

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-MSILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° : Ph /APP/03/2022



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE

FILIERE:PHYSIQUE

OPTION:PHYSIQUEAPPLIQUEE

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par : Salem Achwaq

Intitulé

**L'effet de la pression sur les propriétés électroniques et
magnétiques des matériaux spinelles**

Soutenu /06/2022 devant le jury composé de:

H.BAAZIZ	Prof	Univ.deM'sila	Président
Z.CHARIFI	prof	Univ.deM'sila	Rapporteur
H.LATELLI	Prof	Univ.deM'sila	Examineur

Année universitaire:2021/2022

REMERCIEMENTS

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

Je remercie très sincèrement mon encadreur **Professeur CHARIFI Zoulikhad** 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 reconnaissante envers lui pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi pour sa bonne humeur et sa haute modestie.

Je remercie les membres de jury : **BAAZIZ Hakim, LATELLI Hmida**, que j'ai le grand honneur de m'accepter l'évaluation de ce travail.

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

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

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de physique et chimie des

Matériaux de l'université de M'sila.

SALEM -ACHWAQ

DEDICACES

Je dédie ce travail :

Aux prunelles des mes yeux, les deux premiers amours de Ma vie :

Mon père MADJID et ma mère DALILA

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

A mes frères : Raouf, Aymen, Akrem.

A mes sœurs : Asma, Houyame, Manel.

A toute la famille.

A tous ceux qui m'ont aidé.

A tous les enseignants.

A toutes mes amies.

SALEM -ACHWAQ

Table des matières

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
	Introduction générale	1
Chapitre I : La structure spinelle		
I.1	La structure spinelle.	5
I.2	Spinelles normaux et inverses : Distribution des cations dans les spinelles.	14
I.3	Fondement de la théorie du champ cristallin.	18
I.4	Spinelles géométriquement distordus, magnétite et magnésite.	23
I.5	Propriétés des matériaux ferrite de spinelle.	25
	Références .	29
Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)		
II.1	Introduction	31
II.2	L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	31
II.3	L'approximation de Born-Oppenheimer	33
II.4	L'approximation de Hartree-Fock (1930)	34
II.5	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	36
II.5.1	L'approche de Thomas-Fermi	36
II.5.2	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	37
II.5.3	Les équations de Kohn-Sham	39
II.5.4	Solution des équations de Kohn-Sham	40
II.6	L'approximation de la densité locale (LDA)	41
II.7	L'approximation de gradient généralisé (GGA)	41
II.8	L'auto-cohérence dans les calculs	42
	Références	44

Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées(FP-LAPW)		
III.1	Introduction	45
III.2	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	45
III.3	Principe de La méthode FP-LAPW	48
III.4	Les rôles des énergies de linéarisation E_l	49
III.5	<i>Détermination des fonctions de base</i>	50
III.6	Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	50
III.6.1	Les fenêtres d'énergies multiples	51
III.6.2	La méthode $LAPW+lo$	51
III.6.3	Développement en orbital local	52
III.6.4	Méthode $APW+lo$	52
III.7	Le code <i>Wien2k</i>	53
	Références	57
Chapitre IV: Résultats et discussions		
IV.1	Introduction	57
IV.2	Méthode de calcul	57
IV.3	Les propriétés structurales des composés $FeCr_2O_4$ et $NiCr_2O_4$	60
IV.4	La structure cristalline des composés $FeCr_2O_4$ et $NiCr_2O_4$	61
IV.5	Paramètres de réseau	64
IV.6	Les propriétés électroniques des composés $FeCr_2O_4$ et $NiCr_2O_4$	67
IV.6.1	La structure de bandes	68
IV.7	Les propriétés magnétiques	79
IV.7.1	Moment magnétique des composés $FeCr_2O_4$ et $NiCr_2O_4$	80
IV.7.2	La densité d'états électronique	88
	Références	91

Conclusion générale

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	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.	6
Figure I.2	Environnement de l'atome d'oxygène	7
Figure I.3	Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.	8
Figure I.4	Maille élémentaire de la structure spinelle montrant la position des cations sur les emplacements tétraédriques seulement. Les Astérix indiquent un arrangement de superstructure.	9
Figure I.5	Proches voisins de : (a) site tétraédrique, (b) site octaédrique et (c) un site d'anion.	10
Figure I.6	Définition du paramètre de déformation <i>u</i> . 1/2 plan (-110) est montré, les atomes <i>O</i> sont déplacés le long de la direction [111] due à la présence de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé, $u = 0.375$.	11
Figure I.7	Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$.	13
Figure I.8	Représentation de la structure spinelle directe AB_2O_4 ou les cations <i>A</i> et <i>B</i> occupent respectivement les sites tétraédriques $8a$ et octaédrique $16d$, les atomes d'oxygène occupant les sommets des deux polyèdres (sites $32e$).	14
Figure I.9	Représentation de l'environnement du tétraèdre AO_4 dans la structure spinelle AB_2O_4 .	14

Figure I.10	l'ordre à long portée dans les spinelles inverses, résultant à partir de l'occupation alternée des sites octaédriques par deux types de cations, seulement les cations octaédriques sont montrés.	17
Figure I.11	Géométrie spatiale des orbitales d : (a) d_{xy} , (b) $d_{x^2-y^2}$ et (c) d_{z^2} .	18
Figure I.12	Cation de métal de transition dans un domaine octaédrique et le diagramme de niveau d'énergie correspondant.	19
Figure I.13	cation de métal de transition dans une coordination tétraédrique. (a) $d_{x^2-y^2}$, (b) d_{xy} et (c) diagramme de niveau d'énergie.	21
Figure I.14	effet de champ cristallin fort en configuration spin de $Rh^{3+} (4d^6)$: (a) l'orbital dans un site octaédrique d_{z^2} ; (b) configuration haut spin ; et (c) configuration bas spin.	22
Figure I.15	Ordre à longue portée dans les spinelles pour le rayon 1/3 des cations en sites octaédriques.	23
Figure I.16	(a) Déformation d'un octaèdre régulier le long de l'axe z pour produire $c/a > 1$ et (b) Diagramme de niveau d'énergie correspondant.	24
Figure I.17	Distorsion du tétraèdre d'un octaèdre pour produire $c/a > 1$ et le diagramme de niveau d'énergie correspondant.	25
Figure I.18	Couplage de super-échange les plus intenses dans une structure spinelle. (a) Couplage A-B. (b) Couplage B-B.	28
Figure II.1	L'organigramme du calcul self consistant de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	43
Figure III.1	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	47
Figure III.2	Les fenêtres d'énergies multiples.	51
Figure III.3	L'organigramme des programmes du code <i>Wien2K</i> .	56
Figure IV.1	La structure cristalline pour le composé $NiCr_2O_4$ et les sites octaédriques et tétraédriques. <i>Fe</i> : jaune, <i>Cr</i> : rouge, <i>O</i> : bleu.	62

