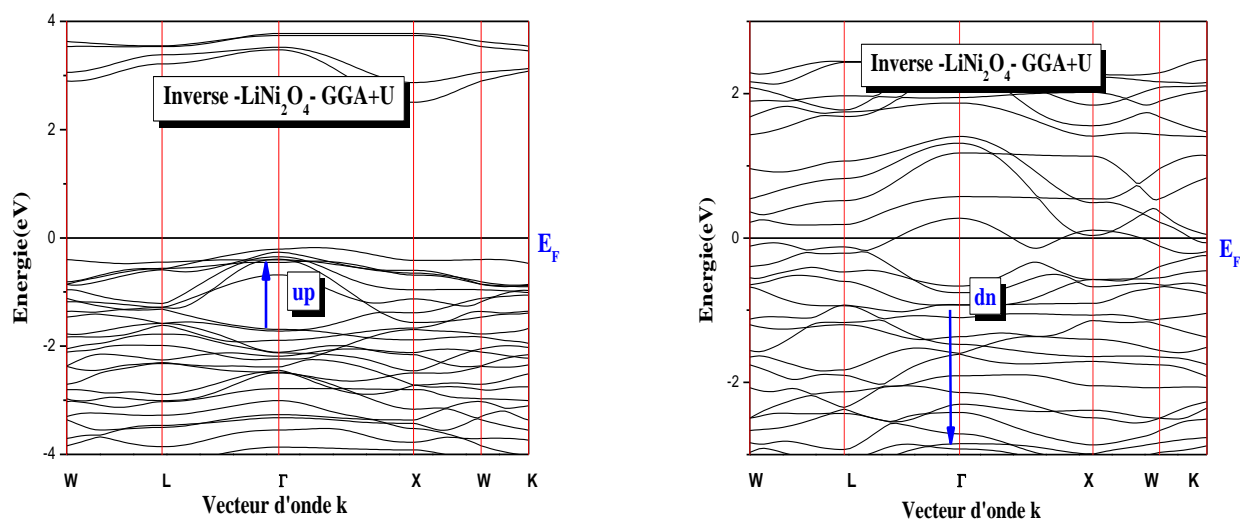


Figure IV.12 : La structure de bandes de LiNi₂O₄ inverse calculé par GGA+U.

