

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

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° :.....



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE  
FILIERE : PHYSIQUE DES MATERIAU  
OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAU

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par : Meslem Meryem

Intitulé

**La structure électronique et le  
magnétisme dans le matériau spinelle  
 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$**

Soutenu le 27/06 /2019 devant le jury composé de:

Baaziz Hakim	Université de M'sila	Président
Charifi Zoulikha	Université de M'sila	Rapporteur
Latelli H'mida	Université de M'sila	Examineur
Boufarach Karim	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2018/2019

# 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.*

*Un grand merci à Dr. GHELLaB Torkia, pour ses aides, son savoir scientifique de qualité, sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience.*

*Je remercie les membres de jury : Baaziz.H, Latteli .H, Bouferrache .K que j'ai le grand honneur de m'accepter l'évaluation de ce travail.*

*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.*

M. MESLEM

# *DEDICACES*

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

*M. MERYEM*

## *Table des matières*

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Introduction générale</b>		<b>1</b>
<b>Chapitre I : La structure spinelle.</b>		
<b>I.1</b>	Description générale	<b>4</b>
<b>I.1.1</b>	La structure spinelle.	<b>4</b>
<b>I.1.2</b>	Groupes d'espace et symétrie ponctuelle.	<b>10</b>
<b>I.2</b>	Spinelles normaux et inverses : Distribution des cations dans les spinelles	<b>12</b>
<b>I.3</b>	Fondement de la théorie du champ cristallin.	<b>16</b>
<b>I.4</b>	Spinelles géométriquement distordus, magnétite et maghemite	<b>21</b>
<b>I.5</b>	Solutions solides des spinelles.	<b>23</b>
<b>I.6</b>	Les Ferrites et leurs symétries structurales.	<b>25</b>
<b>I.6.1</b>	Les Ferrites de grenats.	<b>25</b>
<b>I.6.2</b>	Les Ferrites hexagonales.	<b>25</b>
<b>I.6.3</b>	Les Ferrites de spinelles (les ferrites cubiques).	<b>25</b>
<b>I.6.3.1</b>	Les Ferrites de spinelles normales.	<b>26</b>
<b>I.6.3.2</b>	Les Ferrites de spinelles mélangés	<b>27</b>
<b>I.6.3.3</b>	Les Ferrites de spinelles d'Inverses	<b>27</b>
<b>I.7</b>	Propriétés des matériaux ferrite de spinelle.	<b>28</b>
<b>I.7.1</b>	Propriétés électriques.	<b>28</b>
<b>I.7.2</b>	Propriétés électromagnétiques des ferrites spinelles	<b>29</b>

<b>I.7.2.1</b>	Moment à saturation des ferrites spinelles	<b>30</b>
<b>I.7.2.2</b>	Température de Curie	<b>30</b>
<b>I.7.2.3</b>	Les différents couplages magnétiques dans une structure spinelle	<b>31</b>
	Référence	<b>33-34</b>
<b>Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>		
<b>II.1</b>	Introduction	<b>35</b>
<b>II.2</b>	Equation de Schrödinger d'un cristal	<b>35</b>
<b>II.3</b>	L'approximation de Born-Oppenheimer	<b>37</b>
<b>II.4</b>	L'approximation de Hartree-Fock (1930)	<b>38</b>
<b>II.5</b>	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	<b>39</b>
<b>II.5.1</b>	L'approche de Thomas-Fermi	<b>40</b>
<b>II.5.2</b>	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	<b>41</b>
<b>II.5.3</b>	Les équations de Kohn-Sham	<b>42</b>
<b>II.5.4</b>	Solution des équations de Kohn-Sham	<b>43</b>
<b>II.6</b>	L'approximation de la densité locale (LDA)	<b>44</b>
<b>II.6.1</b>	La généralité de l'approximation LDA (LSDA)	<b>44</b>
<b>II.6.2</b>	L'approximation de gradient généralisé (GGA)	<b>45</b>
<b>II.6.3</b>	L'approximation DFT+U (GGA+U ou LDA+U)	<b>45</b>
<b>II.6.4</b>	L'approximation mBJ	<b>47</b>
<b>II.7</b>	L'auto-cohérence dans les calculs	<b>48</b>

	Référence	50-51
<b>Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées</b>		
<i>(FP-LAPW)</i>		
<b>III.1</b>	Introduction	52
<b>III.2</b>	La méthode des ondes planes augmentées ( <i>APW</i> )	52
<b>III.3</b>	Principe de La méthode <i>FP-LAPW</i>	55
<b>III.4</b>	Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$	56
<b>III.5</b>	Construction des fonctions radiales	57
<b>III.6</b>	Amélioration de la méthode ( <i>FP-LAPW</i> )	57
<b>III.6.1</b>	Les fenêtres d'énergies multiples	57
<b>III.6.2</b>	Développement en orbital local	58
<b>III.6.3</b>	La méthode <i>LAPW+lo</i>	58
<b>III.6.4</b>	Méthode <i>APW+lo</i>	59
<b>III.7</b>	Le code <i>Wien2k</i>	60
	Référence	63
<b>Chapitre IV: Résultats et discussions</b>		
<b>IV</b>	Résultats et discussions	64
<b>IV.1</b>	Introduction	64
<b>IV.2</b>	Détails des calculs	64
<b>IV.3</b>	Les propriétés structurales du composé $NiFe_2O_4$	66
<b>IV.4</b>	La structure cristalline du composé $NiFe_2O_4$	67

<b>IV.4.1</b>	Etude de la stabilité du composé $NiFe_2O_4$	<b>74</b>
<b>IV.4.2</b>	Paramètres de réseau	<b>76</b>
<b>IV.4.3</b>	Les longueurs et les angles de liaison	<b>82</b>
<b>IV.5</b>	Les propriétés électroniques du composé $NiFe_2O_4$	<b>85</b>
<b>IV.5.1</b>	La structure de bandes	<b>85</b>
<b>IV.5.2</b>	La densité d'états électronique (DOS)	<b>90</b>
<b>IV.6</b>	Les propriétés magnétiques	<b>97</b>
<b>IV.6.1</b>	Moment magnétique du composé $NiFe_2O_4$	<b>98</b>
	Référence	<b>100</b>
<b>Conclusion générale</b>		

## Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
<b>Tableau I.1</b>	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 $A$ ; $R_o$ est le rayon de l'ion oxyde)	<b>10</b>
<b>Tableau I.2</b>	Distribution de cation, valeurs de paramètre de maille et $u$ pour différents spinelles	<b>14</b>
<b>Tableau I.3</b>	Energies de stabilisation du champ cristallin des cations de métal de transition en sites octaédriques et tétraédriques dans la structure spinelle	<b>18</b>
<b>Tableau I.4</b>	Cations formant les solutions solides dans les spinelles	<b>24</b>
<b>Tableau I.5</b>	Valeurs des moments à saturation expérimentales et théoriques de quelques ferrites spinelles	<b>30</b>
<b>Tableau I.6</b>	Aimantation à saturation et température de Curie à $T=0K$ et $T=293K$ pour les principales ferrites à structure spinelle.	<b>31</b>
<b>Tableau IV.1</b>	: Les valeurs de $R_{M.T} \times K_{max}$ , $K_{points}$ , $R_{MT}(X)$ tel que $X = Fe, Ni$ et $O$ du composé $NiFe_2O_4$ dans la phase cubique	<b>66</b>
<b>Tableau IV.2</b>	Différents arrangements de spin possibles pour la structure spinelle normale ( $Ni(T_d) / Fe(O_h)$ ) et inverse ( $Ni(O_h) / Fe(T_d) / Fe(O_h)$ ).	<b>72</b>
<b>Tableau IV.3</b>	Les valeurs de paramètre de maille $a$ (Å), paramètre interne de l'oxygène $u(O_h)$ et la variation d'énergie, ainsi que les moments magnétiques totales et locales. (Donnés Expérimentales : $a = 8.35$ a (Å), $u(O_h) = 0.255$ , $1.5 < \mu_{tot} < 2.4 \mu B$ ).	<b>77</b>
<b>Tableau IV.4</b>	Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) du composé spinelle $NiFe_2O_4$ avec les approximations $GGA$ et $GGA+U$	<b>80</b>
<b>Tableau IV.5</b>	Les valeurs de paramètre de maille $a$ (Å), le module de compressibilité $B(GPa)$ et sa dérivé $B'$ , ainsi que l'énergie minimale $E_{min}(Ry)$ et le volume $V_0$ .	<b>80</b>
<b>Tableau IV.6</b>	Distances interatomiques sélectionnées (Å) et les angles (deg) dans le	<b>84</b>

	composé $NiFe_2O_4$	
<b>Tableau IV.7</b>	Les valeurs des gaps d'énergie (eV) pour le composé $NiFe_2O_4$ dans la structure CFC en utilisant les approximations $GGA$ , $GGA+U$ et $mBJ$ , $mBJ+U$ .	<b>90</b>
<b>Tableau IV.8</b>	Les valeurs théoriques des moments magnétiques ( $m_0$ ) calculées pour le composé spinelle $NiFe_2O_4$ par les approximations $GGA$ , $GGA+U$ , $mBJ$ et $mBJ+U$ .	<b>98</b>

## *Liste des Figures*

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Figure I.1</b>	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.	<b>5</b>
<b>Figure I.2</b>	Environnement de l'atome d'oxygène.	<b>5</b>
<b>Figure I.3</b>	Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.	<b>6</b>
<b>Figure I.4</b>	Maille élémentaire de la structure spinelle montrant la position des cations sur les emplacements tétraédriques seulement. Les Astérix indiquent un arrangement de superstructure.	<b>7</b>
<b>Figure I.5</b>	Maille élémentaire de la structure spinelle montrant la position des cations sur les emplacements octaédriques seulement. Les Astérix indiquent un arrangement de superstructure.	<b>7</b>
<b>Figure I.6</b>	Proches voisins de : (a) site tétraédrique, (b) site octaédrique et (c) un site d'anion.	<b>8</b>
<b>Figure I.7</b>	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, $u = 0.375$ .	<b>9</b>
<b>Figure I.8</b>	Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$ .	<b>11</b>
<b>Figure I.9</b>	Projection de la structure de $MgAl_2O_4$ suivant [111].	<b>11</b>
<b>Figure I.10</b>	Représentation de la structure spinelle directe $AB_2O_4$ où 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 $32e$ ).	<b>12</b>
<b>Figure I.11</b>	Représentation de l'environnement du tétraèdre $AO_4$ dans la structure spinelle $AB_2O_4$ .	<b>12</b>
<b>Figure I.12</b>	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.	<b>15</b>

<b>Figure I.13</b>	(a) Géométrie spatiale des orbitales d : (a) $d_{xy}$ , (b) $d_{x^2-y^2}$ et (c) $d_{z^2}$ .	<b>16</b>
<b>Figure I.14</b>	Cation de métal de transition dans un domaine octaédrique et le diagramme de niveau d'énergie correspondant.	<b>17</b>
<b>Figure I.15</b>	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.	<b>19</b>
<b>Figure I.16</b>	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.	<b>20</b>
<b>Figure I.17</b>	Ordre à longue portée dans les spinelles pour le rayon 1/3 des cations en sites octaédriques.	<b>21</b>
<b>Figure I.18</b>	(a) Déformation d'un octaèdre régulier le long de l'axe z pour produire $c/a > 1$ et (b) Diagramme de niveau d'énergie correspondant.	<b>22</b>
<b>Figure I.19</b>	Distorsion du tétraèdre d'un octaèdre pour produire $c/a > 1$ et le diagramme de niveau d'énergie correspondant.	<b>23</b>
<b>Figure I.20</b>	Distances d'inter ioniques dans la structure ferrite de spinelle pour les différents types d'interactions d'emplacement de réseau.	<b>26</b>
<b>Figure I.21</b>	Distribution de cation en ferrites de spinelle normal.	<b>27</b>
<b>Figure I.22</b>	Distribution de cation en ferrites de spinelle mélangé..	<b>27</b>
<b>Figure I.23</b>	Distribution de cation en ferrites à spinelle inverse.	<b>28</b>
<b>Figure I.24</b>	Echelle relative des niveaux d'énergie des orbitales $d$ en coordination octaédrique.	<b>29</b>
<b>Figure I.25</b>	Couplage de super-échange les plus intenses dans une structure spinelle. (a) Couplage A-B. (b) Couplage B-B.	<b>32</b>
<b>Figure II.1</b>	L'organigramme du calcul self consistant de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	<b>49</b>
<b>Figure III .1</b>	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	<b>54</b>
<b>Figure III.2</b>	Les fenêtres d'énergies multiples.	<b>58</b>
<b>Figure III.3</b>	L'organigramme des programmes du code <i>Wien2K</i> .	<b>62</b>

<b>Figure IV.1</b>	Cellule unitaire spinelle inverse $NiFe_2O_4$ . Des atomes d'oxygène ont été ajoutés pour compléter la première couche de coordination $Ni$ ( $O_h$ ) et $Fe$ ( $O_h$ ). Les atomes de $Ni$ sont représentés en bleu, ceux de $Fe$ en vert et les atomes $O$ en rouge.	<b>68</b>
<b>Figure IV.2</b>	La structure cristalline pour le composé $NiFe_2O_4$ et les sites octaédriques et tétraédriques. $Ni$ : rose, $Fe$ : bleu vert, $O$ : noir.	<b>69</b>
<b>Figure IV.3</b>	Le bloc $d$ des cations $Fe^{+3}$ et $Ni^{+2}$ dans les environnements $Td$ et $Oh$ avec des configurations à spin bas / haut ( $LS / HS$ ) de la théorie des champs cristallins.	<b>71</b>
<b>Figure IV.4</b>	Les configurations antiferromagnétiques possibles de $Fe$ et $Ni$ dans une cellule de $NiFe_2O_4$ en phase cubique à face centrée.	<b>73</b>
<b>Figure IV.5</b>	Comparaison entre les énergies totales en fonction du volume en état antiferromagnétiques, ferromagnétique, ferrimagnétique et paramagnétique du composé spinelle $NiFe_2O_4$ .	<b>75</b>
<b>Figure IV.6</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume de la structure spinelle $NiFe_2O_4$ dans les cas normal et inverse avec les approximations $GGA$ et $GGA+U$ .	<b>79</b>
<b>Figure IV.7</b>	La longueur de liaison et les angles de liaison autour des sites tétraédrique et octaédrique du composé spinelle normal $NiFe_2O_4$ avec les approximations (a) $GGA$ et (b) $GGA+U$ .	<b>83</b>
<b>Figure IV.8</b>	La longueur de liaison et les angles de liaison autour des sites tétraédrique et octaédrique du composé spinelle inverse $NiFe_2O_4$ avec les approximations (c) $GGA$ et (d) $GGA+U$ .	<b>83</b>
<b>Figure IV.9</b>	Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal avec l'égard de métaux normaux et semi-conducteurs.	<b>85</b>
<b>Figure IV.10</b>	La première zone de Brillouin des structures $CFC$ .	<b>86</b>
<b>Figure IV.11</b>	La structure de bandes de $NiFe_2O_4$ calculée par $GGA$ .	<b>88</b>
<b>Figure IV.12</b>	La structure de bandes de $NiFe_2O_4$ calculée par $GGA+U$ .	<b>88</b>
<b>Figure IV.13</b>	La structure de bandes de $NiFe_2O_4$ calculée par $mBJ$ .	<b>89</b>
<b>Figure IV.14</b>	La structure de bandes de $NiFe_2O_4$ calculée par $mBJ+U$ .	<b>89</b>

<b>Figure IV.15</b>	Les densités d'états totale et partielle du spinelle normal $NiFe_2O_4$ en utilisant l'approximation $GGA+U$ .	<b>93</b>
<b>Figure IV.16</b>	Les densités d'états totale et partielle du spinelle inverse $NiFe_2O_4$ en utilisant les approximations $GGA$ et $GGA+U$ .	<b>93</b>
<b>Figure IV.17</b>	La densité d'état pour les atomes d'oxygène du spinelle inverse $NiFe_2O_4$ dans la structure $CFC$ en utilisant les approximations $GGA$ et $GGA+U$ .	<b>94</b>
<b>Figure IV.18</b>	La densité d'états totale et partielle et du spinelle inverse $NiFe_2O_4$ dans la structure $CFC$ en utilisant l'approximation $GGA+U$ .	<b>95</b>
<b>Figure IV.19</b>	Les densités d'états totale du spinelle inverse $NiFe_2O_4$ dans la structure $CFC$ en utilisant les approximations $GGA$ , $GGA+U$ , $mBJ$ , $mBJ+U$ .	<b>96</b>
<b>Figure IV.20</b>	Interactions d'échange magnétiques dans $NiFe_2O_4$ , représentées dans le plan (001).	<b>97</b>
<b>Figure IV.21</b>	Illustration de la configuration magnétique de ferrite $NiFe_2O_4$ , le moment magnétique des cations étant représenté par une flèche.	<b>98</b>

---

# *Introduction générale*

---

## **Introduction générale :**

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

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

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

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

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

Ces résultats auront rapidement relâché une demande d'information non seulement sur la structure électronique du composé spinelle  $NiFe_2O_4$ , mais aussi sur les propriétés structurales et magnétiques.

Les objectifs principaux du présent travail sont : Une contribution à l'étude des propriétés structurales (les paramètres du réseau cristallin, module de compression), électroniques (structure de bandes et la densité d'états), et magnétiques pour le composé spinelle  $NiFe_2O_4$  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  $NiFe_2O_4$ . Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans cette thèse, ainsi que le code *Wien2k*.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé spinelle  $NiFe_2O_4$ .

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

**Références :**

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

# *Chapitre I*

---

## *La structure spinelle*

---

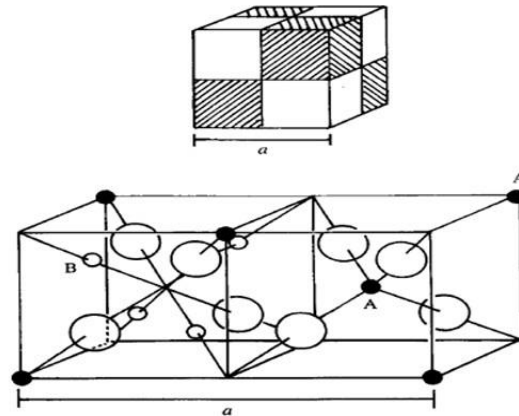
## I.1. Description générale :

### I.1.1 La structure spinelle :

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [1, 2] ; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [3-5]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions  $O^{-2}$  forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques.

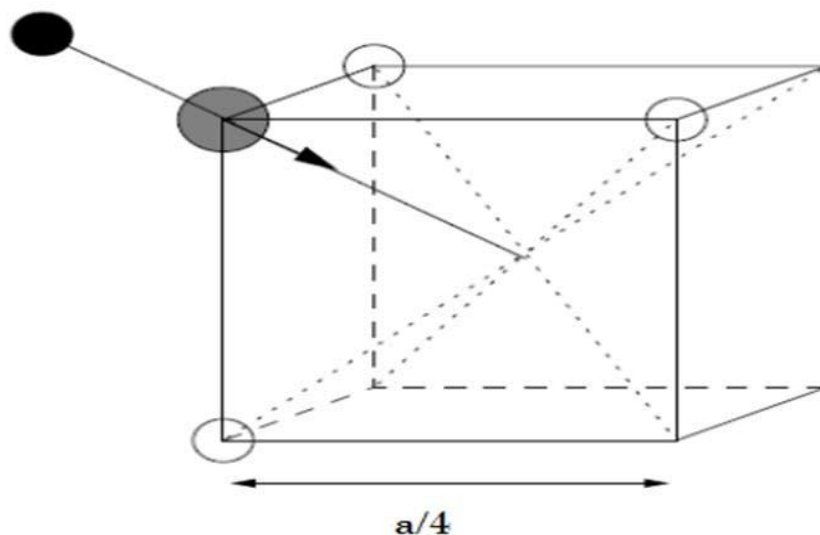
Les sites tétraédriques seront désignés par la notation  $A$  et les sites octaédriques par la notation  $B$ . La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $AB_2O_4$ . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites  $B$  et 64 sites  $A$ . Seulement 8 sites  $A$  et 16 sites  $B$  sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type  $AB_2O_4$ .

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.1 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 translétés 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  $a/4$ .

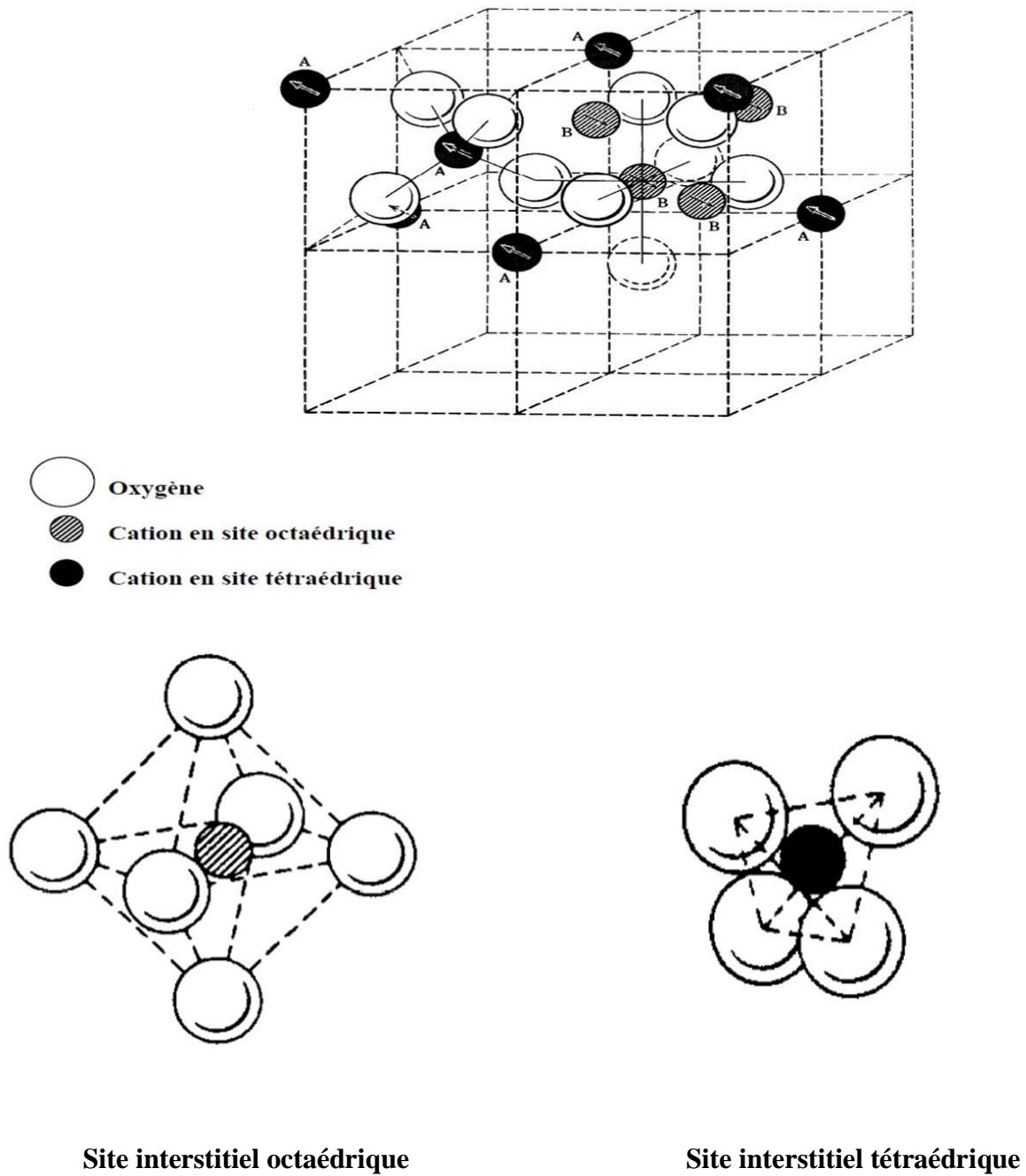


**Figure I.1 :** La structure spinelle : La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes ; sites A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.

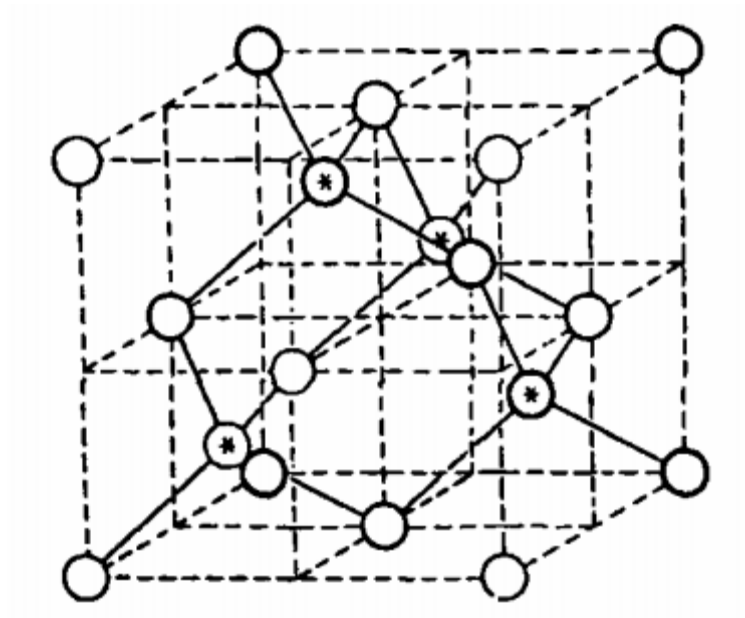
Les liaisons  $A-O$  sont dirigées dans les directions  $[111]$ , tandis que les liaisons  $B-O$  sont dirigées dans les directions  $[001]$ . Selon la direction  $[001]$ , des plans ne contenant que des sites A alternent avec des plans ne contenant que des sites B. Le réseau formé par les atomes d'oxygène 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.2 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 jusqu'à la Fig.I.6.