Figure IV.2	La structure cristalline pour le composé NiCr_2O_4 et les sites octaédriques et tétraédriques. <i>Ni</i> : gris, <i>Cr</i> : rouge, <i>O</i> : bleu.	63
Figure IV.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé FeCr_2O_4 .	66
Figure IV.4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé NiCr_2O_4 .	66
Figure IV.5	Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal avec l'égard de métaux normaux et semi-conducteurs [12].	67
Figure IV.6	la zone primitive de Brillouin tétragonale centrée sur le corps.	68
Figure IV.7	Effet de pression sur la structure de bandes pour : (a) $p=0$ et (b) $p=0.1351$, (c) $p=6.0749$, (d) $p=11.8719$, (e) $p=17.8608$, (f) $p=23.9267$, (g) $p=29.9318$, (h) $p=31.0118$ du composé FeCr_2O_4 calculée par GGA.	71
Figure IV.8	Effet de pression sur La structure de bandes pour: (a) $p=0$ et (b) $p=0.1158$ et (c) $p=6.0402$, (d) $p=11.9967$, (e) $p=18.0376$ du composé FeCr_2O_4 calculée par LDA.	73
Figure IV.9	Effet de la pression sur la structure de bandes pour : (a) $p=0$, (b) $p=0.0330$, (c) $p=6.0646$, (d) $p=11.9538$, (e) $p=17.9457$, (f) $p=24.0798$, (g) $p=29.9190$, (h) $p=35.8141$ du composé NiCr_2O_4 calculée par la GGA.	76
Figure IV.10	Effet de pression sur La structure de bandes pour: (a) $p=0$ du composé NiCr_2O_4 calculée par LDA	77
Figure IV.11	Orientation des moments magnétiques dans les deux sous réseaux A et B. Selon la théorie de Louis Néel les deux matériaux NiCr_2O_4 , et FeCr_2O_4 sont ferrimagnétiques. C'est-à-dire les directions magnétiques des atomes dans les positions tétraédriques et octaédriques sont antiparallèles.	80
Figure IV.12	Variation du paramètre du réseau a (Å) en fonction de la pression pour le composé FeCr_2O_4 calculée par les approximations GGA et LDA.	84
Figure IV.13	Variation du moment magnétique total (m_0) en fonction de la pression pour le composé FeCr_2O_4 calculée par les approximations	85

	GGA et LDA.	
Figure IV.14	Variation du gap énergétique E_g (eV) pour les spins majoritaires (spin up) en fonction de la pression pour le composé $FeCr_2O_4$ calculée par la GGA.	85
Figure IV.15	Variation du moment magnétique total (m_0) en fonction de la pression pour le composé $NiCr_2O_4$ calculée par la GGA.	86
Figure IV.16	Variation du gap énergétique E_g (eV) pour les spins minoritaires (spin dn) en fonction de la pression pour le composé $NiCr_2O_4$ calculée par GGA.	86
Figure IV.17	Variation du paramètre a (Å) en fonction de la pression pour le composé $NiCr_2O_4$ calculée par la GGA.	87
Figure IV.18	La densité d'états électroniques du $FeCr_2O_4$ calculée à l'aide les deux approximations GGA et LDA.	88
Figure IV.19	La densité d'états électroniques du $NiCr_2O_4$ calculée à l'aide les deux approximations GGA et LDA.	89

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
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).	12
Tableau I.2	Distribution de cation, valeurs de paramètre de maille et u pour différents spinelles.	16
Tableau I.3	Energies de stabilisation du champ cristallin des cations de métal de transition en sites octaédriques et tétraédriques dans la structure spinelle.	20
Tableau I.4	Valeurs des moments à saturation expérimentales et théoriques de quelques ferrites spinelles.	26

Tableau I.5	Aimantation à saturation et température de Curie à $T=0K$ et $T=293K$ pour les principales ferrites à structure spinelle.	27
Tableau IV.1	Les valeurs de $R_{M.T} \times K_{max, Kmax}$, $R_{M.T}(X)$ tel que $X=Fe, Ni, Cr$ et Odu composé $FeCr_2O_4$ et $NiCr_2O_4$ dans la phase cubique.	59
Tableau IV.2	Les valeurs de paramètre de maille a (\AA), le module de compressibilité B (GPa) et, ainsi que l'énergie minimale E_{min} (Ry) et le volume V° .	64
Tableau IV.3	Les valeurs du gap énergétique en (eV) pour les composés $FeCr_2O_4$ et $NiCr_2O_4$ en utilisant les approximations GGA et LDA.	78
Tableau IV.4	L'effet de la pression sur le gap énergétique pour le composé $FeCr_2O_4$ à l'aide des approximations GGA et LDA.	78
Tableau IV.5	L'effet de la pression sur le gap énergétique pour le composé $NiCr_2O_4$ les à l'aide de l'approximation GGA.	79
Tableau IV.6	Les valeurs théoriques des moments magnétiques (m_0) calculées pour les composés spinelles $NiCr_2O_4$ et $FeCr_2O_4$ par les approximations GGA et LDA.	81
Tableau IV.7	L'effet de la pression sur le gap énergétique, moments magnétiques totaux (m_0) et le paramètre du réseau dans le composé $FeCr_2O_4$ par les approximations GGA et LDA.	82
Tableau IV.8	L'effet de la pression sur le gap énergétique, moments magnétiques totaux (m_0) et le paramètre du réseau dans le composé $NiCr_2O_4$ par les approximations GGA et LDA.	83

Introduction générale

Introduction générale :

Au départ, je vais essayer de vous informer sur ce sujet, bien qu'il ne puisse être absorbé en quelques pages en raison de sa grande importance.

La physique des matériaux joue un rôle important dans les applications technologiques, car ce rôle a été développé dans de nombreux domaines, notamment : les applications médicales, stimulation chimique. Biophysique des sciences structurales des surfaces constitue un domaine très actif dans la recherche scientifique et le développement technologique qui embrasse la différente secte préindustriels, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, magnétique... etc.

Les matériaux sont divisés en fonction de leur susceptibilité au magnétisme aux matériaux magnétiques. Parmi les matériaux qui réagissent à la force du magnétisme figurent les clous en acier, les trombones en chrome, en nickel et autres métaux.

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

Dans les chromites, la chromite de nickel (NiCr_2O_4) a acquis une grande importance en raison de frustration de spin géométrique [9] qui se produit généralement en raison des chromites anti, Ferromagnétiques avec des ions A^{2+} non-Jahn-Teller et non-magnétiques [11,12]. NiCr_2O_4 a une structure de spinelle normale en raison de la grande quantité d'énergie stabilisatrice Cr^{3+} provenant du champ de ligand octaédrique. Les ions Ni^{2+} acquièrent ainsi les sites tétraédriques (A), et les ions Cr^{3+} acquièrent les sites de réseau octaédriques (B) en suivant la formule AB_2O_4 [13,14]. De plus, Le NiCr_2O_4 massif présente généralement du ferrimagnétisme [15] et possède certaines transitions magnétiques dues à la présence de Cr-Cr en compétition [16, 17].

Le premier chapitre présente une recherche bibliographique détaillée où nous avons fait une présentation des composés étudiés. Dans le deuxième chapitre, nous présentons un aperçu de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est à la base des méthodes modernes de calcul de structures électroniques. Puis, nous décrivons les équations de Kohn-Sham qui donnent une nouvelle forme de l'équation de Schrödinger. Le troisième chapitre présente la méthode ab-initio (*FP-LAPW*) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés des deux composés NiCr_2O_4 et FeCr_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 NiCr_2O_4 et FeCr_2O_4 . Finalement, une conclusion sur l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse, en présentant quelques perspectives de travail à plus ou moins long terme dans le domaine des ferrites spinelles.