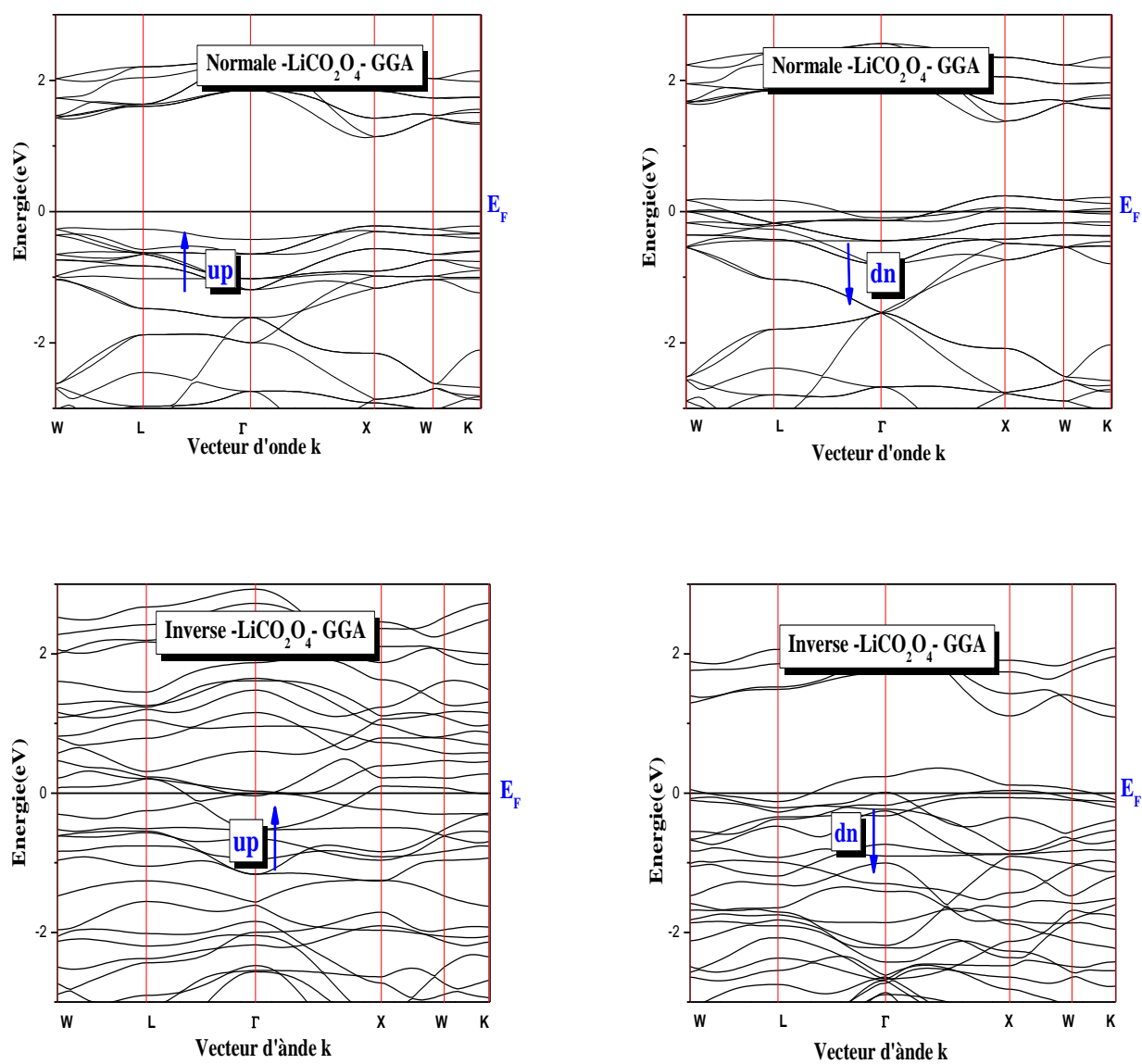


Figure IV.13 : La structure de bandes de LiCO_2O_4 normal et inverse calculé par GGA.

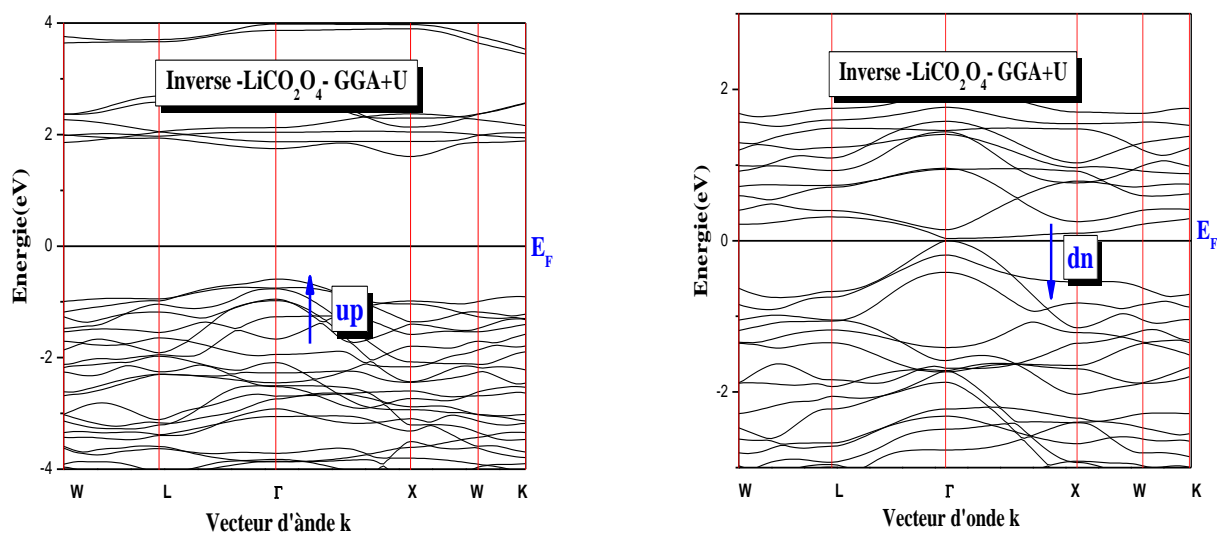


Figure IV.14 : La structure de bandes de LiCO_2O_4 inverse calculé par $GGA+U$.

Tableau. IV.8: Les valeurs des gaps d'énergie (eV) pour le composé LiX_2O_4 ($X = \text{Ni}$ et CO) dans la structure CFC en utilisant les approximations GGA et $GGA+U$.