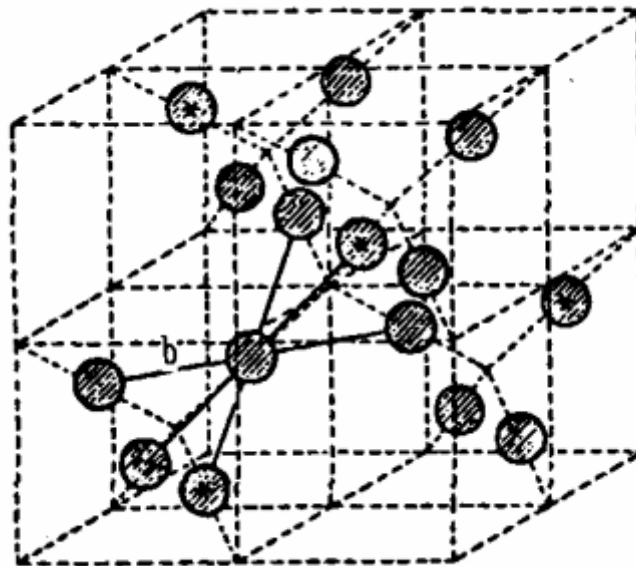
**Figure I.2 :** Environnement de l'atome d'oxygène [6]



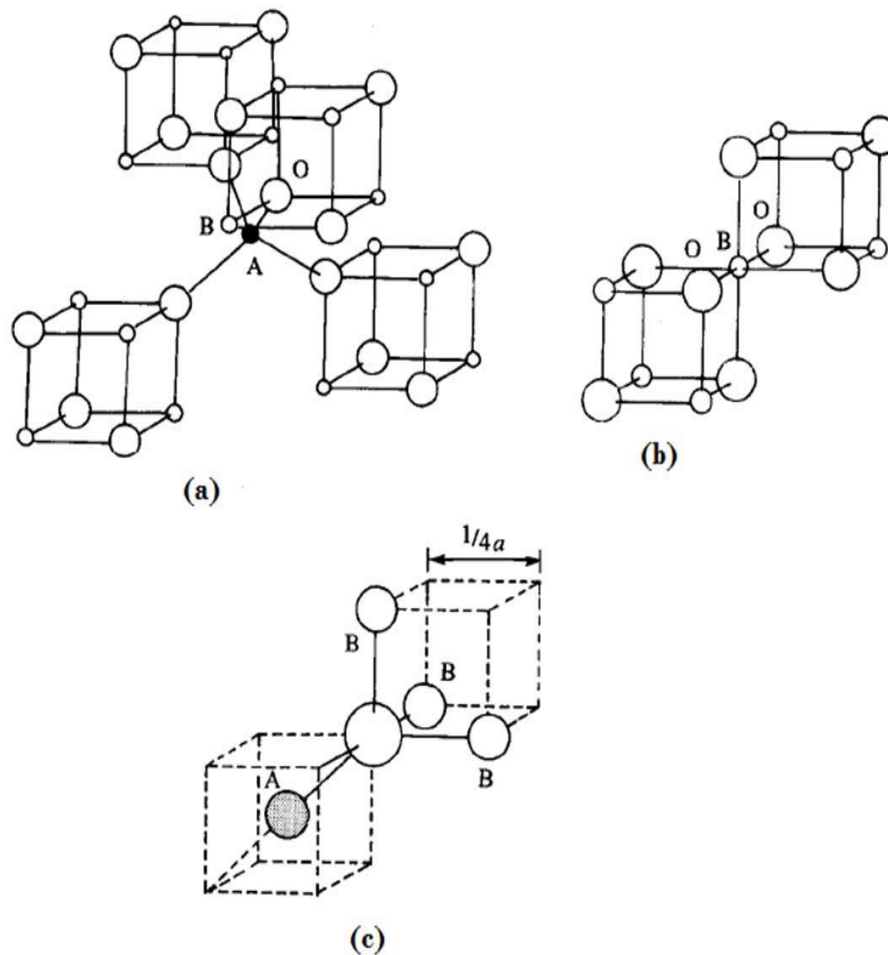
**Figure I.3:** Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.



**Figure I.4:** Maille élémentaire de la structure spinelle montrant la position des cations sur les emplacements tétraédriques seulement. Les Astérix indiquent un arrangement de superstructure.

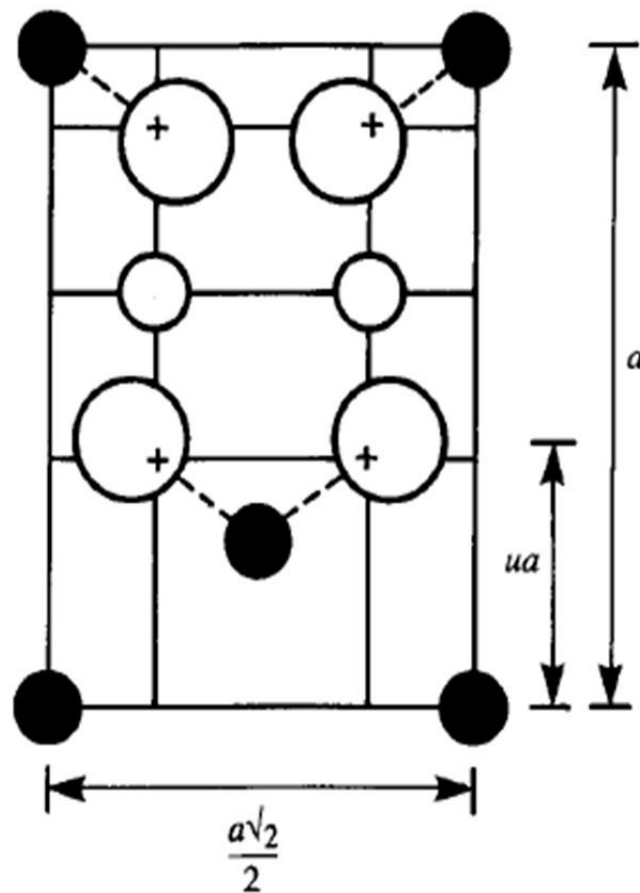


**Figure I.5:** Maille élémentaire de la structure spinelle montrant la position des cations sur les emplacements octaédriques seulement. Les Astérix indiquent un arrangement de superstructure.



**Figure I.6 :** Proches voisins de : (a) site tétraédrique,  
 (b) site octaédrique et  
 (c) un site d'anion.

Généralement les atomes d'oxygènes (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.7, et a une valeur de 0.375 pour un arrangement idéal d'un empilement cubique compact d'atomes d'oxygènes, 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) [7], comme origine de la maille élémentaire. Dans ce cas, la valeur idéale de  $u$  est 0.25.



**Figure I.7** : Définition du paramètre de déformation  $u$  . 1/2 plan  $(\bar{1}10)$  est montré, les atomes  $O$  sont déplacés le long de la direction  $[111]$  due à la présence de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé,  $u = 0.375$ .

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

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

Cette expression explique 96.7% des variations de paramètre de maille de 149 oxydes spinelles [8].

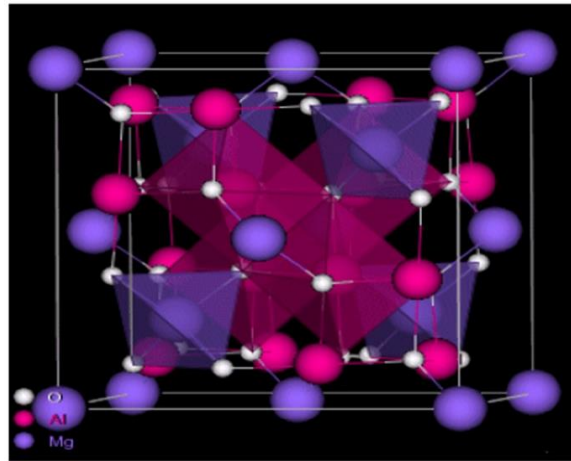
**Tableau I.1** : Distances interatomiques dans le spinelle  $AB_2O_4$  en fonction de paramètre de maille  $a$  et le paramètre  $u$  ( $u$  est défini dans la maille élémentaire, l'origine en site  $A$  ;  $R_0$  est le rayon de l'ion oxyde) [7].

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

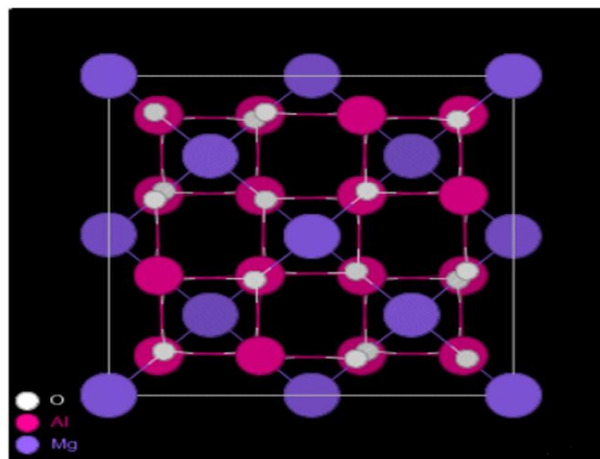
### I.1.2 Groupes d'espace et symétrie ponctuelle :

Le minéral spinelle est  $(Mg^{+2})_A [Al_2^{+3}] BO_4$ . Il sert de référence à la description de la structure. Le contenu des sites  $A$  est indiqué entre parenthèses et celui des sites  $B$  entre crochets. Le

groupe d'espace de  $MgAl_2O_4$  est le groupe numéro 227,  $Fd\bar{3}m$ . Ce groupe est décrit dans les tables internationales avec deux origines. Dans la disposition 1, l'origine est en  $\bar{3}m$ , c'est-à-dire sur un site  $B$ . Dans cette description, les coordonnées des atomes d'oxygène sont  $(u, u, u)$  ( $3/8, 3/8, 3/8$ ). Dans la disposition 2, l'origine est en  $\bar{4}3m$ , sur un site  $A$ . Cette disposition se déduit de la première par translation de  $(-1/8, -1/8, -1/8)$ . Une vue à trois dimensions de la structure du spinelle minéral  $MgAl_2O_4$  ainsi que sa projection selon  $[111]$  sont représentées respectivement dans la Fig. I.8 et la Fig. I.9.

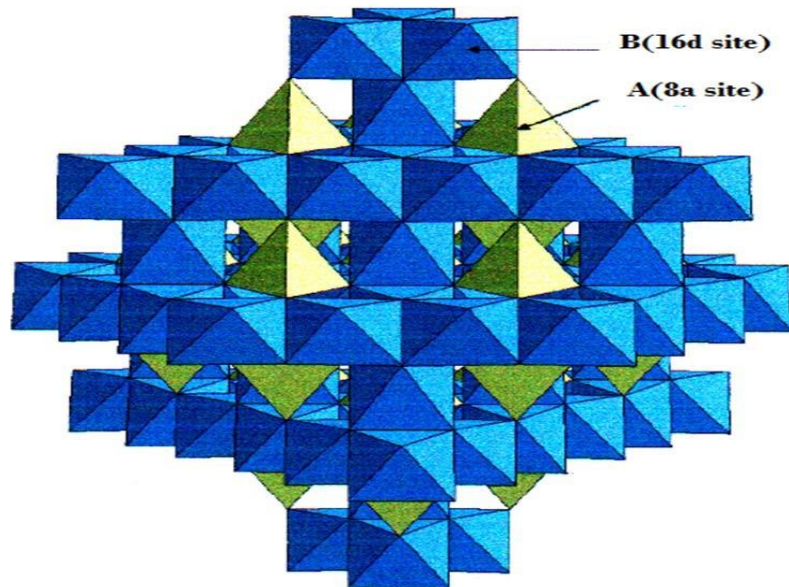


**Figure I.8 :** Structure cristalline du spinelle  $MgAl_2O_4$ .

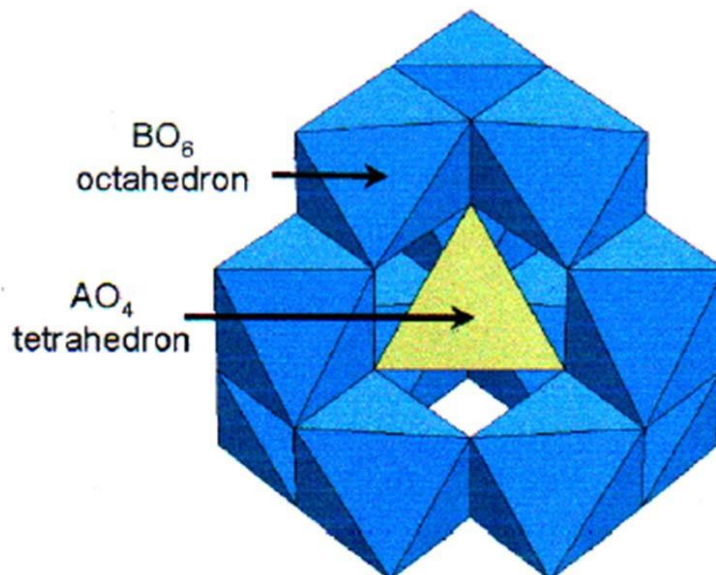


**Figure I.9 :** Projection de la structure de  $MgAl_2O_4$  suivant  $[111]$ .

Sur la Fig.1.10 est représentée la structure spinelle avec les octaèdres  $BO_6$  et les tétraèdres  $AO_4$  [9].



**Figure I.10 :** 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  $32e$ ) [9].



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

## I.2. 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 observé ; exemple :  $(D_{1-\delta}T_\delta)[D_\delta T_{2-\delta}]\text{O}_4$  où  $\delta$  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  $\delta$  ne peut être considéré comme propriété intrinsèque du spinelle; pendant qu'il peut être sensiblement changé par un traitement thermique approprié. Un exemple de  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  est donné; ou  $\delta$  a une valeur de 0.93 après un refroidissement lent; mais moins de 0.75 après un recuit rapide de  $950^\circ\text{C}$  en dessous de la température ambiante [10]. 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 ? [11] 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 cation 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'  $\text{Ag}^+$ ). La préférence d'un ion d'occuper les sites tétra ou octaédriques se justifie par des considérations diverses et il existe des préférences caractéristiques [10]. Les plus marquées sont celles des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  pour les sites tétraédriques [12] ; et celles des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  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

crystallochimie. La distribution de cation dans les ferrites choisis est donnée expérimentalement dans le Tableau I.2

**Tableau I.2 :** Distribution de cation, valeurs de paramètre de maille et  $u$  pour différents spinelles [13,14].

	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	$Mg_{1-\delta}Fe_{\delta}Mg_{\delta}Fe_{2-\delta}$	8.360	0.3820 ( $\delta = 0.1$ )
	$Mn_{1-\delta}Fe_{\delta}Mn_{\delta}Fe_{2-\delta}$	8.510	0.38 ( $\delta = 0.85$ )
	$Mo_{1-\delta}Fe_{\delta}Mo_{\delta}Fe_{2-\delta}$	8.500	0.3751 ( $\delta = 0.5$ )

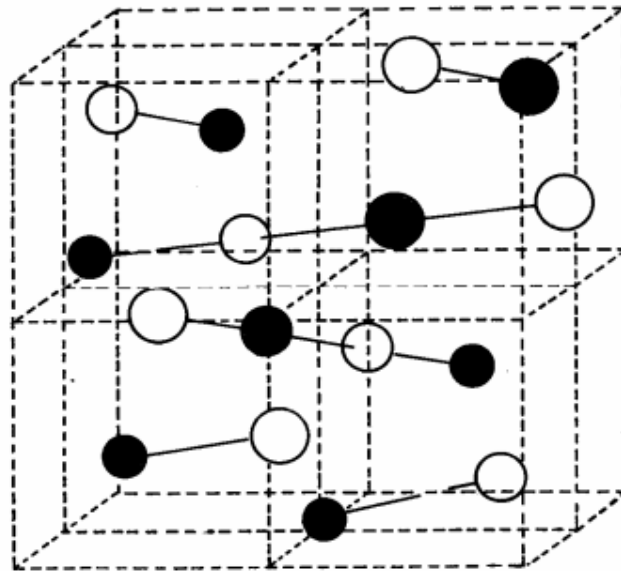
Au-dessous de  $760C^{\circ}$  le spinelle a une structure tétragonale déformée, avec  $a = 8.70 \text{ \AA}$  et  $c = 8.22 \text{ \AA}$  [14]

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

- 1- L'énergie élastique.
- 2- L'énergie électrostatique (Madelung).
- 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

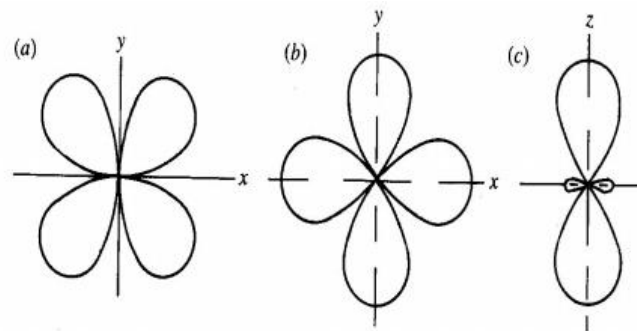
ions adoptent la forme sphérique. Des cations avec les rayons ioniques entre 0.225-0.4Å, devraient occuper les sites tétraédriques, alors que les cations ayant des rayons entre 0.4-0.73Å devraient entrer dans les sites octaédriques [15]. Puisque les cations trivalents sont plus petits que les divalents, 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.12). 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.12 :** 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.

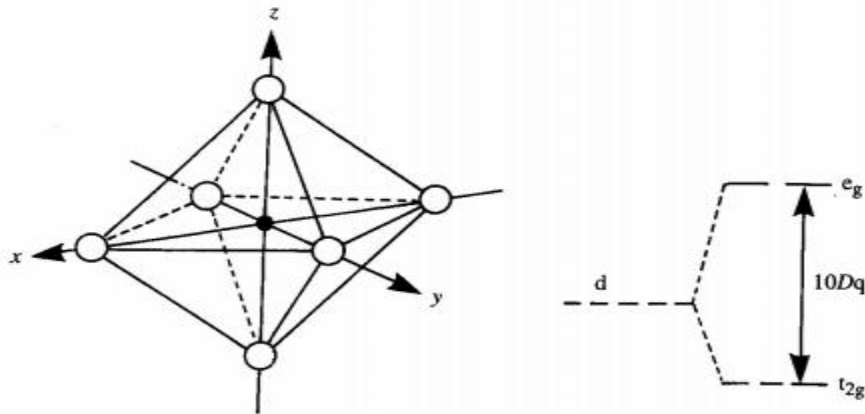
### I.3. Fondement de la théorie du champ cristallin :

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) [16]. Il est de même que bien connu, que la densité de charge des orbitales d Fig.I.13, interagit avec la distribution de charge de l'environnement dans le quel 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 dédoublés 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) [17]. 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.14). 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  $Dq$  ou  $\Delta$ .



**Figure I.13** : Géométrie spatiale des orbitales d :

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



**Figure I.14** : Cation de métal de transition dans un domaine octaédrique et le diagramme de niveau d'énergie correspondant.

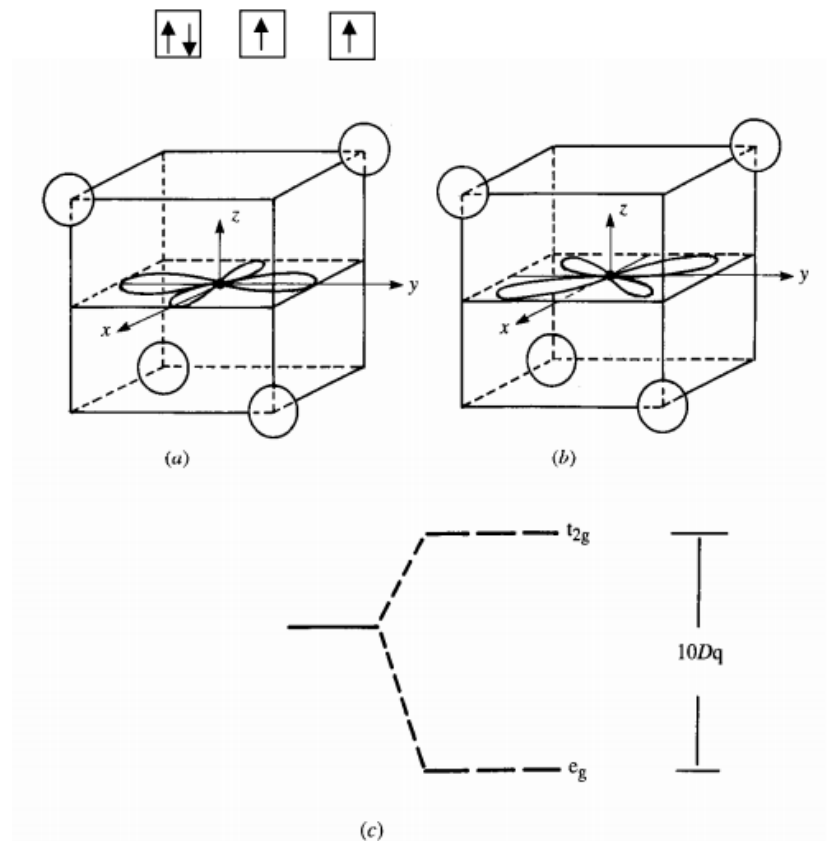
Les règles de Hund déclarent que les états d'électron avec le plus grand  $(2S+1)$  sont les plus stables, et de ceux, le plus stables est celui avec le plus grand L. Ceci à une tendance à l'état élevé de spin (*HS*) c'est à dire avec le nombre le plus élevé d'électron spins dépariés. Pour  $d^1$ ,  $d^2$  et  $d^3$  les cations dans les sites octaédriques, l'énergie à plus basse triplet est occupé par les électrons dépariés, l'état  $d^3$  ( $V^{2+}$ ,  $Cr^+$ ,  $Mn^{4+}$ ) a l'énergie de stabilisation la plus élevée, voir Tableau 1.5.  $Ni^{2+}$  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.3** : 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

<sup>b</sup> Jahn-Teller stabilisation additionnelle.

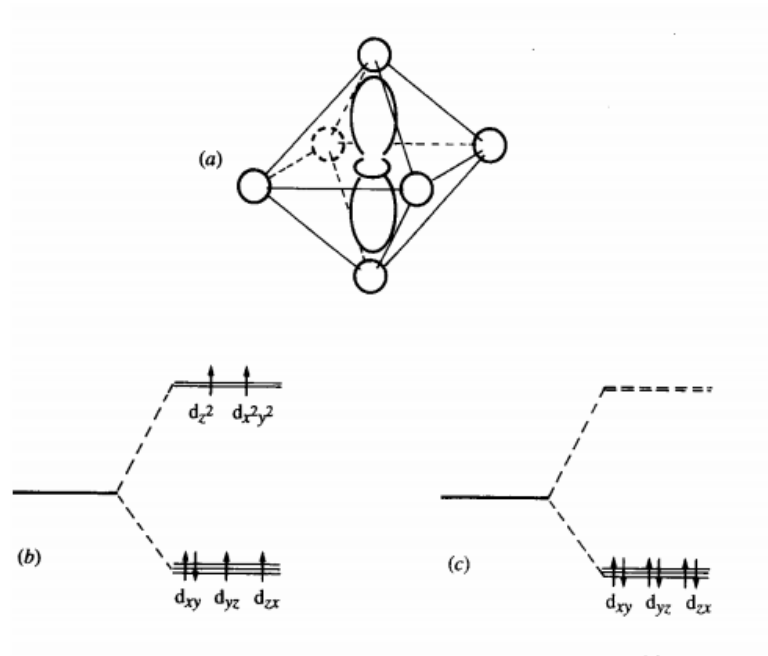
Dans le cas des sites tétraédriques, ce dédoublement est inversé, le doublet à une énergie inférieure que le triplet, Fig.I.15. La différence d'énergie de cations de coordination tétraédrique est une fraction (4/9) que ce pour la coordination octaédrique. Les orbitales d demie remplies ( $Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ ) 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 [18, 19] 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.16. 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.15** : 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.

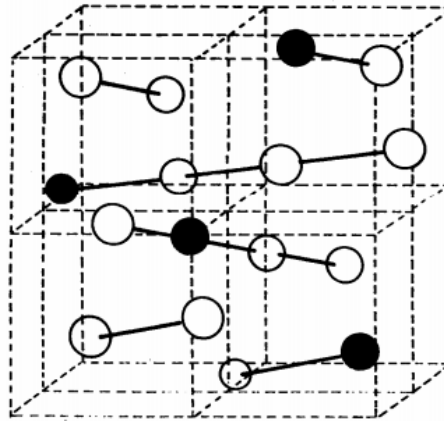
Il s'avère que la théorie du champ cristallin explique en juste tous les résultats expérimentaux dans les spinelles. En fait tous les chromites connus ont une distribution normale est compatible à la valeur élevée du domaine de stabilisation de l'énergie d'octaèdre calculé pour Cr ( $s = 3/2$ ). Dans 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  $\delta$  entre zéro et un (ferrites mixtes) 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 [20, 21]



**Figure I.16** : 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, provoque 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 agissants l'un sur l'autre; très souvent, la différence dans l'énergie totale entre les distributions normales et inverses est très petite, l'exemple typique est  $NiAl_2O_4$  [22, 8], l'énergie de Madelung espéré pour une distribution normale ( $Ni$ )[ $Al_2O_4$ ], est 1.08 eV; 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  $\delta$  (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.17.