Références :

- [1] J. S. Moodera, T. S. Santos, T. Nagahama, *J. Phys. : Condens. Matter***19** (2007) 165202.
- [2] I. Zutic, J. Fabian, S. D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76** (2004) 323.
- [3] J. S. Moodera, X. Hao, G. S. Gibson, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.***61** (1988) 637.
- [4] J. S. Moodera, R. Meservey, X. Hao, *Phys. Rev. Lett.***6** (1993) 70.
- [5] T. S. Santos, J. S. Moodera, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 241203.
- [6] M. Gajek, M. Bibes, A. Barthélémy, K. Bouzehouane, S. Fusil, M. Varela, J. Fontcuberta, A. Fert, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 020406.
- [7] U. Luders, M. Bibes, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J.-P. Contour, S. Fusil, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 082505.
- [8] A. V. Ramos, M.-J. Guittet, J.-B. Moussy, R. Mattana, C. Deranlot, F. Petroff, C. Gatel, *Appl. Phys. Lett.***91** (2007) 122107.
- [9] K. Tomiyasu, H. Hiraka, K. Ohoyama, K. Yamada, *Resonance-like magnetic excitations in spinel ferrimagnets $FeCr_2O_4$ and $NiCr_2O_4$ observed by neutron scattering*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77** (2008) 124703.
- [11] S.-H. Lee, C. Broholm, T. Kim, I. W Ratcliff, S.-W Cheong, *Local spin resonance and spin-Peierls-like phase transition in a geometrically frustrated antiferromagnet*, *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 3718.
- [12] A. Rathi, P. Babu, P. Rout, V. Awana, V.K. Tripathi, R. Nagarajan, B. Sivaiah, R. Pant, G. Basheed, *Anomalous nano-magnetic effects in non-collinear spinel chromite $NiCr_2O_4$* , *J. Magn. Mater.*, **474** (2019) 585-590.
- [13] J. Barman, T. Bora, S. Ravi, *Study of exchange bias and training effect in $NiCr_2O_4$* , *J. Magn. Mater.*, **385** (2015) 93-98.
- [14] A.E. Maazouzi, R. Masrour, A. Jabar, *Magnetic Properties of Inverse Spinel: $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+} Fe^{2+})_B O_4^{2-}$ Magnetite*, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **33** (2020) 3871- 3874.

[15] R. Masrour, A. Jabar, E. Hlil, M. Hamedoun, A. Benyoussef, A. Hourmatallah, A. Rezzouk, K. Bouslykhane, N. Benzakour, *First principle and series expansions calculations of electronic and magnetic properties of Co(Ni)Cr₂O₄ spinels*, *J. Magn. Mater.*, 430 (2017) 89-93.

[16] R. Masrour, M. Hamedoun, K. Bouslykhane, A. Hourmatallah, N. Benzakour, A. Benyoussef, M. Bousmina, *Study of magnetic properties of Mn_{1-x}Cu_xCr₂S₄ by: High-temperature series expansions*, *J. Phys. Chem. Solids.*, 69 .2928-2931(2008).

[17] R. Masrour, A. Elegrini, M. Hamedoun, A. Benyoussef, A. Hourmatallah, N. Benzakour, *Study of magnetic properties in spinels Co_xZn_{1-x}Cr₂O₄ systems*, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 25 (2012) 1093-1096.

[18] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566(1980).

[19] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Lett.* 77, 3865 (1996).

Chapitre I

La structure spinelle

I.1. La structure spinelle :

Les composés inorganiques avec la structure spinelle AB_2X_4 ont été étudiés depuis de nombreuses années, en raison de leurs propriétés inhabituelles [1-2] une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [3-4]. 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 translattés 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 $a/4$.

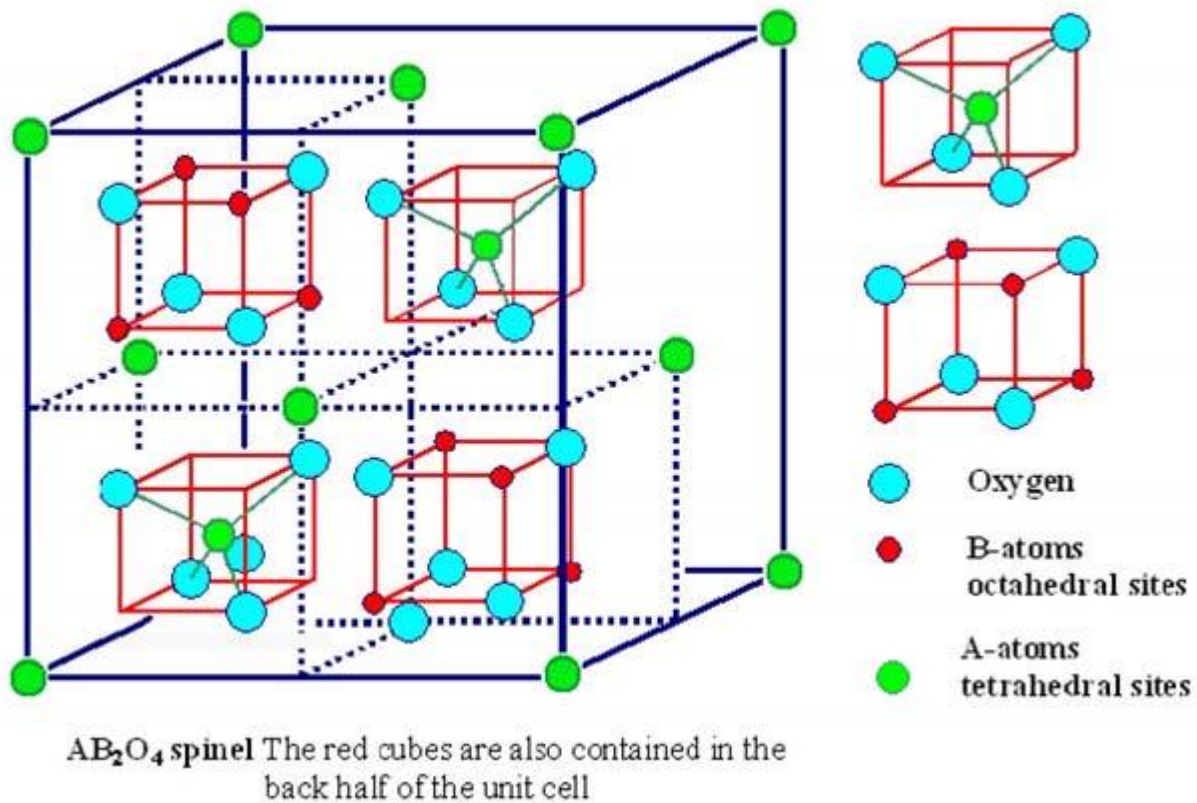


Figure I.1: La structure spinelle : La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes ; sites A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.