Le composé	Les spins	E_g (eV)		
		GGA		$GGA+U$
		<i>Normal</i>	<i>Inverse</i>	<i>Inverse</i>
LiNi_2O_4 $Fd\bar{3}m$	Up	1.284 (direct) $X \longrightarrow X$	0 (direct) Au point K	2.665 (indirect) $\Gamma \longrightarrow X$
	Down	1.181 (direct) $X \longrightarrow X$	0.507 (indirect) Centre Γ , $X \rightarrow X$	0 (direct) Au point K
LiCO_2O_4 $Fd\bar{3}m$	<i>Up</i>	1.326 (direct) $X \longrightarrow X$	0 (direct) Au point Γ	2.217 (indirect) $\Gamma \longrightarrow X$
	<i>Down</i>	1.122 (direct) $X \longrightarrow X$	1.453 (indirect) Centre Γ , $X \rightarrow X$	0 (direct) Au point Γ

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 [13].

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 LiX_2O_4 ($\text{X}=\text{Ni}$ et CO), en utilisant les approximations *GGA* et *GGA+U*.

D'après les figures il existe une hybridation entre l'état *O* et les états *X-Oct* ($\text{X}=\text{Ni}$ et CO) et *X-Tet* ($\text{X}=\text{Ni}$ et CO) dans les bandes de valence, avec des bandes de valence le plus bas ayant une certaine *X-Tet* ($\text{X}=\text{Ni}$ et CO) et le plus élevée ayant un certain caractère *X-Oct* ($\text{X}=\text{Ni}$ et CO). Les bandes conductrices ont un caractère mixte de *O* et les états *X-Tet* ($\text{X}=\text{Ni}$ et CO) et *X-Oct* ($\text{X}=\text{Ni}$ et CO).

Dans le *DOS* total de la composée LiX_2O_4 ($\text{X}=\text{Ni}$ et CO), la bande de valence (*BV*) est divisée en deux régions. La bande inférieure près de -7.0 eV est principalement contribué par les états *O* et les états *X-Oct* ($\text{X}=\text{Ni}$ et CO) et la bande supérieure (près à E_F) en liant les états de *O* et *X-Tet* ($\text{X}=\text{Ni}$ et CO). Alors les électrons *O* sont étroitement liés avec les états *X-Oct* ($\text{X}=\text{Ni}$ et CO) (*X-Tet* ($\text{X}=\text{Ni}$ et CO)) et l'hybridation se produit au sein du complexe $[\text{XO}_4]$ ($[\text{XO}_6]$).

Pour l'approximation *GGA*(Normal) :

- ✓ La partie *BV1* entre (-6.98 eV et -4.90 eV), pour les spins majoritaires et les spins minoritaires nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des électrons *X-Oct* ($\text{X}=\text{Ni}$ et CO) et *O* avec une contribution nulle pour les électrons *Li-Oct*.

- ✓ La partie *BV2* entre (- 4.90 eV et -2.55 eV), pour les spins majoritaires et les spins minoritaires nous pouvons constater une allure à intensité faible qui est principalement dominée par la contribution des électrons *X-Oct(X=Ni et CO)* et *O* avec une contribution nulle pour les électrons *Li-Oct*.
- ✓ La partie *BV3* entre (- 2.55 eV et -1.18 eV), pour les spins majoritaires et les spins minoritaires nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des électrons *X-Oct(X=Ni et CO)* et une contribution moins forte pour les électrons *O*, avec une contribution nulle pour les électrons *Li-Oct*.
- ✓ La bande de conduction *BC* montre un caractère mixte entre les états *X-Oct(X=Ni et CO)* et *O*, avec une contribution nulle pour les électrons *Li-Oct*.

Pour l'approximation *GGA(Inverse)* :

- ✓ La partie *BV1* entre (-6.98 eV et -4.19 eV), pour les spins majoritaires nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des électrons *X-Oct(X=Ni et CO)* et *O* avec une contribution moins forte pour les électrons *X-Tet(X=Ni et CO)*. Tandis que pour les spins minoritaires la contribution des électrons *X-Oct(X=Ni et CO)* est faible tandis que les électrons *X-Tet(X=Ni et CO)* et *O* sont fortement corrélés ce qui favorise l'hybridation des complexes $[XO_4]$, et nous avons également remarqué que les électrons de Li ne participaient pas.
- ✓ La partie *BV2* entre (-4.19 eV et -2.93 eV), les spins majoritaires montrent une intensité forte est dominée principalement par la contribution des électrons *O*, *X-Tet(X=Ni et CO)* et une faible contribution des électrons *X-Oct(X=Ni et CO)* ce qui favorise l'hybridation des complexes $[XO_6]$. Mais pour les spins minoritaires on remarque une intensité faible dominée par la contribution des électrons *O*, *X-Oct(X=Ni et CO)* par rapport la contribution des électrons *X-Tet(X=Ni et CO)* et nous avons également remarqué que les électrons de Li ne participaient pas.
- ✓ La partie *BV3* entre (-2.93 eV et -0.14 eV), pour les spins majoritaires et les spins minoritaires nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des électrons *X-Oct(X=Ni et CO)* et *X-Tet(X=Ni et CO)* avec

une contribution moins forte pour les électrons O, et nous avons également remarqué que les électrons de Li ne participaient pas.

