

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

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE  
N° :...../2018.....



DOMAINE : Sciences de la matière  
FILIERE : Physique  
OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par : FERAHTIA Abdelheq

Intitulé

**La structure cristalline et le magnétisme dans le  
système spinelle  $MnFe_2O_4$**

Soutenu le 25 /06 /2018 devant le jury composé de :

Z. CHARIFI	Université de M'sila	Président
T. GHELLAB	Université de M'sila	Rapporteur
K. BOUFERRACHE	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2017/2018

# 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 Dr. GHeLLaB Torkia 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 Professeur CHARIFI Zoulikha, pour ses aides, son savoir scientifique de qualité, sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience, que j'ai le grand honneur de m'accepter l'évaluation de ce travail.*

*Je tiens également à remercier l'enseignant Karim BOUFERRACHE, qui a participé à notre formation et 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 département du physique de l'université de M'sila.*

*A. FERAHTIA*

# *DEDICACES*

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

*F. ABDELHEQ*

## *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>	La structure spinelle.	<b>5</b>
<b>I.2</b>	Groupes d'espace et symétrie ponctuelle.	<b>10</b>
<b>I.3</b>	Solutions solides des spinelles.	<b>12</b>
<b>I.4</b>	Les ferrites et leurs symétries structurales.	<b>14</b>
<b>I.4.1</b>	Les ferrites de grenats.	<b>14</b>
<b>I.4.2</b>	Les ferrites hexagonales.	<b>15</b>
<b>I.4.3</b>	Les ferrites de spinelles (les ferrites cubiques).	<b>15</b>
<b>I.4.3.1</b>	Les ferrites de spinelles normales.	<b>16</b>
<b>I.4.3.2</b>	Les ferrites de spinelles mélangés	<b>17</b>
<b>I.4.3.3</b>	Les ferrites de spinelles d'Inverses	<b>17</b>
<b>I.5</b>	Propriétés des matériaux ferrites de spinelles.	<b>18</b>
<b>I.5.1</b>	Propriétés électriques.	<b>18</b>
<b>I.5.2</b>	Propriétés électromagnétiques des ferrites spinelles	<b>19</b>
<b>I.5.2.1</b>	Moment à saturation des ferrites spinelles	<b>19</b>
<b>I.5.2.2</b>	Température de Curie	<b>20</b>
<b>I.5.2.3</b>	Les différents couplages magnétiques dans une structure spinelle	<b>21</b>
	Référence	<b>23</b>
<b>Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>		
<b>II.1</b>	Introduction	<b>24</b>
<b>II.2</b>	L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	<b>24</b>
<b>II.3</b>	L'approximation de Born-Oppenheimer	<b>26</b>
<b>II.4</b>	L'approximation de Hartree-Fock (1930)	<b>27</b>
<b>II.5</b>	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	<b>28</b>
<b>II.5.1</b>	L'approche de Thomas-Fermi	<b>29</b>

<b>II.5.2</b>	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	<b>30</b>
<b>II.5.3</b>	Les équations de Kohn-Sham	<b>31</b>
<b>II.5.4</b>	Solution des équations de Kohn-Sham	<b>32</b>
<b>II.6</b>	L'approximation de la densité locale ( <i>LDA</i> )	<b>33</b>
<b>II.6.1</b>	La généralité de l'approximation <i>LDA</i> ( <i>LSDA</i> )	<b>33</b>
<b>II.7</b>	L'approximation de gradient généralisé ( <i>GGA</i> )	<b>34</b>
<b>II.8</b>	L'approximation <i>LDA+U</i> ( <i>GGA+U</i> )	<b>34</b>
<b>II.9</b>	L'auto-cohérence dans les calculs	<b>35</b>
	Référence	<b>37</b>
<b>Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</b>		
<b>III.1</b>	Introduction	<b>38</b>
<b>III.2</b>	La méthode des ondes planes augmentées ( <i>APW</i> )	<b>38</b>
<b>III.3</b>	Principe de la méthode FP-LAPW	<b>41</b>
<b>III.4</b>	Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$	<b>42</b>
<b>III.5</b>	Construction des fonctions radiales	<b>42</b>
<b>III.6</b>	Amélioration de la méthode ( <i>FP-LAPW</i> )	<b>43</b>
<b>III.6.1</b>	Les fenêtres d'énergies multiples	<b>43</b>
<b>III.6.2</b>	Développement en orbital local	<b>44</b>
<b>III.6.3</b>	La méthode <i>LAPW+lo</i>	<b>44</b>
<b>III.6.4</b>	La Méthode <i>APW+lo</i>	<b>44</b>
<b>III.7</b>	Le code <i>Wien2k</i>	<b>45</b>
	Référence	<b>49</b>
<b>Chapitre IV: Résultats et discussions</b>		
<b>IV</b>	Résultats et discussions	<b>50</b>
<b>IV.1</b>	Introduction	<b>50</b>
<b>IV.2</b>	Détails des calculs	<b>50</b>
<b>IV.3</b>	Les propriétés structurales du composé $MnFe_2O_4$	<b>52</b>
<b>IV.3.1</b>	La structure cristalline du composé $MnFe_2O_4$	<b>53</b>
<b>IV.3.2</b>	Calculs de l'énergie totale	<b>55</b>

<b>IV.4</b>	Les propriétés électroniques du composé $MnFe_2O_4$	<b>57</b>
<b>IV.4.1</b>	La structure de bandes	<b>58</b>
<b>IV.4.2</b>	La densité d'états électroniques	<b>63</b>
<b>IV.5</b>	Les propriétés magnétiques	<b>69</b>
<b>IV.5.1</b>	Moment magnétique du composé $MnFe_2O_4$	<b>70</b>
	Référence	<b>72</b>
<b>Conclusion générale</b>		<b>73</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 des 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 des 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  $MnFe_2O_4$ , 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 compressibilité), électroniques (structure de bandes et la densité d'états), et magnétiques pour le composé spinelle  $MnFe_2O_4$  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  $MnFe_2O_4$ . 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  $MnFe_2O_4$ .

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

**Référence :**

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

# *Chapitre I*

---

## *La structure spinelle*

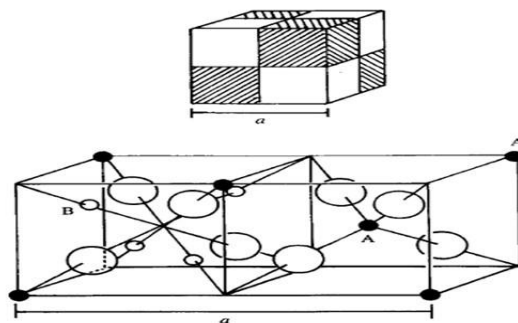
---

### I.1. 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.

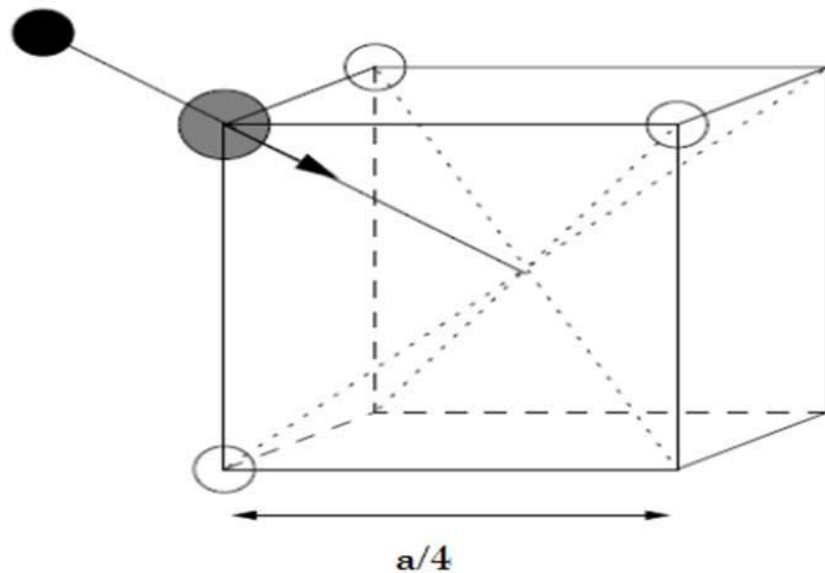
Les sites tétraédriques seront désignés par la notation  $A$  et les sites octaédriques par la notation  $B$ . La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $AB_2O_4$ . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite 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  $a/4$ .

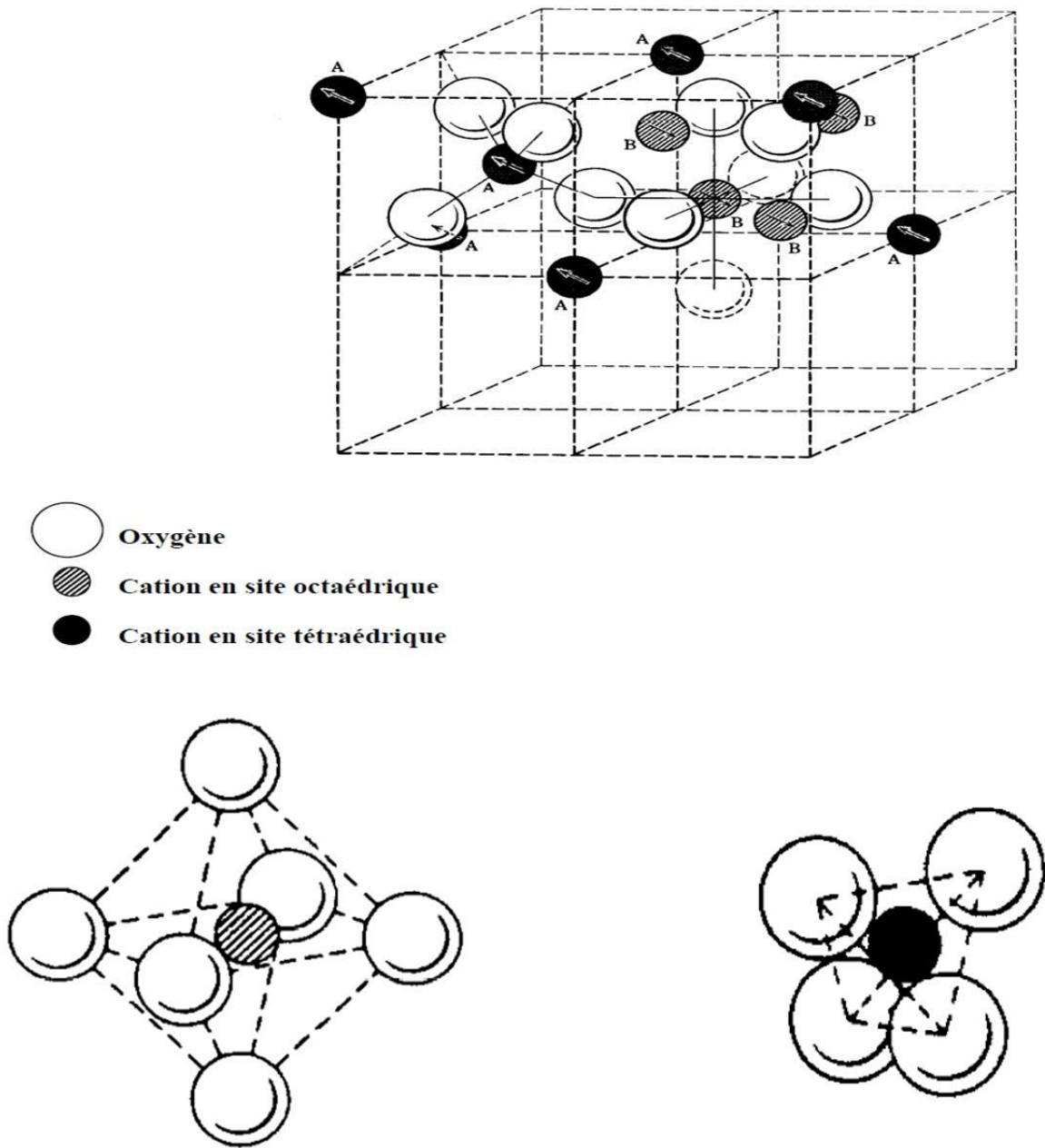


**Figure I.1 :** La structure spinelle : La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes ; sites  $A$ , sites  $B$ , et les atomes  $O$  (grands cercles) sont montrés en deux cubes.

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.4.



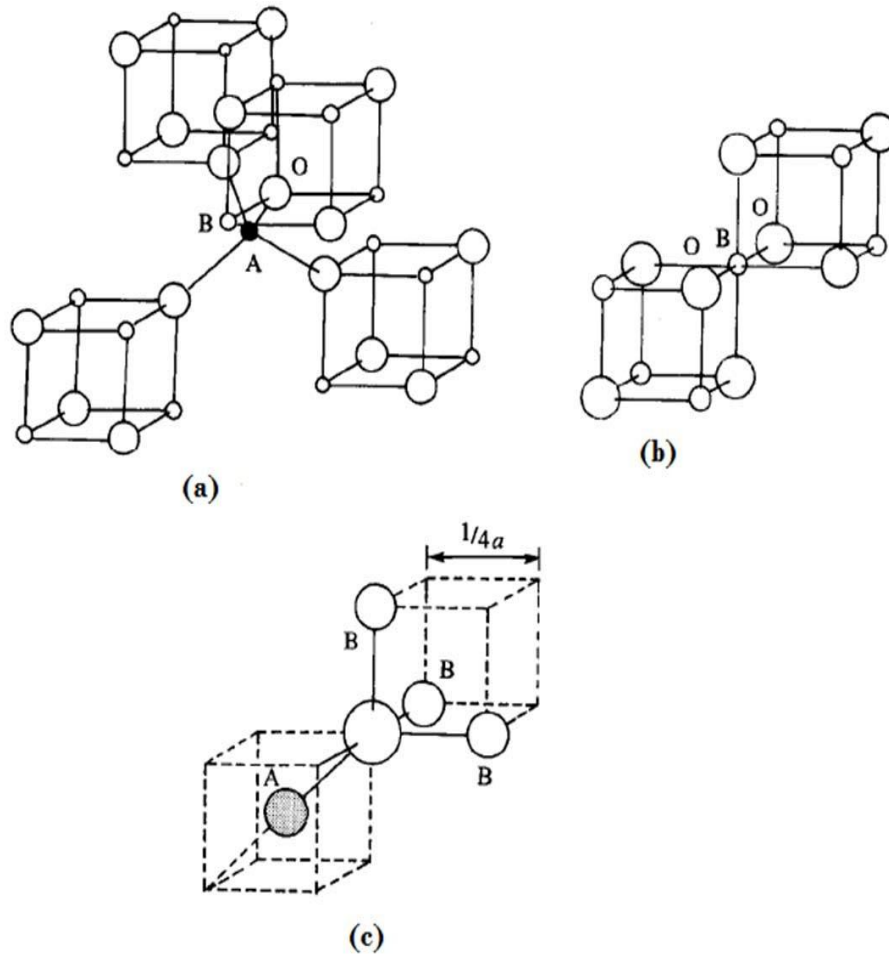
**Figure I.2 :** Environnement de l'atome d'oxygène [6]