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.5.

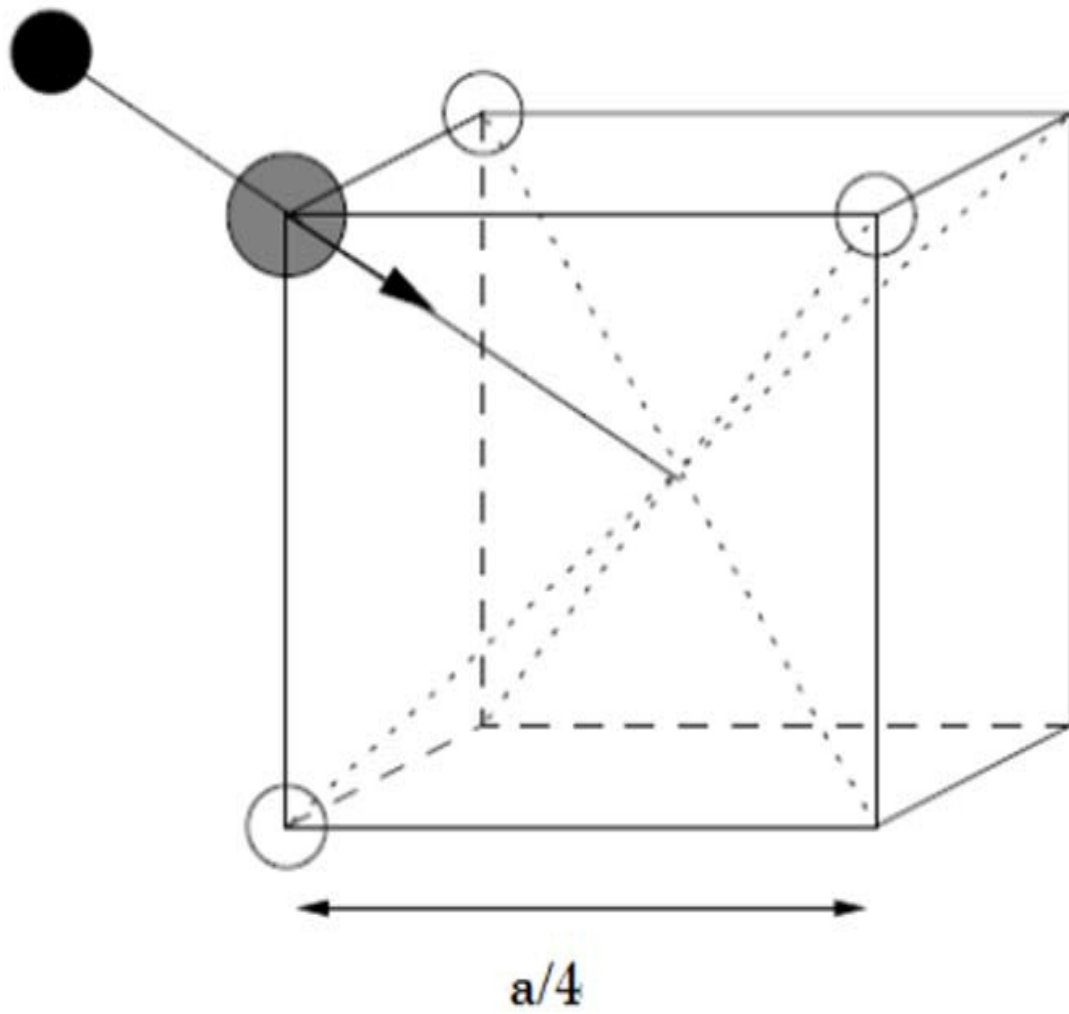
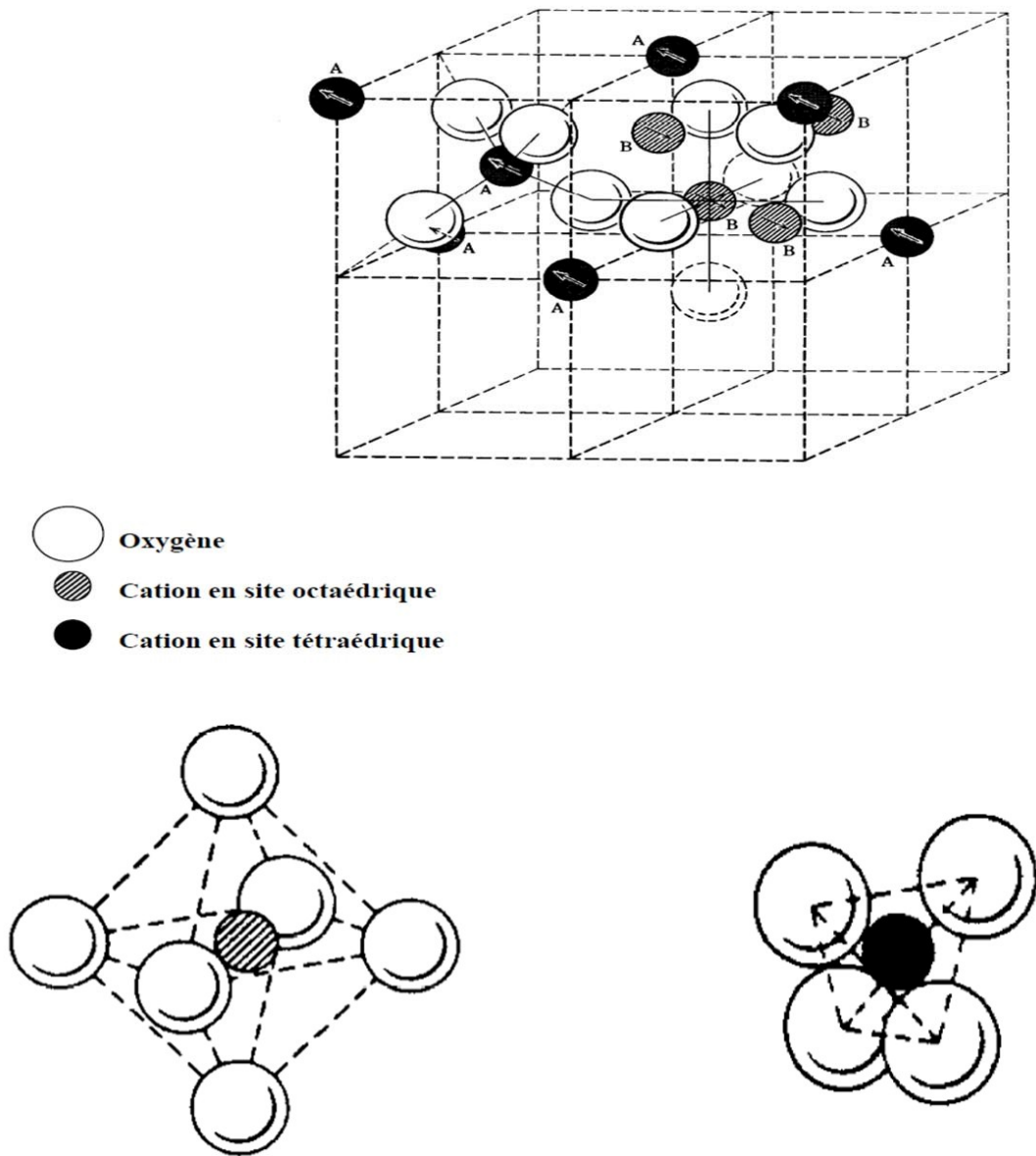