- ✓ La bande de conduction *BC* montre un caractère mixte entre les états *X-Oct* ($X=Ni$ et CO) et *X-Tet* ($X=Ni$ et CO) et les électrons O.

Pour l'approximation *GGA+U*(Inverse) :

- ✓ La partie *BV1* entre (-7 eV et -6 eV), pour les spins majoritaires du composé $LiNi_2O_4$ nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des électrons *Ni (Tet)* et une intensité faible dominée par la contribution des électrons *Ni (Oct)* et O, avec une contribution nulle pour les électrons *Li-Oct*.
- ✓ La partie *BV1* entre (-8.30 eV et -7.55 eV), pour les spins minoritaires du composé $LiCo_2O_4$ nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des électrons *CO (Oct)*, avec une contribution nulle pour les électrons *Li-Oct* et *CO (Tet)*.
- ✓ La partie *BV2* entre (-6eV et -5 eV), pour les spins majoritaires du composé $LiNi_2O_4$ nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des électrons *Ni (Tet)* et une intensité faible dominée par la contribution de les électrons *Ni (Oct)* et O, mais pour les spins minoritaires nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des électrons *Ni (Oct)* , et une contribution moins forte pour les électrons *Ni (Tet)* et O avec une contribution nulle pour les électrons *Li(Oct)*.
- ✓ La partie *BV2* entre (-7.55 eV et -6.5 eV), pour les spins majoritaires du composé $LiCo_2O_4$ nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des électrons *CO (Tet)* et une intensité nulle dominée par la contribution des électrons *CO(Oct)* , *Li(Oct)*et, Mais pour les spins minoritaires nous pouvons constater une allure à intensité faible qui est principalement dominée par la contribution des électrons *CO (Oct)* , et une contribution moins nulle pour les électrons *CO (Tet)*, *Li(Oct)* et O.
- ✓ La partie *BV3* entre (-5 eV et -3.3 eV), pour les spins majoritaires du composé $LiNi_2O_4$ nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des électrons *Ni (Oct)* et une intensité faible dominée par la contribution des électrons *Ni (Tet)* et O, Mais pour les spins minoritaires nous pouvons constater une

allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des électrons $Ni(Tet)$, et une contribution moins forte pour les électrons $Ni(Oct)$ et O avec une contribution nulle pour les électrons $Li(Oct)$.

- ✓ La partie $BV3$ entre (-6.5 eV et -5 eV), pour les spins majoritaires et les spins minoritaires du composé $LiCo_2O_4$ nous pouvons constater allure une contribution nulle pour les électrons $CO(Oct)$, $CO(Tet)$, $Li(Oct)$ et O.
- ✓ La partie $BV4$ entre (-3.3 eV et -0.10 eV), pour les spins majoritaires du composé $LiNi_2O_4$ nous pouvons constater une allure à intensité fort qui est principalement dominée par la contribution des électrons O et une intensité moyenne dominée par la contribution des électrons $Ni(Oct)$ et $Ni(Tet)$, Mais pour les spins minoritaires nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des électrons O, et une contribution moins forte pour les électrons $Ni(Oct)$ et $Ni(Tet)$ avec une contribution nulle pour les électrons $Li(Oct)$.
- ✓ La partie $BV3$ entre (-5 eV et -0.65 eV), pour les spins majoritaires et les spins minoritaires du composé $LiCo_2O_4$ nous pouvons constater allure une contribution moins forte pour les électrons $CO(Oct)$, $CO(Tet)$, et O avec une contribution nulle pour les électrons $Li(Oct)$.
- ✓ La bande de conduction BC , pour les spins majoritaires montrent une intensité forte dominée par la contribution des électrons $X-Oct(X=Ni \text{ et } CO)$. Par contre, pour les spins minoritaires montrent une intensité moyenne qui est dominée principalement par la contribution des électrons $X-Tet(X=Ni \text{ et } CO)$, et une contribution faible pour les électrons $X-Oct(X=Ni \text{ et } CO)$ et O. avec une contribution nulle pour les électrons $Li(Oct)$.