Site interstitiel octaédrique

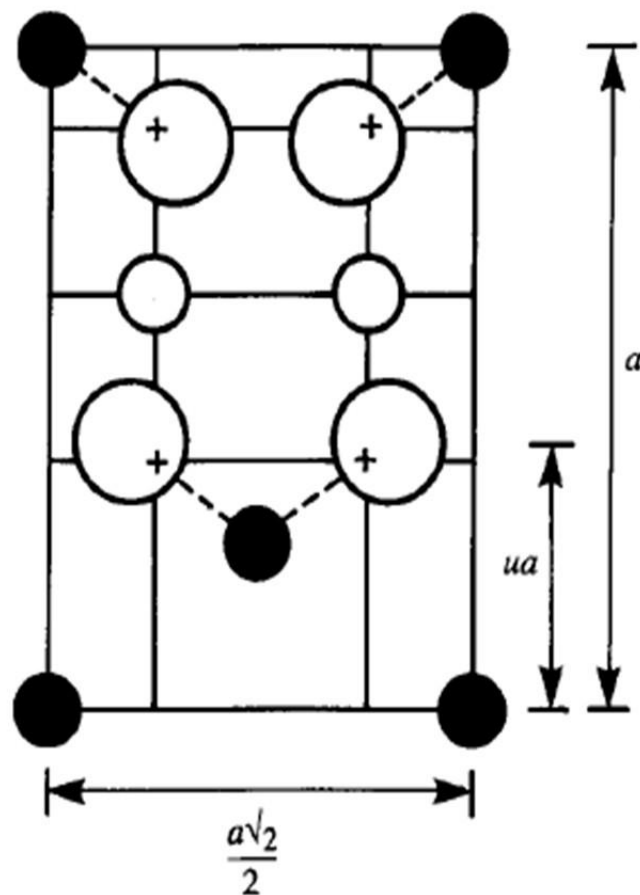
Site interstitiel tétraédrique

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



**Figure I.4** : 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.5, 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.5** : Définition du paramètre de déformation  $u$  . 1/2 plan (-110) est montré, les atomes  $O$  sont déplacés le long de la direction [111] due à la présence de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé,  $u = 0.375$ .

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

Le paramètre de maille peut être approché par l'expression :

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

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

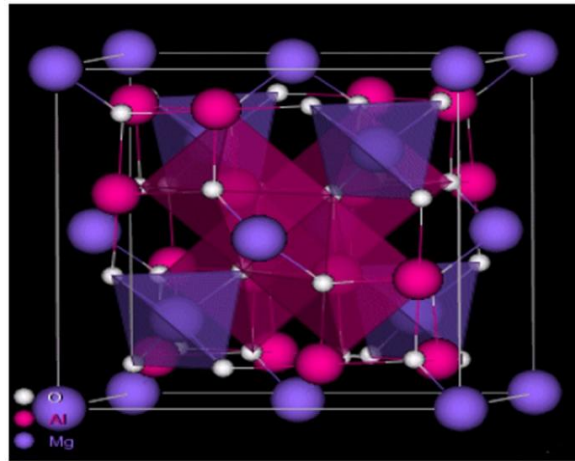
**Tableau I.1** : Distances interatomiques dans le spinelle  $AB_2O_4$  en fonction de paramètre de maille  $a$  et le paramètre  $u$  ( $u$  est défini dans la maille élémentaire, l'origine en site  $A$  ;  $R_0$  est le rayon de l'ion oxyde) [7].

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

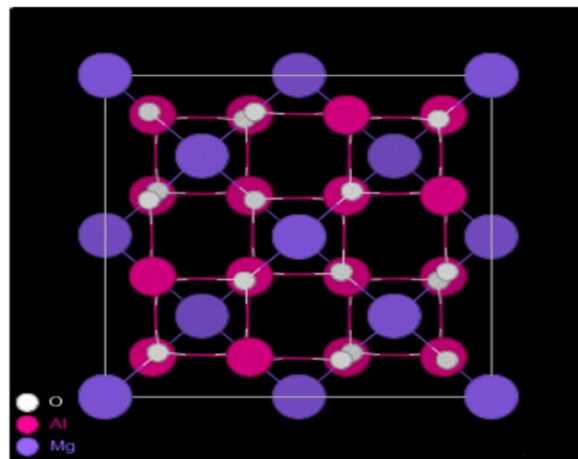
## I.2. Groupes d'espace et symétrie ponctuelle :

Le minéral spinelle est  $(Mg^{+2})A[Al_2^{+3}]BO_4$ . Il sert de référence à la description de la structure. Le contenu des sites  $A$  est indiqué entre parenthèses et celui des sites  $B$  entre crochets. Le groupe d'espace de  $MgAl_2O_4$  est le groupe numéro 227,  $Fd\bar{3}m$ . Ce groupe est

décrit dans les tables internationales avec deux origines. Dans la disposition 1, l'origine est en  $\bar{3}m$ , c'est-à-dire sur un site B. Dans cette description, les coordonnées des atomes d'oxygène sont  $(u, u, u)$  ( $3/8 \ 3/8 \ 3/8$ ). Dans la disposition 2, l'origine est en  $\bar{4}3m$ , sur un site A. Cette disposition se déduit de la première par translation de  $(-1/8 \ -1/8 \ -1/8)$ . Une vue à trois dimensions de la structure du spinelle minéral  $MgAl_2O_4$  ainsi que sa projection selon  $[111]$  sont représentées respectivement dans la Fig. I.6 et la Fig. I.7.

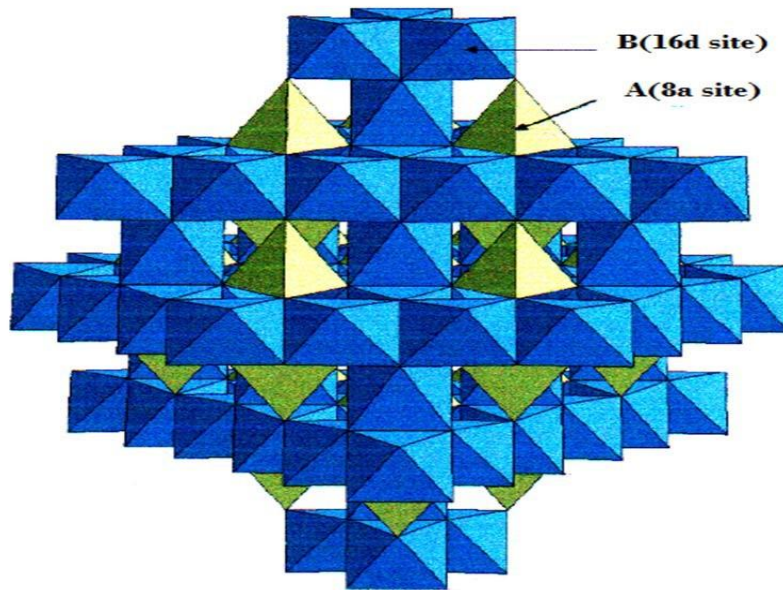


**Figure I.6 :** Structure cristalline du spinelle  $MgAl_2O_4$ .

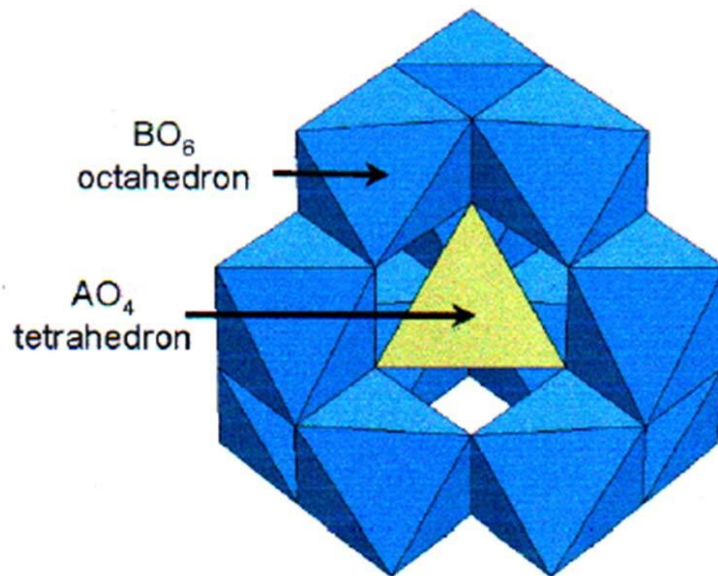


**Figure I.7 :** Projection de la structure de  $MgAl_2O_4$  suivant  $[111]$ .

Sur la Fig.1.8 est représentée la structure spinelle avec les octaèdres  $BO_6$  et les tétraèdres  $AO_4$  [9].



**Figure I.8 :** Représentation de la structure spinelle directe  $AB_2O_4$  où les cations A et B occupent respectivement les sites tétraédriques 8a et octaédrique 16d, les atomes d'oxygène occupant les sommets des deux polyèdres (sites 32e) [9].



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

### I.3. Solutions solides des spinelles :

En plus de la variété extrêmement grande des spinelles, il est possible de préparer beaucoup de séries de solutions solides. L'avantage principal de former les solutions solides est que leurs propriétés physiques changent d'une façon continue avec la composition. Les cations

formants les solutions solides des spinelles apparaissent dans le tableau I.2. Un exemple classique est le ferrite  $Ni-Zn$  avec la formule générale :  $Zn_x Ni_{1-x} Fe_2 O_4$ , où  $0 \leq X \leq 1$ .

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

La distribution de cation est:  $(Zn_x Fe_{1-x}) [Ni_{1-x} Fe_{1+x}] O_4$ . Ces ferrites sont la base de beaucoup d'applications. De part leurs propriétés physiques particulières, les ferrites de structure spinelle et de taille nanométrique 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.2** : 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  $Fe^{+2} Fe^{+3} Al_x O_4$ , 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 [10]. 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  $Mn$  [11].

#### I.4. Les ferrites et leurs symétries structurales :

Les ferrites ont trois différentes symétries structurales : grenat, hexagonal et cubique qui sont déterminés par la taille et la charge des ions en métal qui équilibrent la charge des ions de l'oxygène, et leur parent montant [12].

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 [13].

##### I.4.1. Les ferrites de grenats :

La formule générale pour des grenats est  $M_3Fe_5O_{12}$ , l'un des ions en métal de terre rare, comprend  $Y$ ,  $La$  et  $Gd$ . La cellule d'unité cubique contient 8 unités de formule ou 160 atomes, qui peuvent être décrits comme arrangement spatial de 96 ions d' $O^{2-}$  avec les cations interstitiels. Yttrium, fer de 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 [14].

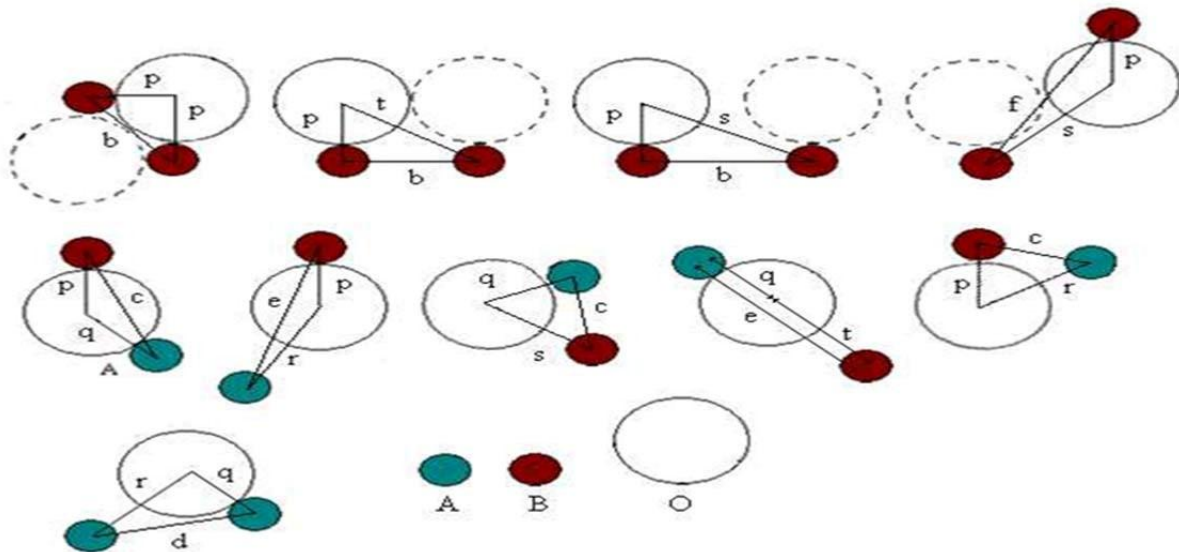
#### I.4.2. Les ferrites hexagonales :

Les ferrites hexagonales sont employées couramment en tant qu'aimants permanents et sont caractérisés par possession d'une coercivité élevée [15]. Leur formule générale est  $MO_6Fe_2O_3$  où  $M$  peut être  $Ba$ ,  $Sr$ , ou  $Pb$ . Le réseau hexagonal de ferrite est semblable à la structure spinelle, avec les ions de l'oxygène étroitement emballés, mais quelques couches incluent les ions en métal, qui ont pratiquement les mêmes rayons ioniques que les ions de l'oxygène. Ce réseau a trois emplacements différents occupés par des métaux : pyramide tétraédrique, octaédrique, et trigone de  $Bi$  (entourée par cinq ions de l'oxygène).

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

Les ferrites de spinelle avec la formule générale  $MFe_2O_4$  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 [10.11]. 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  $MFe_2O_4$  et se compose de 32 anions  $O^{2-}$ . Les anions d'oxygène forment le cubique à faces centrées (CFC) qui consiste en 64 sites tétraédriques ( $A$ ) et 32 sites octaédriques ( $B$ ) peuplé par les cations de  $Fe^{+3}$  et de  $M^{+2}$  [16].

Pour les interactions, les distances  $M-O$  et  $M-O-M$  jouent un rôle important, dix triangulaires des configurations de  $M-O-M$  sont illustrées dans la Fig. I.10, la distance la plus courte est montrée comme  $p$  et d'autres distances sont données par  $q$ ,  $r$ ,  $s$  et  $t$ ; ces distances sont en fonction des variables  $\delta = u - 3/8$  et le paramètre de l'oxygène [17].