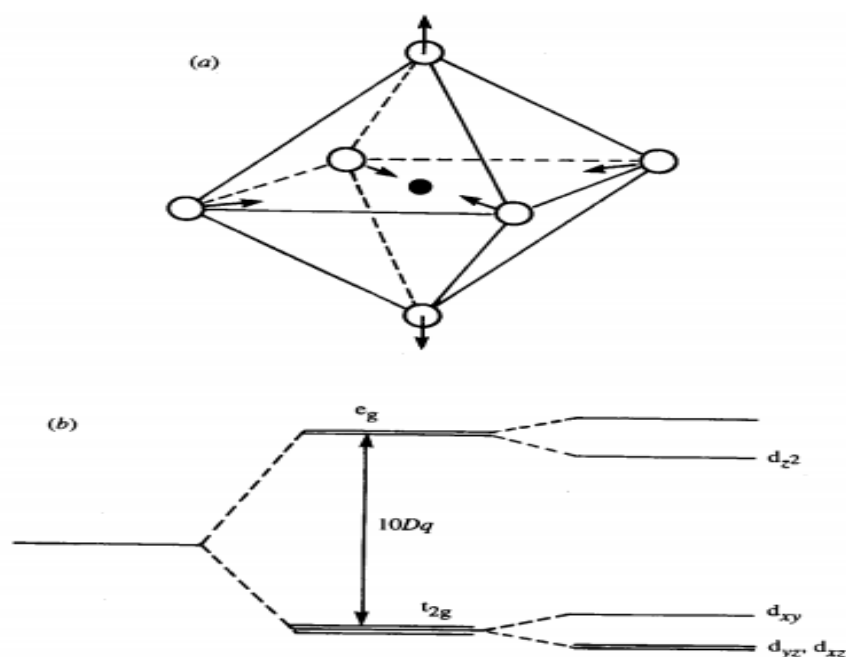
**Figure I.17** : Ordre à longue portée dans les spinelles pour le rayon 1/3 des cations en sites octaédriques.

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.17. 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. Spinelles géométriquement distordus, magnétite et maghemite :

La plupart des ferrites montrent une structure non cubique à basses températures et la structure spinelle à température élevée [23,24]. Les exemples des spinelles distordus avec  $c/a \leq 1$  (tétragonale) sont  $Mn_3O_4$ ,  $ZnMn_2O_4$ ,  $NiCrO_4$  et  $CuFe_2O_4$ ,  $CuCr_2O_4$  [25, 26, 27,28, 29, 30,31], la magnétite  $Fe_3O_4$  montre une déformation de symétrie cubique au dessous de 120K, mais sa nature est associée à un phénomène d'ordre complexe. A l'exception de maghemite et magnétite, toutes ces déformations peuvent être expliquées en termes d'effet Jahn-Teller [32,33]. Pour des ions de métal de transition  $d^4$  et  $d^9$ , une distorsion à partir de l'octaèdre régulier peut produire une stabilisation de l'énergie additionnelle. Pour les cations  $d^4$ , et d'après les règles de Hund, le triplet

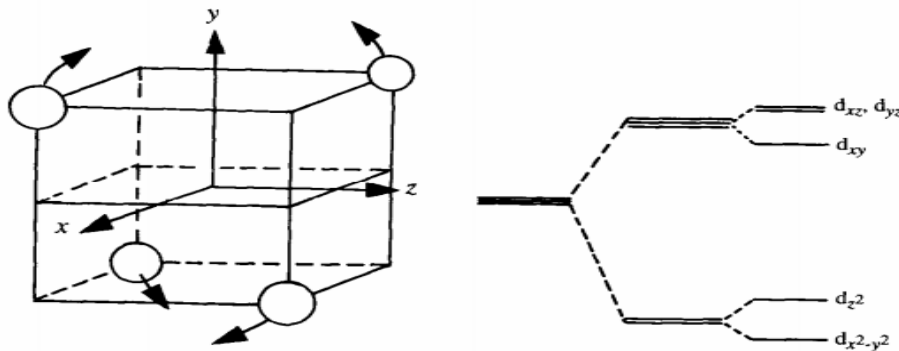
inférieure et les orbitales  $d_z^2$  sont occupées par les électrons dépariés; un simple mécanisme pour réduire la répulsion électrostatique dans la direction z doit prolonger l'octaèdre le long de l'axe, Fig.I.18, la structure devient tétragonale avec  $c/a \leq 1$ , c'est le cas pour  $Mn_3O_4, ZnMn_2O_4$  (Mn dans les sites octaédriques) [34].  $Cu$  est un cation avec  $d^9$  avec toute les orbitales occupées à l'exception de l'orbital  $d_z$ , où il y a seulement un cation  $d^4$ . Les niveaux d'énergie sont également montrés dans Fig.I.18; le triplet est également dédoublé puisque l'élongation dans la direction z est accompagnée d'une petite contraction du plan x-y, de ce fait, une différence d'énergie entre les orbitales  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  et  $d_{yz}$  se produit



**Figure I.18** : (a) Déformation d'un octaèdre régulier le long de l'axe z pour produire  $c/a > 1$  et

(b) Diagramme de niveau d'énergie correspondant.

Le tétraèdre peut également être tordu par la présence de cations  $d^8$  et  $d^9$  pour gagner l'énergie additionnelle de stabilisation [35]. Une distorsion de  $c/a > 1$ , Fig.1.22, produit un dédoublement additionnel du triplet du doublet de telle manière que l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  devienne plus stable, aussi bien que l'orbitale  $d_{xy}$  dans le triplet.



**Figure I.19** : Distorsion du tétraèdre d'un octaèdre pour produire  $c/a > 1$  et le diagramme de niveau d'énergie correspondant.

### I.5. Solutions solides des spinelles :

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

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

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

**Tableau I.4** : Cations formant les solutions solides dans les spinelles [7]

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

Des distributions de  $Fe^{+3}$  ont été également étudiées. Dans le cas de  $Fe^{+2}Fe^{+3}Al_xO_4$ , par exemple, la distribution de cation est :



La substitution de  $Fe^{+3}$  par  $Cr^{+3}$ ,  $Al^{+3}$ , et  $Ti^{+4}$  a été étudiée par Gorter [35]. Les systèmes spinelle contenant  $Mn$  offrent une complication additionnelle ; la différence d'énergie entre  $Mn^{+2}$  et  $Mn^{+3}$  est très petite, et l'équation d'équilibre est la suivante :



La tendance est généralement vers la gauche. Cependant, sous des conditions d'oxydation, certains  $Mn^{+2}$  peuvent être oxydés pour produire un excès de  $Mn^{+3}$ , créant des vacants de cations. L'évidence des sites vacants a été observée simultanément dans  $Fe$  et  $Mn$  [36].

## I.6. Les Ferrites et leurs symétries structurales :

Les ferrites ont trois différentes symétries structurales : grenat, hexagonal et cubique qui est déterminés par la taille et la charge des ions en métal qui équilibrent la charge des ions de l'oxygène, et leur parent montant [37].

Dans cette revue, le foyer sera sur des nano cristaux à spinelle de ferrites parce qu'ils sont considérés en tant que deux nanomatériaux inorganiques les plus importants en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques. D'ailleurs, l'important de la majorité des ferrites sont la ferrite de spinelle [38].

### I.6.1. Les Ferrites de grenats :

La formule générale pour des grenats est  $M_3Fe_5O_{12}$ , l'un des ions en métal de terre rare, comprend  $Y$ ,  $La$  et  $Gd$ . La cellule d'unité cubique contient 8 unités de formule ou 160 atomes, qui peuvent être décrits comme arrangement spatial de 96 ions d' $O^{2-}$  avec les cations interstitiels. Yttrium, fer et grenat  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG) est un grenat bien connu. La coordination des cations est considérablement plus complexe que des spinelles, avec 24  $Y^{+3}$  dans les emplacements dodécaédriques, 24 ions de  $Fe^{+3}$  dans les emplacements tétraédriques et 16 autres  $Fe^{+3}$  dans les emplacements octaédriques. Semblable aux spinelles et à ferrites hexagonales, un éventail de cations en métal de transition peut substituer  $Y^{+3}$  ou  $Fe^{+3}$ ; particulièrement les ions de terre rare peuvent remplacer les ions sur les emplacements octaédriques et dodécaédriques. Chaque type d'emplacement de réseau acceptera d'autres ions en métal aux emplacements dodécaédriques, emplacement octaédriques et aux emplacements tétraédriques. Les ions ainsi pentavalents tels que  $V^{+5}$  et  $As^{+5}$  peuvent occuper les emplacements tétraédriques, alors que les ions de remplacement de  $Ca^{+2}$  sur les emplacements dodécaédriques [39].

### I.6.2. Les Ferrites hexagonales :

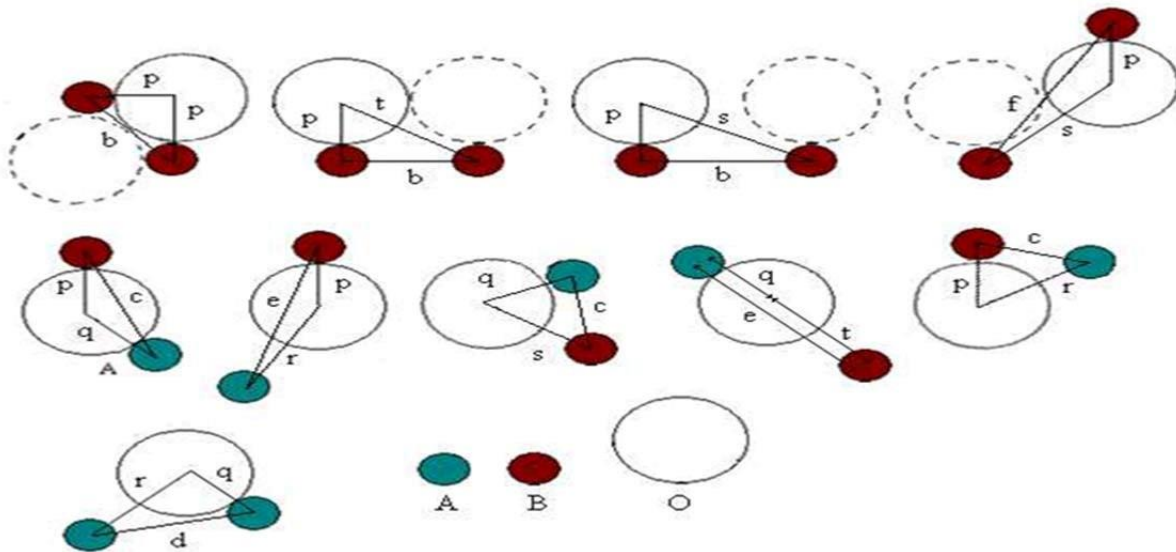
Les ferrites hexagonales sont employées couramment en tant qu'aimants permanents et sont caractérisés par possession d'une coercivité élevée [40]. Leur formule générale est  $MO_6Fe_2O_3$  où  $M$  peut être  $Ba$ ,  $Sr$ , ou  $Pb$ . Le réseau hexagonal de ferrite est semblable à la structure spinelle, avec les ions de l'oxygène étroitement emballés, mais quelques couches incluent les ions en métal, qui ont pratiquement les mêmes rayons ioniques que les ions de l'oxygène. Ce réseau a trois emplacements différents occupés par des métaux : pyramide tétraédrique, octaédrique, et trigone de  $Bi$  (entourée par cinq ions de l'oxygène).

### I.6.3. Les Ferrites de spinelles (les ferrites cubiques) :

Les ferrites de spinelle avec la formule générale  $MOFe_2O_3$  ou  $M^{II}Fe_2^{II}O_4$ ,  $M^{II}$  représentent un cation bivalent en métal tel que le  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ , le  $Cd$ ,  $Mg$ ,  $Fe^{III}$  est le cation trivalent

de fer, ont la même structure cristallographique que le spinelle minéral ( $MgAl_2O_4$ ), qui était déterminé par Bragg [35.36]. La cellule d'unité de la ferrite de spinelle appartient à la structure cubique (groupe d'espace  $Oh7-Fd\bar{3}m$ ) et présente le cube constitué par 8 molécules  $MOFe_2O_3$  et se compose de 32 anions  $O^{2-}$ . Les anions d'oxygène forment le cube à face centrée (CFC) qui consiste en 64 sites tétraédriques (A) et 32 sites octaédriques (B) peuplé par les cations de  $Fe^{+3}$  et de  $M^{+2}$  [41].

Pour les interactions, les distances  $M-O$  et  $M-O-M$  jouent un rôle important, dix triangulaires des configurations de  $M-O-M$  sont illustrées dans la Fig. I.20, la distance la plus courte est montrée comme  $p$  et d'autres distances sont données par  $q$ ,  $r$ ,  $s$  et  $t$  ; ces distances sont en fonction des variables  $\delta = u - 3/8$  et le paramètre de l'oxygène [42].



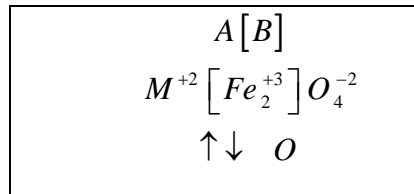
**Figure I.20 :** Distances d'inter ioniques dans la structure ferrite de spinelle pour les différents types d'interactions d'emplacement de réseau.

Selon la distribution des cations, il y a des structures ferrite spinelles normales, mélangées et inverses qui ont dépendu du fait que peu des ions et dans l'ordre  $m$  et  $Fe$  prennent les espaces vides. Dans cette revue, nous étudierons les ferrites de manganèse ( $MnFe_2O_4$ ) des structures normales [43].

### I.6.3.1. Les Ferrites de spinelles normales :

La structure spinelle normale, tous les ions de  $M^{+2}$  occupent des emplacements dans le site A ; la formule structurale de telles ferrites est  $M^{+2} [Fe_2^{+3}] O_4^{-2}$ . Ce type de distribution a lieu en

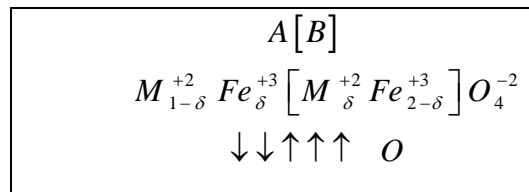
ferrites  $Zn^{+2} [Fe^{+2}Fe^{+3}] O_4^{-2}$  de zinc. Ce type ferrite à spinelle sont schématiquement illustrés dans la Fig. I.21.



**Figure I.21 :** Distribution de cation en ferrites de spinelle normal.

### I.6.3.2. Les Ferrites de spinelles mélangés :

Structure de spinelle mélangée, quand les cations  $M^{+2}$  et  $Fe^{+3}$  occupent  $A$  et  $B$  la formule structurale de ce ferrite est  $M_{1-\delta}^{+2} Fe_{\delta}^{+3} [M_{\delta}^{+2} Fe_{2-\delta}^{+3}] O_4^{-2}$ ,  $\delta$  est le degré d'inversion.  $MnFe_2O_4$  représente ce type de structure et a un degré d'inversion de  $\delta = 0.2$  et sa formule structurale est donc  $Mn_{0.8}^{+2} Fe_{0.2}^{+3} [Mn_{0.2}^{+2} Fe_{1.8}^{+3}] O_4^{-2}$  [43].

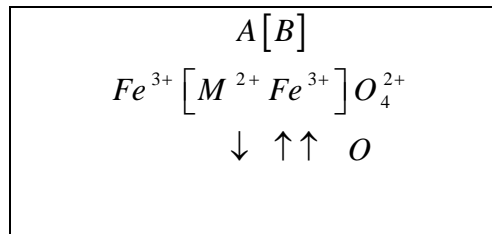


**Figure I.22 :** Distribution de cation en ferrites de spinelle mélangé.

### I.6.3.3. Les Ferrites de spinelles d'Inverses :

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

Les ferrites  $NiFe_2O_4$  et  $CoFe_2O_4$  sont des structures spinelle inverses [43]. Dans les ferrites inverses la moitié de  $Fe^{+3}$  est placée dans un emplacement  $A$  et l'autre moitié dans les emplacements  $B$ . Leurs moments magnétiques sont mutuellement compensés et le moment résultant de la ferrite est dû aux moments magnétiques des cations bivalents  $M^{+2}$  dans les positions  $B$ .



**Figure I.23 :** Distribution de cation en ferrites à spinelle inverse.

## I.7. Propriétés des matériaux ferrite de spinelle :

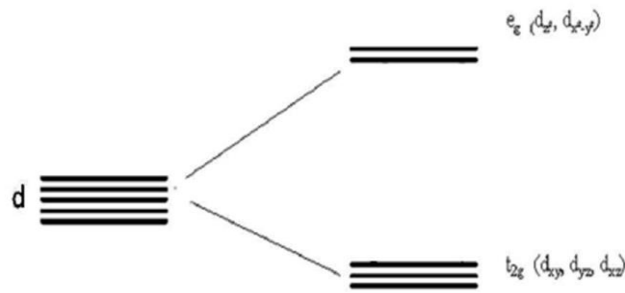
### I.7.1. Propriétés électriques :

Les modes de conduction électrique des oxydes de métaux de transition sont régis par le comportement des électrons externes, c'est-à-dire ceux placés à la périphérie de couches ou sous-couches atomiques complètement remplies. Deux grandes théories [44] peuvent décrire les électrons périphériques dans les solides : la théorie des électrons collectifs (théorie des bandes) et la théorie des électrons localisés. Ces théories permettent donc décrire les mécanismes de conduction qui peuvent avoir lieu dans ce type d'oxydes.

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

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

Les orbitales du triplet ont leurs densités électroniques dirigées vers les anions alors que pour celles du doublet ( $t_{2g}$ ), leurs densités électroniques sont situées entre les anions. Ainsi, les orbitales  $e_g$  sont moins stables que les orbitales ( $t_{2g}$ ) (Figure I.24).



**Figure I.24 :** Echelle relative des niveaux d'énergie des orbitales  $d$  en coordination octaédrique.

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

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

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

### I.7.2. Propriétés électromagnétiques des ferrites spinelles :

Les ferrites sont des matériaux magnétiques utilisées dans de nombreuses applications industrielles (aimants permanents, noyaux inducteurs, etc.). En raison de leur faible coût de fabrication et leur résistance élevée, les ferrites magnétiques sont très compétitives sur le marché des matériaux magnétiques doux. En effet, leur domaine d'application fréquentiel s'étend de quelques centaines de  $Hz$  au  $GHz$ . De plus, elles possèdent une faible perte diélectrique et magnétique, une faible conductivité, une perméabilité constante sur une large gamme de fréquence, une bonne stabilité avec la température et le temps ainsi qu'une bonne aimantation à saturation.

### I.7.2.1. Moment à saturation des ferrites spinelles :

Le moment magnétique à saturation des ferrites est la différence entre les deux moments magnétiques de deux sous-réseaux à  $T \approx 0K$ . Le tableau I.3 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

### I.7.2.2. Température de Curie :

La température de Curie est la température pour laquelle les ferrites passent d'un état ferrimagnétique à un état paramagnétique. Avant d'atteindre cette température, on observe une décroissance de l'aimantation à saturation. Du point de vue de l'utilisateur, il est préférable d'avoir un matériau ayant une température de Curie élevée pour conserver des aimantations et des perméabilités élevées. Par exemple, les ferrites utilisées actuellement pour les transformateurs des alimentations à découpage doivent pouvoir fonctionner jusqu'à 100°C sans dégradation des performances : leur température de Curie est proche de 250°C. Les températures de Curie des principales ferrites spinelles sont répertoriées dans le tableau I.4. Notons que dans les ferrites mixtes de zinc, elle décroît lorsque le taux de zinc augmente. Ainsi pour les ferrites de nickel-zinc utilisées en radiofréquence ( $f > 1MHz$ ), la température de Curie varie de 585°C ( $NiFe_2O_4$ ) aux environs de 100°C (ferrite  $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ ) [45].

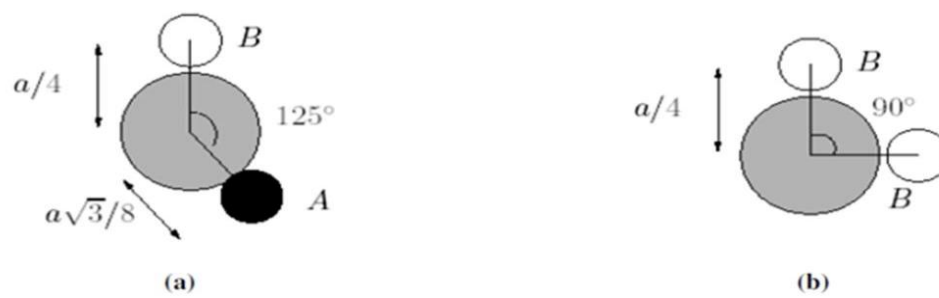
**Tableau I.6 :** Aimantation à saturation et température de Curie à T=0K et T=293K pour les principales ferrites à structure spinelle.

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

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

Les couplages magnétiques dans les oxydes spinelles sont de type super-échange. Le relais du couplage super-échange est l'anion  $O^{2-}$  [46]. Le signe et la force du couplage entre deux ions dépendent des états de cations hybridés avec les états de l'anion ainsi que du nombre d'électrons présents dans la couche 3d selon les règles empiriques de Goodenough-Kanamori [47,48]. En conséquence, l'intensité du couplage dépend de la nature des deux cations, mais aussi de la longueur et de l'angle de liaison  $M-O-M$ . Plus celui-ci est proche de  $180^\circ$ , plus le couplage est fort. Plus les liaisons sont longues, moins le couplage est fort.

L'ordre magnétique résulte de la nature ferro- ou antiferromagnétique des couplages ainsi que de l'intensité des couplages de super-échange entre cations des sites  $A$  et  $B$  (couplage  $A-B$ ), entre cations de sites  $A$  (couplage  $A-A$ ) et entre cations de sites  $B$  (couplage  $B-B$ ). Dans le cas où les interactions magnétiques sont limitées aux premiers voisins, les deux couplages  $A-B$  (toujours antiferromagnétique) et  $B-B$  (le plus souvent antiferromagnétique) sont prépondérants. Une illustration de la configuration d'interactions est décrite sur la Fig. I.25.



**Figure I.25** : Couplage de super-échange les plus intenses dans une structure spinelle.

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

**Références :**

- [1] H. D. Megaw, *Ed. Saunders Company* (1973).
- [2] C.A. Jouenne, *Ed. Septima, Paris* (1990)
- [3] D. W. Richerson, *Processing, and Use in Design-2<sup>end</sup> Ed. The University of Utab* (1992).
- [4] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. 2<sup>end</sup> *Ed Cambridge, Massachusetts* (1975).
- [5] G. Aliprandi, *Ed. Septima, Paris* (1996).
- [6] S. Brice-Profeta, *Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie* (2004).
- [7] R. Valenzuela, *A Working Approach-Ed. Saunders Company* (1973).
- [8] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, *-Materials Science and Technology B 3* (1994).
- [9] C. Chazel, *Thèse de doctorat, Université BORDEAUX* (2006).
- [10] M. Wakaki, K. Wakamura et T. Arai *Books I* (2001).
- [11] G. Garg, S. Bobev et A.K. Ganguli, *Solid State Ion.*146195–198(2002)
- [12] S. Krupicka et P. Novak, 3. *Amsterdam: North-Holland*, (1982).
- [13] R. Valenzuela; *University of Mexico* (1993).
- [14] Shang-Di Mo, Lizhi Ouyang, W. Y. Ching, Isao Tanaka, Yukinori Koyama et Ralf Riedel. *Phys. Rev. Letter.*83, 24 (1999).
- [15] E. J. Verwey, P. W. Haayman, et F. C. Romeijan, *J.Chem. Phys*, 15 (1947).
- [16] M. Iizumi, T. F. Koetzle, G. Shirane, S. Chikazumi, M. Matsui, et S. Todo, *Crystallogr. Cryst. Chem.* 38 (1982) 2121-2133.
- [17] J. M. Zuo, J. C. H. Spence, et W. Petuskey, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8451-8464.
- [18] P. W. Anderson, *Phys. Rev*, 102 (1956) 1008-1013.
- [19] 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*, 85 (2000) 578-581.
- [20] C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, et Z. J. Zhang, *J.Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 6263-6267.
- [21] A. A. Pandit, S. S. More, R. G. Dorik et K. M. Jadhav *Bull. Mater. Sci* 5 (2003) 517-521.
- [22] V. Baron, J. Gutzmer, H. Rundlof, et R. Tellgren, *American Mineralogist*, 83 (1998) 786 -793.
- [23] Sun-Sik Shin, Dong-Won Kim, et Yang-Kook Sun, *Bull. Korean Chem. Soc.* 5 (2002) 23.
- [24] S.Klemme et J.C.V.Miltburg, *Phys. Cem Minerals* 29 (2002) 663-667.
- [25] S. Roy, & J. Ghose, *Mater. Res. Bull* 10/11, (1999) 180-1811.
- [26] O. Crottaz, F. Kubel et H. Schmid, *J.Matter. Chem.*, 7(1) (1997) 143-146.
- [27] W. A. Dollase et H. Sr. C. O'Neill, *Acta Cryst. C* 53 (1999) 675-659.
- [28] C.Vargas-Hernandez, B. Acevedo-Frias, F. F. Serrano-Suarez, *Super y Vacio* 9, (1999) 2

- [29] A. Ilic, B. Antic, D. Poleti, D. Rodic, I. P. Prelevic et Lj. Karanovic. *J.Phys. Condens. Matter* 8, (1996) 2317-2325.
- [30] J. H. Westbrook & R. L. Fleister. *Westbrook and Fleischer* (England 1995).
- [31] F. Gaum, (Lyon 28 Juin -3 Juillet 1976).
- [32] V. N. Antonov, V. P. Antropov et B. N. Harmon, *American Phys Society*. (1999) 0163-1829.
- [33] A. S. Wills, N. P.Raju, C.Morin et J. E.Greedan, *Chem. Mater.*11 (1999) 1963-1941.
- [34] D. Mandrus, V. Keppens, & B.C. Chakoumakos, *Mat. Res. Bull*, 34 (1999) 1013–1022.
- [35] B. Gillot1, V. Nivoix, *Mat. Res. Bull* 34 (10-11) (1999) 1735–1747.
- [36] F. Walz, *Phys.Condens. Matter* 14 (2002) 285-340.
- [37] A. Goldman, *Van Nostrand Reinhold, New York*.
- [38] R.J.D Tilley, *John Wiley and Sons*, (2004) 376.
- [39] r. G Winkle, *ed. J Smit, New York, McGraw-Hill* (1971).
- [40] N. Spaldin, *Cambridge University press* (2003).
- [41] T.R. Mehdiye, A.M. Gashimov, A.A.Habibzade, *Fizika Cild Xiv №3* (2008) 80-88.
- [42] E. W Gorter, *Philips Res. Rep*, 9 (1954) 321.
- [43] S. M. Daliya, R. S. Juang, *Chemical Engineering Journal*, 129 (1-3) (2007) 51–65.
- [44] J.B. Goodenough, *Collection monographies de chimie minérale, Gauthier-Villars* (1971).
- [45] V. A. M. Brabers, *Elsevier science, Norh Holland* 8 (1995).
- [46] D. Givord, *coll Lecture Notes in Physics. Springer* 565 (2001).
- [47] J. B. Goodenough, *Phys. Rev* 171 (1968).
- [48] J. B. Goodenough, *Inorganic chemistry section, Interscience Publishers* (1963).