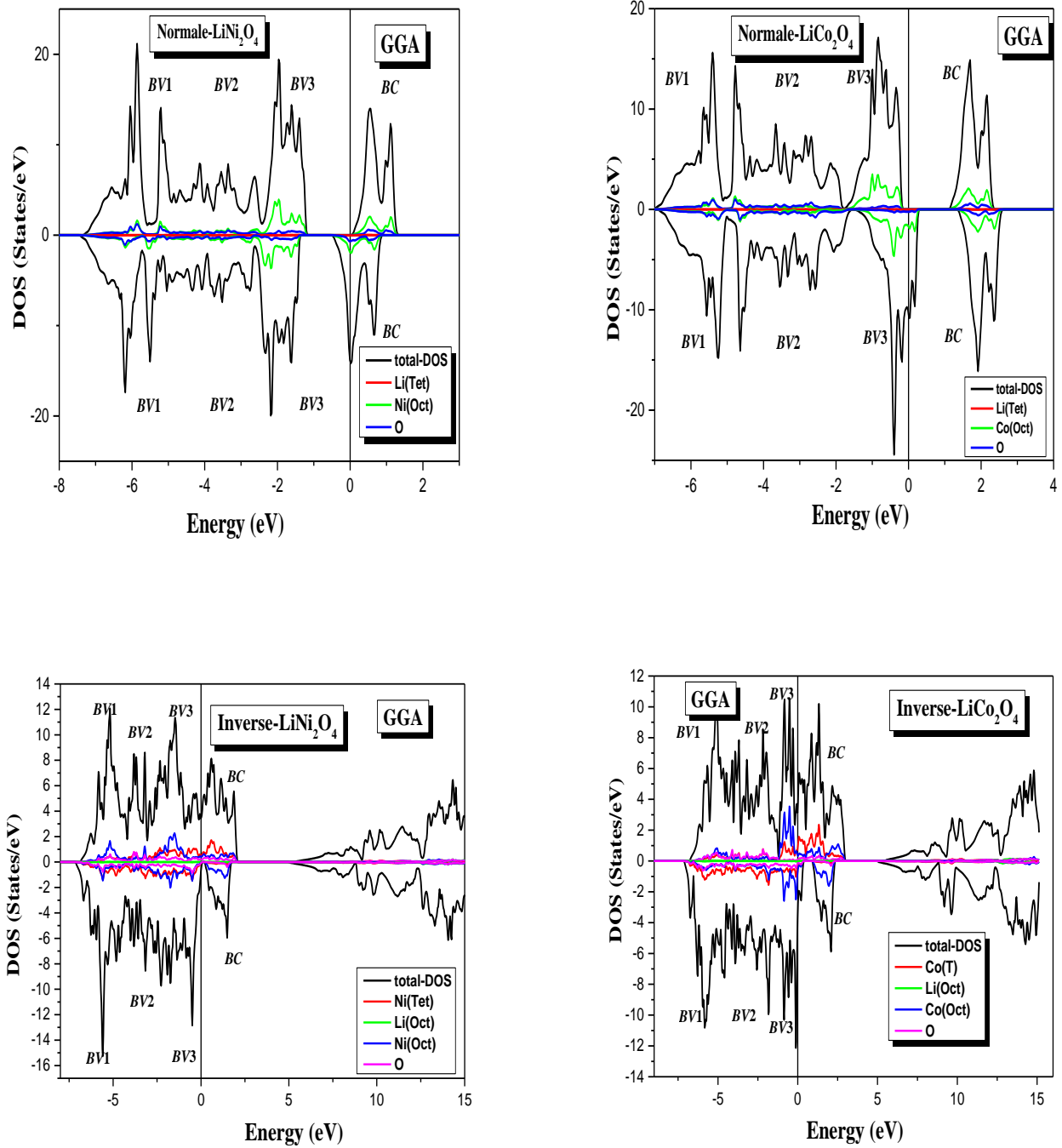


Figure IV.15 : La densité d'états totale et partielle de LiX_2O_4 ($\text{X}=\text{Ni}$ et Co) normal et inverse dans la structure *CFC* en utilisant les approximations *GGA*.