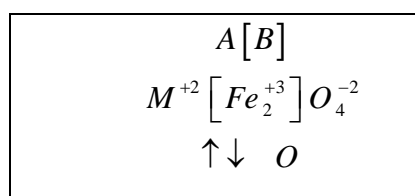


**Figure I.10 :** Distances d'inter ioniques dans la structure ferrite de spinelle pour les différents types d'interactions d'emplacement de réseau.

Selon la distribution des cations, il y a des structures ferrite spinelles normales, 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 [18].

**I.4.3.1. 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  $Zn^{+2} [Fe_2^{+3}] O_4^{-2}$  de zinc. Ce type ferrite à spinelle sont schématiquement illustrés dans la Fig. I.11.



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

### I.4.3.2. 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  $Mn_{0.8}^{+2} Fe_{0.2}^{+3} [Mn_{0.2}^{+2} Fe_{1.8}^{+3}] O_4^{-2}$  [18].

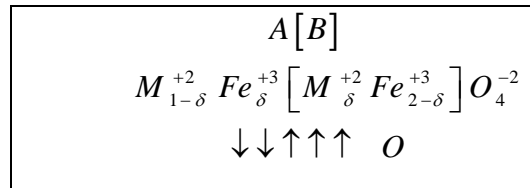


Figure I.12 : Distribution de cation en ferrites de spinelle mélangé.

### I.4.3.3. 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 [18]. 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  $B$ .

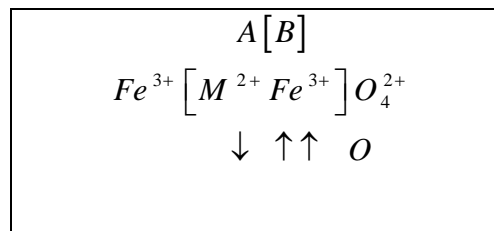


Figure I.13 : Distribution de cation en ferrites à spinelle inverse.

## I.5. Propriétés des matériaux ferrites de spinelles :

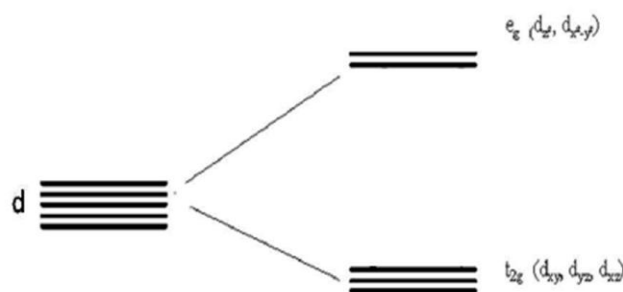
### I.5.1. Propriétés électriques :

Les modes de conduction électrique des oxydes de métaux de transition sont régis par le comportement des électrons externes, c'est-à-dire ceux placés à la périphérie de couches ou sous-couches atomiques complètement remplies. Deux grandes théories [19] 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.14).



**Figure I.14 :** 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.5.2. 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.5.2.1. Moment à saturation des ferrites spinelles :**

Le moment magnétique à saturation des ferrites est la différence entre les deux moments magnétiques de deux sous-réseaux à  $T \approx 0K$ . Le tableau I.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.3:** 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.5.2.2. Température de Curie :

La température de Curie est la température pour laquelle les ferrites passent d'un état ferrimagnétique à un état paramagnétique. Avant d'atteindre cette température, on observe une décroissance de l'aimantation à saturation. Du point de vue de l'utilisateur, il est préférable d'avoir un matériau ayant une température de Curie élevée pour conserver des aimantations et des perméabilités élevées. Par exemple, les ferrites utilisées actuellement pour les transformateurs des alimentations à découpage doivent pouvoir fonctionner jusqu'à 100°C sans dégradation des performances : leur température de Curie est proche de 250°C. Les températures de Curie des principales ferrites spinelles sont répertoriées dans le tableau I.4. Notons que dans les ferrites mixtes de zinc, elle décroît lorsque le taux de zinc augmente. Ainsi pour les ferrites de nickel-zinc utilisées en radiofréquence ( $f > 1\text{MHz}$ ), la température de Curie varie de 585°C ( $NiFe_2O_4$ ) aux environs de 100°C (ferrite  $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ ) [20].

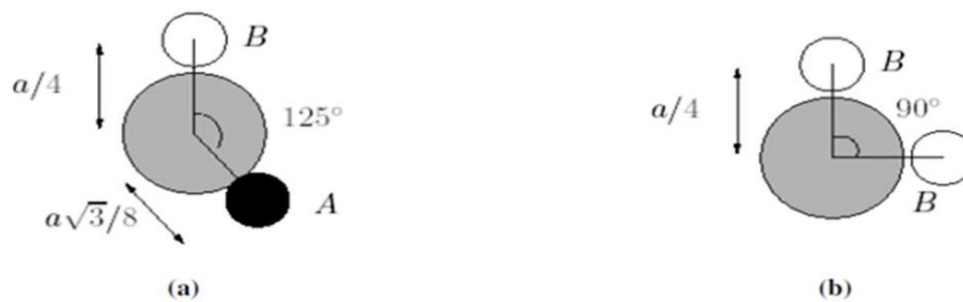
**Tableau I.4 :** Aimantation à saturation et température de Curie à T=0K et T=293K pour les principales ferrites à structure spinelle.

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.5.2.3. 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  $O^{2-}$  [21]. 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 [22,23]. 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.15.



**Figure I.15** : Couplage de super-échange les plus intenses dans une structure spinelle.

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

**Référence :**

- [1] H. D. Megaw, *Ed. Saunders Company* (1973).
- [2] C.A. Jouenne, *Ed. Septima, Paris* (1990)
- [3] D. W. Richerson, *Processing, and Use in Design-2<sup>end</sup> Ed. Université de Utab* (1992).
- [4] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann 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] B. Gillot1, V. Nivoix, *Mat. Res. Bull 34* (10-11) (1999) 1735–1747.
- [11] F. Walz, *Phys. Condens. Matter 14* (2002) 285-340.
- [12] A. Goldman, *Van Nostrand Reinhold, New York*.
- [13] R.J.D Tilley, *John Wiley and Sons*, (2004) 376.
- [14] R. G Winkle, *ed. J Smit, New York, McGraw-Hill* (1971).
- [15] N. Spaldin, *Cambridge University press* (2003).
- [16] T.R. Mehdiye, A.M. Gashimov, , et A.A.Habibzade, *Fizika Cild Xiv №3* (2008) 80-88.
- [17] E. W Gorter, *Philips Res. Rep*, 9 (1954) 321.
- [18] S. M. Daliya, R. S. Juang, *Chemical Engineering Journal*, **129** (1-3) (2007) 51–65.
- [19] J.B. Goodenough, *Collection monographies de chimie minérale, Gauthier-Villars* (1971).
- [20] V. A. M. Brabers, *Elsevier science, Norh Holland 8* (1995).
- [21] D. Givord, *coll Lecture Notes in Physics. Springer* 565 (2001).
- [22] J. B. Goodenough, *Phys. Rev 171* (1968).
- [23] J. B. Goodenough, *Inorganic chemistry section, Interscience Publishers* (1963).

## *Chapitre II*

---

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

---

## II.1. Introduction :

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

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

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

L'équation de Schrödinger est l'équation de base du physico-chimiste théoricien. Elle permet de trouver l'énergie totale et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [1] :

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

$H$  l'opérateur hamiltonien pour le système formé de  $N_\alpha$  noyaux et de  $N_e$  électrons qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle),  $E$  est l'énergie propre du système,  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  la fonction propre, elle contient toute l'information du système.

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

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

L'opérateur Hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

1-L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_{i=0}^{N_e} T_i = \sum_{i=0}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (\text{II-3})$$

Avec  $m$  : la masse de l'électron.

2-L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_z = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=0}^{N_{\alpha}} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right) \quad (\text{II-4})$$

Avec  $M_{\alpha}$  la masse du noyau.

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

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad (\text{II-5})$$

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

$$U_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad (\text{II-6})$$

$z_{\alpha}$  et  $z_{\beta}$  sont les nombres atomiques des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ .

5-L'énergie d'interaction noyaux – électrons :

$$U_{ez} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} U_{i\alpha} \quad (\text{II-7})$$

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

$$\begin{aligned} & (T_e + T_z + U_e + U_z + U_{ez}) \psi \left( \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_{\alpha}} \right) \\ & = E \psi \left( \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_{\alpha}} \right) \end{aligned} \quad (\text{II-8})$$

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 égale  $2.10^{24}$ . 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* » [2] qui est basée sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [3].

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 [4]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [5].

Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H_e = T_e + U_{e-e} + U_{e-z} \quad (\text{II-9})$$

Avec :

$T_e$  : L'énergie cinétique des électrons.

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

$U_{e-z}$  : L'énergie d'attraction noyaux – électrons

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

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-10})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ \sum_{i=0}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=0}^{N_e} \sum_{\alpha=0}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right] \psi \left( \vec{r}_i, \vec{R}_\alpha \right) = E_e \left( \vec{R}_\alpha \right) \psi_e \left( \vec{r}_i, \vec{R}_\alpha \right) \quad (\text{II-11})$$

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.11) 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.11) à un problème à un seul corps, comme la montre l'approximation de *Hartree-Fock* [6,7].

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

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

$$H = \sum H_i \quad (\text{II-12})$$

Avec :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(r_i) + U_i(r_i) \quad (\text{II-13})$$

Tel que :

$$U_i(r_i) = -Z e^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{II-14})$$

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

$$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-15})$$

$V_i(r_i)$  est le champ effectif de Hartree.

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

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \Pi \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II-16})$$

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

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II-17})$$

Avec

$$H_i \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-18})$$

Le système d'équation (II.18) 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 [8], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [8].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \\ \Psi_2(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \\ \Psi_{Ne}(\vec{r}_3) & \Psi_{Ne}(\vec{r}_3) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{II .19})$$

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 des 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** [9, 10] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de **Hohenberg** et **Kohn** [11] d'une part et **Kohn** et **Sham** [12] 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** [11] 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  $V_e(\vec{r})$  créée par l'ensemble des noyaux fixes [13]. L'énergie totale du système se constitue par :

- 1- l'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne.
- 3- Leur interaction avec les 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 [10] :

$$E_c = \frac{3(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 \rho^{3/5}}{10m} \quad (\text{II .20})$$

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 [14] 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 [11].

#### *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 :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F(\rho) + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II .21})$$

$$F = \langle \varphi | T + U | \varphi \rangle \quad (\text{II .22})$$

$T$  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 :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[\rho] \quad (\text{II .23})$$

$G[\rho]$ : 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:

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

**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 [12] :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II .25})$$

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

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

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:

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

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

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

Donc la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II .29})$$

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

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

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \Phi_i(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II .30})$$

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

$$(H - \Phi_i S) C_{ij} = 0 \quad (\text{II .31})$$

$$H_{ij} = \int dv \Phi_j H \Phi_i \quad (\text{II .32})$$

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

$H_{ij}$  : 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 :

L'approximation de la densité locale ou *LDA* transforme la *DFT*, théorie à *N* corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Dans la *LDA*, la plus simple des approximations, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC} [\rho(\vec{r})]$  s'écrit [16] :

$$E_{XC}^{LDA} [\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA} [\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II .34})$$

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 :

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta \left( \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA} [\rho(\vec{r})] \right)}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II .35})$$

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

$$E_{XC}^{LDA} [\rho] = \varepsilon_X^{LDA} [\rho] + \varepsilon_C^{LDA} [\rho] \quad (\text{II .36})$$

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

$$\varepsilon_X^{LDA} [\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II .37})$$

### 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] :

$$E_{XC}^{LSDA} [\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int \varepsilon_{XC}^{LSDA} (\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II .38})$$

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.7. 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 :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.39})$$

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 [20,21]. 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* [22].

### II.8. L'approximation *LDA+U* (*GGA+U*) :

Dans l'approche de Kohn et Sham, le problème le plus durable est le fait qu'il y a des méthodes non symétrique développées pour améliorer les fonctionnelles d'échange et de corrélation. Les problèmes sont plus durs dans les matériaux où les électrons ont tendances d'être localisé et fortement en interactions, tel que la transition métal-oxydes. Ces systèmes expliquent le phénomène associé à la corrélation tel que les transitions métal-isolant [23]. Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la corrélation dite *LDA+U* (Anisimov, al 1991) [24], en combinant les calculs de l'approximation (*GGA* ou *LDA*) avec le terme de répulsion d'Hubbard *U*. Les modèles de type Hamiltonien (modèle de Mott-Hubbard ou d'impureté d'Anderson par exemple) semblent être une voix plus naturelle pour traiter des systèmes présentant de fortes corrélations. Le modèle de Mott-Hubbard exprime de façon explicite l'opposition entre l'énergie cinétique (qui dépend de la largeur de bande définie par l'intégrale de saut *t*) et la répulsion de Coulomb *U* entre électrons appartenant au même atome. C'est le rapport entre ces deux énergies qui va déterminer la nature localisée ou non d'un électron.