## *Chapitre II*

---

# *La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)*

---

## II.1. Introduction :

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce « problème à plusieurs corps » en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. 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.

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

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions lourds de charge positive 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.

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

( $\vec{r}_i = 1 \dots Ne$ ) représente les coordonnées des électrons,  $Ne$  est le nombre d'électrons et ( $\vec{R}_{N\alpha} = 1 \dots N\alpha$ ) sont les coordonnées des noyaux,  $N\alpha$  est le nombre des atomes dans le système. A Refaire

-  $H$  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).

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

Dans laquelle les termes  $T_e$ ,  $T_N$ ,  $U_{e-e}$ ,  $U_{N-N}$ ,  $U_{e-N}$  correspondent respectivement 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 ( $M_{\alpha}$  la masse du noyau). (II-5)

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

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

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

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  $1 \text{ cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $5.10^{22}$  atomes, en posant  $Z=14$ , le nombre des variables sera égal à  $2.10^{24}$ . 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 :

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c.-à-d. une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur l'approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO » [1] qui est basée sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [2].

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement des noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [3]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [4].

Le Hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

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

10)

Avec :

$T_e$  : L'énergie cinétique des électrons.

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

$U_{e-N}$  : 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 :

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

Où  $\vec{R}_\alpha^0$  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 le montre l'approximation de **Hartree-Fock** [5,6].

#### 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 les 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  $\alpha$ .

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

16)

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

La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle, a 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 :

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

$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne})$  est la fonction d'onde du système à  $N$  corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions 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'équation (II.17) se résout de manière auto-cohérente. Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation 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 [7], 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 [7].

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

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'électron comme les petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficile à appliquer.

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

Le principe fondamental de cette théorie (la *DFT*) c'est que toutes les propriétés physico-chimiques d'un système physique à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental  $\rho(\vec{r})$ . Du point de vue historique, l'origine de la *DFT* revient au modèle théorique développé par *Thomas* et *Fermi* [8, 9] à la fin des

années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de **Hohenberg** et **Kohn** [10] d'une part et **Kohn** et **Sham** [11] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la *DFT* moderne que l'on utilise aujourd'hui. Le modèle de **Thomas-Fermi** est intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde dépendant de  $3N$  coordonnées spatiales est remplacé par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendant uniquement de 3 coordonnées. C'est dans cet esprit qu'en 1964, **Hohenberg et Kohn** [10] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont mis dans un cadre mathématique les idées précédentes. Ces deux théorèmes sont les piliers de la *DFT* telle qu'elle est admise aujourd'hui.

### 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  $V_e(\vec{r})$  crée par l'ensemble des noyaux fixes [12]. L'énergie totale du système se constitue par :

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

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité  $\rho$  des électrons donnés comme suit [9] :

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

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 [13] 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 :

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn [14].

#### *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 :

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

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

$T$  et  $U$  sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur, et  $\varphi$  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 :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[\rho] \quad (\text{II-24})$$

$G[\rho]$ : 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:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II-25})$$

**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 :**

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques  $\Psi_i$  qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de **Schrödinger** d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [11] :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-26})$$

$\Psi_i(\vec{r})$  : 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 :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \quad (\text{II-27})$$

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 :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-28})$$

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

$$H \Psi_i(\vec{r}) = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-29})$$

Donc la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II-30})$$

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

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

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

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

$C_{ij}$  : Les coefficients de développement.

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

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

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

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

$H$  : Représente la matrice hamiltonienne.

$S_{ij}$  : La matrice de recouvrement.

Le terme d'échange-corrélation a son origine dans l'interaction électron-électron, et sa connaissance est nécessaire pour l'étude du système électronique. Il faut cependant noter que

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  n'est connu qu'approximativement [15].

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

Pour approximer la fonctionnelle de la densité  $E_{XC} [\rho(\vec{r})]$  **kohn** et **Sham** proposaient dès 1965, l'approximation de la densité locale (LDA) [16], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

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

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

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta \left( \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA} [\rho(\vec{r})] \right)}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-36})$$

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

$$E_{XC}^{LDA} [\rho] = \varepsilon_X^{LDA} [\rho] + \varepsilon_C^{LDA} [\rho] \quad (\text{II-37})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [17] :

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

### II.6.1. La généralisation de L'approximation LDA (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 de densité. Le système et  $\varepsilon_{XC}$  sont alors décrits par ces deux fonctions.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [18,19] :

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

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

### II.6.2 L'approximation du gradient généralisé GGA :

La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient [20] :

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

Où  $\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

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 [21,22]. Les volumes d'équilibre et les modules de compressibilité 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 [23].

### I.6.3. 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 [24]. Le problème est dû à l'utilisation de fonctionnelles d'échange-corrélation conduisant à une mauvaise estimation de la corrélation électronique [25]. 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 [26, 27, 28, 29, 30]. Parmi ces méthodes, la méthode  $DFT+U$  [31, 32] donne de bons résultats à la fois pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande 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.

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

- $E^{DFT+U}$  est l'énergie totale du système.
- $E^{DFT}$  est l'énergie du système donnée par la DFT (basée sur la densité électronique  $\rho$ ).
- $E^{on-site}$  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  $\Phi_{lm\sigma}$ , qui sont centrées sur un atome  $I$  et caractérisées par un moment angulaire  $l$ , un nombre quantique magnétique  $m$ , et un spin  $\sigma$ . Les nombres d'occupation  $n_{lm\sigma}$  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.,  $N_{l\sigma} = \sum_m n_{lm\sigma}$ .

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 [33, 34]. Nous n'insisterons que sur l'approche invariante d'un point de vue rotationnel proposée par Dudarev [34], qui sera désignée comme seule méthode  $DFT+U$  pour la suite des calculs. Elle conduit à la fonctionnelle d'énergie totale suivante :

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

Où  $E^{DFT}[\rho]$  correspond à l'énergie DFT obtenue en utilisant la densité électronique totale et incluant les interactions sur site, qui sont incorrectes ; quant au second terme, il corrige cet aspect. En effet, il sert de fonction de pénalité qui dirige le système vers des densités

électroniques dans lesquelles les états localisés  $\psi_{lm\sigma}$  ont un nombre d'occupation 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  $U_{II}$  décrit le surcôt énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I

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

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

L'application de l'équation (II.42) nécessite le choix des paramètres  $U_{II}$  et  $J_{II}$ . 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) [35]
- ❖ 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 [36, 37].

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.6.4. L'approximation mBJ :

La fonctionnelle de Tran et Blaha [38] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [11] et GGA [39]. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans *Physical Review Letters*, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [40], sous la forme suivante

$$V_{X\sigma}^{mbj}(r) = C V_{X\sigma}^{BR} (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}}} \quad (\text{II-47})$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}|^2 : \text{La densité électronique.}$$

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \left| \Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma} \right|^2$  : La densité d'énergie cinétique.

$V_{x\sigma}^{mbj}(r)$  : Le potentiel de Becke-Roussel.

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend  $C = 1$  on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [31]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de

$$\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$$

La forme proposée pour  $c$  est la suivante :

$$C = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-48})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres,  $V_{cell}$  le volume de la cellule unitaire du système.

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

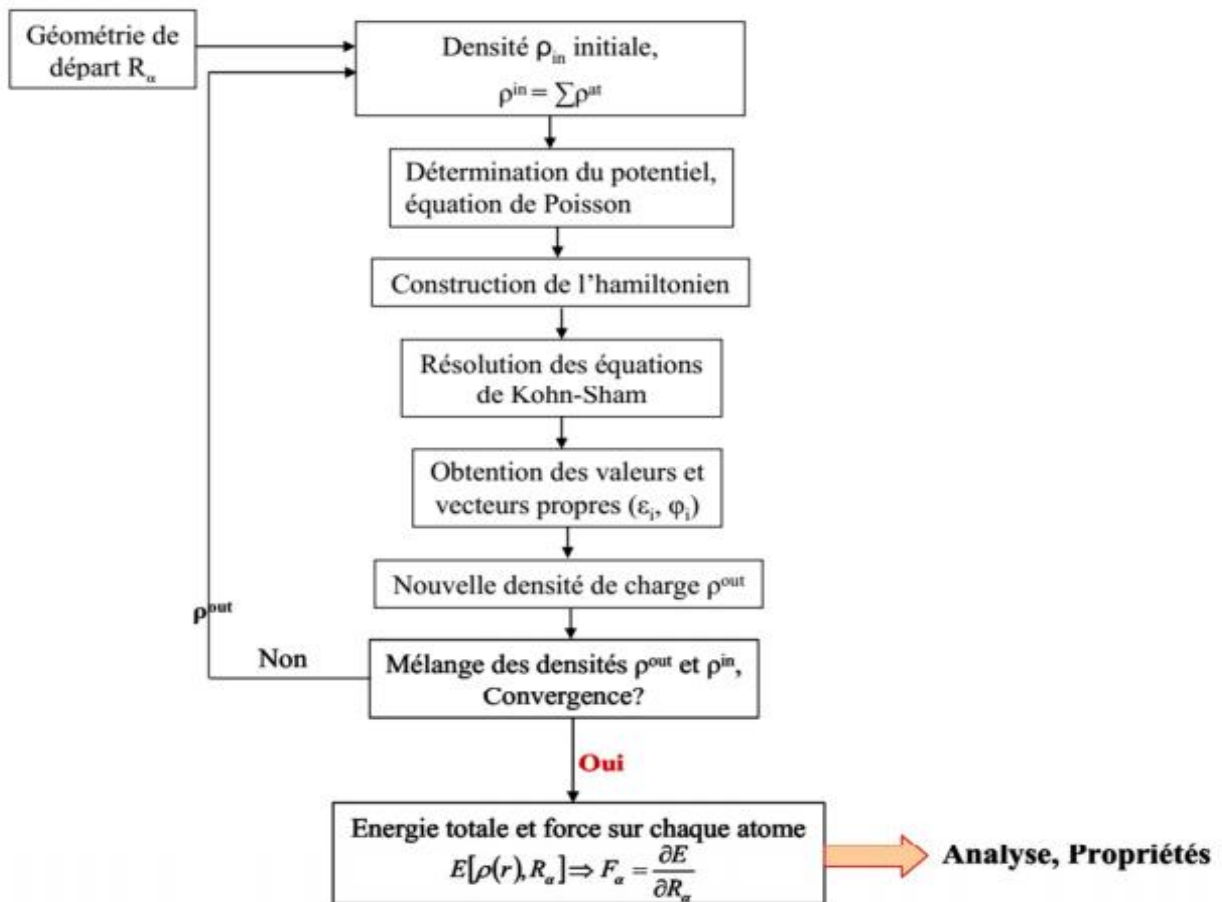
Les équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la figure II.1. En introduisant une densité de départ  $\rho_{in}$ , l'équation séculaire  $(H - \varepsilon_i S) C_i = 0$  ( $\mathbf{H}$  représente la matrice Hamiltonienne et  $\mathbf{S}$  la matrice des recouvrements) est diagonalisée en assurant que les orbitales sont orthonormales. Une nouvelle densité  $\rho_{out}$  est calculée en utilisant l'équation (II.25), si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-44})$$

$i$  : Représente la  $i^{\text{ieme}}$  itération.

$\alpha$  : 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.

**Références:**

- [1] R. G. Parr, W. Yang, *Oxford University Press, Oxford*, (1989)
- [2] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 1253-1266.
- [3] Frank Jensen, 2<sup>nd</sup> ed, *Wiley* (2007).
- [4] J.M. Thijssen, *Computational Physics, Cambridge University press* (1999).
- [5] D. R. Hartree. *Proc Combridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [6] V. Fock. *Z. Phys* 62 (1930) 795.
- [7] I. Hernández calderon, *New York*. (2002) 113-170.
- [8] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542.
- [9] E. Fermi. *Z. Phys.* 48 (1928) 3.
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [11] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [12] L. H. Thomas, *Pro. Combridge Philos. Soc* 23 (1927) 542.
- [13] P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26 (1930) 376.
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [15] 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).
- [16] L.J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* 145 (1966) 561.
- [17] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [18] P.M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1 (1967) 567.
- [19] N. Elyashar and D.D. koelling, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5362.
- [20] A. Boumaza, *Thèse de Doctorat, Université de Badji mokhtar* (2014).
- [21] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [22] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4978.
- [23] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* 40 (1989) 1997.
- [24] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kubler, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 4734.
- [25] N. J. Mosey and E. A. Carter, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 155123.
- [26] S. Massidda, A. Continenza, M. Posternak, et A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 13502.
- [27] F. Aryasetiawan et O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* 74, (1995) 3224.
- [28] A. Svane et O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 1151.
- [29] C. Calandra et F. Manghi, *Phys. Rev. B* 50, 2074(1994).

- [30] T. Bredow et A. R. Gerson, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 5194.
- [31] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, et A. I. Liechtenstein, *J. Phys. Cond. Matt.* 9 (1997) 767.
- [32] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 1505.
- [33] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, et J. Zaanen, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 5467.
- [34] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 4900.
- [35] N. J. Mosey, P. Liao, et E. A. Carter, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 014103.
- [36] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, et J. Hafner, *Phys. Rev. B* 69, (2004) 165107.
- [37] A. Rohrbach, J. Hafner, et G. Kresse, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 125426.
- [38] F. Tran et P. Blaha, *Phys Rev. Lett* 102 (2009) 226401.
- [39] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [40] A. D. Becke et E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101.

## *Chapitre III*

---

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

---

### III.1. Introduction :

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

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

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

- ✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1,2], utilisables, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.
- ✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2,3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.
- ✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5,6] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- ✓ Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) [4] 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  $\alpha$  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 :

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

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

$\Omega$  : 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  $Y_{lm}$ .

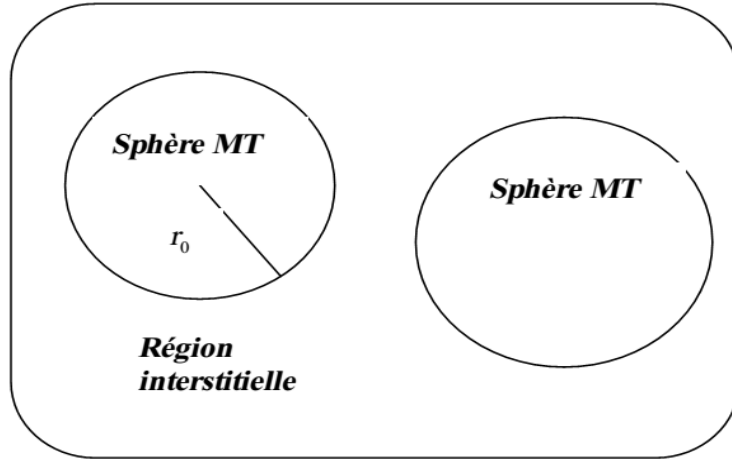
Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques.

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 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.

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

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

$J_l$  : 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 variationnels dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région 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 [7], ainsi que celui de Koelling et Abrman [9]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Phi(r)$  à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivés  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie.

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

Dans cette méthode, Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et leurs dérivés  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l(r)$  sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante [8] :

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

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

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

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 [10] :

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

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

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre  $O(E - E_l)^4$  [8]. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul  $E_l$ . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

#### III.4. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie  $E_l$  soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et  $O(E - E_l)^4$  respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie  $E_l$  est égal à la valeur propre  $E$ , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW. On peut optimiser le choix de ce paramètre  $E_l$ , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse [11].

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie  $E_l$ , donc la méthode LAPW dépend du choix de  $E_l$ . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes [12].

### III.5. Construction des fonctions radiales :

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

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

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

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

### III.6. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

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

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

#### III.6.1. Les fenêtres d'énergies multiples :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème de l'état semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [13]. 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.

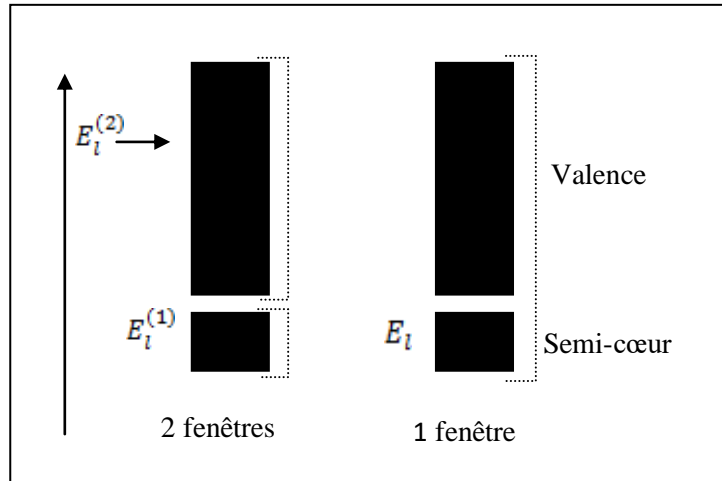


Figure III.2 : Les fenêtres d'énergie multiples.

### III.6.2. Développement en orbital local :

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [14], Perta [15], smrka [16], Shaughnessy [17] et Singh [18] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre à la forme suivante :

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

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

### III.6.3. La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode (LAPW) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [18] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

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

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.6.4. 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 acquiert toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [19] 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 :

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

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

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

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.7. Le code *Wien2k* :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode  $APW+lo$ , implémentée dans le code *Wien2k* [20]. 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.

*KGEM* : 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  $\Delta E$  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 sépare 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, . . .

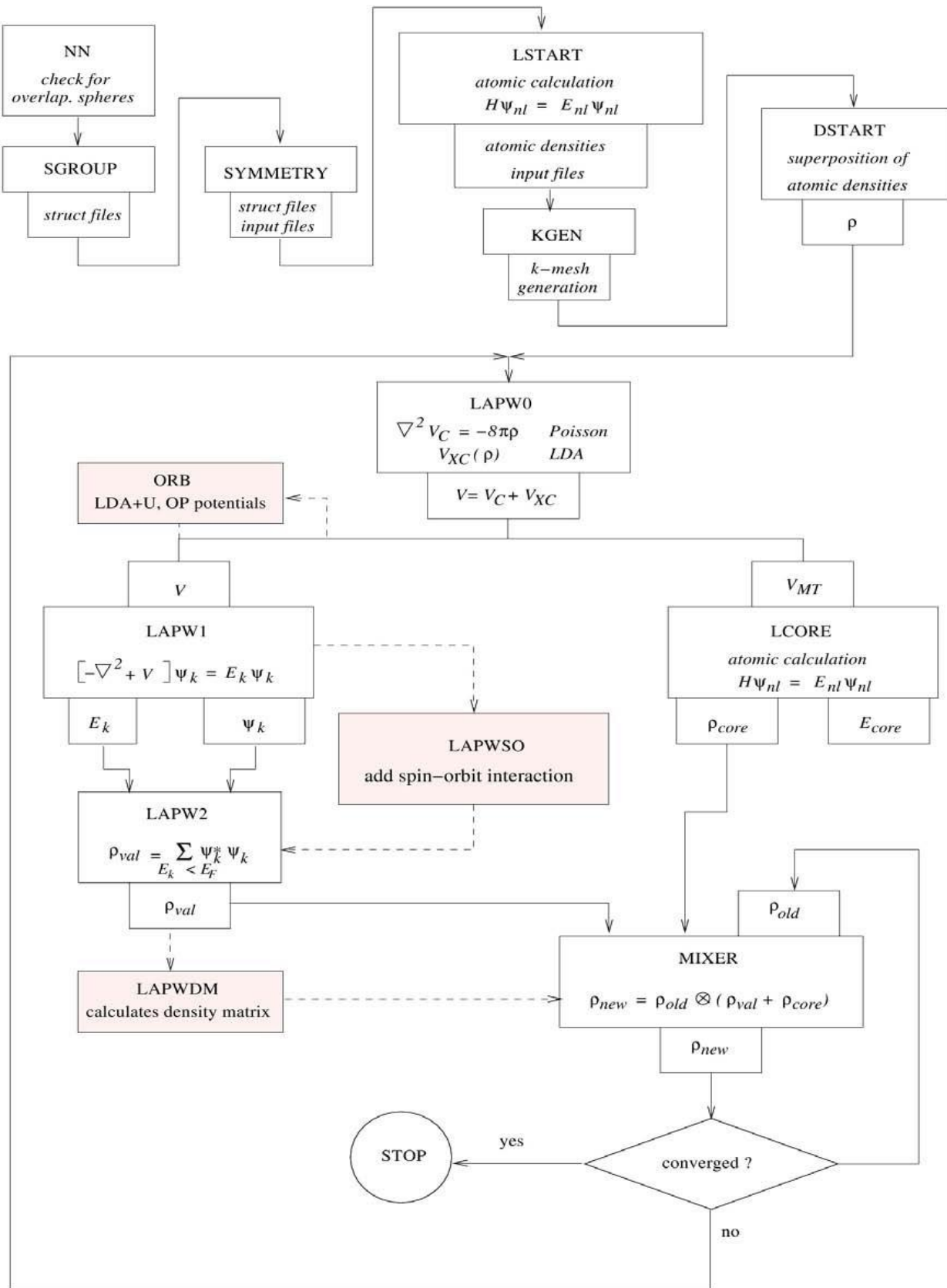


Figure III.3 : L'organigramme des programmes du code Wien2K.

**Références :**

- [1] F. Bloch, *Z. Phys.* 52 (1928) 555.
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, *Phys. Rev.* 57 (1940) 1169.
- [4] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [5] J. Koringa, *Physica* 13 (1947) 392.
- [6] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124 (1961) 1786.
- [7] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [8] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [9] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 9881.
- [10] S. Cottenier, *ISBN 90807215* (2002) 1-4.
- [11] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 7451.
- [12] S. Goedecker, K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8858.
- [13] R. Gaspar, *Acta Phys.* 3 (1954) 85.
- [14] T. Takeda, J. Kubler, *J. Phys. F* 5 (1979) 661.
- [15] J. Petru, L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 35 (1985) 62.
- [16] L. Smrcka, C. zech, *J. Phys. B* 34 (1984) 694.
- [17] G. R. Evans, M. I. Drby, *J. Phys. F* 14 (1987) 1671.
- [18] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 6388.
- [19] E. Sjösted, L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Commun* 15 (2000) 114.
- [20] 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 du composé spinelle  $NiFe_2O_4$  telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée...), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) pour ce composé, et enfin les propriétés magnétiques.

La configuration électronique de chaque élément est :

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

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

[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  $U(eff) = U - J$ ,  $U$  étant la force de l'interaction de Coulomb et  $J$  le couplage de 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 nous avons employé les approximations suivantes :

- L'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*)  $R_{MT} \cdot K_{max} = 9$  ( $R_{MT}$  est le plus petit rayon des sphères Muffin-tin et  $K_{max}$  est la valeur maximale du vecteur d'onde utilisé dans le développement en ondes planes des fonctions propres). On considère que les calculs auto-cohérents (*self-consistent*) sont convergés lorsque l'énergie totale est stable. Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de la charge soit stable à moins de 1mRyd.

Le nombre de points spéciaux utilisé dans nos calculs a été déterminé par des tests de convergence. Ces tests ont été 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 1000  $k$ -points dans la première zone de *Brillouin*. Les rayons des atomes utilisés dans les calculs sont représentés sur le **Tableau IV.1**.

**Tableau IV.1** : Les valeurs de  $R_{MT} \times K_{max}$ ,  $K_{points}$ ,  $R_{MT}(X)$  tel que  $X = Fe, Ni$  et  $O$  du composé  $NiFe_2O_4$  dans la phase cubique.