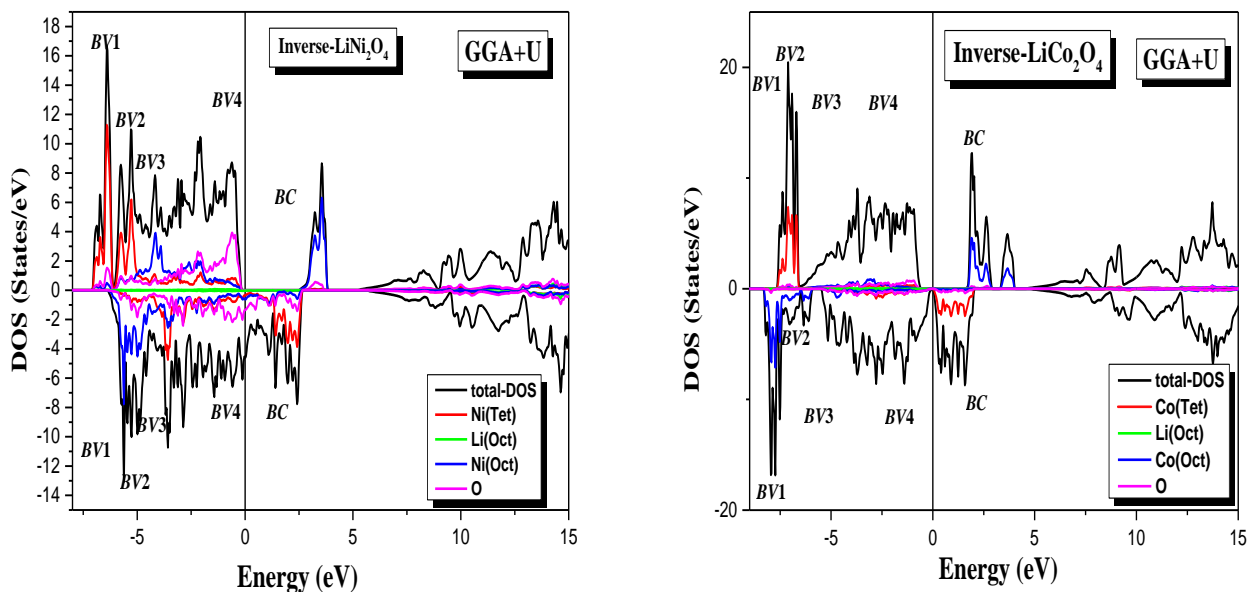


Figure IV.16 : La densité d'états totale et partielle de LiX_2O_4 ($X=\text{Ni}$ et CO) inverse dans la structure *CFC* en utilisant l'approximation *GGA+U*.

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.9 : Les différents types de polarisation en spin.

Non ferromagnétique	Ferrimagnétique	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 LiX_2O_4 ($\text{X}=\text{Ni}$ et CO) dans les cas spin up et down sont rassemblées dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10 : La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de *Fermi* par les approximations *GGA* et *GGA+U* avec la polarisation *P* dans le composé LiX_2O_4 ($\text{X}=\text{Ni}$ et CO).

<i>Approximation</i>		LiNi_2O_4			LiCO_2O_4		
		$N(E_F)$		$P(\%)$	$N(E_F)$		$P(\%)$
		$N(E_F)\downarrow$	$N(E_F)\uparrow$		$N(E_F)\downarrow$	$N(E_F)\uparrow$	
<i>GGA</i>	<i>NORMAL</i>	0.08	0	100	0.22	0	100
	<i>INVERSE</i>	8.59	45.74	68.37	43.66	38.06	6.85
<i>GGA+U</i>	<i>INVERSE</i>	62.44	0	100	0.01	0	100

Selon les valeurs du tableau IV.10, nous constatons que les approximations *GGA(NORMAL)* et *GGA+U(INVERSE)* ayant une polarisation en spin $P=100\%$ avec une densité électronique totale au niveau de fermi $N(E_F)\downarrow$ pour les spins minoritaires (dn). Alors ces résultats confirment la demi-métallicité du composé LiX_2O_4 ($\text{X}=\text{Ni}$ et CO). Tandis que pour l'approximation *GGA(INVERSE)* la polarisation est égale à 68.37% ce qui indique que le composé LiNi_2O_4 est un faux demi-métal (False Half-metal). Pour l'approximation *GGA(INVERSE)*, le composé LiCO_2O_4 a un caractère ferrimagnétique car la polarisation est égale à 6.85% < 50% ce qui concorde bien avec les résultats expérimentaux [9,10].

IV.6. Les propriétés magnétiques :

Le ferrimagnétisme est seulement observable dans des composés qui ont des structures cristallines complexes. Il existe de nombreux ferrimagnétiques ayant une structure spinelle, c'est-à-dire de la forme AB_2O_4 où A est un cation en site tétraédrique et B, deux cations en sites octaédriques. On peut citer comme exemples le $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ ou encore $CuFe_2O_4$.