### II.9. L'auto-cohérence dans les calculs :

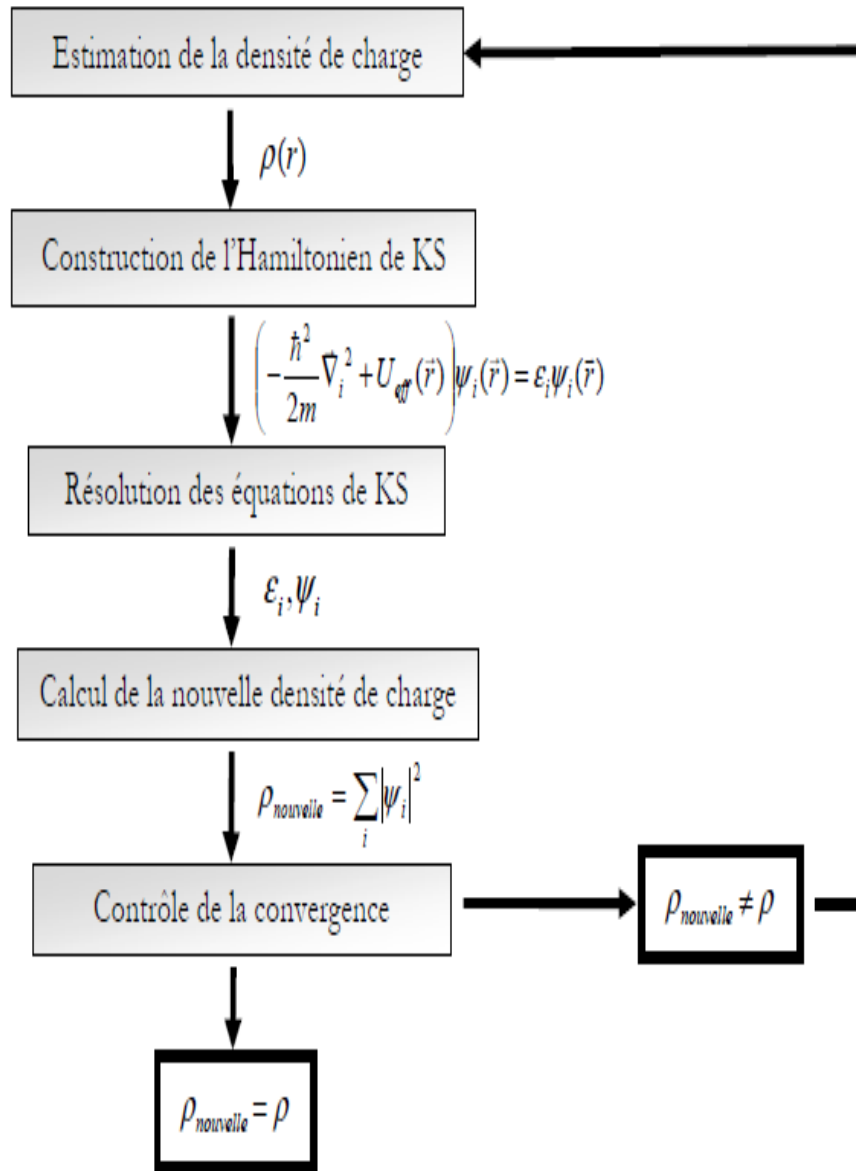
La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution de ces équations se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Fig. II.1. On commence par une densité d'essai  $\rho_{in}$  pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de (K-S), et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de (K-S), à cette étape, en calculant la nouvelle densité  $\rho_{out}$ . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II .40})$$

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

$\alpha$  : un paramètre de mélange (mixage).

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-dessous.



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

**Référence :**

- [1] C. Kittel. *5<sup>e</sup> édition Dunod.* (1996).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87** (1927) 457.
- [3] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999) 1253-1266.
- [4] Frank Jensen, *2<sup>nd</sup> ed, Wiley* (2007).
- [5] J.M. Thijssen, *Computational Physics, Cambridge University press* (1999).
- [6] D. R. Hartree. *Proc Combridge Philos. Soc.* **24** (1928) 89.
- [7] V. Fock. *Z. Phys* **62** (1930) 795.
- [8] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81** (1951) 385.
- [9] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23** (1928) 542.
- [10] E. Fermi. *Z. Phys.* **48** (1928) 3.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
- [12] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.
- [13] L. H. Thomas, *Pro. Combridge Philos. Soc* **23** (1927) 542.
- [14] P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26** (1930) 376.
- [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, D.D. Koelling, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5362.
- [20] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 6671.
- [21] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 4978.
- [22] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* **40** (1989) 1997.
- [23] R.M. Martin, *Cambridge university press*, (2004).
- [24] V.I. Anisimov. J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 943.

## *Chapitre III*

---

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

---

### III.1. Introduction :

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la *DFT*. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*) est l'une des méthodes les plus précises.

Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW* : linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (*APW*) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de *LAPW*, nous allons revoir les différents aspects de la méthode *APW*.

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

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode *APW* (Augmented Plane Wave) [2] 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 unitaire 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 :

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

$r_0$  : 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  $Y_{lm}$ .

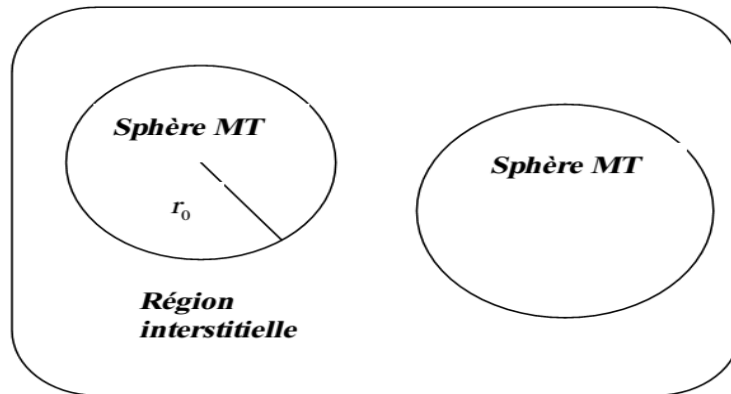
Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques.

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 [2] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

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

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

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

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

Pour assurer la continuité de la fonction  $\Phi(r)$  à la surface de la sphère  $MT$ , les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, 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 indicée 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 [1], ainsi que celui de Koelling et Abrman [3]. 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  $\dot{U}_l(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

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

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

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

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

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

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  comme suit [4] :

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

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

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de  $O\left((E - E_l)^2\right)$  et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre  $O\left((E - E_l)^4\right)$ . 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 [5].

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 [9].

### 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<sub>max</sub>* 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  $R_{M,T} \times G_{\max}$  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.

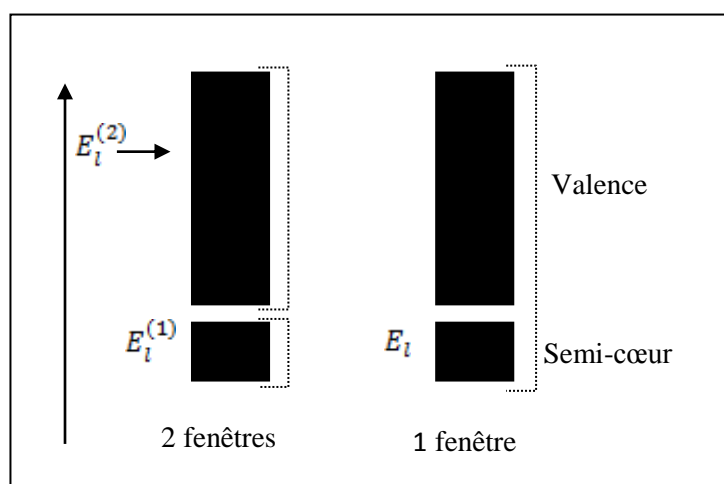
Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergies multiples, ou le développement en orbitales locales.

#### 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  $E_l$  [7]. 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'énergies multiples.

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

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. *Takeda* [8], *Pertu* [9], *smrcka* [10], *Shaughnessy* et *Singh* [11] 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* [11] 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 :

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

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. La Méthode APW+lo :

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

*Sjösted*, *Nordström* et *Singh* [12] 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* [13]. 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 séparera ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est  $R_{M.T}^{min} \times K_{max}$  qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande

valeur de  $\bar{K}$ . Les vecteurs  $\bar{K}$  qui déterminent la base d'ondes planes dans la région ( $I$ ) sont choisis dans une sphère de rayon  $K_{max}$ . Le paramètre  $R_{M.T}^{min} \times K_{max}$  permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de *Bloch* assez important.

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

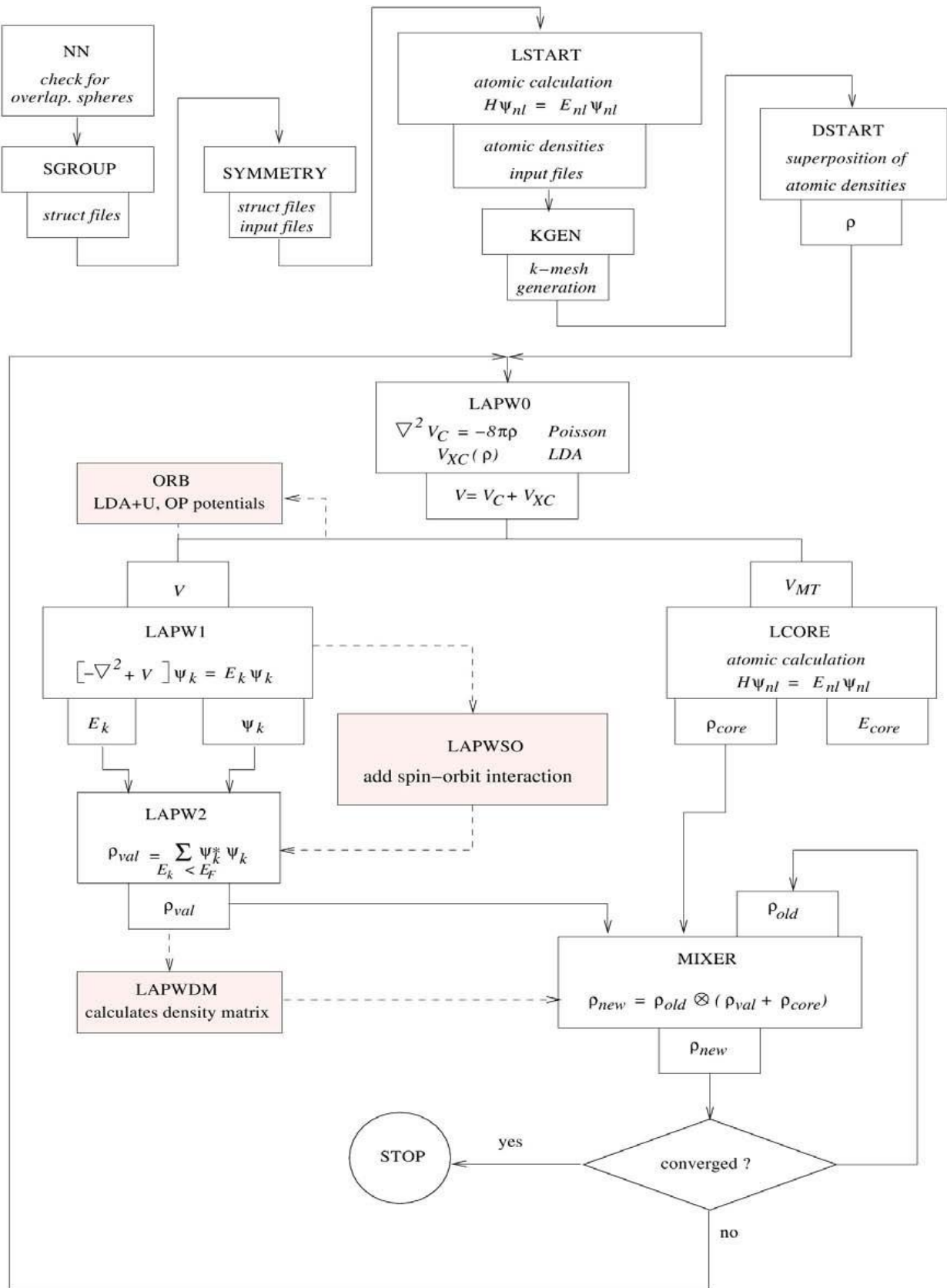


Figure III.3 : L'organigramme des programmes du code Wien2K.

**Référence :**

- [1] O. K. Andersen, *Phys. Rev B* **12** (1975) 3060.
- [2] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51** (1937) 846.
- [3] D.D. Koelling, G.O. Arbman, *J. Phys. F* **5** (1975) 2041.
- [4] S. Cottenier, *ISBN 90807215* (2002) 1-4.
- [5] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 7451.
- [6] S. Goedecker, K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 8858.
- [7] R. Gaspar, *Acta Phys.* 3 (1954) 85.
- [8] T. Takeda, J. Kubler, *J. Phys. F* **5** (1979) 661.
- [9] J. Petru, L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **35** (1985) 62.
- [10] L. Smrcka, C. zech, *J. Phys. B* **34** (1984) 694.
- [11] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 6388.
- [12] E. Sjösted, L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Commun* **15** (2000) 114.
- [13] 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*

---

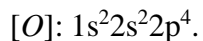
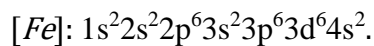
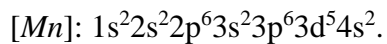
## IV. Résultats et discussions

### 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  $MnFe_2O_4$  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 totales et partielles) pour ce composé, et enfin les propriétés magnétiques.

La configuration électronique de chaque élément est :



### 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].

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

- Les approximations de  $LDA+U$  et  $GGA+U$  [4.5].

Dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales (*APW+lo*), l'espace est divisé en deux régions : une région constituée de sphères qui ne se chevauchent pas entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin), de rayons  $R_{MT}$  et une région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale de  $l_{max}=10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle dont les fonctions d'ondes sont étendues en ondes planes avec une coupure (*cutoff*)  $R_{MT}.K_{max} = 8$  ( $R_{MT}$  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 800  $k$ -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  $R_{M.T} \times K_{max}$ ,  $K_{points}$ ,  $R_{MT}(X)$  tel que  $X = Fe, Mn$  et  $O$  du composé  $MnFe_2O_4$  dans la phase cubique.