Le composé	Approximation		$R_{MT}$	$R_{MT} \times K_{max}$	$K_{points}$
$NiFe_2O_4$ $227\_Fd \bar{3}m$	GGA	Normal	$Ni$ : 1.64 $Fe$ : 1.74 $O$ : 1.41	9	1000
		Inverse	$Fe$ (Tetra) : 1.61 $Ni$ (Octa) : 1.76 $Fe$ (Octa) : 1.61 $O$ : 1.39	9	1000
	GGA+U	Normal	$Ni$ : 1.64 $Fe$ : 1.74 $O$ : 1.41	9	1000
		Inverse	$Fe$ (Tetra) : 1.61 $Ni$ (Octa) : 1.76 $Fe$ (Octa) : 1.61 $O$ : 1.39	9	1000

### IV.3. Les propriétés structurales du composé $NiFe_2O_4$ :

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention des calculs 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 du gradient généralisée GGA [3] et de la densité local LDA [2]. Nous avons effectué à l'aide du code *Wien2K* [1] un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau  $a$  prises au voisinage de la valeur expérimentale. Pour déterminer les paramètres d'équilibre tel que le paramètre du réseau ( $a_0$ ), le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'$ , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de Murnaghan [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 :

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

Où

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

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

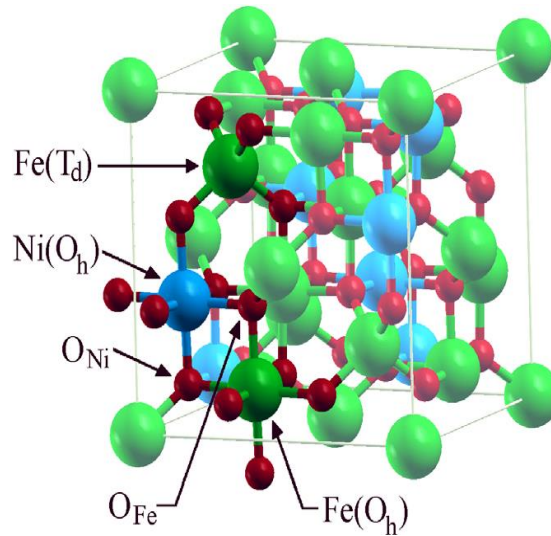
Le volume à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe  $E(V)$ .

#### IV.4. La structure cristalline du composé $NiFe_2O_4$ :

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 normale, 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 normale et inverse.

La ferrite de nickel  $NiFe_2O_4$  (voir **Figure IV.1**) adopte une structure spinelle inverse avec  $Ni^{+2}$  dans les sites octaédriques, étiquetés  $Ni(O_h)$  et  $Fe^{+3}$  également répartis entre les sites octaédriques ( $Fe(O_h)$ ) et tétraédriques ( $Fe(T_d)$ ) de la cellule  $O^2$  CFC. La structure complète cristallise dans un système cubique  $O_h^7$  groupe  $n$  227; les atomes d'oxygène occupent les positions  $32e$ , les atomes de  $Fe(T_d)$  les  $8a$  et les atomes de  $Ni(O_h)$  et  $Fe(O_h)$  sont répartis sur les positions  $16d$ , à l'aide des notations de Wyckoff [9]. Les paramètres de réseau ont été déterminés par la diffraction des rayons X :  $a = 8.35 \text{ \AA}$  et paramètre de relaxation interne  $u = 0.255$  [10, 11]. La cellule unitaire cubique contient ainsi 56 atomes, dont 24 sont des métaux de transition magnétiques. En regardant les propriétés magnétiques, ce composé est ferrimagnétique et le moment magnétique résultant a été mesuré entre 1.5 et 2.4  $\mu_B$  [12, 11]. Dans cette structure, les atomes d'oxygène sont entourés de quatre cations métalliques dans une structure pseudo-tétraédrique. Deux espèces d'oxygène sont présentes dans le volume : la première, notée  $O_{Fe}$ , est entourée de trois atomes de  $Fe$  (deux sites  $O_h$  et un site  $T_d$ ) et d'un atome de

$Ni$  ; le second, noté  $O_{Ni}$ , est entouré de deux atomes de  $Fe$  (un dans un site  $O_h$  et un dans un site  $T_d$ ) et deux  $Ni$ . Tous les atomes d'oxygène sont donc liés à trois cations métalliques dans les sites  $O_h$  et un dans un site  $T_d$ .



**Figure IV.1** : Cellule unitaire spinelle inverse  $NiFe_2O_4$ . Des atomes d'oxygène ont été ajoutés pour compléter la première couche de coordination  $Ni$  ( $O_h$ ) et  $Fe$  ( $O_h$ ). Les atomes de  $Ni$  sont représentés en bleu, ceux de  $Fe$  en vert et les atomes  $O$  en rouge.

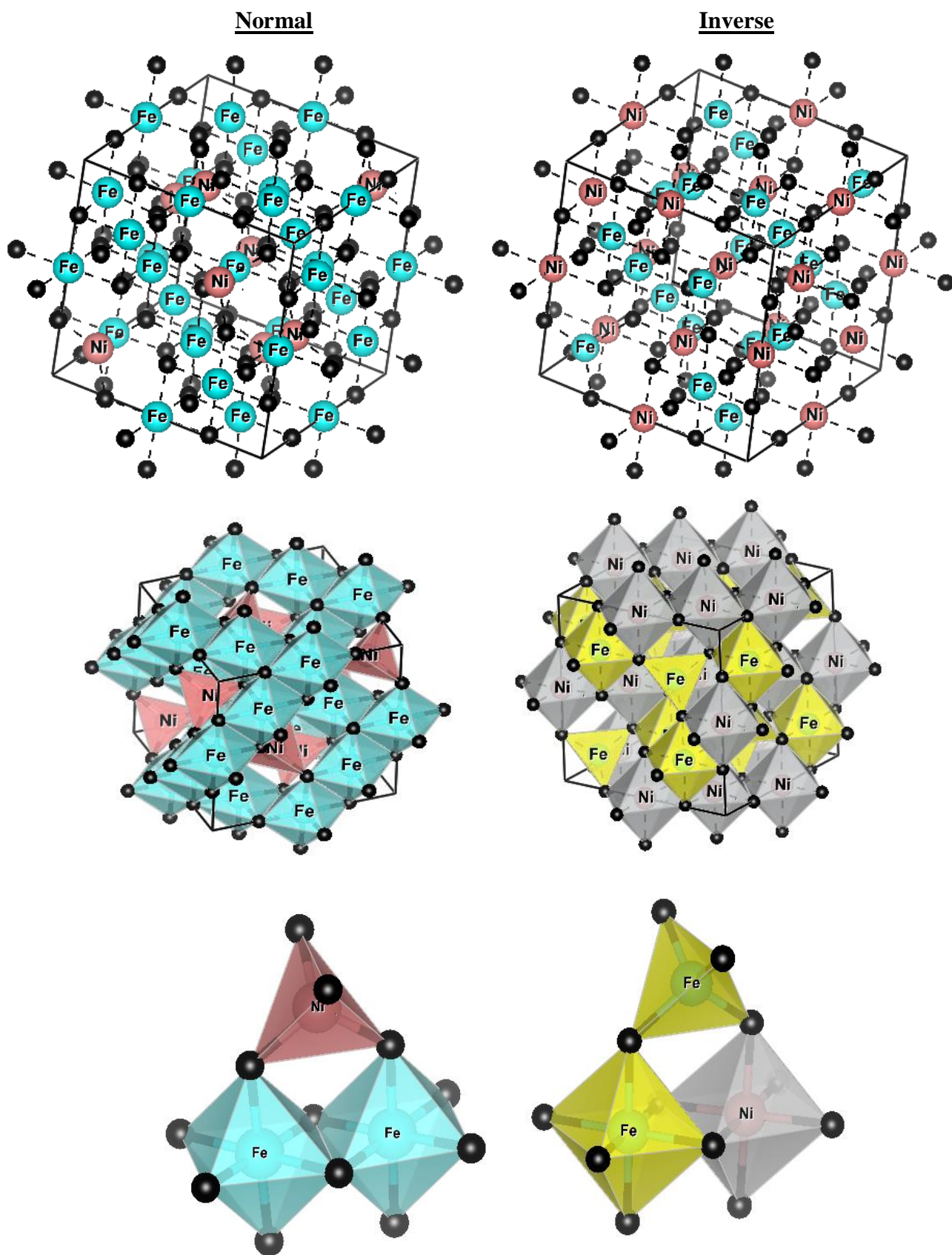
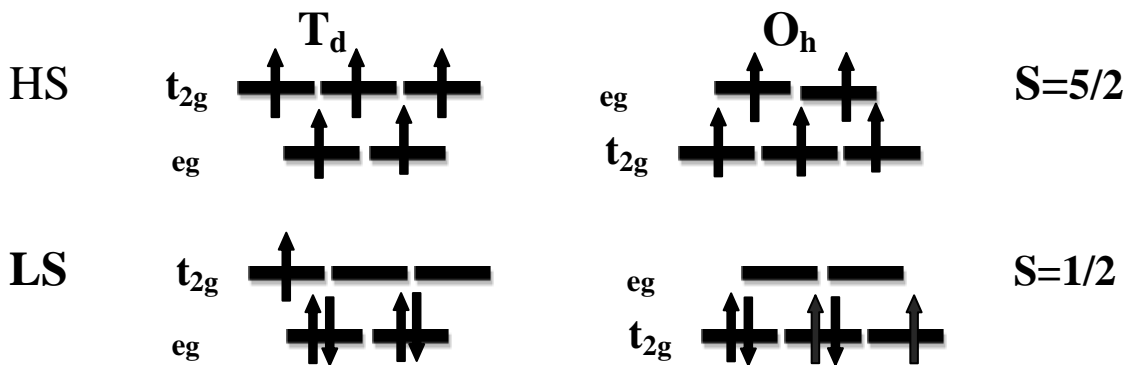
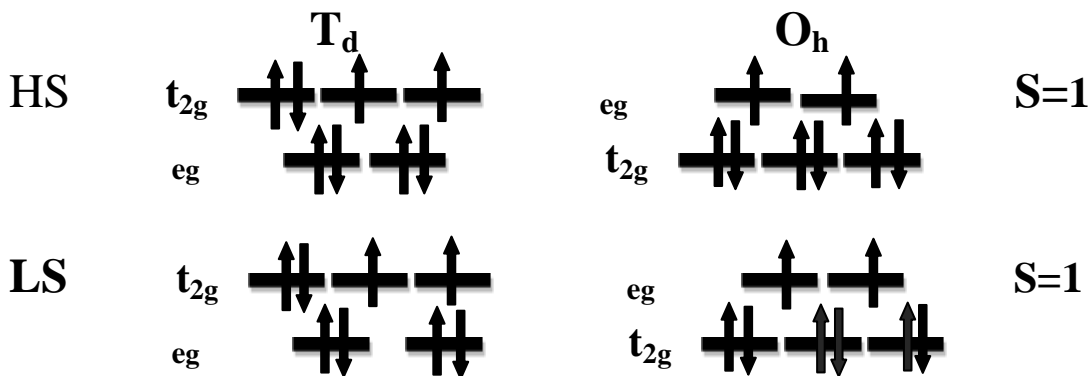


Figure IV.2 : La structure cristalline pour le composé  $NiFe_2O_4$  et les sites octaédriques et tétraédriques.  $Ni$  : rose,  $Fe$  : bleu vert,  $O$  : noir.

Plusieurs calculs ont été effectués en considérant les formalismes GGA afin de déterminer si la DFT peut décrire correctement la structure (**Figure IV.2**). De cette manière, les structures spinelles normales et inverses avec tous les arrangements de spin initiaux possibles ont donc été étudiées. La théorie du champ cristallin permet de déterminer la disposition du spin pour chaque espèce métallique : les  $Fe^{+3}$  sont formellement  $d^5$  et, dans les environnements octaédriques et tétraédriques (voir **Figure IV.3**), ils peuvent adopter une configuration à spin élevé (*HS*) ; en revanche, une configuration à faible spin (*LS*) peut également être observée. Cette différenciation n'apparaît pas pour les atomes de  $Ni^{2+}$ , qui ont une configuration électronique  $d^8$ , conduisant à deux électrons non appariés respectivement au niveau  $e_g$  ou au niveau  $t_{2g}$  pour la symétrie  $O_h$  et  $T_d$ . Le cristal de ferrite de nickel est composé de deux sous-réseaux magnétiques [13]. Le premier contient tous les cations octaédriques  $Fe (O_h)$  et  $Ni (O_h)$  dans un arrangement ferromagnétique avec des moments magnétiques formels de  $5 \mu_B (d^5)$  et  $2 \mu_B (d^8)$ , respectivement (voir **Figure IV.3**). Le seconde contient tout le  $Fe (Td)$  avec un moment magnétique formel parallèle de  $5 \mu_B (d^5)$ . Ces deux sous-réseaux sont antiparallèles et le moment magnétique résultant calculé pour l'ensemble de la structure est de  $2 \mu_B$ , ce qui est en bon accord avec l'intervalle expérimental. Néanmoins, étant donné que toutes les espèces métalliques ont un moment magnétique initial, une attention particulière est requise pour prendre en compte chaque arrangement électronique possible.

Pour  $Fe^{+3}$  :Pour  $Ni^{+2}$  :

**Figure IV.3.** Le bloc  $d$  des cations  $Fe^{+3}$  et  $Ni^{+2}$  dans les environnements  $Td$  et  $Oh$  avec des configurations à spin bas / haut ( $LS$  /  $HS$ ) de la théorie des champs cristallins.

Dans ce qui suit, nous ne ferons que prêter attention à la disposition du spin total atomique et non plus à la structure électronique de valence détaillée. Pour chaque espèce métallique, seul le moment magnétique local résultant sera pris en compte, globalement vers le haut ( $\uparrow$ ) ou vers le bas ( $\downarrow$ ). Pour la structure spinelle normale, deux configurations de spin initiales peuvent être considérées : un arrangement ferromagnétique dans lequel tous les moments magnétiques des atomes métalliques sont parallèles ( $\uparrow$  et  $\uparrow$  pour  $Ni$  ( $T_d$ ) et  $Fe$  ( $O_h$ ), respectivement) ; et un ferrimagnétique dans lequel les moments magnétiques  $Fe^{3+}$  et  $Ni^{2+}$  sont anti-parallèles ( $\downarrow$  et  $\uparrow$  pour  $Ni$  ( $T_d$ ) et  $Fe$  ( $O_h$ ), respectivement) (voir Tableau IV.2).

Pour la structure spinelle inverse, les atomes de  $Fe$  étant présents dans deux environnements ( $O_h$  et  $T_d$ ), ces deux espèces sont différentes et ont ensuite été traitées séparément. En conséquence, plus d'arrangements initiaux de spin total ont été envisagés, comme résumé dans le Tableau IV.2. Pour la structure observée expérimentalement, la disposition du moment magnétique est respectivement de  $\uparrow \downarrow \uparrow$  pour  $Ni$  ( $O_h$ ) /  $Fe$  ( $T_d$ ) /  $Fe$  ( $O_h$ ). Dans cette structure,  $Fe$  ( $T_d$ ) et  $Fe$  ( $O_h$ ) sont anti-parallèles et, par

conséquent, en première approximation, on peut considérer que leurs moments magnétiques globaux sont annulés. Le champ magnétique résultant de la ferrite de nickel est donc principalement dû aux atomes de  $Ni$  ( $O_h$ ). Dans ces simulations, tous les moments magnétiques locaux ont été capables de se détendre et ont ainsi pu basculer entre les rotations haut / bas et HS / LS. Des calculs non polarisés en spin ont également été effectués afin d'évaluer les effets du spin sur la structure à l'équilibre.

**Tableau IV.2.** Différents arrangements de spin possibles pour la structure spinelle normale ( $Ni$  ( $T_d$ ) /  $Fe$  ( $O_h$ )) et inverse ( $Ni$  ( $O_h$ ) /  $Fe$  ( $T_d$ ) /  $Fe$  ( $O_h$ )).

Etats Magnétiques	Normal				Inverse							
	$Ni(T_d)$		$Fe(O_h)$		$Fe(T_d)$		$Ni(O_h)$		$Fe(O_h)$			
Ferro	↑		↑		↑		↑		↑			
Ferri	↓		↑		↓		↑		↑			
AntiF1	$Ni_1$ ↑	$Ni_2$ ↓	$Fe_1$ ↑	$Fe_2$ ↓	$Fe_3$ ↑	$Fe_4$ ↓	$Fe_1$ ↑	$Fe_2$ ↓	$Ni_1$ ↑	$Ni_2$ ↓	$Fe_3$ ↑	$Fe_4$ ↓
AntiF2	$Ni_1$ ↑	$Ni_2$ ↓	$Fe_1$ ↓	$Fe_2$ ↑	$Fe_3$ ↑	$Fe_4$ ↓	$Fe_1$ ↑	$Fe_2$ ↓	$Ni_1$ ↓	$Ni_2$ ↑	$Fe_3$ ↑	$Fe_4$ ↓
AntiF3	$Ni_1$ ↑	$Ni_2$ ↓	$Fe_1$ ↑	$Fe_2$ ↑	$Fe_3$ ↓	$Fe_4$ ↓	$Fe_1$ ↑	$Fe_2$ ↑	$Ni_1$ ↓	$Ni_2$ ↑	$Fe_3$ ↓	$Fe_4$ ↓

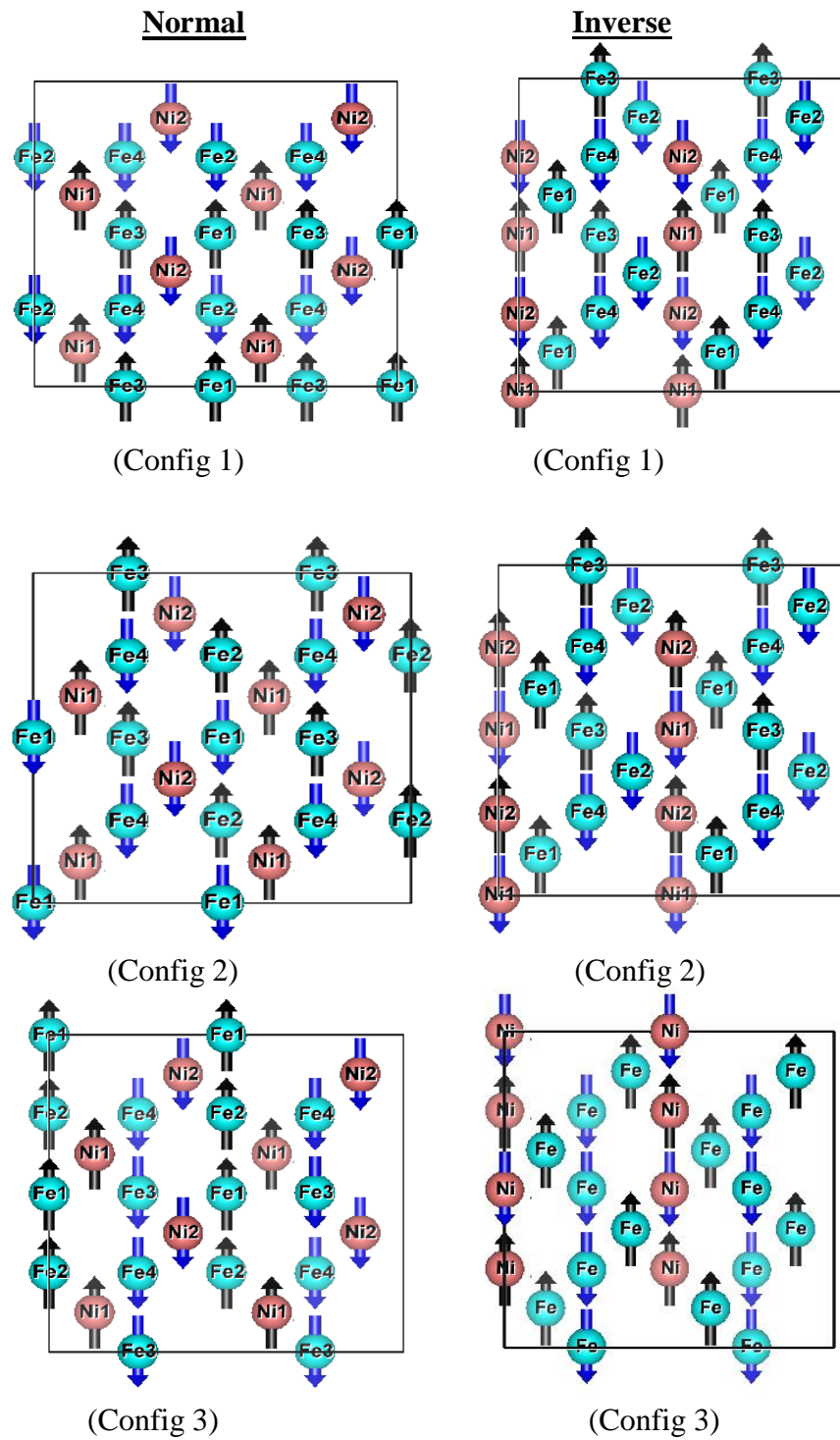


Figure IV.4 : Les configurations antiferromagnétiques possibles de  $Fe$  et  $Ni$  dans une cellule de  $NiFe_2O_4$  en phase cubique à face centrée.

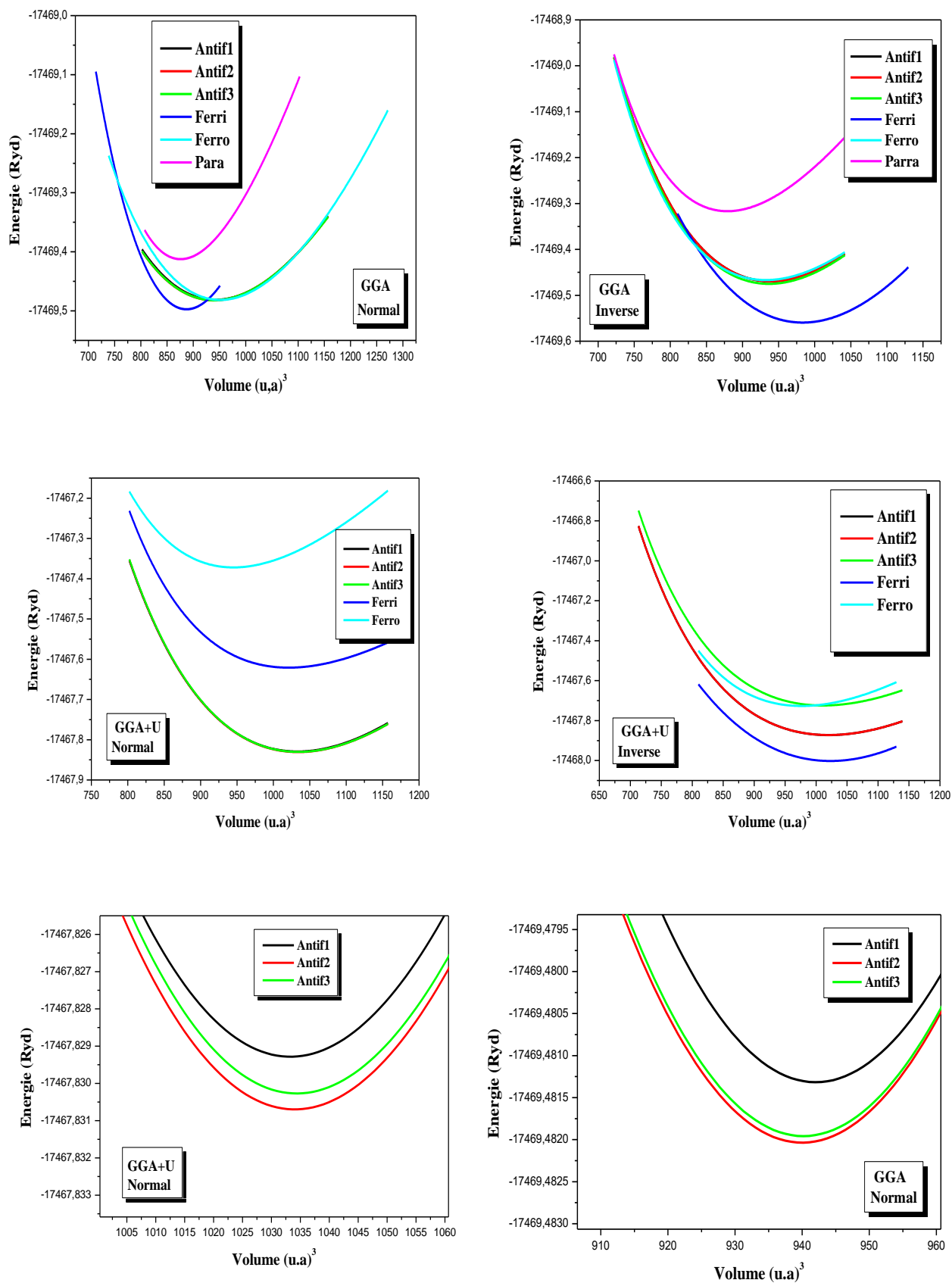
#### IV .4.1. Etude de la stabilité du composé $NiFe_2O_4$ :

Afin d'obtenir la structure d'état fondamental du composé et de trouver l'état magnétique favorable, nous avons effectué des calculs d'énergie totale en fonction du volume en utilisant les deux approximations  $GGA$  et  $GGA+U$ .

Pour l'approximation de  $GGA$ , la structure magnétique la plus stable est la structure ferrimagnétique pour le spinelle normal et inverse (voir **Figure. IV.5**).

En utilisant l'approximation  $GGA+U$  la structure magnétique la plus stable est la structure de la deuxième configuration antiferromagnétique pour le spinelle normal tandis que la structure ferrimagnétique était la plus stable pour le spinelle inverse (voir **Figure. IV.6**).

La **Figure VI.6** montre que la structure la plus stable est la structure de spinelle inverse avec tous les ions  $Ni$  situés aux sites octaédriques, tandis que la structure spinelle normale est la phase plus instable. Alors l'énergie totale de  $NiFe_2O_4$  augmente à mesure que le degré d'inversion diminue.