Figure I.2: Environnement de l'atome d'oxygène [5]



Site interstitiel octaédrique Site interstitiel tétraédrique

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

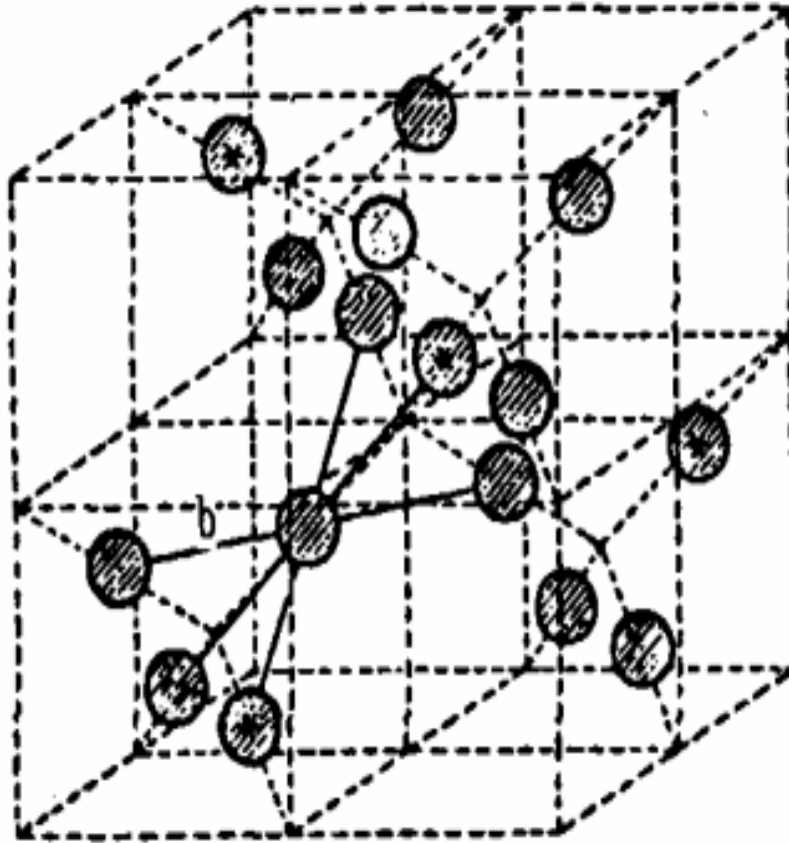


Figure I.4: Maille élémentaire de la structure spinelle montrant la position des cations sur les emplacements tétraédriques seulement. Les Astérix indiquent un arrangement de superstructure.

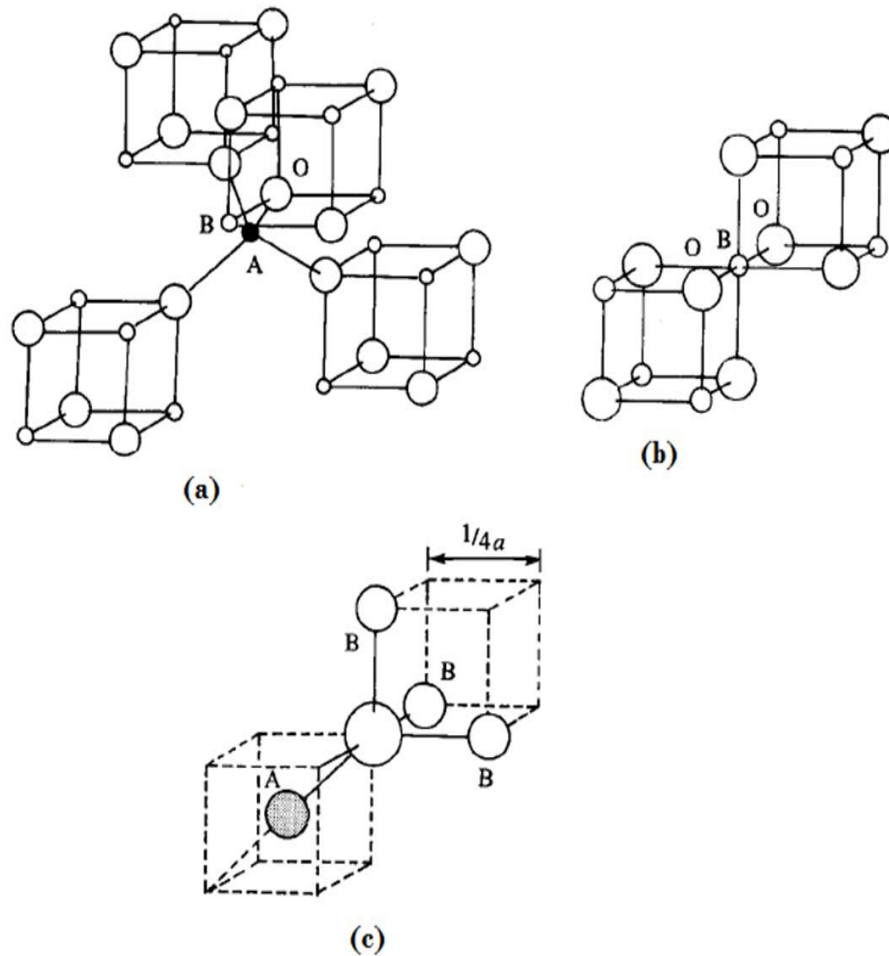


Figure I.5: Proches voisins de : (a) site tétraédrique,
 (b) site octaédrique et
 (c) un site d'anion.

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.6, 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 $(0.125, 0.125, 0.125)$ [6], comme origine de la maille élémentaire. Dans ce cas, la valeur idéale de u est 0.25.

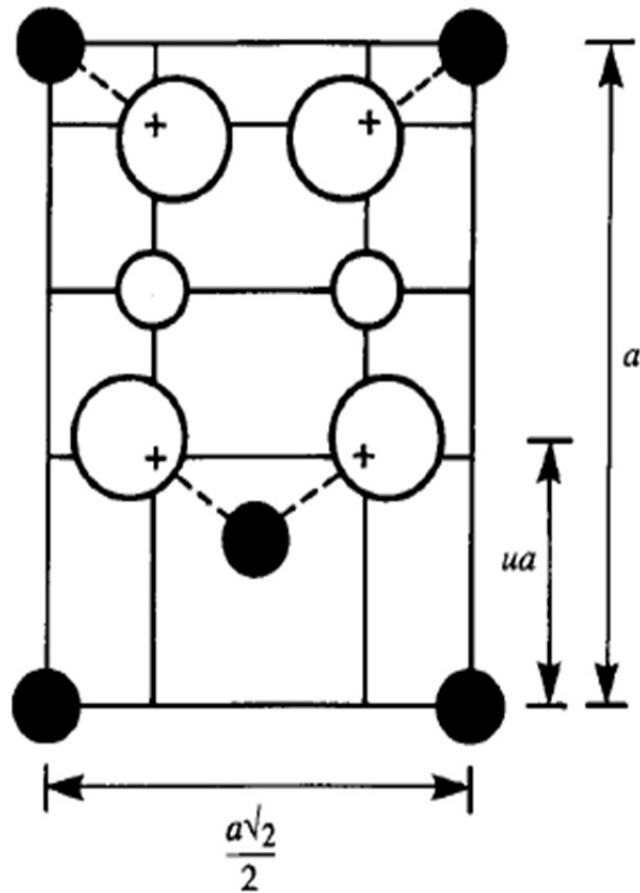


Figure I.6: Définition du paramètre de déformation u . 1/2 plan (-110) est montré, les atomes O sont déplacés le long de la direction $[111]$ due à la présence de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé, $u = 0.375$.