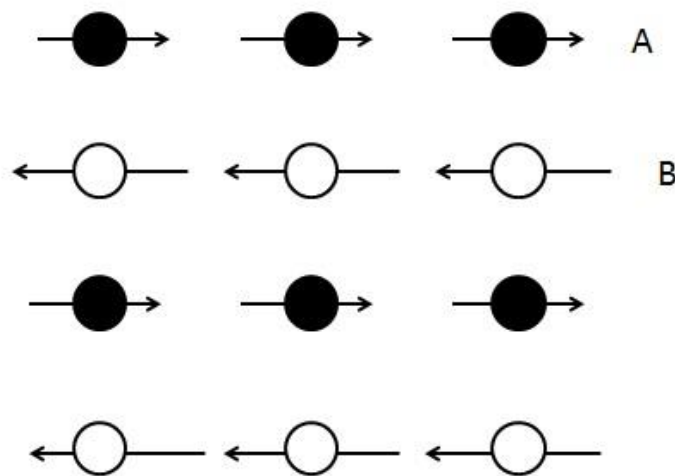


Figure IV.17 : Orientation des moments magnétiques dans deux sous réseaux A et B

Selon la théorie de Louis Néel les deux matériaux LiX_2O_4 ($X=Ni$ et Co) sont ferrimagnétiques c'est-à-dire. Les atomes dans les positions tétraédriques et octaédriques sont antiparallèles.

IV.6.1. Moment magnétique du composé LiX_2O_4 (X=Ni et CO):

Les valeurs du moment magnétique calculé dans ce travail par les approximations *GGA* et *GGA+U* ont été rassemblées dans le tableau IV.11 et le tableau IV.12:

Tableau IV.11 : Les valeurs théoriques des moments magnétiques (m_0) calculées pour le composé spinelle LiNi_2O_4 par les approximations *GGA* et *GGA+U*.

<i>Le composé</i> LiNi_2O_4		<i>GGA</i>		<i>GGA+U</i>
		<i>NORMAL</i>	<i>INVERSE</i>	<i>INVERSE</i>
$m_0(\mu_B / f. u)$ interstitielle		0.09310	0.44375	0.55769
$m_0(\mu_B / f. u)$ <i>Li</i>		0.00395 (Tet)	0.00912 (Oct)	0.00785 (Oct)
$m_0(\mu_B / f. u)$ <i>Ni</i>	Ni_1	0.38867 (Oct)	-1.59544 (Tet)	-2.00105 (Tet)
	Ni_2	0.38867 (Oct)	0.1272 (Oct)	0.98401 (Oct)
$m_0(\mu_B / f. u)$ Total		1.99877	5.96434	6.00184

On note que le moment magnétique total est égal à $6 \mu_B$ pour le composé LiNi_2O_4 sauf dans l'approximation *GGA(NORMAL)* il est égal à $1.99 \mu_B$. On constate toujours du tableau IV.11 que la contribution de l'atome *Ni* (Tet) est beaucoup plus grande que celle de l'atome *Ni* (Oct) au niveau de *Fermi*.

Tableau IV.12 : Les valeurs théoriques des moments magnétiques (m_0) calculées pour le composé spinelle LiCO_2O_4 par les approximations GGA et $GGA+U$.

<i>Le composé</i> LiCO_2O_4		<i>GGA</i>		<i>GGA+U</i>
		<i>NORMAL</i>	<i>INVERSE</i>	<i>INVERSE</i>
$m_0(\mu_B / f. u)$ interstitielle		0.5407	0.64744	0.26580
$m_0(\mu_B / f. u)$ <i>Li</i>		0.00141(Tet)	0.01285(Oct)	0.00812(Oct)
$m_0(\mu_B / f. u)$ <i>Ni</i>	CO_1	0.41095(Oct)	-2.56363(Tet)	-3.09505(Tet)
	CO_2	0.41095(Oct)	0.39890(Oct)	3.05253(Oct)
$m_0(\mu_B / f. u)$ Total		1.99836	8.69528	2.00112

On note que le moment magnétique total est égal à $8.69\mu_B$ pour le composé LiCO_2O_4 sauf dans l'approximation $GGA(NORMAL)$ et $GGA+U(INVERSE)$ ils sont égaux à $2\mu_B$. On constate toujours du tableau IV.12 que la contribution de l'atome $\text{CO}(\text{Tet})$ est beaucoup plus grande que celle de l'atome $\text{CO}(\text{Oct})$ au niveau de *Fermi*.