**Figure VI.5 :** Comparaison entre les énergies totales en fonction du volume en état antiferromagnétiques, ferromagnétique, ferrimagnétique et paramagnétique du composé spinelle  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

**IV .4.2. Paramètres de réseau :**

D'après les résultats du [14] ; les premiers calculs ont été effectués en utilisant l'approximation de la densité de spin locale (LSDA). Il est apparu rapidement que ce formalisme n'était pas approprié dans ce cas pour décrire correctement cette structure magnétique. Le paramètre de réseau optimisé a été calculé à 7.92Å et les cations métalliques adoptent une structure ferromagnétique avec un grand moment magnétique résultant de 4  $\mu_B$ . De plus, la structure spinelle normale a été calculée pour être 3.03 eV plus stable que l'inverse. Il semble que l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) ne soit pas appropriée pour décrire correctement la structure magnétique de cette structure de spinelle. Ce qui nous a ramené à utiliser seulement l'approximation GGA pour décrire les propriétés structurales ainsi que les propriétés électroniques et magnétiques.

**Tableau IV.3 :** Les valeurs de paramètre de maille  $a$  ( $\text{Å}$ ), paramètre interne de l'oxygène  $u(O_h)$  et la variation d'énergie par rapport à l'état stable, ainsi que les moments magnétiques totales et locales.  
(Données Expérimentales :  $a = 8.35$  ( $\text{Å}$ ),  $u(O_h) = 0.255$ ,  $1.5 < \mu_{\text{tot}} < 2.4 \mu_B$ ).

		Etats Magnétiques	$a$ ( $\text{Å}$ )		$u(O_h)$		$\Delta E(\text{eV})$	$\mu_{\text{Total}}$	$\mu_{\text{local}}$	
			Nos Calculs	DFT [14]	Nos Calculs	DFT [14]				
<b>GGA</b>	Normal	Ferri	8.07	8.14	0.257	0.26	La structure la plus stable	3.99	0.96/1.19 ( $\text{Ni}_T/\text{Fe}_O$ )	
		Ferro	8.26	8.12	0.257	0.26	0.207	1.91	-0.61/1.22 ( $\text{Ni}_T/\text{Fe}_O$ )	
		Parra	8.03	8.09	0.257	0.26	1.15	/	/	
		AntiF	1	8.23		0.256		0.213	0	0
			2	8.23		0.269		0.203	0	0
			3	8.23		0.257		0.204	0	0
	Inverse	Ferri	8.35	8.32	0.255	0.25	La structure la plus stable	2	-3.31/1.42/3.51( $\text{Fe}_T/\text{Ni}_O/\text{Fe}_O$ )	
		Ferro	8.20	8.22	0.255	0.25	-0.109	-0.96	2.95/-1.32/3.25( $\text{Fe}_T/\text{Ni}_O/\text{Fe}_O$ )	
		Parra	8.04	8.08	0.255	0.25	3.29	/	/	
		AntiF	1	8.22		0.261		1.221	0	0
			2	8.22		0.261		1.221	0	0
			3	8.21		0.265		1.146	0	0
<b>GGA+U</b>	Normal	Ferri	8.45		0.257		2.850	3.99	-1.90/3.24( $\text{Ni}_T/\text{Fe}_O$ )	
		Ferro	8.24		0.257		6.241	4.00	1.64/1.014( $\text{Ni}_T/\text{Fe}_O$ )	
		AntiF	1	8.49		0.256		0.0014	0	0
			2	8.49		0.269		La structure la plus stable	0	0
			3	8.49		0.257		0.0058	0	0
		Inverse	Ferri	8.46		0.255		La structure la plus stable	2	-3.88/1.69/3.98( $\text{Fe}_T/\text{Ni}_O/\text{Fe}_O$ )
	Ferro		8.33		0.255		3.747	2	3.87/-1.67/0.87( $\text{Fe}_T/\text{Ni}_O/\text{Fe}_O$ )	
	AntiF		1	8.45		0.261		1.768	0	0
			2	8.45		0.261		1.770	0	0
			3	8.42		0.265		3.784	0	0

En ce qui concerne les résultats obtenus pour le spinelle normal et en utilisant l'approximation *GGA*, la structure ferromagnétique a été caractérisée avec des atomes métalliques à faible spin ( $\mu(Ni(T_d)) = -0.61 \mu_B$  et  $\mu(Fe(O_h)) = +1.22 \mu_B$ ) le moment magnétique de l'oxygène est plus petit (environ  $+0.03 \mu_B$ ). Pour le spinelle ferrimagnétique normal, une structure à faible spin a également été obtenue avec des moments magnétiques locaux de  $\approx -0.96$  et  $\approx +1.19 \mu_B$  pour  $Ni(T_d)$  et  $Fe(O_h)$ , respectivement.

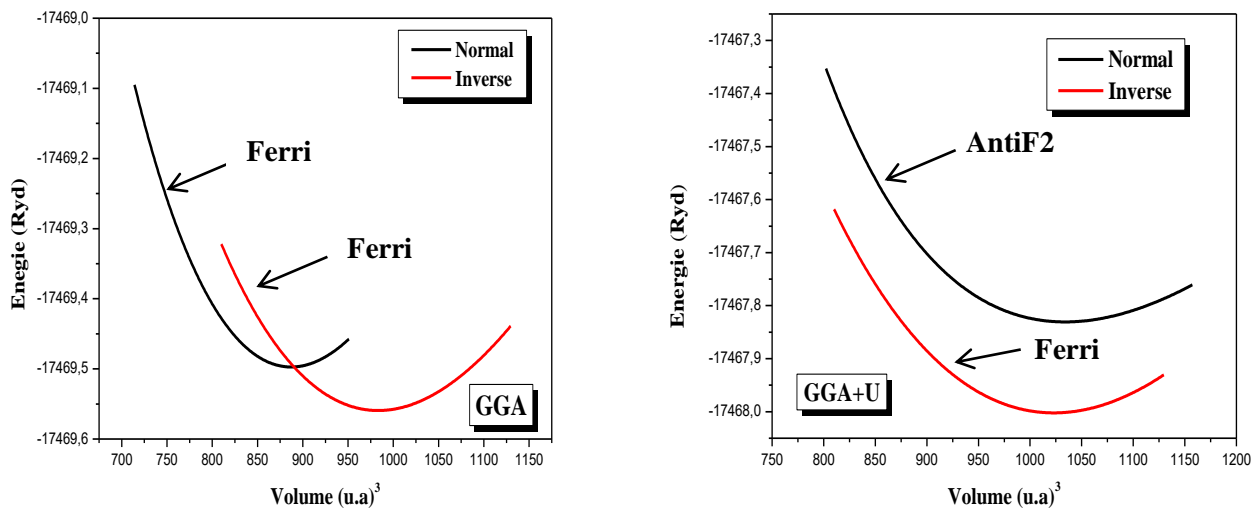
Dans la phase ferrimagnétique pour la structure spinelle inverse et en utilisant l'approximation *GGA*, la structure où les atomes de  $Fe(O_h)$  et  $Fe(T_d)$  sont anti-parallèles, les paramètres de réseau sont proches de ceux expérimentaux. En revanche, pour les autres configurations ferromagnétiques et antiferromagnétiques, le paramètre de réseau est plus court d'environ  $0.15 \text{ \AA}$ . De plus, la structure inverse (*HS*) ferrimagnétique a été trouvée comme étant celle qui était la plus favorable sur le plan énergétique, comme observé expérimentalement. Les moments magnétiques locaux sur les atomes sont respectivement de  $+1.42 / -3.31 / +3.51 / +0.03 \mu_B$  pour  $Ni(O_h) / Fe(T_d) / Fe(O_h) / O$ .

Les structures non magnétiques ont des paramètres de réseau plus courts que les structures magnétiques et le spinelle normal s'est avéré plus stable que l'inverse car l'énergie du spinelle normal est  $-17469.4122 \text{ Ryd}$  et celle du spinelle inverse est  $-17469.3172 \text{ Ryd}$ .

Etant donné que *GGA* permet de caractériser la structure expérimentale avec de bons paramètres de réseau et de bonnes propriétés magnétiques, le module de compressibilité de la ferrite de nickel a été calculé. Le module de compressibilité mesure la réponse en pression, ou la résistance à une compression ou dilatation uniforme, due à une modification du volume par rapport à l'équilibre. Les paramètres de réseau d'équilibre obtenus avec l'ensemble de points  $k$  étaient uniformément compressés ou dilatés de 0.5, 1, 0 et 1.5%. Malheureusement, à notre connaissance, aucune valeur expérimentale n'est disponible dans la littérature, mais il est connu expérimentalement que les composés de type spinelle ont un module global d'environ 180 à 200 GPa [15]. La valeur calculée avec la grille  $7 \times 7 \times 7$   $k$ -points (189.18 GPa) est en accord avec cette intervalle. Le calcul de cette propriété physique est un résultat supplémentaire qui valide la méthodologie.

. Dans le  $NiFe_2O_4$ , il y a six ions oxygène environnants sur le site octaédrique, qui auront une attraction de Coulomb plus forte avec les ions  $Fe^{+3}$  que le site tétraédrique avec quatre ions oxygène environnants. Pendant ce temps, le site octaédrique interstitiel a un espace plus grand que celui du site tétraédrique, et les ions  $Ni^{+2}$  préfèrent donc le site octaédrique du point de vue de l'effet de taille car il a un rayon de  $0.69 \text{ \AA}$ , supérieur à celui des ions  $Fe^{+3}$ ,  $0.64 \text{ \AA}$  [17]. En conséquence, la préférence de site sera une compétition entre l'effet de taille et l'interaction de Coulomb sous basse température, où l'apport en entropie est négligeable. Notre calcul indique que l'effet de taille l'emporte sur l'effet de Coulomb, car la structure du spinelle normal est énergiquement supérieure à celle du spinelle inverse idéal de  $0.72 \text{ eV}$  ( $2.34 \text{ eV}$ ) *GGA* (*GGA + U*).

Les paramètres structuraux optimisés sont également résumés dans **Tableau IV.3**, en comparaison avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature. Les paramètres structuraux à l'équilibre de  $NiFe_2O_4$  dans la configuration spinelle inverse ( $x = 1$ ) sont  $a = 8.3534 \text{ \AA}$  et  $u = 0.2554$  en utilisant *GGA*, ce qui est en excellent accord avec les valeurs expérimentales de  $a = 8.350 \text{ \AA}$  et  $u = 0.25$ . Lorsque le paramètre inverse  $x$  diminue de 1 à 0, le paramètre de réseau augmente légèrement de moins de 1%, avec peu de changements pour les coordonnées internes de l'oxygène avec l'approximation *GGA+U*, tandis que pour l'approximation de *GGA*, le paramètre de réseau diminue de plus de 3%.



**Figure IV.6** : La variation de l'énergie en fonction du volume de la structure spinelle  $NiFe_2O_4$  dans les cas normal et inverse avec les approximations *GGA* et *GGA+U*.

Ici, nous concentrons notre attention sur la structure cristalline importante de point de vue technologique du composé spinelle  $NiFe_2O_4$ . Dans cette étude la phase cubique à faces centrés (*CFC*) est complètement relaxée pour tous les volumes en utilisant l'optimisation de la force. Les positions atomiques calculées pour notre composé dans les phases les plus stables de la structure normale et inverse en utilisant les approximations *GGA* et *GGA+U* dans la phase *CFC* sont présentés dans le **Tableau IV.4** et comparés avec les données théoriques et expérimentales. Les données calculées sont en bon accord avec les travaux théoriques et expérimentaux précédents.

**Tableau IV.4** : Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) du composé spinelle  $NiFe_2O_4$  avec les approximations  $GGA$  et  $GGA+U$

Le composé		GGA	GGA+U
$NiFe_2O_4$ $227\_Fd\bar{3}m$	Normal	$Ni$ (Tetra) : 0.125,0.125, 0.125 $Fe$ (Octa) : 0.5, 0.5, 0.5 $O$ (Octa) : 0.257, 0.257, 0.257 (0.25, 0.25, 0.25) [16]	$Ni$ : 0.125,0.125, 0.125 $Fe$ : 0.5, 0.5, 0.5 $O$ : 0.257, 0.257, 0.257 (0.25, 0.25, 0.25) [16]
	Inverse	$Fe$ (Tetra) : 0.125, 0.122,0.125 $Ni$ (Octa) : 0.5, 0,0 $Fe$ (Octa) : 0.75, 0.25, 0 $O$ (Octa) : 0.255, 0.252, 0.255 (0.25, 0.25, 0.25) [16]	$Fe$ (Tetra) : 0.125, 0.122, 0.125 $Ni$ (Octa) : 0.5, 0,0 $Fe$ (Octa) : 0.75, 0.25, 0 $O$ (Octa) : 0.255, 0.252, 0.255 (0.25, 0.25, 0.25) [16]

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

Le composé	Les paramètres	GGA		GGA+U	
		Normal	Inverse	Normal	Inverse
$NiFe_2O_4$ $227\_Fd\bar{3}m$	$a$ ( $\text{Å}$ )	8.07	8.35	8.49	8.46
	$\frac{\Delta a}{a}$	-3.32	3.62	1.82	4.87
	$B$ ( $GPa$ )	272.93	189.18	170.50	208.15
	$V_0$ ( $\text{Å}^3$ )	131.44	145.72	153.18	151.57
	$E_{min}$ ( $Ry$ )	-17469.497	-17469.55	-17467.8308	-17468.002

---

Dans le **Tableau. IV.5**, nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau, le module de compressibilité et l'énergie totale minimale et le volume, calculés de façon ab-initio en utilisant la *GGA* et la *GGA+U* dans les phases les plus stables de la structure normal et inverse. Les paramètres de réseau concordent bien avec les résultats expérimentaux disponibles (**Tableau. IV.5**).

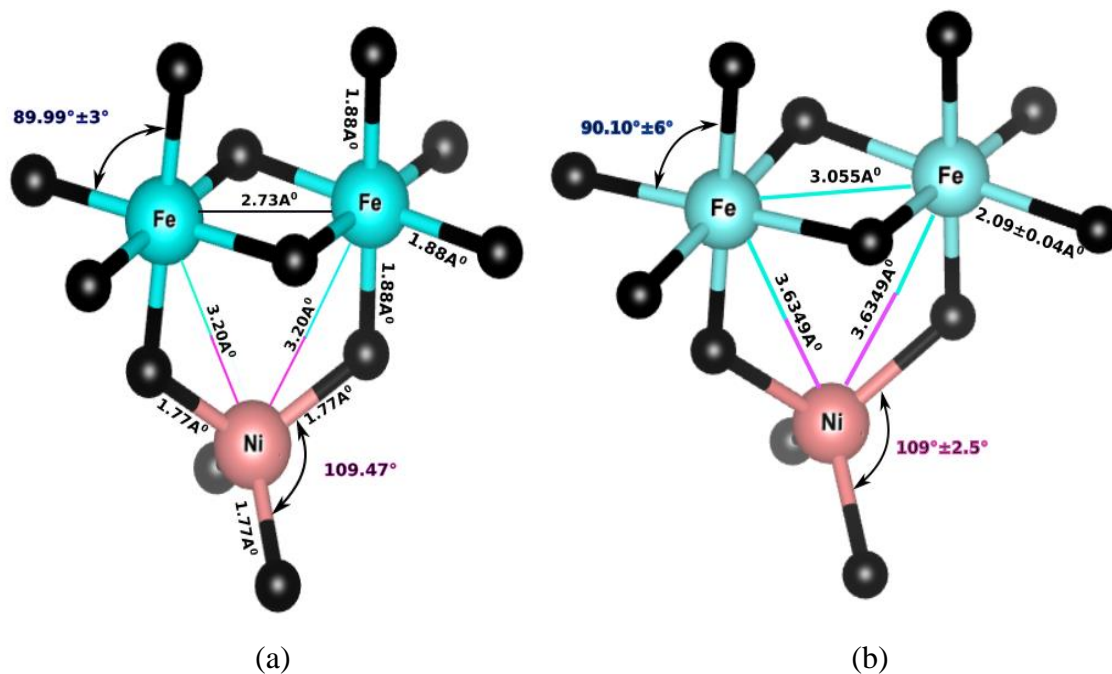
#### IV .4.3. Les longueurs et les angles de liaison :

**Figure IV.7** et **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. Nous avons trouvé que, pour la structure normale,  $NiFe_2O_4$  se stabilise dans la structure cubique avec pratiquement aucune distorsion locale au site tétraédrique, comme le montre la valeur de spinelle idéale de  $109.47^\circ$  ( $106.74^\circ$ - $111.90^\circ$ ) pour l'angle  $O-Ni-O$  avec l'approximation  $GGA$  ( $GGA+U$ ). Il y a une légère distorsion locale sur le site Octaédrique ; l'angle de la liaison  $O-Fe-O$  est compris entre  $86.64^\circ$  et  $93.35^\circ$  ( $83.90^\circ$ - $96.31^\circ$ ), s'écartant de la valeur idéale de  $90^\circ$  avec  $GGA$  ( $GGA+U$ ) et l'angle de la liaison  $Ni-O-Fe$  étant de  $122.92^\circ$  ( $126.42^\circ$ ) avec  $GGA$  ( $GGA+U$ ) à la place de la valeur idéale de  $125^\circ$ .

La longueur de liaison de  $Ni-O$  est autour de  $2.03 \pm 0,03 \text{ \AA}$  et la longueur de liaison de  $Fe-O$  est autour de  $2.013$ - $2.14 \text{ \AA}$  avec  $GGA+U$ , sinon, en utilisant  $GGA$ , la longueur de liaison du tétraèdre est égale pour  $Ni-O$  ( $1.77 \text{ \AA}$ ) et de l'octaèdre pour  $Fe-O$  ( $1.88 \text{ \AA}$ ) montrant une légère déviation par rapport à l'idéal octaédrique et tétraédrique en utilisant la  $GGA+U$ .

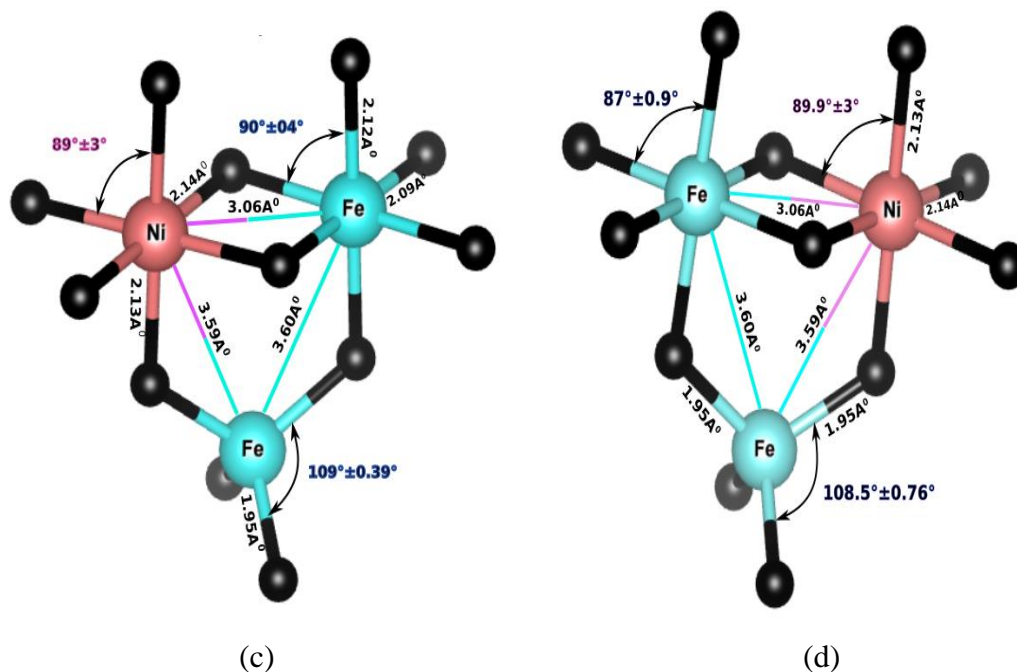
Dans le cas de la structure inverse, la **Figure IV.8** montre que, s'il existe de légers allongements des liaisons  $Fe-O$  le long de la direction  $z$ , les liaisons  $Ni-O$  dans la même direction se contractent par rapport aux mêmes liaisons dans les plans  $(xy)$ . Cela donne lieu à la petite tétragonalité.

Les angles de liaison (**Figure IV.8**) associés aux sites octaédrique et tétraédrique montrent clairement que les distorsions sont associées à des atomes de  $Ni$  dans les sites octaédriques. L'angle de la liaison  $O-Ni(Octa)-O$  dévie de  $89^\circ \pm 3^\circ$ , contrairement à l'angle de la liaison  $O-Fe(Octa)-O$  de  $90.4^\circ \pm 2^\circ$ , ce qui est assez proche de la valeur de spinelle idéale de  $90^\circ$ . De même, l'angle de la liaison  $Fe(Octa)-O-Fe(Tetra)$  est égal à  $124.06^\circ$ , tandis que celui de la liaison  $Ni(Octa)-O-Fe(Tetra)$  est égal à  $123^\circ$ , un écart plus important par rapport à la valeur du spinelle idéal de  $125^\circ$ .



**Figure IV.7 :** La longueur de liaison et les angles de liaison autour des sites tétraédriques et octaédriques du composé spinelle normal  $NiFe_2O_4$  avec les approximations

(a) *GGA* et (b) *GGA+U*.



**Figure IV.8 :** La longueur de liaison et les angles de liaison autour des sites tétraédriques et octaédriques du composé spinelle inverse  $NiFe_2O_4$  avec les approximations

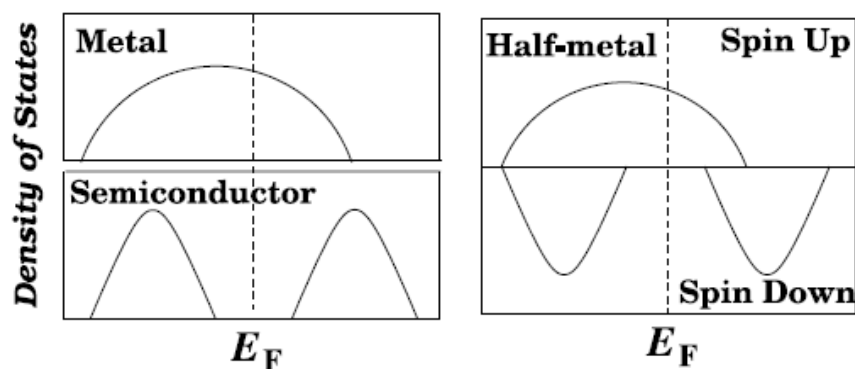
(c) *GGA* et (d) *GGA+U*.

**Tableau IV.6:** Distances interatomiques sélectionnées (Å) et les angles (deg) dans le composé  $NiFe_2O_4$

<i>Le composé <math>NiFe_2O_4</math></i>					
<i>Distances interatomiques et les angles</i>		<i>GGA</i>		<i>GGA+U</i>	
		Normal	Inverse	Normal	Inverse
<i>Les distances interatomiques</i>	<i>Ni-Fe</i>	3.20935 (×2)	3.06634 (×1) 3.59002 (×1)	3.63484 (×1) 3.63495 (×1)	3.59002 (×1) 3.06634 (×1)
	<i>Ni-O</i>	1.77029 (×4)	2.13176 (×4) 2.14882 (×2)	2.03213 (×1) 2.03235 (×1) 2.05811 (×1) 2.06055 (×1)	2.13176 (×4) 2.14882 (×2)
	<i>Fe-Fe</i>	2.73694 (×1)	3.60126 (×1)	3.05512 (×1)	3.60126 (×1)
	<i>Fe-O</i>	1.88246 (×6)	1.95209 (×2) Tetra 1.95491 (×2) Tetra 2.12157 (×4) Octa 2.09756 (×2) Octa	2.01446 (×1) 2.13459 (×1) 2.13381 (×1) 2.04072 (×1) 2.14188 (×1) 2.14001 (×1)	1.95209 (×2) Tetra 1.95491 (×2) Tetra 2.12157 (×4) Octa 2.09756 (×2) Octa
<i>Les angles (deg)</i>	<i>O-Fe-O</i>	86.64 (×4) 93.35 (×4)	87.44 (×2) Octa 92.55 (×2) Octa 91.61 (×2) Octa 88.38 (×2) Octa 109.54 (×2) Tetra 108.76 (×1) Tetra	96.31 (×1) 96.30 (×1) 83.90 (×1) 84.57 (×1) 84.56 (×1) 84.09 (×1) 95.16 (×1) 95.15 (×1)	87.44 (×2) Octa 88.38 (×2) Octa 91.61 (×2) Octa 92.55 (×2) Octa 109.54 (×2) Tetra 108.76 (×1) Tetra
	<i>O-Ni-O</i>	109.47 (×3)	86.79 (×2) 87.89 (×2) 93.20 (×2) 92.10 (×2)	106.74 (×1) 111.88 (×1) 111.90 (×1)	93.20 (×4) 86.79 (×4)
	<i>Fe-O-Fe</i>	93.2640 (×2)	124.0654 (×2)	91.3777 (×1) 91.4184 (×1)	124.0654 (×1)

#### IV.5. Les propriétés électroniques du composé $NiFe_2O_4$ :

L'explication exacte de la structure de bandes électronique des spinelles est un problème exceptionnellement demandé à cause des états  $3d$  et les propriétés électroniques sont toujours mises en question. [18]. Les métaux sont de très bons conducteurs d'électricité et de la 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. 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 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 [19].