La position idéale n'est jamais presque réalisée, et la valeur de u pour la majorité des spinelles connus situés 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 grands 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 [7].

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)[6].

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

I.1.2 Groupes d'espace et symétrie ponctuelle :

Le minéral spinelle $(Mg^{+2})_A [Al_2^{+3}]_B O_4$. 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.7.

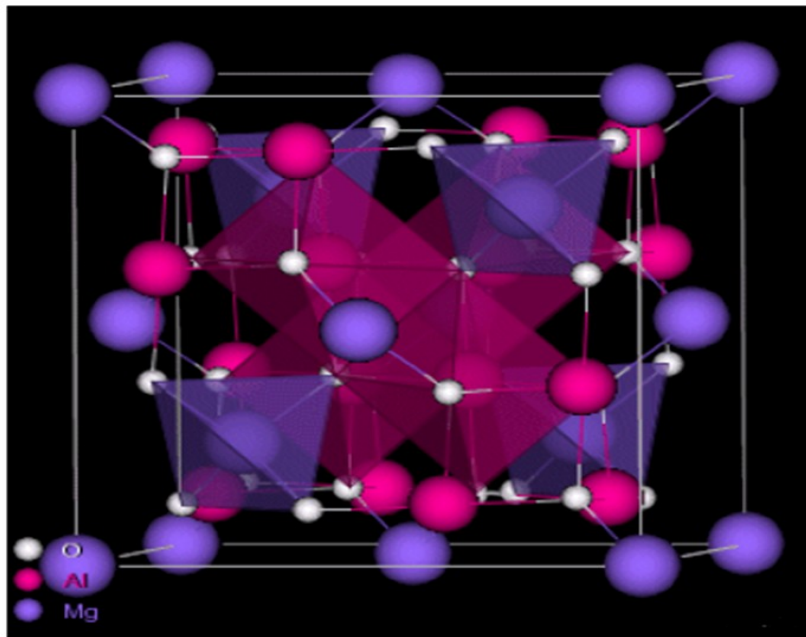


Figure I.7: Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$.

Sur la Fig.1.8 est représentée la structure spinelle avec les octaèdres BO_6 et les tétraèdres AO_4 [8].

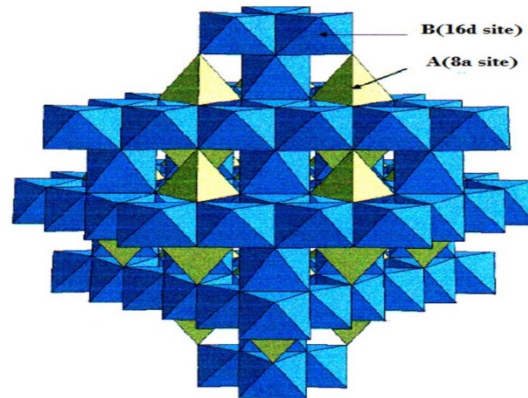


Figure I.8: Représentation de la structure spinelle directe AB_2O_4 où les cations A et B occupent respectivement les sites tétraédriques $8a$ et octaédrique $16d$, les atomes d'oxygène occupant les sommets des deux polyèdres (sites $32e$) [8].

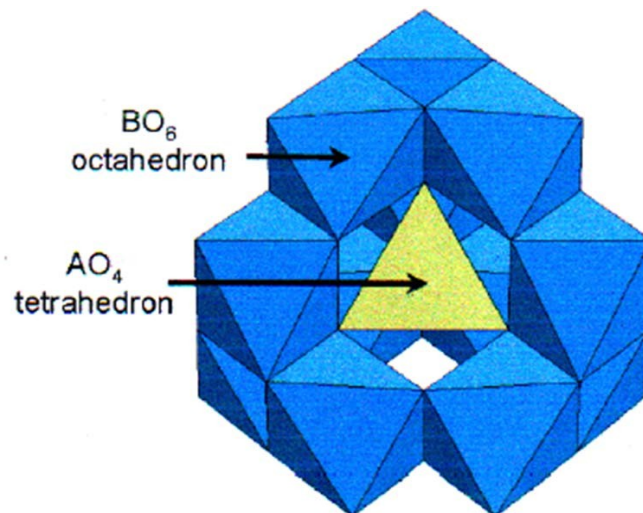


Figure I.9: Représentation de l'environnement du tétraèdre AO_4 dans la structure spinelle AB_2O_4 [8].

I.2. Spinelles normaux et inverses : Distribution des cations dans les spinelles :

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



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



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

Dans beaucoup de cas, une distribution intermédiaire de cation a été observé ; exemple :



où δ est le degré d'inversion, avec une valeur égale à zéro pour une distribution normale, et égale à un pour une distribution inverse. Généralement le degré d'inversion dépend de la technique de préparation, il convient donc de noter que δ ne peut être considéré comme propriété intrinsèque du spinelle; pendant qu'il peut être sensiblement changé par un traitement thermique approprié. Un exemple de $NiMn_2O_4$ est donné; où δ a une valeur de 0.93 après un refroidissement lent; mais moins de 0.75 après un recuit rapide de 950 °C en dessous de la température ambiante [9]. Les structures des spinelles présentent deux problèmes intéressants. D'abord, pourquoi des composés adoptent-ils la structure normale et d'autres la structure spinelle inverse ? [10] en second lieu, il y a des spinelles qui montrent des déformations de symétrie cubique. Ceci fait partie du problème plus général de déformations des structures plus symétriques qui a été mentionné en liaison avec la théorie Duchamp de ligand. Nous traitons ces points à leurs tours un peu plus tard (voir fig1.3). Les propriétés physiques des spinelles dépendent non seulement des types de cation dans la maille, mais également de leurs distributions dans les sites disponibles dans le cristal. Il est ainsi d'importance majeure de comprendre quels facteurs influencent l'occupation de site.

Dans des études concernant les spinelles, il s'est avéré que de différents cations de métal pourraient substituer dans la structure spinelle, avec la substitution selon les rayons ioniques des ions entre 0.4 et 1Å (à l'exception d' Ag^+). La préférence d'un ion d'occuper les sites tétraédriques ou octaédriques se justifie par des considérations diverses et il existe des préférences caractéristiques[9]. Les plus marquées sont celles des ions Zn^{2+} et Cd^{2+} pour les sites tétraédriques[11]; et celles des ions Ni^{2+} et Cr^{3+} pour les sites octaédriques. En fait, la compréhension et la prévision de la distribution de cation dans les spinelles ont été parmi les

problèmes les plus persistants en cristalochimie. La distribution de cation dans les ferrites choisis est donnée expérimentalement dans le Tableau I.2

Tableau I.2 : Distribution de cation, valeurs de paramètre de maille et U pour différents spinelles [12,13].