<i>Le composé</i>	<i>Approximation</i>		$R_{M.T} \times K_{max}$	$K_{points}$	$R_{MT}(Mn)$	$R_{M.T}(Fe)$	$R_{M.T}(O)$
$MnFe_2O_4$ $Fd\bar{3}m$	<b>LDA</b>	<i>Avec spin</i>	8	800	1.39	1.39	1.25
		<i>Sans spin</i>	8	800	1.39	1.39	1.25
	<b>GGA</b>	<i>Avec spin</i>	8	800	1.39	1.39	1.25
		<i>Sans spin</i>	8	800	1.39	1.39	1.25

### IV.3. Les propriétés structurales du composé $MnFe_2O_4$ :

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. Pour mener les calculs, le premier point à réaliser concerne le paramètre de maille. Il est clair que le choix est limité à deux valeurs : celle donnée par l'expérience ou celle que l'on peut calculer par minimisation de l'énergie totale d'une maille élémentaire du système, dite valeur théorique. De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (*LDA*) [2] et du gradient généralisée (*GGA*) [3]. 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 [6] donnée par :

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

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

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

Où

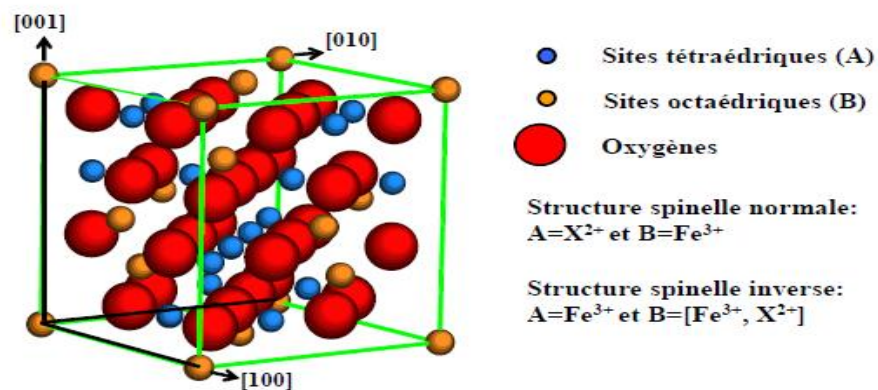
$$P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (IV-3)$$

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

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

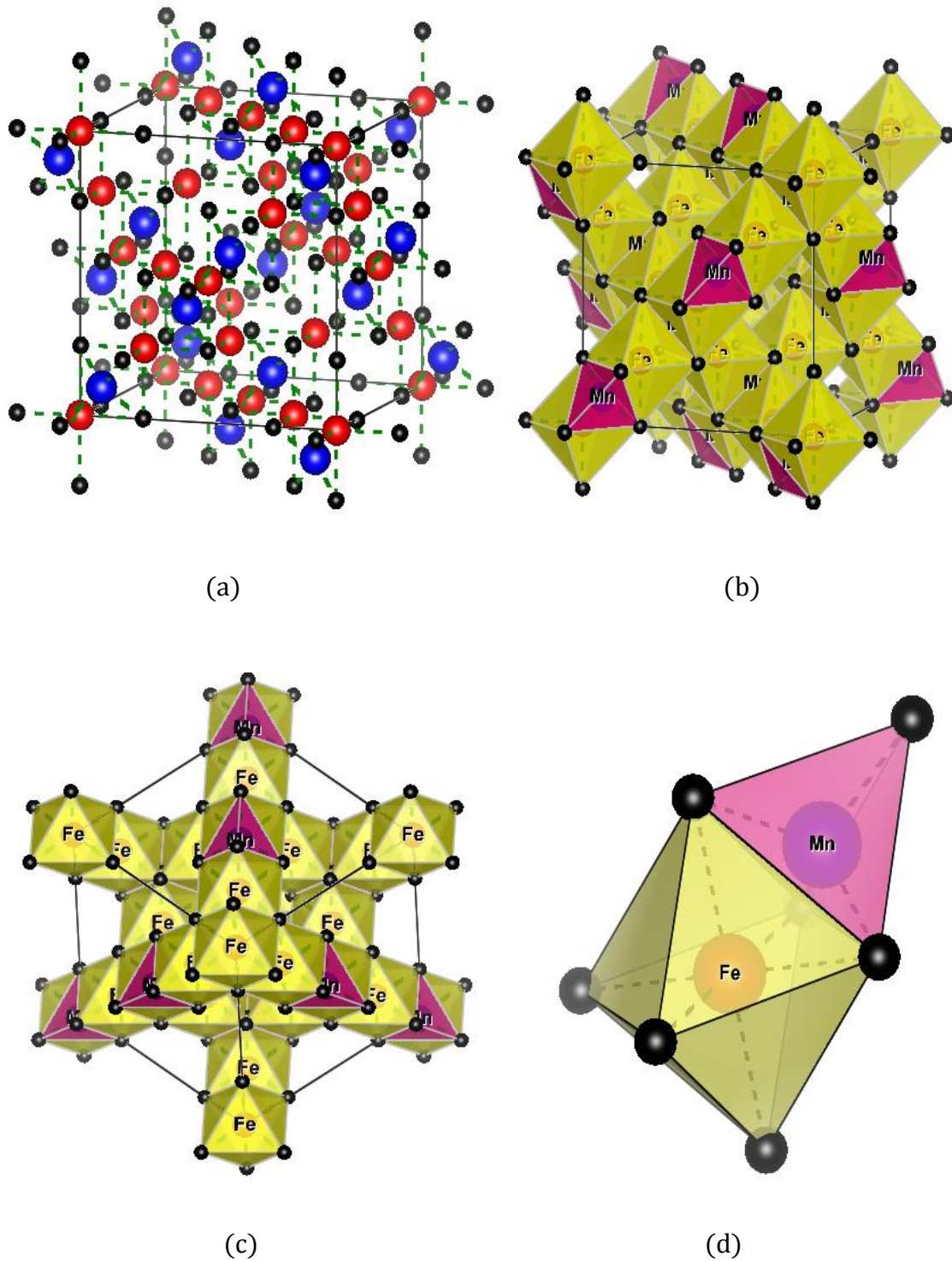
### IV.3.1. La structure cristalline du composé $MnFe_2O_4$ :

Les ferrites  $MnFe_2O_4$  cristallisent dans une structure spinelle, qui se décrit par un empilement cubique à faces centrées des anions d'oxygènes avec une répartition des cations  $Fe^{+3}$  et  $Mn^{+2}$  dans les sites tétraédriques (sites A) et octaédriques (sites B). La cellule unité de la structure comporte 56 atomes, parmi lesquels 32  $O^{2-}$ , 16  $Fe^{+3}$  et 8  $Mn^{+2}$ . On caractérise la répartition des cations dans les sites A et B par le paramètre d'inversion de la structure spinelle, noté  $y$  et compris entre 0 et 1, dans la formule  $[Fe_yX_{1-y}]_A[Fe_{2-y}X_y]_BO_4$ . La figure IV.1 comporte une représentation schématique de la cellule unitaire pour une ferrite  $MnFe_2O_4$  de structure spinelle. Pour une structure spinelle normale, tous les cations  $Fe^{+3}$  sont en sites octaédriques et tous les cations  $Mn^{+2}$  sont en sites tétraédriques. Dans le cas d'une structure spinelle totalement inverse, les cations  $Mn^{+2}$  sont en sites octaédriques, tandis que les  $Fe^{3+}$  se répartissent de façon égale entre les sites octaédriques et tétraédriques. Dans les deux cas, seulement la moitié des sites B sont occupés et 1/8 des sites A.  $MnFe_2O_4$  a une structure spinelle normale [7].



**Figure IV.1** : Représentation schématique de la cellule unitaire pour une ferrite  $XFe_2O_4$  ( $X=Mn$ ) de structure spinelle [7].

Les composés  $MnFe_2O_4$  cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure cubique à faces centrées avec un groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  (227), et les positions atomique suivantes :  $Mn$  : 0.125, 0.125, 0.125 ;  $Fe$  : 0, 0, 0 ;  $O$  : 0.26, 0.26, 0.26. Ou chaque atome de  $Mn$  est entouré par quatre atomes d'oxygènes formants un tétraèdre et chaque atome de  $Fe$  est entourés par six atomes d'oxygènes formant un octaèdre.



**Figure IV.2 :** Représente l'alternance des plans cationiques et anioniques selon les directions (a) (b) [011] et (c) [111] de la structure spinelle normale de  $MnFe_2O_4$  et (d) les sites octaédriques et tétraédriques.

$Mn$  : Bleu,  $Fe$  : rouge,  $O$  : noir.

### IV.3.2. Calculs de l'énergie totale

Ici, nous concentrons notre attention sur la structure cristalline importante de point de vue technologique du composé spinelle  $MnFe_2O_4$ . 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 en utilisant les approximations *LDA* et *GGA* dans la phase *CFC* sont présentés dans le **Tableau IV.2** et comparés avec les données théoriques et expérimentales. Les données calculées sont en bon accord avec les expériences et les travaux théoriques précédents [8,9].

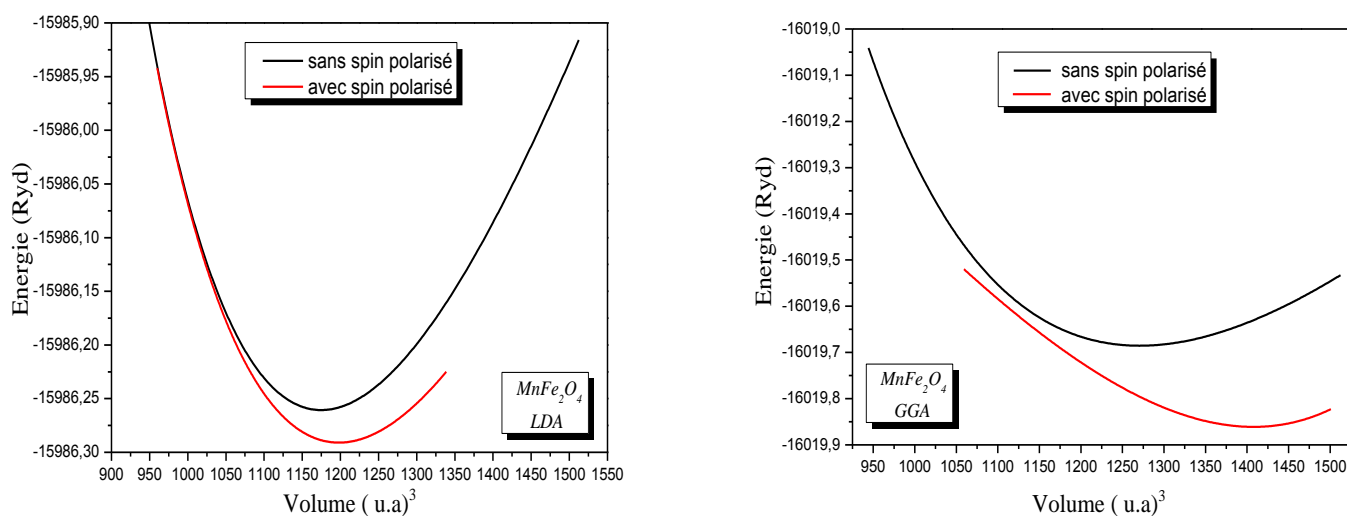
**Tableau IV.2** : Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) du composé spinelle  $MnFe_2O_4$  avec les approximations *LDA* et *GGA*.

<i>Le composé</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>
$MnFe_2O_4$ $Fd\bar{3}m$	<i>Mn</i> : 0.125, 0.125, 0.125 <i>Fe</i> : 0, 0, 0 <i>O</i> : 0.247, 0.247, 0.247 (0.26, 0.26, 0.26) [8,9]	<i>Mn</i> : 0.125, 0.125, 0.125 <i>Fe</i> : 0, 0, 0 <i>O</i> : 0.245, 0.245, 0.245 (0.26, 0.26, 0.26) [8,9]

Afin d'étudier la stabilité magnétique du composé  $MnFe_2O_4$ , nous avons effectué deux types de calculs. Le premier sans spin polarisé et le deuxième avec spin polarisé (magnétique).

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé  $MnFe_2O_4$  dans les deux cas (spin et sans spin), en utilisant les deux approximations *LDA* et *GGA* (**Figure IV.3**).

A partir de ces figures nous constatons que l'état le plus stable pour le composé spinelle est l'état ferromagnétique (spin polarisé). Cela est en bon accord avec les études antérieures [8,9].



**Figure IV.3** : La variation de l'énergie en fonction du volume du  $MnFe_2O_4$  dans les cas avec et sans spin polarisé.

Dans le tableau IV.3, nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau, le module compressibilité et l'énergie totale minimale et le volume, calculées de façon ab-initio en utilisant la *LDA* et la *GGA*.

**Tableau. IV.3** : Les valeurs de paramètre de maille  $a$  ( $\text{Å}$ ), le module de compressibilité  $B$  ( $\text{GPa}$ ) et sa dérivé  $B'$ , ainsi que l'énergie minimale  $E_{min}$  ( $\text{Ry}$ ) et le volume  $V_0$ .

Le composé	Les paramètres	GGA	GGA+U	LDA	LDA+U
$MnFe_2O_4$ $Fd\bar{3}m$	$a$ ( $\text{Å}$ )	<b>9.41</b> (8.50) [8]	9.40	<b>8.92</b> (8.50) [8]	9.07
	$\left  \frac{\Delta a}{a} \right $	0.0951	0.0938	0.0404	0.060
	$B$ ( $\text{GPa}$ )	166.23	107.8481	137.6865	140.0760
	$B'$	5.5162	4.0436	4.0436	4.7502
	$V_0$	208.6219	207.8186	177.6900	186.6284
	$E_{min}$ ( $\text{Ry}$ )	-16019.8610	-16020.0433	-15986.2907	-15986.4325

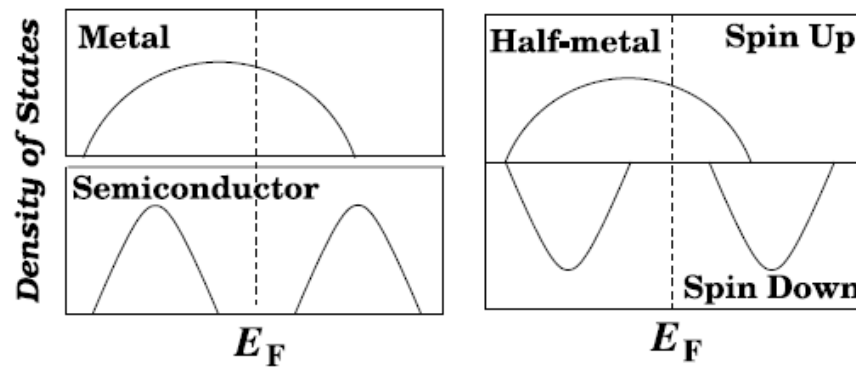
On peut noter que la calculer  $\frac{\Delta a}{a}$  nous concluons que *LDA* est une bonne approximation pour l'étude des propriétés de liaison pour ce type de spinelle. L'équation d'états (*EoS*) la plus couramment utilisée pour interpoler des ensembles de données isothermes *P-V* est celle de Murnaghan et Birch. En supposant que le module de compressibilité varie linéairement avec la pression  $B = B_0 + P \cdot B'$ , où  $B'$  étant indépendante de la pression de *EoS* Murnaghan [6] peut être dérivée. Le module de compressibilité  $B_0$  du composé  $MnFe_2O_4$  est jugée 137.6865 (140.0760) GPa avec sa dérivée de la pression  $B' = 4.0436$  (4.7502) et le volume d'équilibre de la cellule unitaire  $V_0 = 177.6900$  (186.6284) Å<sup>3</sup> à l'aide des approximations *LDA* (*LDA+U*).

D'après le Tableau IV.3, il est démontré que le module de compressibilité du  $MnFe_2O_4$  trouvé par la *GGA* est supérieur à celle la *LDA*.

#### IV.4. Les propriétés électroniques du composé $MnFe_2O_4$ :

L'explication exacte de la structure de bande électronique des spinelles est un problème exceptionnellement demandé à cause des états 3d et les propriétés électroniques et du transport sont toujours mises en question. [10]. Les métaux sont de très bons conducteurs d'électricité et de chaleur et ne sont pas transparents à la lumière. Les éléments métalliques du tableau périodique ont un petit nombre d'électrons de valence (moins de 4 en général) qui sont faiblement liés à leur atome. La plus grande partie des propriétés des métaux est attribuée à leurs électrons. Le terme désigne un état de la matière, en l'occurrence l'état métallique, dans lequel elle conduit le courant électrique et la chaleur et possède des propriétés mécaniques particulières. De la matière qui contient des éléments métalliques n'est pas toujours dans un état métallique. Ainsi, attester qu'un matériau est "métallique" revient à examiner sa structure de bandes énergétiques qui indiquerait l'absence d'un gap énergétique et la possibilité qu'auront les électrons d'être promus dans la bande de conduction lors de l'application d'un champ électrique.