Référence :

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *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] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J and Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505.
- [6] S. Lundqvist, N. H. March, *Plenum, New York* (1983).
- [7] A. D. Becke and E. R. Johson, *J. chem. Phys.* 124 (2006) 221101.
- [8] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **30** (1944) 244.
- [9] M. Nakayama, M. Kaneko and M. Wakihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 13963–13970
- [10] Chazel, C.; Me´ne´trier, M.; Croguennec, L.; Delmas, C. *Magn. Reson. Chem.* 2005, 43, 849-857.
- [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] R. Ahuja, L. Fast, O. Eriksson, J. M. Wills, et B. Johansson, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 8065.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Pour tous nos calculs, nous avons choisi de travailler dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées plus orbital local avec un potentiel total (*FP-APW+lo*). Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre des approximations suivantes : *GGA* et *GGA+U*.

Les composés LiX_2O_4 ($X = \text{Co}$ et Ni) cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure cubique à faces centrées avec un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ ou chaque atome de *Li* est entouré par quatre atomes d'oxygène formants un tétraèdre et chaque atome de *X* ($X = \text{Co}$ et Ni) est entourés par six atomes d'oxygènes formant un octaèdre.

Afin d'étudier la stabilité des phases du composé LiX_2O_4 ($X = \text{Co}$ et Ni), nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les deux cas (spin et sans spin) et (normal et inverse), en utilisant l'approximation *GGA*. Nous constatons que l'état le plus stable pour le composé spinelle est l'état ferrimagnétique (spin polarisé). et Nous constatons que aussi la structure la plus stable pour le composé spinelle est le structure inverse Cela est bon accord avec les études antérieures.

L'approximation du gradient généralisée (*GGA*) conduit à des résultats en bon accord avec les données expérimentales en termes de paramètres de réseau et Le module de compressibilité a été calculé et la valeur calculée est en accord avec l'intervalle expérimental de 160 à 180 GPa pour les composés de type spinelle LiX_2O_4 ($X = \text{Co}$ et Ni).

Nous avons utilisé les approximations *GGA*, *GGA+U* pour les calculs des propriétés électroniques.

* En utilisant l'approximation *GGA* (normal), pour les spins majoritaires et les spins minoritaires le composé LiX_2O_4 ($X = \text{Co}$ et Ni) a un caractère semi-conducteur car on a remarqué l'existence d'un gap énergétique direct ou le maximum de la bande de valence est au point *X* et le minimum de la bande de conduction est situé au point *X*.

* En utilisant l'approximation *GGA*(Inverse), pour les spins majoritaires les composés LiX_2O_4 ($X = \text{Co}$ et Ni) a un caractère métallique car on a remarqué, l'existence d'un gap énergétique direct ou le maximum de la bande de valence est au point *X* et le

Minimum de la bande de conduction est situé au point X tandis que pour les spins minoritaires les composés LiX_2O_4 (X= Co et Ni) a un caractère semi-conducteur.

* En utilisant l'approximation $GGA+U$; il montre une bande interdite indirecte 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 qui donne aux matériaux un caractère semi-conducteur et pour les spins minoritaires les composés LiX_2O_4 (X= Co et Ni) ont un caractère métallique.

Dans le DOS total du composé LiX_2O_4 (X= Co et Ni), la bande de valence (BV) est divisée en deux régions. La bande inférieure près de -7.0 eV est principalement contribué par les états O et les états X-Oct(X=Ni et CO) et la bande supérieure (près à E_F) en liant les états de O et X-Tet(X=Ni et CO). Alors les électrons O sont étroitement liés avec les états X-Oct(X=Ni et CO) (X-Tet(X=Ni et CO)) et l'hybridation se produisent au sein du complexe $[\text{XO}_4][[\text{XO}_6]]$.

Pour confirmer l'existence du gap énergétique on a calculé la densité totale au niveau de fermi, avec la polarisation en spin. Nous constatons que les approximations GGA (normal) et $GGA+U(\text{Inverse})$ ayant une polarisation en spin $P=100\%$ avec une densité électronique totale au niveau de fermi $N(E_F)\downarrow$ pour les spins minoritaires (dn). Alors ces résultats confirment la demi-métallicité du composé LiX_2O_4 (X= Co et Ni). Tandis que pour l'approximation GGA (inverse) la polarisation est égale à 68.37% ce qui indique que le composé LiNi_2O_4 est un faux demi-métal (False Half-metal). Pour l'approximation GGA(INVERSE), le composé LiCo_2O_4 a un caractère ferrimagnétique, car la polarisation est égale à 6.85% < 50% ce qui concorde bien avec les résultats expérimentaux.

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 ce mémoire, 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 إرتباط 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.