	Distribution	a (Å)	U
Normale	$(cd)[Fe_2]$	8.700	0.3935
	$(Zn)[Fe_2]$	8.442	0.3865
Inverse	$(Fe)[CoFe]$	8.350	0.381
	$(Fe)[CoFe]^a$	8.360	0.380
	$(Fe^{3+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]$	8.390	0.3798
	$Fe[Li_{0.5}Fe_{1.5}]$	8.330	0.3820
	$Fe[NiFe]$	8.330	0.3823
Mixte	$Mg_{1-\delta}Fe_{\delta}Mg_{\delta}Fe_{2-\delta}$	8.360	0.3820 ($\delta = 0.1$)
	$Mn_{1-\delta}Fe_{\delta}Mn_{\delta}Fe_{2-\delta}$	8.510	0.38 ($\delta = 0.85$)
	$Mo_{1-\delta}Fe_{\delta}Mo_{\delta}Fe_{2-\delta}$	8.500	0.3751 ($\delta = 0.5$)

Au-dessous de $760C^{\circ}$ le spinelle a une structure tétragone déformée, avec $a = 8.70 \text{ \AA}$ etc = 8.22 \AA [13].

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

- L'énergie élastique.
- L'énergie électrostatique (Madelung).
- Domaine de stabilisation de l'énergie cristalline.
- Effets de polarisation.

Dans le cas général, les deux premières énergies sont suffisantes pour déterminer l'énergie ionique totale, des oxydes de métal de non transition. L'énergie élastique se rapporte au degré

de distorsion dans la structure cristalline due à la différence des rayons ioniques supposant que les ions adoptent la forme sphérique. Des cations avec les rayons ioniques entre 0.225-0.4Å, devraient occuper les sites tétraédriques, alors que les cations ayant des rayons entre 0.4-0.73Å devraient entrer dans les sites octaédriques [14]. Puisque les cations trivalents sont plus petits que les divalents, une tendance vers l'arrangement inverse serait prévue. Les calculs détaillés de l'énergie de Madelung pour des spinelles prouvent que cette énergie dépend du paramètre u . Pour $u > 0.379$, la distribution normale est plus stable, alors que pour des valeurs plus basses de u , l'arrangement inverse possède une constante de Madelung plus élevée. La présence des deux types de cations des sites octaédriques dans les spinelles inverses mène à une contribution additionnelle à l'énergie de Madelung, si l'ordre à longue portée de ces cations de site B est établi (voir Fig. I.10). Puis la valeur critique de u devient 0.381; l'énergie électrostatique est plus élevée pour les spinelles normales si $u > 0.381$, et l'arrangement inverse des spinelles est plus stable pour $u < 0.381$. Les évaluations simples des contributions élastiques et électrostatiques sont fondées sur l'hypothèse des ions de symétrie sphérique avec seulement des interactions coulombiennes.

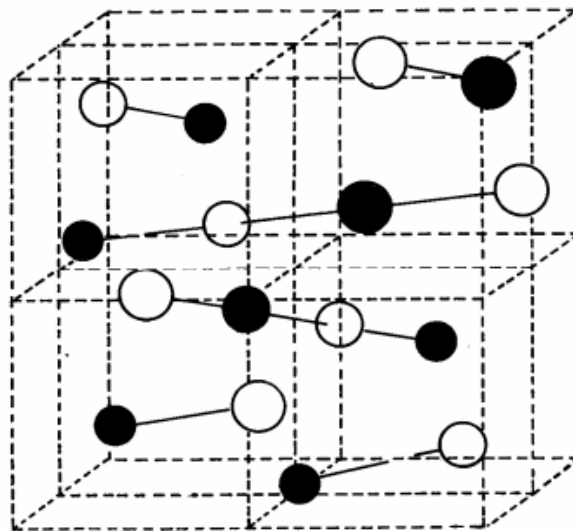


Figure I.10: l'ordre à long portée dans les spinelles inverses, résultant à partir de l'occupation alternée des sites octaédriques par deux types de cations, seulement les cations octaédriques sont montrés.

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

L'application de la théorie du champ cristallin à la compréhension de la préférence de site occupé par des cations a été suggérée la première fois par Romeijn (1953)[15]. Il est de même que bien connu, que la densité de charge des orbitales d Fig. I.11, interagit avec la distribution de charge de l'environnement dans lequel l'ion de transition est placé. Les cinq orbitales de d (généralement désignées par d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) n'ont plus la même énergie, mais sont dédoublées selon la symétrie du champ électrostatique produit par les anions de sites particuliers dans la maille. La physique donne une explication simple pour ce dédoublement, c'est la répulsion électrostatique entre les électrons de l'orbital d , et les électrons des orbitales des anions (qui l'entourent). Des aspects du groupe théorique de la théorie du champ cristallin sont passés en revue par Craknell (1975) [16]. Dans un domaine octaédrique, le niveau d'énergie du dédoublement mène à deux groupes d'orbitales, à un triplet inférieur formé par les orbitales d_{xy} , d_{yz} , et d_{zx} un plus haut doublet avec les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, (Fig. I.12). L'énergie du doublet est augmentée pendant que ces orbitales se dirigent directement aux anions, alors que l'énergie du triplet diminue, parce que les orbitales se dirigent aux régions de basse densité électronique. La différence d'énergie entre le triplet et le doublet est donnée par $10Dq$ ou Δ .

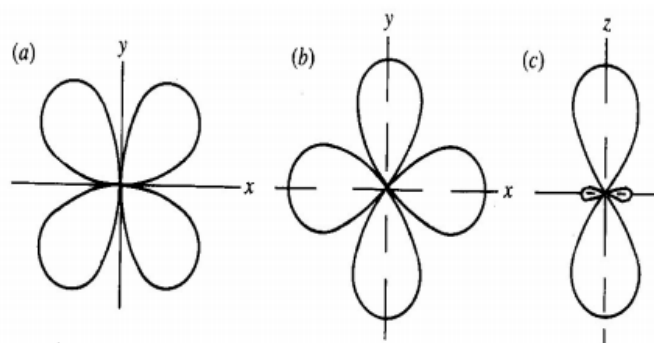


Figure I.11 : Géométrie spatiale des orbitales d : (a) d_{xy} , (b) $d_{x^2-y^2}$ et (c) d_{z^2} .