De même, l'état semi-métallique est défini par rapport à une structure particulière des bandes énergétiques. Plus exactement, il s'agit d'un état de la matière où la conduction s'opère uniquement pour une partie des électrons de valence, les électrons de spin majoritaire ou spin up. Autrement dit, la structure de bandes énergétiques d'un matériau semi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up et de spin down avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi. Comme la figure IV.4 représente.



**Figure IV.4 :** Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal avec l'égard de métaux normaux et semi-conducteurs [11].

#### IV.4.1. La structure de bandes :

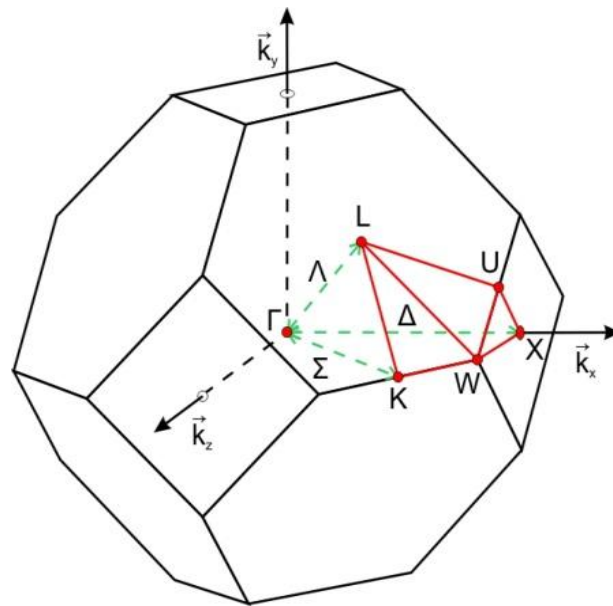
Pour comprendre le comportement d'un matériau, il est nécessaire de connaître l'équation de dispersion  $E = f(k)$  ou bien les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes d'énergie sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions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

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

Une nouvelle classe de matériaux découverte et proposée en 1983 par de **Groot** et ses collaborateurs : les demi métaux 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.5.



**Figure IV.5** : La première zone de Brillouin des structures CFC.

Les structures de bandes du composé  $MnFe_2O_4$  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 bandes du composé  $MnFe_2O_4$  dans les figures IV.6, IV.7 et IV.8.

À partir de la figure IV.6 et en utilisant les approximations *GGA et LDA+U*, pour les spins majoritaires le composé a un caractère semi-conducteur car on a remarqué l'existence d'un gap énergétique indirect ou le maximum de la bande de valence est au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction est situé au point  $K$  tandis que pour les spins minoritaires le composé a un caractère métallique.

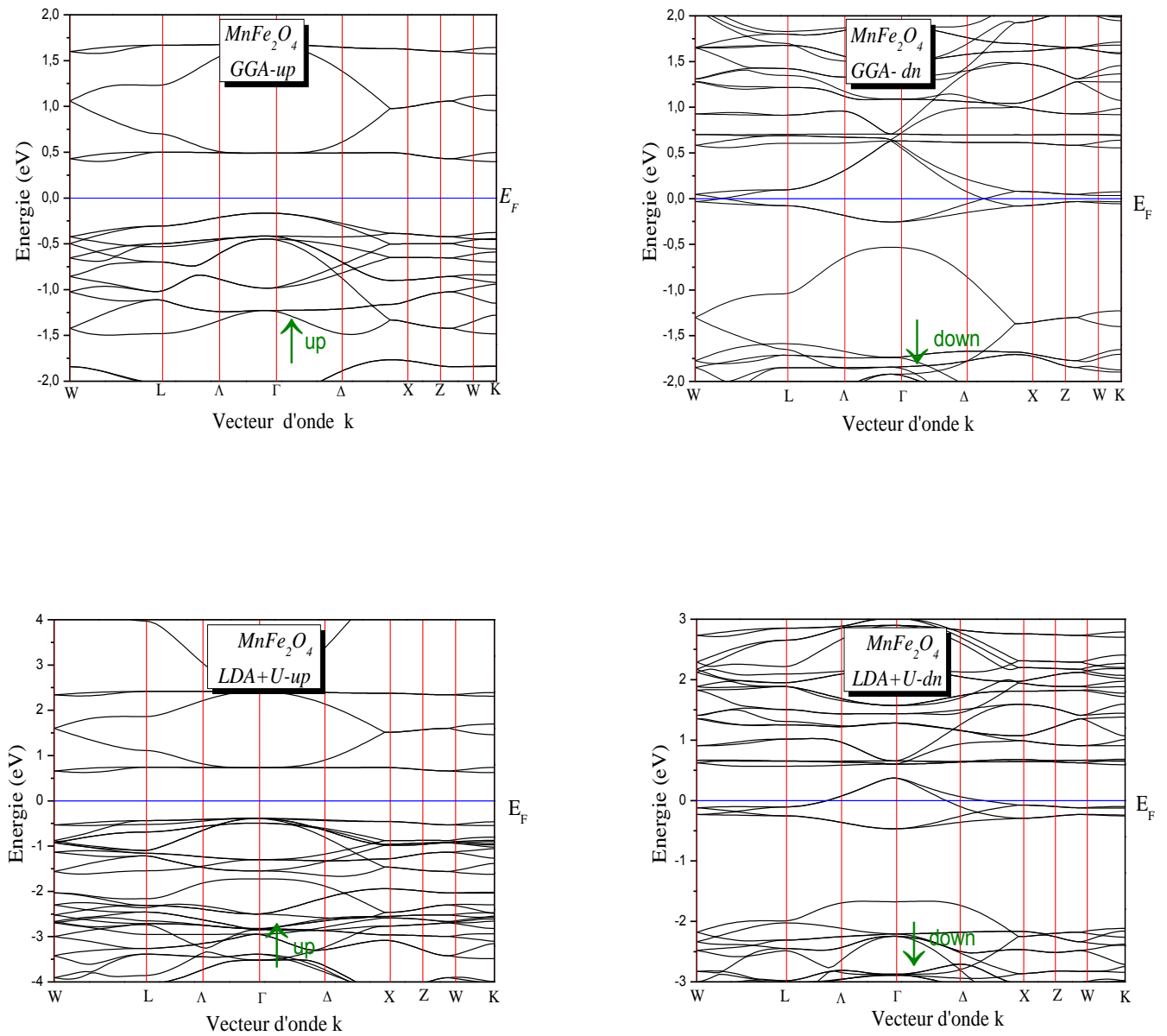
D'après la figure IV.7 l'image est tout à fait différente en utilisant l'approximation *LDA* ; il montre une bande interdite directe au point  $\Gamma$  pour les spins minoritaires ce qui donne au matériau un caractère semi-conducteur et pour les spins majoritaires le composé a un caractère métallique.

Les ferrites  $CoFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$  et  $MnFe_2O_4$  sont des oxydes semi-conducteurs, contrairement à  $Fe_3O_4$  dont les propriétés de conduction proviennent de la valence mixte des cations de fer. Peu de calculs de structure de bandes ont été effectués sur ces oxydes en raison de la complexité de leur structure. Les travaux théoriques [12] reproduisaient assez mal les

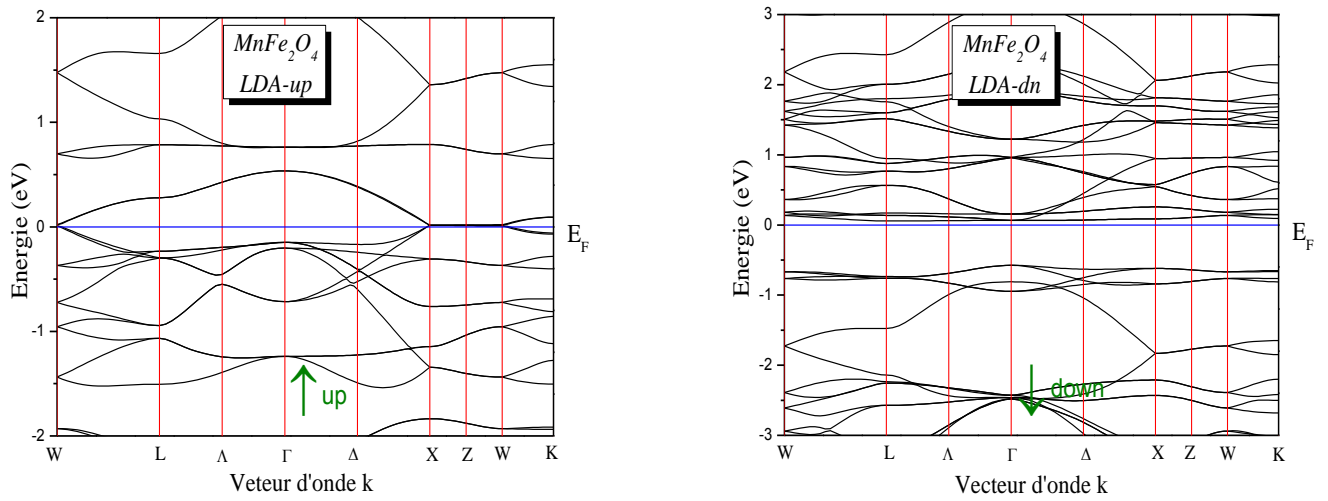
propriétés expérimentales des ferrites  $CoFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$  et  $MnFe_2O_4$ , puisque la plupart des calculs leur prédisaient des propriétés de demi-métallicité (dans notre cas les approximations  $LDA$ ,  $GGA$  et  $LDA+U$ ). Ces dernières années, les méthodes de calculs se sont perfectionnées [7, 13], permettant d'obtenir des résultats plus cohérents avec les données expérimentales. Les calculs de Szotek et al. [7] (par approximation  $SIC-LSD$  « self interaction corrected local spin density ») ont en particulier révélé l'effet prépondérant de l'arrangement cationique des ferrites sur leur structure de bandes et leur moment magnétique.

En utilisant l'approximation  $GGA+U$  le matériau a un caractère semi-conducteur ce qui concorde bien avec les résultats expérimentaux [9].

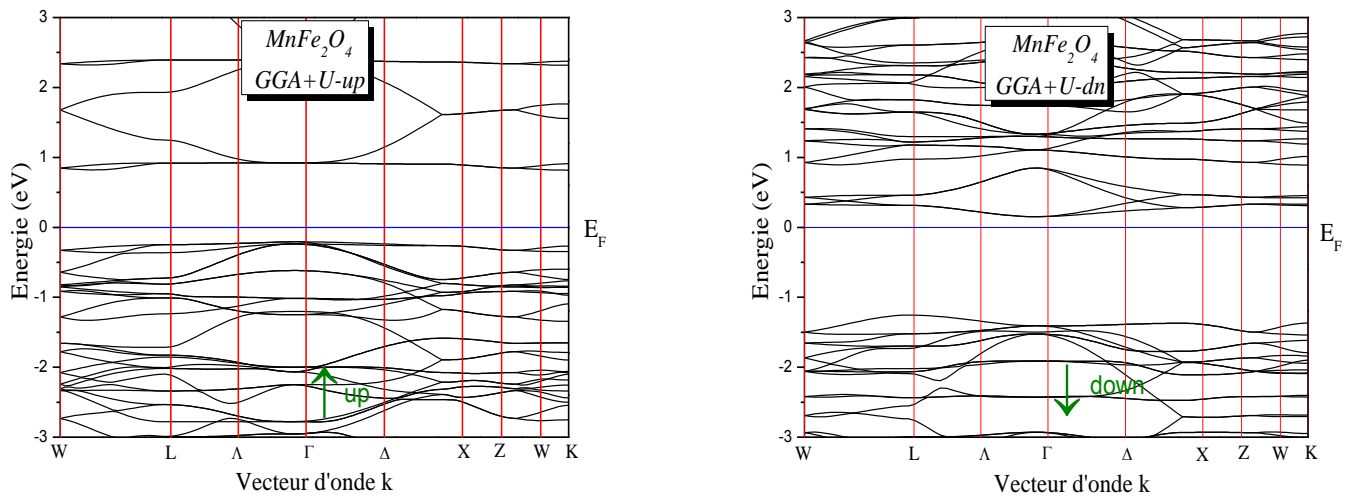
Pour les spins majoritaires le matériau à bande interdite indirecte, avec un écart dans la direction  $\Gamma-K$ , tandis que pour les spins minoritaires le maximum de la bande de valence est au point  $L$  et le minimum de la bande de conduction est située au point  $\Gamma$  ce qui provoque un gap indirect de bande.



**Figure IV.6 :** La structure de bandes de  $MnFe_2O_4$  calculée par GGA, LDA+U.



**Figure IV.7 :** La structure de bandes de  $MnFe_2O_4$  calculée par LDA.



**Figure IV.8 :** La structure de bandes de  $MnFe_2O_4$  calculée par GGA+U.

**Tableau. IV.4:** Les valeurs des gaps d'énergie (eV) pour le composé  $MnFe_2O_4$  dans la structure CFC en utilisant les approximations  $LDA$ ,  $LDA+U$  et  $GGA$ ,  $GGA+U$ .

Le composé	Le paramètre d'Hubbard (eV)	Les spins	$E_g$ (eV)			
			$LDA$	$LDA+U$	$GGA$	$GGA+U$
$MnFe_2O_4$ $Fd\bar{3}m$	$U(Fe)=5.3$ [8] $U(Mn)=3.9$ [8]	Up	0	1.013	0.558	1.023
		Down	0.637	0	0	1.411

#### IV.4.2. La densité d'états électroniques :

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

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

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états ( $DOS$ ) totales et partielles dans la phase cubique à faces centrées du composé spinelle  $MnFe_2O_4$ , en utilisant les approximations  $GGA$ ,  $GGA+U$ ,  $LDA$  et  $LDA+U$ .

D'après les figures, il existe une hybridation entre l'orbital  $O-p$  et les états  $Mn-d$  et  $Fe-d$  dans les bandes de valence, avec des bandes de valence le plus bas ayant une certaine  $Mn-d$  et le plus élevé ayant un certain caractère  $Fe-d$ . Les bandes conductrices ont un caractère mixte de  $O-p$  et les états  $Mn-d$  et  $Fe-d$ .