##### 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.

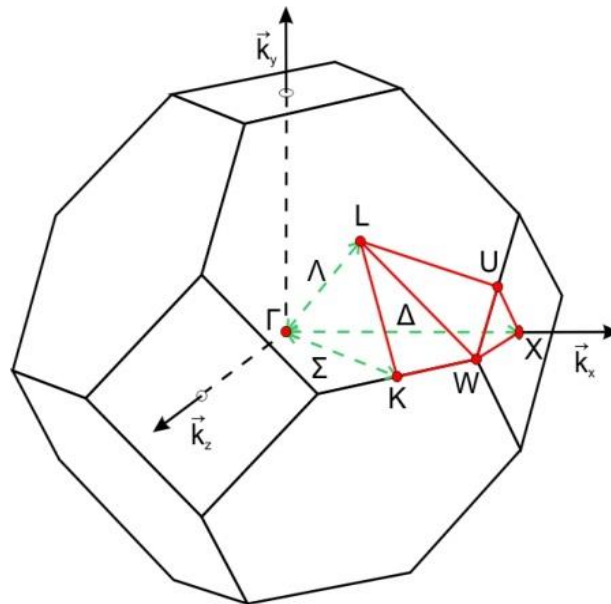
On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. La première zone de *Brillouin* d'un atome est définie comme le

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 **Groot** et ses collaborateurs : les demi métaux ferromagnétique. D'après leur définition, ces matériaux possèdent une polarisation en spin de 100% au niveau de Fermi.

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

La première zone de *Brillouin* des structures CFC, est illustrée dans la **Figure IV.10**.



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

Les structures de bandes du composé  $NiFe_2O_4$  dans la phase inverse 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  $LDA$ ,  $GGA+U$  et  $LDA+U$ . Le niveau de Fermi  $E_F$  est représenté par une ligne horizontale en pointillés.

Nous avons montré la structure de bande du composé  $NiFe_2O_4$  dans la phase inverse dans les figures (IV.11- IV.14). À partir des graphes, l'écart entre les bandes de valence et de conduction est calculé en utilisant la  $GGA$  et  $GGA+U$  puis  $mBJ$  et  $mBJ+U$  est résumé dans le **Tableau. IV.7**.

À partir de la Figure IV.11 et en utilisant l'approximation  $GGA$ , pour les spins majoritaires et les spins minoritaires le composé à un caractère métallique.

D'après la Figure IV.12 l'image est tout à fait différente en utilisant l'approximation  $GGA+U$  le matériau a un caractère semi-conducteur pour les spins majoritaires avec un écart dans la direction  $\Lambda-\Gamma \rightarrow W-L$  tandis que pour les spins minoritaires le maximum de la bande de valence est située dans la direction  $\Lambda-\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction est située dans la direction  $\Lambda-\Gamma$  ce qui provoque un gap indirect de la bande.

À partir de la Figure IV.13 et en utilisant l'approximation  $mBJ$  pour les spins majoritaires le composé a un caractère semi-conducteur car on a remarqué l'existence d'un gap énergétique direct au point  $\Gamma$  tandis que pour les spins minoritaires le composé a un caractère semi-conducteur aussi ou le maximum de la bande de valence est situé dans la direction  $\Lambda-X$  et le minimum de la bande de conduction est au point  $\Gamma$  ce qui provoque un gap indirect.

Pour l'approximation  $mBJ+U$  et pour les spins majoritaires, le composé a un caractère semi-conducteur ou le maximum de la bande de valence est situé dans la direction  $\Lambda-\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction est situé dans la direction  $W-L$  tandis que pour les spins minoritaires le composé a un caractère semi-conducteur aussi ou le maximum de la bande de valence est au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction est situé dans la direction  $\Lambda-\Gamma$  comme le montre Figure IV.14.

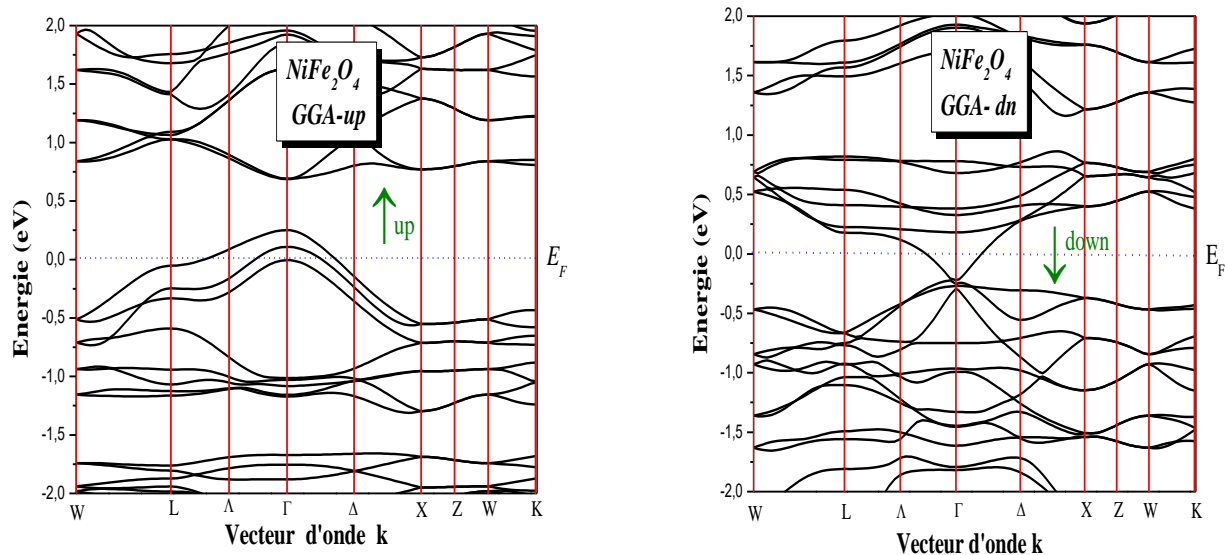


Figure IV.11 : La structure de bandes de  $NiFe_2O_4$  (inverse) calculée par GGA.

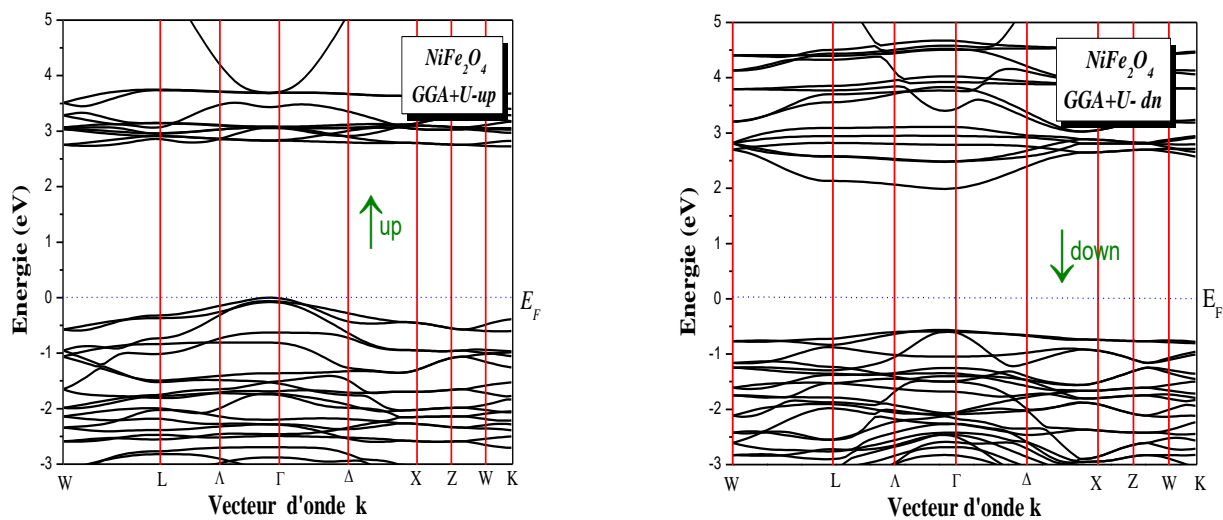


Figure IV.12 : La structure de bandes de  $NiFe_2O_4$  (inverse) calculée par GGA+U.

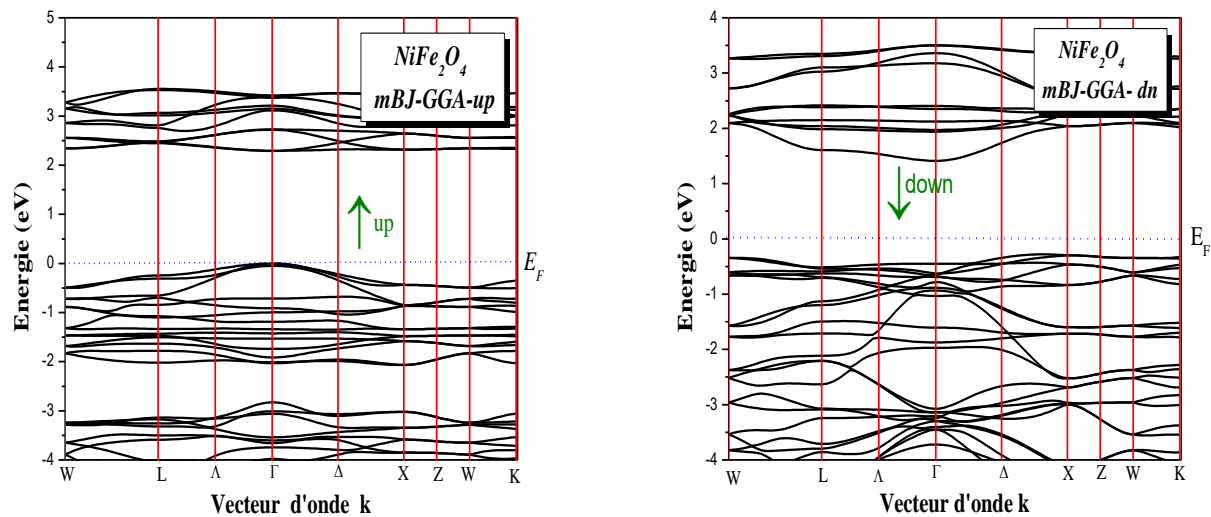


Figure IV.13 : La structure de bandes de  $NiFe_2O_4$  (inverse) calculée par  $mBJ$ .

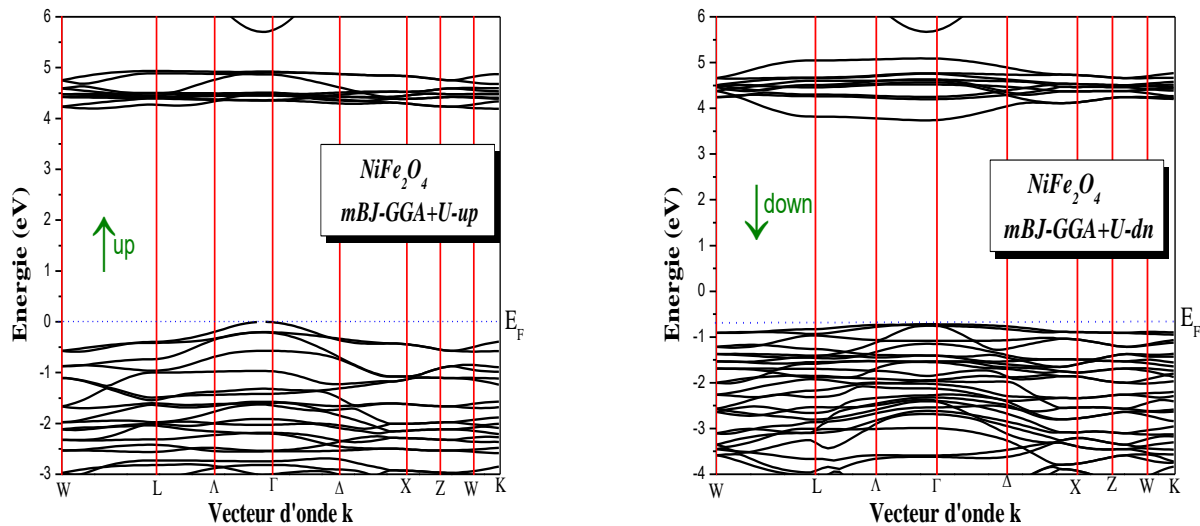


Figure IV.14 : La structure de bandes de  $NiFe_2O_4$  (inverse) calculée par  $mBJ+U$ .

**Tableau. IV.7 :** Les valeurs des gaps d'énergie (eV) pour le composé  $NiFe_2O_4$  en utilisant les approximations  $GGA$ ,  $GGA+U$  et  $mBJ$ ,  $mBJ+U$ .

Le composé	Le paramètre d'Hubbard (eV)	Les spins	$E_g$ (eV)			
			$GGA$	$GGA+U$	$mBJ$	$mBJ+U$
$NiFe_2O_4$ 227 _ $Fd \bar{3}m$	$U(Fe_{Tetra}) = 6.56901$ $U(Fe_{Octa}) = 6.96148$ $U(Ni_{Tetra}) = 5.10715$ $U(Ni_{Octa}) = 5.46954$	Up	0	2.718	2.289	4.172
		Down	0	2.550	1.566	4.455

#### IV.5.2. La densité d'états électronique (DOS) :

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 [20].

Le  $DOS$  est utilisé pour l'analyse visuelle rapide de la structure de 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 partielles ( $PDOS$ ), 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 ( $DOS$ ) totale et partielle dans la phase cubique à faces centrées du composé spinelle  $NiFe_2O_4$ , en utilisant les approximations  $GGA$ ,  $GGA+U$ ,  $mBJ$  et  $mBJ+U$ .

Les configurations des électrons  $d$  sur différents sites de cations jouent le rôle le plus important dans la détermination des propriétés électroniques et magnétiques des oxydes de spinelle. Selon la théorie du champ cristallin [21], la configuration électronique dépend des forces relatives du champ cristallin ( $CF$ ) et du champ d'échange intra-atomique ( $EX$ ). Dans cette section, nous essayons de comprendre la relation entre les distorsions structurales et les structures électroniques dans les composés de  $NiFe_2O_4$  en examinant les forces relatives de la division du champ cristallin et de la division de l'échange par une analyse des densités d'états. Par conséquent, cela conduirait à la compréhension des propriétés électroniques et magnétiques de ces systèmes.

Selon la théorie du champ cristallin ( $CF$ ), les niveaux  $e_g$  sont inférieurs aux niveaux  $t_{2g}$  dans un champ cristallin tétraédrique en raison de la répulsion électrostatique directe entre les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_z$

orbitales anioniques environnementales, alors que l'ordre environnement est inversé comme les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  sont repoussées directement. La configuration électronique dépend de la force relative de la  $CF$  et du champ d'échange intra-atomique ( $EF$ ), ce qui entraîne des configurations possibles de spin élevé ( $CF < EF$ ) ou de faible spin ( $CF > EF$ ) [21]. Les moments magnétiques calculés ( $\mu_B$ ) des ions  $Ni$  et  $Fe$ , ainsi que leur moment magnétique total sont répertoriés dans le **Tableau IV.3** pour les cas considérés. Les niveaux  $e_g$  associés aux sites octaédriques, par exemple, se divisent en deux niveaux avec l'orbite  $d_{x^2-y^2}$  à une énergie supérieure à  $d_{z^2}$ , et le niveau  $t_{2g}$  se scinde en un niveau supérieur  $d_{xy}$  et un niveau inférieur doublement dégénéré ( $d_{zx}$ ). Les espacements de ces niveaux d'énergie dépendent des forces des champs cristallins et des champs d'échange.

Les densités d'états totale et projetée (DOS) de la ferrite de nickel normal données par  $GGA+U$  sont comparées dans la **Figure IV.15**. **Tableau IV.3** et **Figure IV.15** montrent clairement que nos résultats calculés correspondant à un spin élevé typique (fractionnement relatif fort de l'échange) pour les ions  $Ni$  et  $Fe$  aux sites tétraédriques et octaédriques, où deux et cinq électrons non appariés sont attendus par  $Ni^{+2}$  et  $Fe^{+3}$ , respectivement, conduisant à un moment magnétique final de  $7 \mu_B$  par formule de maille  $NiFe_2O_4$  pour la structure de spinelle normale idéale. Les niveaux d'ions  $Ni$ , par exemple,  $e_g$  sont complètement remplis sur les sites tétraédriques, tandis que les niveaux de  $t_{2g}$  sont à moitié remplis par les électrons non appariés pour les ions  $Ni^{+2}$ . Comme le montre schématiquement la **Figure IV.3**, les niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$ , par exemple, de  $Fe^{+3}$  sur les sites tétraédriques et octaédriques sont à moitié occupés par les électrons non appariés.

Dans le cas du spinelle inverse idéal à  $x = 1.0$ , le PDOS (**Figure IV.15**) indique que  $Ni$  est dans l'état +2 et que  $Fe$  est dans son état +3 aux sites tétraédrique et octaédrique. Comme le spin dans les sites tétraédriques est toujours antiparallèle à celui dans les sites octaédriques, le moment magnétique de  $Fe^{+3}$  est annulé, laissant la seule contribution nette de  $Ni^{+2}$ , ce qui donne un moment magnétique final de  $2\mu_B$  par formule  $NiFe_2O_4$ . La **Figure IV.15** compare le  $DOS$  de la ferrite de nickel inverse avec les calculs  $GGA$  et  $GGA+U$ . La ferrite de nickel dans la structure spinelle est un métal dans le calcul  $GGA$  et devient isolant avec une bande interdite de spins minoritaires de 2.55 eV et une bande interdite de spins majoritaires de 2.718 eV lorsque  $GGA+U$  est appliqué ( $U = 5.10$  eV pour  $Ni$  (*Tetra*) et  $U = 6.96$  eV pour  $Fe$  (*Octa*)). Au meilleur de nos connaissances, aucun rapport expérimental sur la bande interdite de  $NiFe_2O_4$  n'a été disponible. Les mesures de conductivité respectent l'intervalle de 0.45eV pour  $NiFe_2O_4$  stœchiométrique [22].

Les densités partielles d'états pour chaque espèce atomique ont ensuite été étudiées. Celles-ci permettent d'analyser la structure électronique des différentes espèces. Pour les atomes d'oxygène, les DOS haut et bas sont presque symétriques, ce qui conduit à un faible moment magnétique local de

---

+0.03  $\mu_B$ , comme mentionné précédemment (**Figure IV.17**). Pour les espèces métalliques, seule la bande d'orbitale  $d$  a été prise en compte car il s'agit de la majeure partie de la densité totale d'états autour du niveau de Fermi. Pour les trois espèces métalliques,  $Ni (O_h)$ ,  $Fe (T_d)$  et  $Fe (O_h)$ , une corrélation avec les structures de bloc- $d$  des calculs actuels et de la théorie du champ cristallin présentée ont été réalisées.

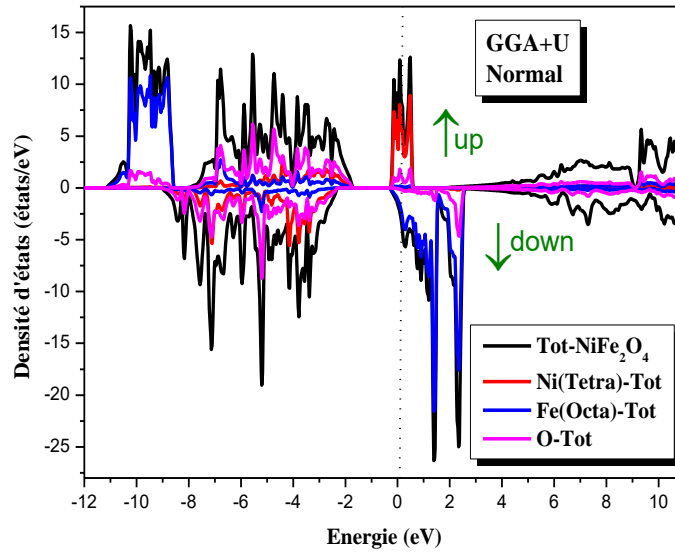


Figure IV.15 : Les densités d'états totale et partielle du spinelle normal  $NiFe_2O_4$  en utilisant l'approximation  $GGA+U$ .

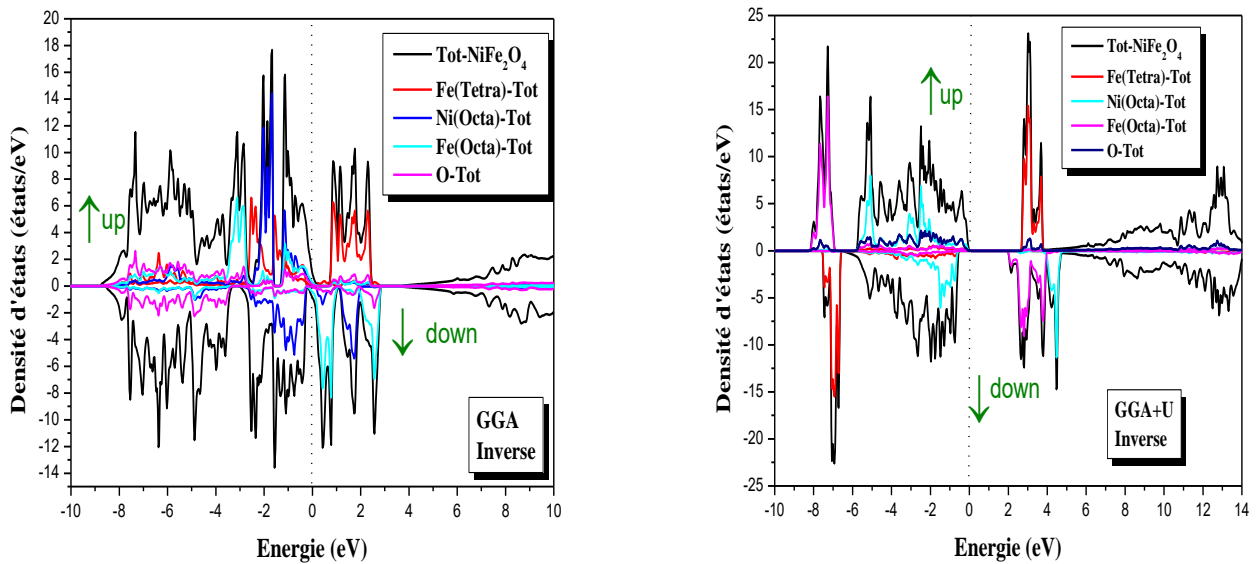


Figure IV.16 : Les densités d'états totale et partielle du spinelle inverse en utilisant les approximations  $GGA$  et  $GGA+U$ .

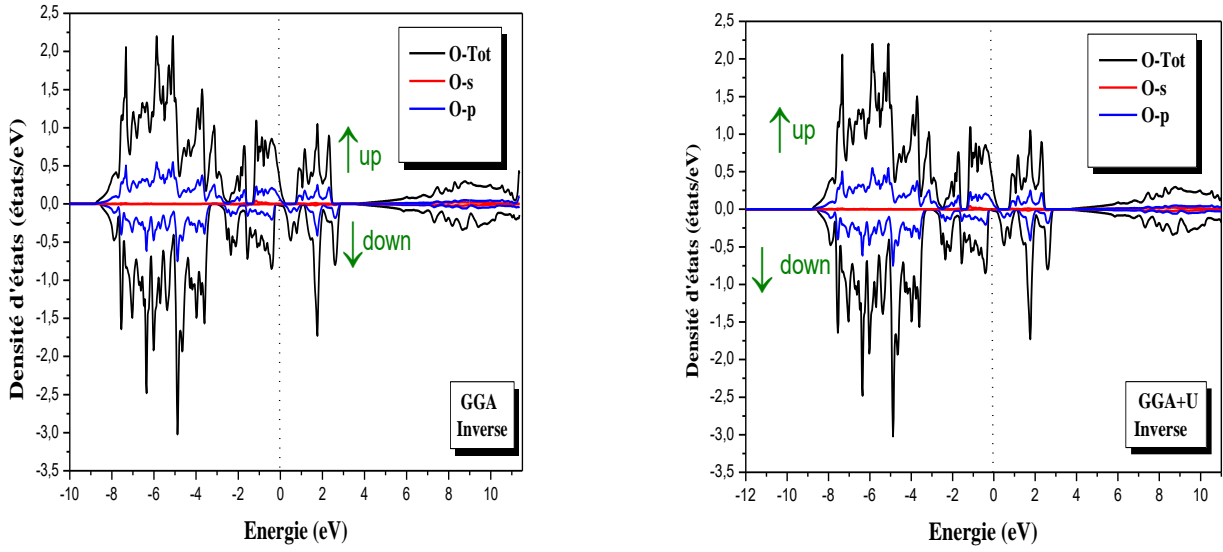
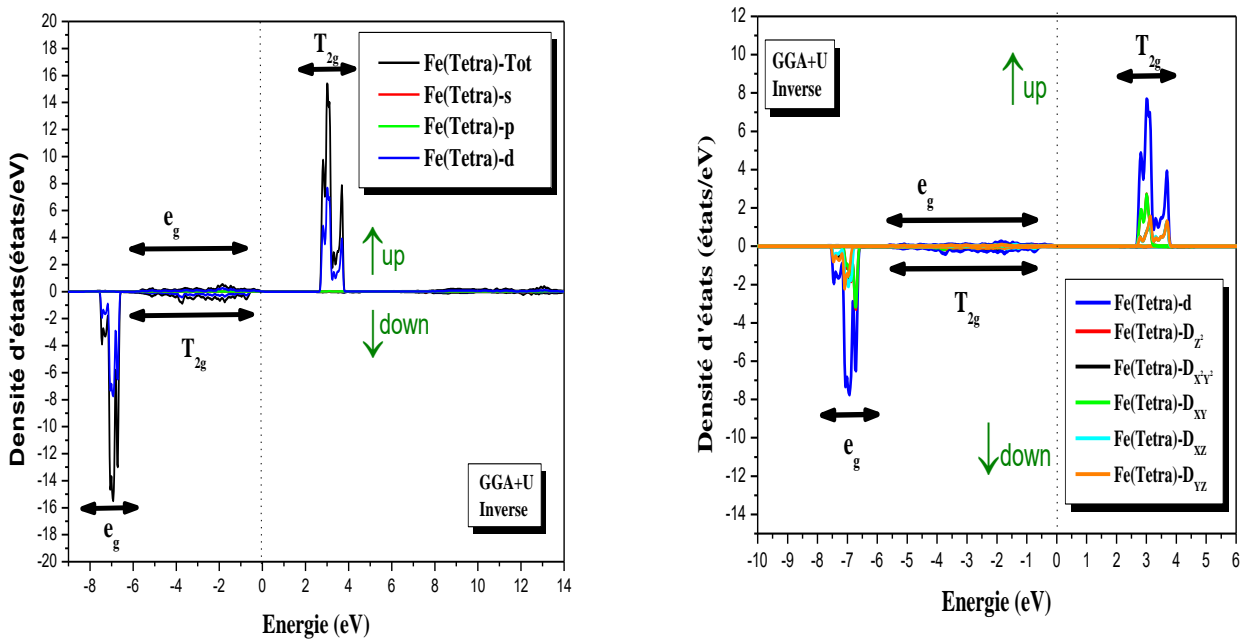


Figure IV.17 : La densité d'état pour les atomes d'oxygène du spinelle inverse  $NiFe_2O_4$  en utilisant les approximations  $GGA$  et  $GGA+U$ .