Dans le  $DOS$  total du composé  $MnFe_2O_4$ , la bande de valence ( $BV$ ) est divisée en deux régions. La bande inférieure près de -5.0 eV est principalement contribué par les états

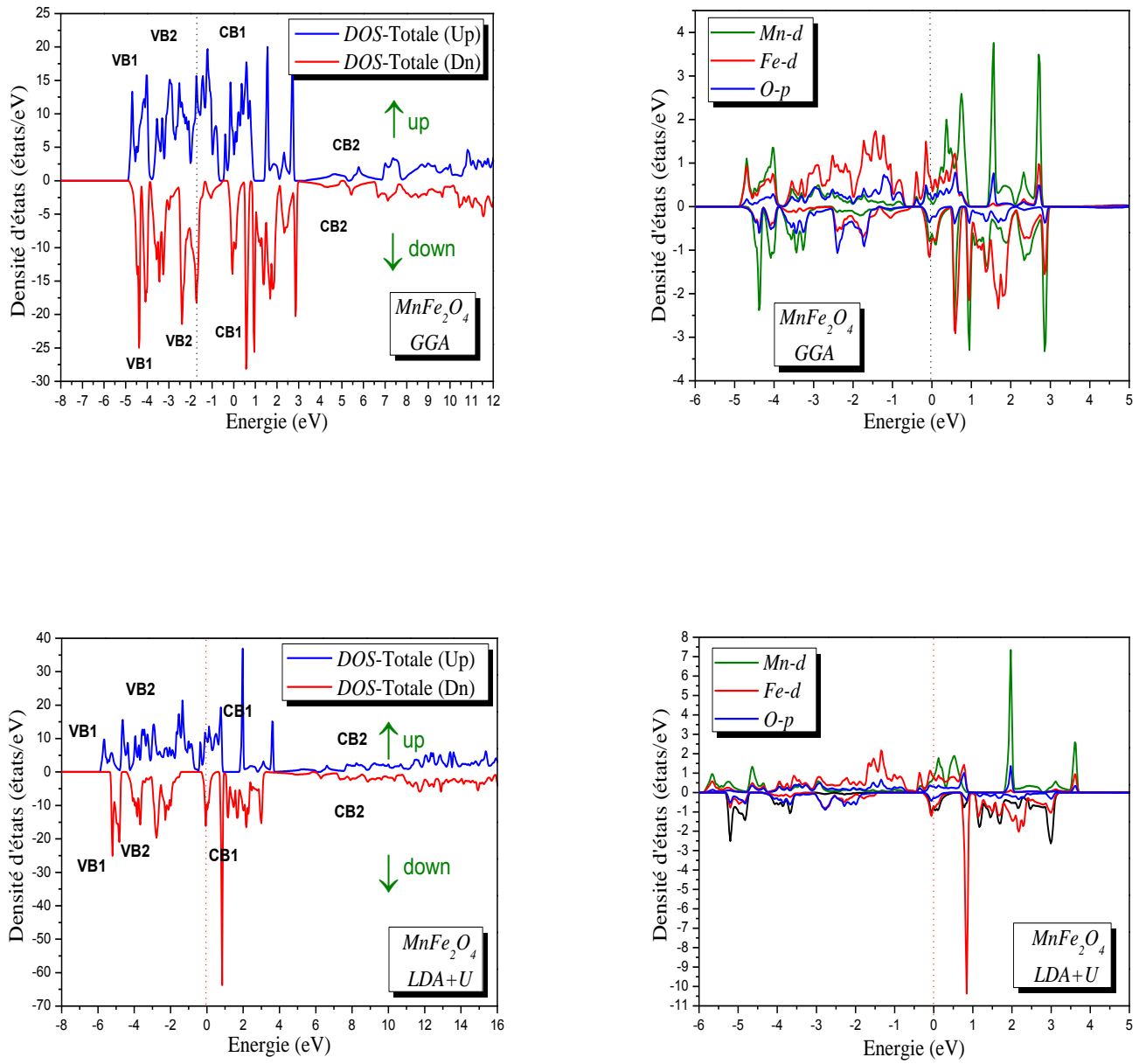
$O-p$  et les états  $Mn-d$  et la bande supérieure (près à  $E_F$ ) en liant les états de  $O-p$  et  $Fe-d$ . Alors les électrons  $O-p$  sont étroitement liés avec les états  $Mn-d$  ( $Fe-d$ ) et l'hybridation se produit au sein du complexe  $[MnO_4]([FeO_6])$ .

Pour les approximations  $LDA+U$  et  $GGA$  :

- ✓ La partie  $BV1$  entre (-4.88 eV et -3.84 eV), pour les spins majoritaires, nous pouvons constater une allure à intensité forte qui est principalement dominée par la contribution des orbitales  $Mn-d$  et  $Fe-d$  avec une contribution moins forte pour l'orbital  $O-p$ . Tandis que pour les spins minoritaires la contribution de l'orbitale  $Fe-d$  est faible tandis que les orbitales  $Mn-d$  et  $O-p$  sont fortement corrélés ce qui favorise l'hybridation des complexes  $[MnO_4]$ .
- ✓ La partie  $BV2$  entre (-3.84 eV et -0.67 eV), les spins majoritaires montrent une intensité forte est dominée principalement par la contribution des orbitales  $O-p$ ,  $Fe-d$  et une faible contribution de l'orbitale  $Mn-d$  ce qui favorise l'hybridation des complexes  $[FeO_6]$ . Mais pour les spins minoritaires on remarque une intensité faible dominée par la contribution de l'orbitale  $Fe-d$  par rapport la contribution des orbitales  $Mn-d$  et  $O-p$ , pour un intervalle d'énergie allant jusqu'à -3 eV après cette intervalle et jusqu'au niveau de *Fermi* la contribution des états  $Fe-d$  devienne forte par contre la contribution des états  $Mn-d$  devient faible en plus on note un chevauchement entre les bandes de valences avec celle des bandes de conduction.
- ✓ La bande de conduction  $BC$  montre un caractère mixte entre les états  $Mn-d$  et  $Fe-d$  et les orbitales  $O-p$ .

Pour l'approximation  $LDA$  :

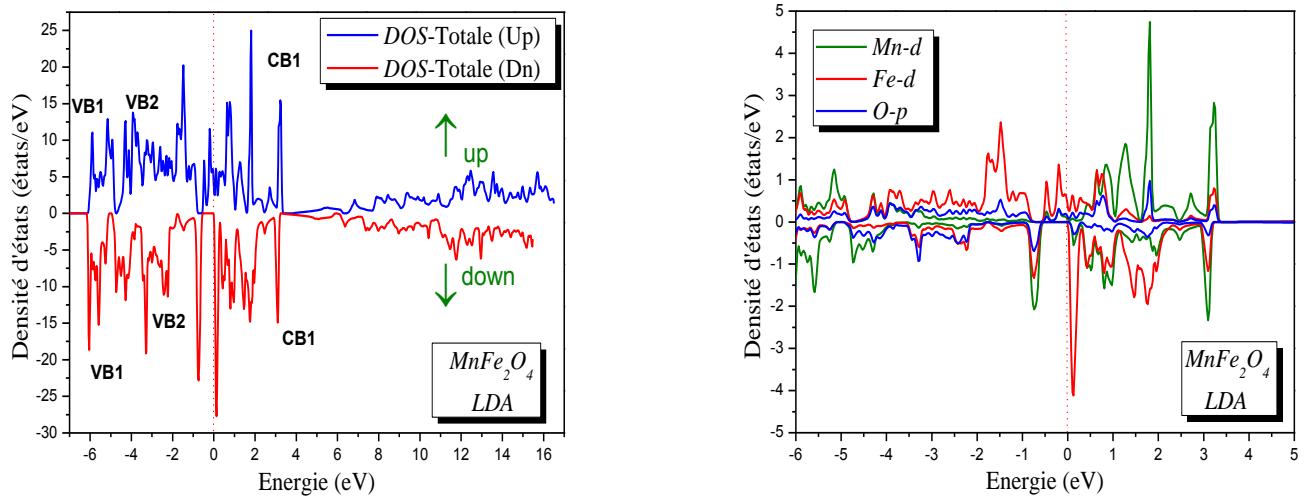
- ✓ La partie  $BV1$  entre (-6 eV et -4.5 eV), pour les spins majoritaires nous pouvons constater une allure à intensité moyenne qui est principalement dominée par la contribution des orbitales  $Mn-d$  et  $Fe-d$ . Mais pour les spins minoritaires on note une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitale  $Mn-d$ .
- ✓ La partie  $BV2$  entre (-4.5 eV et -0.5 eV), les spins majoritaires montrent une intensité forte dominée principalement par la contribution de l'orbitale  $Fe-d$ . Mais pour les spins minoritaires montrent une intensité moyenne dominée par la contribution des orbitales  $O-p$ ,  $Fe-d$  et  $Mn-d$  avec un chevauchement entre  $BV$  et  $BC$ .
- ✓ La bande de conduction  $BC$  pour les spins majoritaires montrent une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitale  $Mn-d$ . Par contre pour les spins minoritaires montrent une intensité forte dominée principalement par la contribution de l'orbitale  $Fe-d$ .



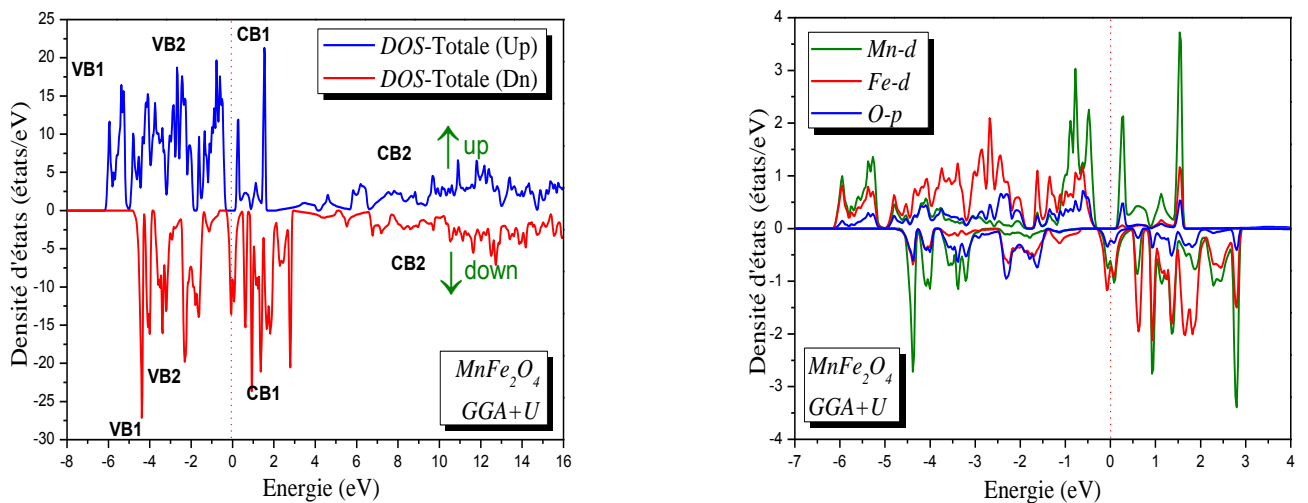
**Figure IV.9** : La densité d'états totales et partielles de  $MnFe_2O_4$  dans la structure *CFC* en utilisant les approximations *LDA+U* et *GGA*.

Pour l'approximation  $GGA+U$  :

- ✓ La partie  $BV1$  entre (-6 eV et -5 eV), pour les spins majoritaires nous pouvons constater une allure à intensité moyenne qui est principalement dominée par la contribution des orbitales  $Mn-d$  et  $Fe-d$ .
- ✓ La partie  $BV2$  entre (-5 eV et 0.5 eV), les spins majoritaires montrent une intensité forte qui est dominée principalement par la contribution de l'orbitale  $Fe-d$  et l'orbital  $O-p$ . Mais pour les spins minoritaires montrent une intensité moyenne dominée par la contribution des orbitales  $Mn-d$  et  $O-p$ .
- ✓ La bande de conduction  $BC$ , pour les spins majoritaires montrent une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitale  $Mn-d$ . Par contre, pour les spins minoritaires montrent une intensité forte qui est dominée principalement par la contribution des orbitales  $Fe-d$  et  $Mn-d$ .



**Figure IV.10** : La densité d'états totales et partielles de  $MnFe_2O_4$  dans la structure *CFC* en utilisant l'approximation *LDA*.



**Figure IV.11** : La densité d'états totales et partielles de  $MnFe_2O_4$  dans la structure *CFC* en utilisant l'approximation *GGA+U*.

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

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

On a trois cas pour la polarisation en spin :

**Tableau IV.5** : Les différents types de polarisation en spin.

Non ferromagnétique	Demi –métallique
<b>P = 0%</b>	<b>P = 100%</b>

Les valeurs de la densité d'états électronique totale au niveau de *Fermi* calculée pour le composé  $MnFe_2O_4$  dans les cas spin up et down sont rassemblées dans le tableau IV.6.

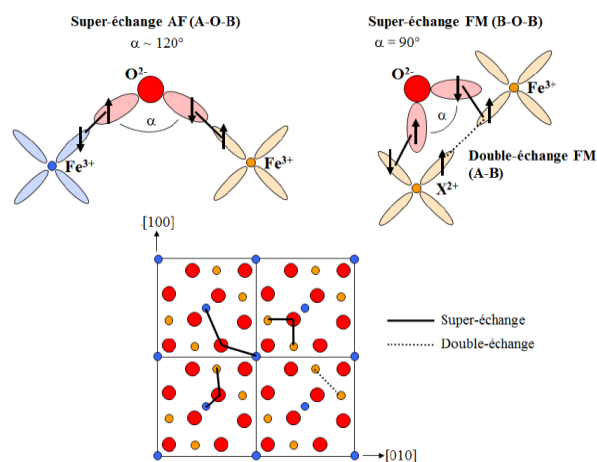
**Tableau IV.6** : La densité électronique totale  $N(E_F)$  up et down au niveau de *Fermi* par les approximations *GGA*, *GGA+U* et *LDA*, *LDA+U* avec la polarisation *P* dans le composé  $MnFe_2O_4$ .

<i>Approximation</i>	$MnFe_2O_4$		
	$N(E_F)$		<i>P</i> (%)
	$N(E_F)^\downarrow$	$N(E_F)^\uparrow$	
<i>GGA</i>	<b>0</b>	<b>69.99</b>	<b>100</b>
<i>GGA+U</i>	<b>117.80</b>	<b>242.25</b>	<b>34.5</b>
<i>LDA</i>	<b>0</b>	<b>42.36</b>	<b>100</b>
<i>LDA+U</i>	<b>33.69</b>	<b>145.54</b>	<b>62.4</b>

Selon les valeurs du tableau IV.6, nous constatons que les approximations *LDA* et *GGA* ayant une polarisation en spin  $P=100\%$  avec une densité électronique totale au niveau de fermi  $N(E_F)\uparrow$  pour les spins majoritaires (*up*). Alors ces résultats confirment la demi-métallicité du composé  $MnFe_2O_4$ . Tandis que pour l'approximation *LDA+U* la polarisation est égale à 62.4% ce qui indique que le composé est un faux demi-métal (False Half-metal). Pour l'approximation *GGA+U*, le matériau a un caractère magnétique car la polarisation est égale à 34.5% qui concorde bien avec les résultats expérimentaux [8].

#### IV.5. Les propriétés magnétiques :

$MnFe_2O_4$  est un oxyde ferrimagnétique à température ambiante, du fait de sa haute température de Curie (573 K). L'ordre magnétique dans cette ferrite provient de plusieurs interactions d'échange entre les différents cations. On distingue principalement deux couplages par super-échange et un par double échange. Les interactions par super-échange se font via les anions  $O^{2-}$ , par recouvrement entre les orbitales  $3d$  des deux cations et les orbitales  $2p$  de l'oxygène intermédiaire (figure IV.12). 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.12.



**Figure IV.12 :** Interactions d'échange magnétiques dans  $MnFe_2O_4$ , représentées dans le plan (001).



**Tableau IV.7** : Les valeurs théoriques des moments magnétiques ( $m_0$ ) calculées pour le composé spinelle  $MnFe_2O_4$  par les approximations  $GGA$ ,  $GGA+U$ ,  $LDA$  et  $LDA+U$ .

<i>Le composé</i> $MnFe_2O_4$		<i>GGA</i>	<i>GGA+U</i>	<i>LDA</i>	<i>LDA+U</i>
$m_0(\mu_B / f. u)$ interstitielle		3.67910	3.73723	2.69573	3.72361
$m_0(\mu_B / f. u)$ <i>Mn</i>		1.03748	1.05047	-0.03050	1.08326
$m_0(\mu_B / f. u)$ <i>Fe</i>	<i>Fe<sub>1</sub></i>	2.63180	2.53793	2.46826	2.51813
	<i>Fe<sub>2</sub></i>	2.63180	2.53793	2.46826	2.51813
$m_0(\mu_B / f. u)$ <i>O</i>	<i>O<sub>1</sub></i>	0.21387	0.25129	0.18682	0.25588
	<i>O<sub>2</sub></i>	0.21387	0.25129	0.18682	0.25588
	<i>O<sub>3</sub></i>	0.21387	0.25129	0.18682	0.25588
	<i>O<sub>4</sub></i>	0.21387	0.25129	0.18682	0.25588
$m_0(\mu_B / f. u)$ Total		10.83566	10.86872	8.34903	10.86665

On note que le moment magnétique total est égal à  $10 \mu_B$  pour le composé  $MnFe_2O_4$  sauf dans l'approximation  $LDA$  il est égal à  $8.34 \mu_B$ . On constate toujours du tableau IV.7 que la contribution de l'atome  $Fe$  est beaucoup plus grande que celle de l'atome  $Mn$  au niveau de *Fermi*.

**Référence :**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k, Techn. Universität, 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] J. Hubbard *Proc. Roy. Soc. London A* **276** (1963) 238.
- [5] J. Hubbard *Proc. Roy. Soc. London A* **277** (1964) 237.
- [6] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **30** (1944) 244.
- [7] Z. Szotek, W. M. Temmerman, D. Kodderitzsch, A. Svane, L. Petit, et H. Winter, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 174431.
- [8] A. Elfalaky, S. Soliman, *Journal of Alloys and Compounds* **580** (2013) 401–406.
- [9] Jin-GyuKim, Jung-wookSeo, JinwooCheon, et Youn-JoongKim, *Bull.Korean Chem.Soc.* **30** (2009) 183.
- [10] 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.
- [11] I. Galanakis et P. H. Dederichs: *Lect. Notes Phys.* **1–39** (2005) 676.
- [12] D. J. Singh, M. Gupta, et R. Gupta, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 064432.
- [13] X. Zuo, B. Barbiellinib, et C. Vittoria, *J. Magn. Mater.* **272** (2004) 306.
- [14] R. Ahuja, L. Fast, O. Eriksson, J. M. Wills, et B. Johansson, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 8065.

---

## *Conclusion générale*

---

## Conclusion générale

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

Les composés  $MnFe_2O_4$  cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure cubique à faces centrées avec un groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  ou chaque atome de *Mn* est entouré par quatre atomes d'oxygènes formant un tétraèdre et chaque atome de *Fe* est entouré par six atomes d'oxygènes formant un octaèdre.

Afin d'étudier la stabilité magnétique du composé  $MnFe_2O_4$ , nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les deux cas (spin et sans spin), en utilisant les deux approximations *LDA* et *GGA*. Nous constatons que l'état le plus stable pour le composé spinelle est l'état ferromagnétique (spin polarisé). Cela est en bon accord avec les études antérieures.

On peut noter que la calculer  $\left. \frac{\Delta a}{a} \right|$  nous concluons que *LDA* est une bonne approximation pour l'étude des propriétés de liaison pour ce type de spinelle. Le module de compressibilité  $B_0$  du composé  $MnFe_2O_4$  est jugée 137.6865 (140.0760) GPa avec sa dérivée de la pression  $B' = 4.0436$  (4.7502) et le volume d'équilibre de la cellule unitaire  $V_0 = 177.6900$  (186.6284) Å<sup>3</sup> à l'aide des approximations *LDA* (*LDA+U*).

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

- ✓ En utilisant les approximations *GGA* et *LDA+U*, pour les spins majoritaires le composé a un caractère semi-conducteur car on a remarqué l'existence d'un gap énergétique indirect ou le maximum de la bande de valence est au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction est situé au point  $K$  tandis que pour les spins minoritaires le composé a un caractère métallique.
- ✓ En utilisant l'approximation *LDA* ; il montre une bande interdite directe au point  $\Gamma$  pour les spins minoritaires ce qui donne au matériau un caractère semi-conducteur et pour les spins majoritaires le composé a un caractère métallique.

- ✓ En utilisant l'approximation  $GGA+U$  le matériau a un caractère semi-conducteur ce qui concorde bien avec les résultats expérimentaux. Pour les spins majoritaires le matériau à bande interdite indirecte, avec un écart dans la direction  $\Gamma-K$ , tandis que pour les spins minoritaires le maximum de la bande de valence est au point  $L$  et le minimum de la bande de conduction est située au point  $\Gamma$  ce qui provoque un gap indirect de bande.

Dans le  $DOS$  total du composé  $MnFe_2O_4$ , la bande de valence ( $BV$ ) est divisée en deux régions. La bande inférieure près de  $-5.0$  eV est principalement contribué par les états  $O-p$  et les états  $Mn-d$  et la bande supérieure (près à  $E_F$ ) en liant les états de  $O-p$  et  $Fe-d$ . Alors les électrons  $O-p$  sont étroitement liés avec les états  $Mn-d$  ( $Fe-d$ ) et l'hybridation se produit au sein du complexe  $[MnO_4][FeO_6]$ .

Pour confirmer l'existence du gap énergétique on a calculé la densité totale au niveau de  $Fermi$ , avec la polarisation en spin. Nous constatons que les approximations  $LDA$  et  $GGA$  ayant une polarisation en spin  $P=100\%$  avec une densité électronique totale au niveau de fermi  $N(E_F)\uparrow$  pour les spins majoritaires ( $up$ ). Alors ces résultats confirment la demi-métallicité du composé  $MnFe_2O_4$ . Tandis que pour l'approximation  $LDA+U$  la polarisation est égale à  $62.4\%$  ce qui indique que le composé est un faux demi-métal (False Half-metal). Pour l'approximation  $GGA+U$ , le matériau a un caractère magnétique car la polarisation est égale à  $34.5\%$  ce qui concorde bien avec les résultats expérimentaux.

On note que le moment magnétique total est égal à  $10\mu_B$  pour le composé  $MnFe_2O_4$  sauf dans l'approximation  $LDA$  il est égal à  $8\mu_B$ . On constate que la contribution de l'atome  $Fe$  est beaucoup plus grande que celle de l'atome  $Mn$  au niveau de  $Fermi$ .

## *Liste des Figures*

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<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>6</b>
<b>Figure I.3</b>	Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.	<b>7</b>
<b>Figure I.4</b>	Proches voisins de : (a) site tétraédrique, (b) site octaédrique et (c) un site d'anion.	<b>8</b>
<b>Figure I.5</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 des cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé, $u = 0.375$ .	<b>9</b>
<b>Figure I.6</b>	Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$ .	<b>11</b>
<b>Figure I.7</b>	Projection de la structure de $MgAl_2O_4$ suivant [111].	<b>11</b>
<b>Figure I.8</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.9</b>	Représentation de l'environnement du tétraèdre $AO_4$ dans la structure spinelle $AB_2O_4$	<b>12</b>
<b>Figure I.10</b>	Distances d'inter ioniques dans la structure ferrite de spinelle pour les différents types d'interactions d'emplacement de réseau.	<b>16</b>
<b>Figure I.11</b>	Distribution de cation en ferrites de spinelle normal.	<b>16</b>
<b>Figure I.12</b>	Distribution de cation en ferrites de spinelle mélangé.	<b>17</b>
<b>Figure I.13</b>	Distribution de cation en ferrites à spinelle inverse.	<b>17</b>
<b>Figure I.14</b>	Echelle relative des niveaux d'énergie des orbitales <i>d</i> en coordination octaédrique.	<b>18</b>
<b>Figure I.15</b>	Couplage de super-échange les plus intenses dans une structure spinelle. (a) Couplage <i>A-B</i> . (b) Couplage <i>B-B</i> .	<b>22</b>
<b>Figure II.1</b>	L'organigramme du calcul self consistant de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	<b>36</b>

<b>Figure III.1</b>	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	<b>39</b>
<b>Figure III.2</b>	Les fenêtres d'énergies multiples.	<b>43</b>
<b>Figure III.3</b>	L'organigramme des programmes du code <i>Wien2K</i> .	<b>48</b>
<b>Figure IV.1</b>	Représentation schématique de la cellule unitaire pour une ferrite $XFe_2O_4$ ( $X=Mn$ ) de structure spinelle.	<b>53</b>
<b>Figure IV.2</b>	Représente l'alternance des plans cationiques et anioniques selon les directions (a) (b) [011] et (c) [111] de la structure spinelle normale de $MnFe_2O_4$ et (d) les sites octaédriques et tétraédriques. <i>Mn</i> : Bleu, <i>Fe</i> : rouge, <i>O</i> : noir.	<b>54</b>
<b>Figure IV.3</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume du $MnFe_2O_4$ dans les cas avec et sans spin polarisé.	<b>56</b>
<b>Figure IV.4</b>	Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal avec l'égard de métaux normaux et semi-conducteurs.	<b>58</b>
<b>Figure IV.5</b>	La première zone de <i>Brillouin</i> des structures <i>CFC</i> .	<b>59</b>
<b>Figure IV.6</b>	La structure de bandes de $MnFe_2O_4$ calculée par <i>GGA</i> , <i>LDA+U</i> .	<b>61</b>
<b>Figure IV.7</b>	La structure de bandes de $MnFe_2O_4$ calculée par <i>LDA</i> .	<b>62</b>
<b>Figure IV.8</b>	La structure de bandes de $MnFe_2O_4$ calculée par <i>GGA+U</i> .	<b>62</b>
<b>Figure IV.9</b>	La densité d'états totales et partielles de $MnFe_2O_4$ dans la structure <i>CFC</i> en utilisant les approximations <i>LDA+U</i> et <i>GGA</i> .	<b>65</b>
<b>Figure IV.10</b>	La densité d'états totales et partielles de $MnFe_2O_4$ dans la structure <i>CFC</i> en utilisant l'approximation <i>LDA</i> .	<b>67</b>
<b>Figure IV.11</b>	La densité d'états totales et partielles de $MnFe_2O_4$ dans la structure <i>CFC</i> en utilisant l'approximation <i>GGA+U</i> .	<b>67</b>
<b>Figure IV.12</b>	Interactions d'échange magnétiques dans $MnFe_2O_4$ , représentées dans le plan (001).	<b>69</b>
<b>Figure IV.13</b>	Illustration de la configuration magnétique de ferrite $MnFe_2O_4$ , le moment magnétique des cations étant représenté par une flèche.	<b>70</b>

## *Liste des Tableaux*

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<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 $A$ ; $R_0$ est le rayon de l'ion oxyde)	<b>10</b>
<b>Tableau I.2</b>	Cations formant les solutions solides dans les spinelles.	<b>13</b>
<b>Tableau I.3</b>	Valeurs des moments à saturation expérimentales et théoriques de quelques ferrites spinelles.	<b>20</b>
<b>Tableau I.4</b>	Aimantation à saturation et température de Curie à $T=0K$ et $T=293K$ pour les principales ferrites à structure spinelle.	<b>21</b>
<b>Tableau IV.1</b>	Les valeurs de $R_{M.T} \times K_{max}$ , $K_{points}$ , $R_{MT}(X)$ tel que $X = Fe, Mn$ et $O$ du composé $MnFe_2O_4$ dans la phase cubique.	<b>51</b>
<b>Tableau IV.2</b>	Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) du composé spinelle $MnFe_2O_4$ avec les approximations $LDA$ et $GGA$ .	<b>55</b>
<b>Tableau IV.3</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>56</b>
<b>Tableau IV.4</b>	Les valeurs des gaps d'énergie (eV) pour le composée $MnFe_2O_4$ dans la structure CFC en utilisant les approximations $LDA$ , $LDA+U$ et $GGA$ , $GGA+U$ .	<b>63</b>
<b>Tableau IV.5</b>	Les différents types de polarisation en spin.	<b>68</b>
<b>Tableau IV.6</b>	La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de <i>Fermi</i> par les approximations $GGA$ , $GGA+U$ et $LDA$ , $LDA+U$ avec la polarisation $P$ dans le composée $MnFe_2O_4$ .	<b>68</b>
<b>Tableau IV.7</b>	Les valeurs théoriques des moments magnétiques ( $m_0$ ) calculées pour le composé spinelle $MnFe_2O_4$ par les approximations $GGA$ , $GGA+U$ , $LDA$ et $LDA+U$ .	<b>71</b>

## 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 دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية لنظام السبينال. من أجل فهم خصائصه المغناطيسية، من المفيد معرفة الخصائص البنيوية لنظام السبينال. في هذه الأطروحة تم إجراء الحسابات في إطار دالية الكثافة لوصف بنية السبينال بالتفصيل لتحديد توزيع الكاتيونات (الشوارد الموجبة) في المواقع الرباعية والثمانية لهذه البنية، وكذلك تأثير إرتباط المغناطيسية بين الكاتيونات على نوعية طور السبينال المشكل، لتحديد طبيعة المواد، فضلا عن الخصائص الفيزيائية الأخرى.

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