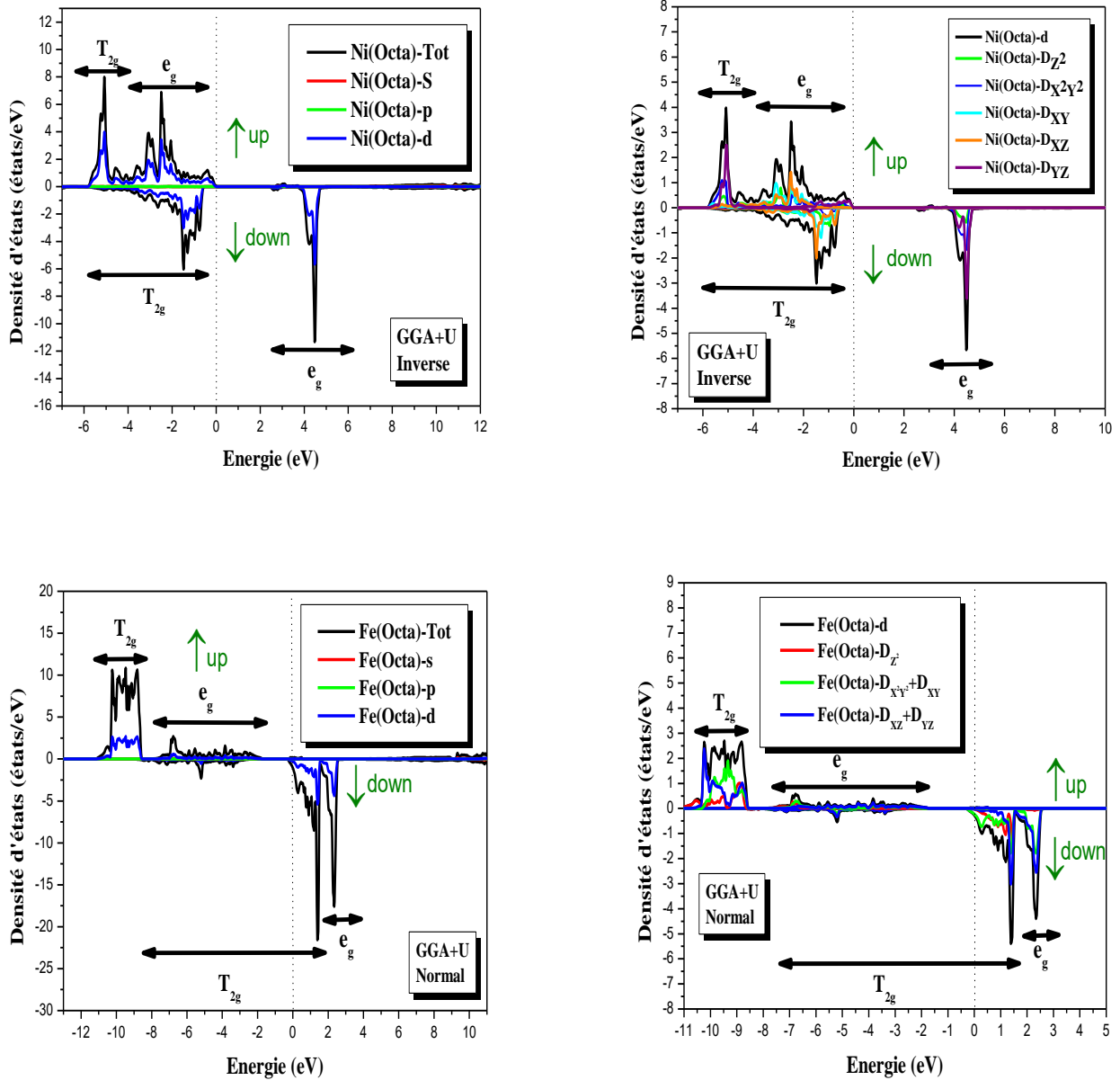
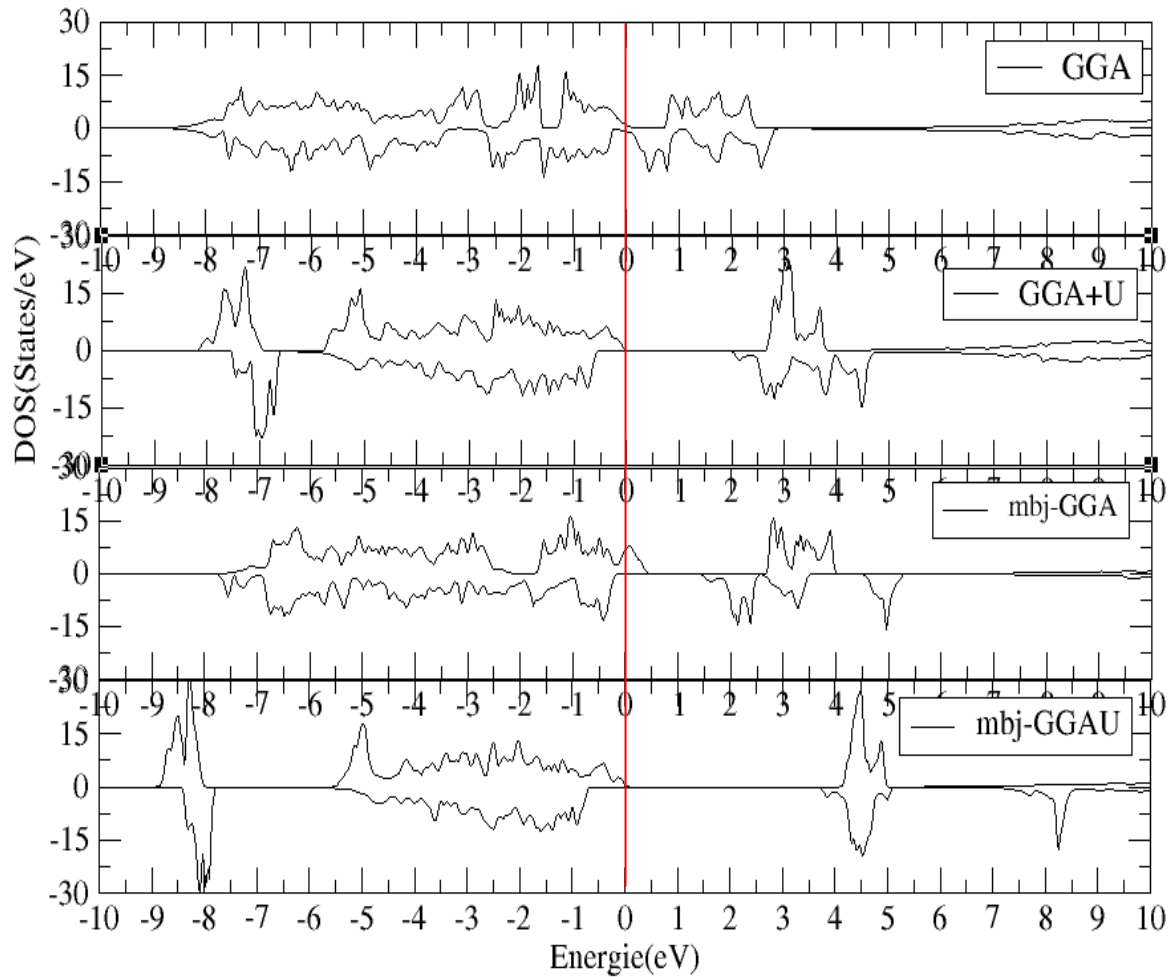


Figure IV.18 : La densité d'états totale et partielle et du spinelle inverse  $NiFe_2O_4$  dans la structure  $CFC$  en utilisant l'approximation  $GGA+U$ .

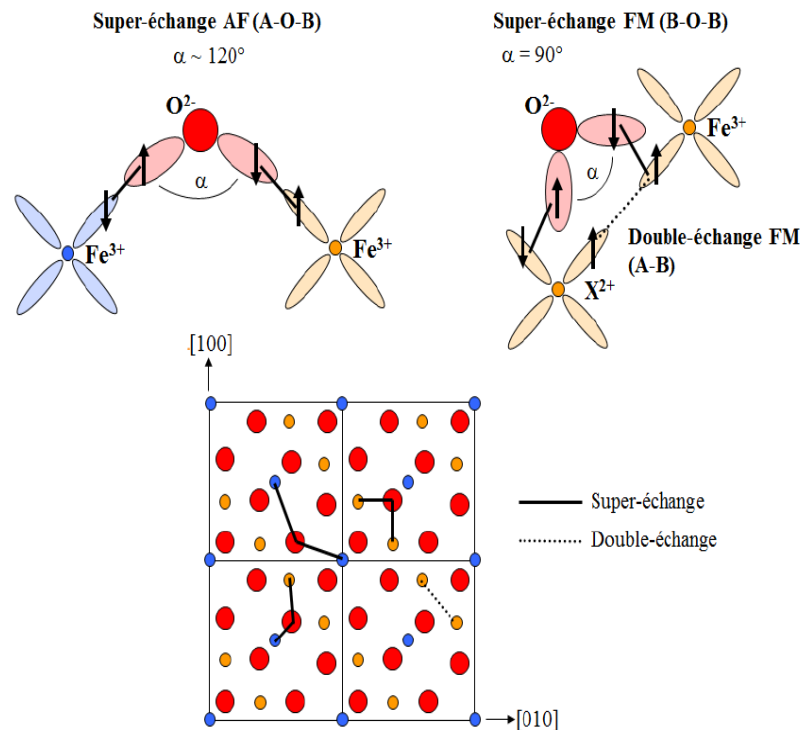


**Figure IV.19** : Les densités d'états totale du spinelle inverse  $NiFe_2O_4$  dans la structure  $CFC$  en utilisant les approximations  $GGA$ ,  $GGA+U$ ,  $mBJ$ ,  $mBJ+U$ .

Ces identifications qualitatives ont été établies afin de permettre une comparaison avec les moments magnétiques locaux calculés. Ces spectres sont représentés à la **Figure IV.18**. Pour  $Ni(O_h)$ , tous les  $DOS$  (up) se situent avant le niveau de Fermi et sont donc remplis, tandis que pour les  $DOS$  (down), seule la bande  $T_{2g}$  est occupée. Cette structure électronique conduit à un moment magnétique local calculé de  $+1.7 \mu_B$  sur ces atomes, en accord avec la configuration  $d^8$  attendue de la théorie du champ cristallin. Ensuite, pour les atomes de  $Fe(T_d)$ , tous les  $DOS$  (down) et  $eg$  (up) sont en dessous du niveau de Fermi. Le moment magnétique correspondant est calculé à  $-3,87 \mu_B$ , ce qui correspond à une configuration à spin bas et à la structure  $d^5$  de la théorie du champ cristallin (**Figure IV.18**). Finalement, pour les atomes de  $Fe(O_h)$ , tout le  $DOS$  (up) est occupé, ainsi qu'une petite partie de la bande inférieure de  $T_{2g}$  (down). Le moment magnétique résultant est de  $+3,99 \mu_B$ , ce qui révèle que ces atomes adoptent une structure à spin élevé (voir **Figure IV.18**)

#### IV.6. Les propriétés magnétiques :

$NiFe_2O_4$  est un oxyde ferrimagnétique à température ambiante, du fait de sa haute température de Curie (850 K). L'ordre magnétique dans cette ferrite provient de plusieurs interactions d'échange entre les différents cations. On distingue principalement deux couplages par super-échange et un par double échange. Les interactions par super-échange se font via les anions  $O^{2-}$ , par recouvrement entre les orbitales  $3d$  des deux cations et les orbitales  $2p$  de l'oxygène intermédiaire (figure IV.20). Pour un angle  $\alpha$  supérieur à  $90^\circ$ , l'interaction de super-échange donne un couplage antiferromagnétique qui augmente avec l'angle. L'interaction la plus forte est celle entre les sites A et B qui font un angle A-O-B de  $125^\circ$ . Cette interaction donne un fort couplage antiferromagnétique. Il y a aussi un couplage antiferromagnétique plus faible entre les sites A, et un faible couplage ferromagnétique entre les sites B par interaction de super-échange. Cette interaction de super-échange est difficile à séparer de la faible interaction par double-échange entre les sites B. Cette dernière interaction est basée sur le transfert direct d'un 'électron entre les deux cations en site B. Ces différentes interactions de super-échange et de double-échange sont schématisées sur la **Figure IV.20**.

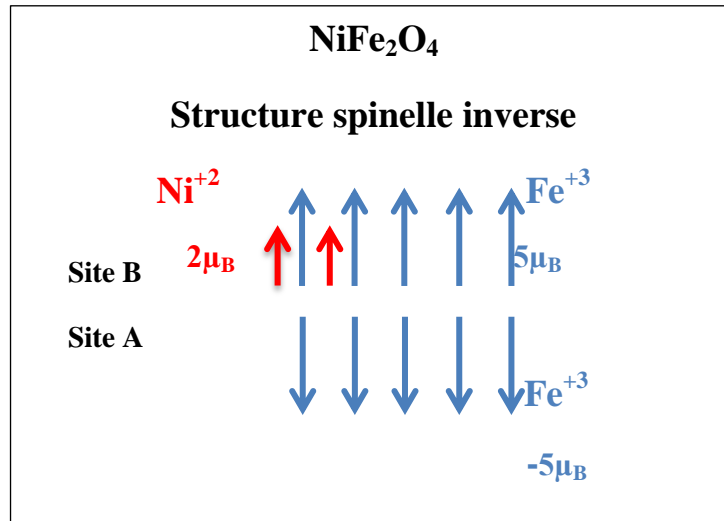


**Figure IV.20 :** Interactions d'échange magnétiques dans  $NiFe_2O_4$ , représentées dans le plan (001).

Pour les ferrites  $XFe_2O_4$ , le moment magnétique net ( $\mu$ ) provient de la somme des contributions de toutes les interactions magnétiques entre les différents cations.

Pour les ferrites  $XFe_2O_4$ , le moment magnétique net ( $\mu$ ) provient de la somme des contributions de toutes les interactions magnétiques entre les différents cations.

La contribution des différents cations au moment magnétique net de ferrite  $NiFe_2O_4$  est reprise sur la Figure IV.21.



**Figure IV.21** : Illustration de la configuration magnétique de ferrite  $NiFe_2O_4$ , le moment magnétique des cations étant représenté par une flèche.

#### IV.6.1. Moment magnétique du composé $NiFe_2O_4$ :

Les valeurs du moment magnétique calculé dans ce travail par les approximations  $GGA$ ,  $GGA+U$  et  $mBJ$ ,  $mBJ+U$  ont été rassemblées dans le **Tableau IV.8**:

On note que le moment magnétique total est égal à  $2\mu_B$  pour le composé  $NiFe_2O_4$  sauf dans l'approximation  $GGA$  il est égal à  $1.91 \mu_B$ . le moment magnétique net ( $\mu$ ) provient de la somme des contributions de toutes les interactions magnétiques entre les différents cations. Dans le cas d'une structure spinelle inverse  $NiFe_2O_4$ , les moments magnétiques des cations  $Fe^{+3}$  dans les sites  $A$  et  $B$  ( $Fe^{+3}$  valant  $5 \mu_B$ ) s'annulent en raison du couplage antiferromagnétique entre les sites  $A$  et  $B$  (**Figure IV.21**). Le moment magnétique net de  $NiFe_2O_4$  est donc déterminé par le moment des cations  $Ni^{+2}$  ( $2 \mu_B$ ).

**Tableau IV.8:** Les valeurs théoriques des moments magnétiques ( $m_0$ ) calculées pour le composé spinelle  $NiFe_2O_4$  par les approximations  $GGA$ ,  $GGA+U$ ,  $mBJ$  et  $mBJ+U$ .

<i>Le composé</i>	<i>Le moment</i>	<i>GGA</i>	<i>GGA+U</i>	<i>mBJ</i>	<i>mBJ+U</i>
<i>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i> <i>227_Fd<math>\bar{3}m</math></i>	$m_0$ ( $\mu_B/f.u$ ) interstitielle	-0.013	0.024	-0.207	-0.099
	$m_0$ ( $\mu_B/f.u$ ) <i>Fe (Tetra)</i>	-2.981	-3.877	-3.707	-4.152
	$m_0$ ( $\mu_B/f.u$ ) <i>Ni (Octa)</i>	1.322	1.683	1.690.84	1.832
	$m_0$ ( $\mu_B/f.u$ ) <i>Fe (Octa)</i>	3.278	3.990	3.86.47	4.215
	$m_0$ ( $\mu_B/f.u$ ) <i>O<sub>1</sub></i>	0.0885	0.0725	0.107	0.073
	$m_0$ ( $\mu_B/f.u$ ) <i>O<sub>2</sub></i>	0.0624	0.0234	0.022	0.004
	$m_0$ ( $\mu_B/f.u$ ) Total	1.914	2.00	2.00	2.00028

On note que le moment magnétique total est égal à  $2\mu_B$  pour le composé  $NiFe_2O_4$  sauf dans l'approximation  $GGA$  il est égal à  $1.91 \mu_B$ . le moment magnétique net ( $\mu$ ) provient de la somme des contributions de toutes les interactions magnétiques entre les différents cations. Dans le cas d'une structure spinelle inverse  $NiFe_2O_4$ , les moments magnétiques des cations  $Fe^{+3}$  dans les sites *A* et *B* ( $Fe^{+3}$  valant  $5 \mu_B$ ) s'annulent en raison du couplage antiferromagnétique entre les sites *A* et *B* (**Figure IV.21**). Le moment magnétique net de  $NiFe_2O_4$  est donc déterminé par le moment des cations  $Ni^{+2}$  ( $2 \mu_B$ ).

**Références :**

- [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] V. I Anisimov, F. Aryasetiawan and A. I Liechtenstein *J. Phys. Condens. Matter.* **9** (1997) 767
- [5] S. L Dudarev, G.A Botton, S.Y Savrasov, C. J Humphreys and A.P Sutton *Phys. Rev. B* **57** (1998) 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] Wyckoff R 1964 *Crystal Structures* 2nd edn, vol 1 (New York : Interscience)
- [10] S. H. Lee, S. J. Yoon, G. J. Lee, H. S. Kim, Y. C. H, K. Ahn, D. H. Lee and K. H. Kim *Mater. Chem. Phys.* **61** (1999) 147.
- [11] West A R 1999 *Basic Solid State Chemistry* 2nd edn (Chichester : Wiley) p 388.
- [12] A. G. Bhosale and B. K. Chougule *Mater. Chem. Phys.* **97** (2006) 273.
- [13] L'uders U, Bibes M, Bobo J-F, Cantoni M, Bertacco R and Fontcuberta J. *Phys. Rev. B* **71** (2005) 134419.
- [14] H Perron *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 346219.
- [15] J. M. Recio, R. Franco, A. Mart'ın Pend'as, M. A. Blanco, L. Puyeo and R. Pandey *Phys. Rev. B* **63** (2001) 184101
- [16] U. L'uders, M. Bibes, J. F. Bobo, M. Cantoni, R. Bertacco and J. Fontcuberta *Phys. Rev. B* **71** (2005) 134419.
- [17] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 751.
- [18] 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.
- [19] I. Galanakis et P. H. Dederichs: *Lect. Notes Phys.* **1-39** (2005) 676.
- [20] R. Ahuja, L. Fast, O. Eriksson, J. M. Wills, et B. Johansson, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 8065.
- [21] I. B. Bersker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds : Introduction to the Theory* (New York : Wiley) (1996).
- [22] A. M. Abdeen, J. Magn Magn. Mater. **192** (1999) 121.

---

## *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*, *GGA+U*, *mBJ* et *mBJ+U*.

Les composés  $NiFe_2O_4$  cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure cubique à faces centrés avec un groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  (227).

Afin d'étudier la stabilité des phases du composé  $NiFe_2O_4$ , nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les cas (Paramagnétique, Ferromagnétique, Ferrimagnétique et Antiferromagnétique), en utilisant les deux approximations *GGA* et *GGA+U*. Nous constatons que l'état le plus stable pour le composé spinelle normal et inverse est l'état ferrimagnétique (*GGA*), tandis que l'état le plus stable quand on utilise l'approximation *GGA+U* est antiferromagnétique (configuration 2) pour le spinelle normal est ferrimagnétique pour le spinelle inverse. Cela est en 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 du moment magnétique. Le module de compressibilité a été calculé et la valeur calculée (189.18 GPa) est en accord avec l'intervalle expérimental de 180 à 200 GPa pour les composés de type spinelle.

On peut noter que la calculer  $\left. \frac{\Delta a}{a} \right|_{\text{exp}}$  nous concluons que *GGA* est une bonne approximation

pour l'étude des propriétés structurales pour ce type de spinelle. Le module de compressibilité  $B_0$  du composé  $NiFe_2O_4$  est jugée **189.1826 (208.1524)** GPa et le volume d'équilibre de la cellule unitaire  $V_0 = 145.7235 (151.5672) \text{ \AA}^3$  à l'aide des approximations *GGA* (*GGA+U*).

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

- ✓ En utilisant l'approximation *GGA*, pour les spins majoritaires et les spins minoritaires le composé à un caractère métallique.
- ✓ En utilisant l'approximation *GGA+U* le matériau a un caractère semi-conducteur pour les spins majoritaires avec un écart dans la direction  $\Lambda$ -  $\Gamma \rightarrow$  W-L tandis que pour les spins minoritaires le maximum de la bande de valence est situé dans la direction  $\Lambda$ -  $\Gamma$  et le

minimum de la bande de conduction est située dans la direction  $\Lambda$ -  $\Gamma$  ce qui provoque un gap indirect de la bande.

- ✓ car on a remarqué l'existence d'un gap énergétique direct au point  $\Gamma$  tandis que pour les spins minoritaires le composé a un caractère semi-conducteur aussi ou le maximum de la bande de valence est situé dans la direction  $\Delta$ -X et le minimum de la bande de conduction est au point  $\Gamma$  ce qui provoque un gap indirect.
- ✓ Pour l'approximation  $mBJ+U$  et pour les spins majoritaires le composé a un caractère semi-conducteur ou le maximum de la bande de valence est situé dans la direction  $\Lambda$ -  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction est situé dans la direction W-L tandis que pour les spins minoritaires le composé a un caractère semi-conducteur aussi ou le maximum de la bande de valence est au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction est situé dans la direction  $\Lambda$ -  $\Gamma$ . Alors tous nos composés sont des semi-conducteurs.

Les densités d'états partielles ont été calculées dans le formalisme  $GGA+U$ , permettant une connaissance détaillée de la structure électronique. En utilisant la théorie du champ cristallin, les électrons de valence ont été attribués aux différentes bandes du bloc d'espèces métalliques  $d$ , et les moments magnétiques locaux calculés correspondants se sont révélés concordants. Afin de compléter l'étude de la stabilité relative entre la structure spinelle normale et la structure spinelle inverse de  $NiFe_2O_4$ . Dans cette étude, le spinelle  $NiFe_2O_4$  a été systématiquement étudié par des calculs  $GGA$  et  $GGA+U$ . Nos résultats montrent que  $NiFe_2O_4$  favorise énergiquement le spinelle inverse ( $x = 1$ ) et que  $Fe$  et  $Ni$  préfèrent toujours une configuration à spin élevé, que ce soit en site octaédrique ou tétraédrique dans les spinelles inverses partielles. Lorsque  $x$  augmente, le moment magnétique total de  $NiFe_2O_4$  diminue. Toutes les énergies sont plus grandes pour le spinelle normal que pour l'inverse, ce qui conduit à une plus grande stabilité de la structure inverse.

On note que le moment magnétique total est égal à  $2\mu_B$  pour le composé  $NiFe_2O_4$  sauf dans l'approximation  $GGA$  il est égal à  $1.91 \mu_B$ . On constate que la contribution de l'atome  $Fe$  est beaucoup plus grande que celle de l'atome  $Ni$  au niveau de *Fermi*.

### Abstract

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

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

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

### Résumé

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

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

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

### ملخص

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

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