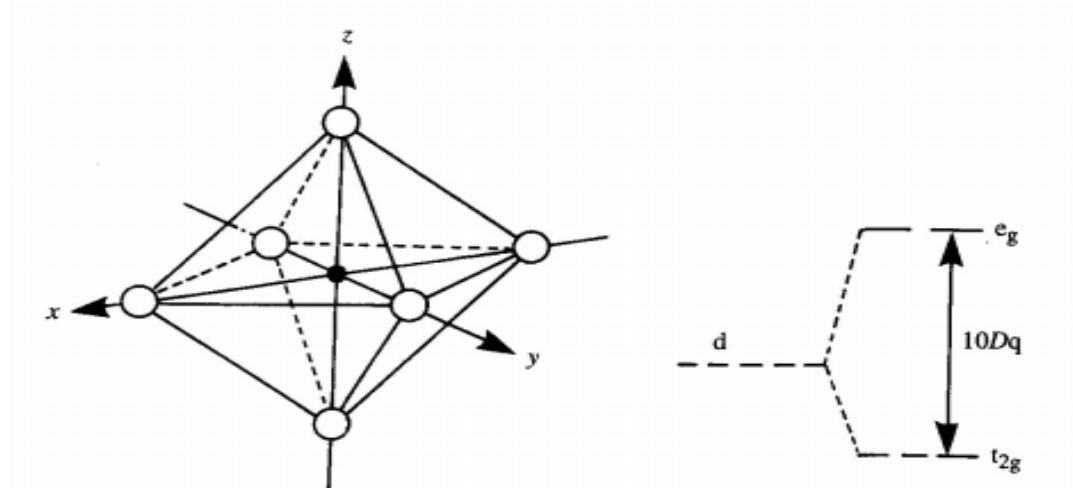


Figure I.12: Cation de métal de transition dans un domaine octaédrique et le diagramme de niveau d'énergie correspondant.

Les règles de Hund déclarent que les états d'électron avec le plus grand $(2S+1)$ sont les plus stables, et de ceux, le plus stable est celui avec le plus grand L . Ceci à une tendance à l'état élevé de spin (*HS*) c'est à dire avec le nombre le plus élevé d'électron spins dépariés. Pour d^1, d^2 et d^3 les cations dans les sites octaédriques, l'énergie à plus basse triplet est occupé par les électrons dépariés, l'état d^3 (V^{2+}, Cr^+, Mn^{4+}) a l'énergie de stabilisation la plus élevée, voir Tableau 1.5. Ni^{2+} Avec la configuration d^8 (le triplet occupé par les six électrons appariés et le doublet par deux électrons dépariés) sera également stable dans la coordination octaédrique.

Tableau I.3 : Energies de stabilisation du champ cristallin des cations de métal de transition en sites octaédriques et tétraédriques dans la structure spinelle [12].

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

^bJahn-Teller stabilisation additionnelle.

Dans le cas des sites tétraédriques, ce dédoublement est inversé, le doublet à une énergie inférieure que le triplet, Fig.I.13. La différence d'énergie de cations de coordination tétraédrique est une fraction (4/9) que ce pour la coordination octaédrique. Les orbitales d demie remplies (Mn^{2+} et Fe^{3+}) dans l'état élevé de spin ont une configuration sphérique de d avec une préférence particulière pour l'une ou l'autre coordination. Plusieurs études quantitatives [17, 18] ont permis une évaluation directe de l'importance de cette contribution aux distributions des cations dans les spinelles. Si l'énergie du dédoublement du champ cristallin est grande, elle devient plus favorable pour remplir le triplet inférieur des orbitales, de cette façon le spin total diminue. C'est la configuration bas-spin, Fig. I.14. L'ion Rh^{3+} ($4d^6$) dans la coordination octaédrique peut adapter la configuration $(t_{2g})^6$ (c'est à dire, avec les six électrons pariés dans le triplet inférieur), avec le moment magnétique total égal à zéro. L'état du haut- spin est $(t_{2g})^4 (e_g)^2$, qui peut être schématiquement indiqué comme :

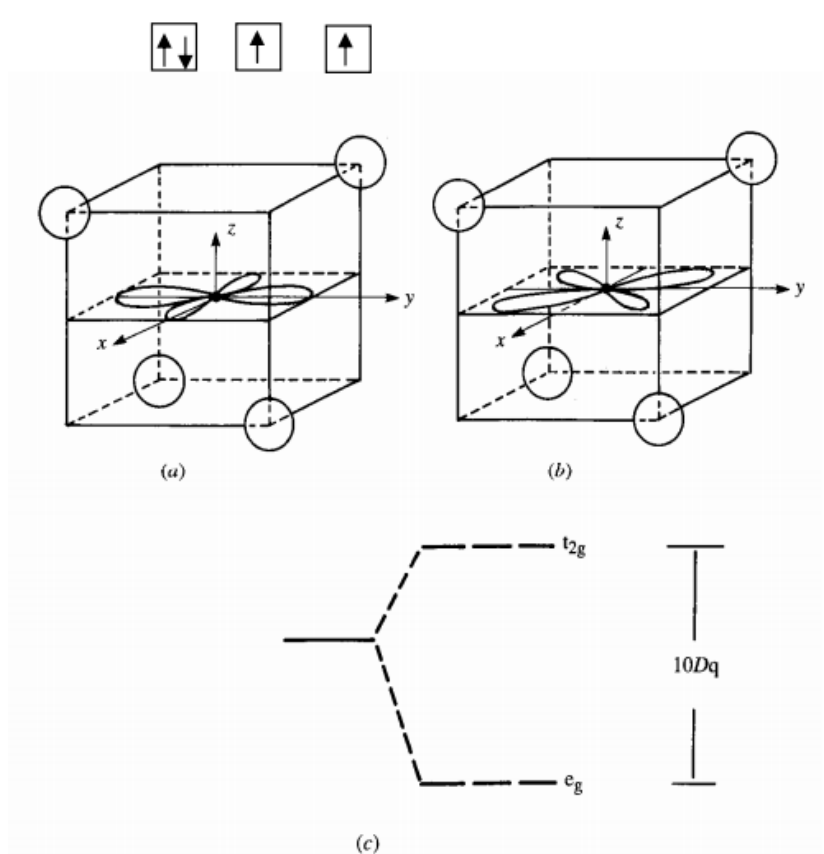


Figure I.13: Cation de métal de transition dans une coordination tétraédrique.

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

Il s'avère que la théorie du champ cristallin explique en juste tous les résultats expérimentaux dans les spinelles. En fait tous les chromites connus ont une distribution normale est compatible à la valeur élevée du domaine de stabilisation de l'énergie d'octaèdre calculé pour Cr ($s = 3/2$). Dans les ferrites l'arrangement dépend vraiment de cation divalent, puisque Fe^{3+} n'a aucune énergie de stabilisation du champ cristallin. Quand le cation divalente montre également aucune préférence claire, des ferrites avec δ entre zéro et une (ferrite mixte) sont obtenus. Il semble improbable, à première vue que la théorie du champ cristallin devrait pouvoir expliquer des distributions de cation quand sa valeur (vers 2 eV pour Cr^{3+} , la valeur la plus élevée dans les cations de métal de transition) est comparée à celle d'autres contributions, particulièrement l'énergie de Madelung. Les variations de u entre distribution normale et inverse sont certainement plus grandes que 0.005, mais il est évident donc l'influence dominante que si les paramètres de maille adaptent ces différences, menant à une énergie électrostatique totale pratiquement inchangée, l'influence de l'orbitale d de dédoublement devient dominante [19, 20].

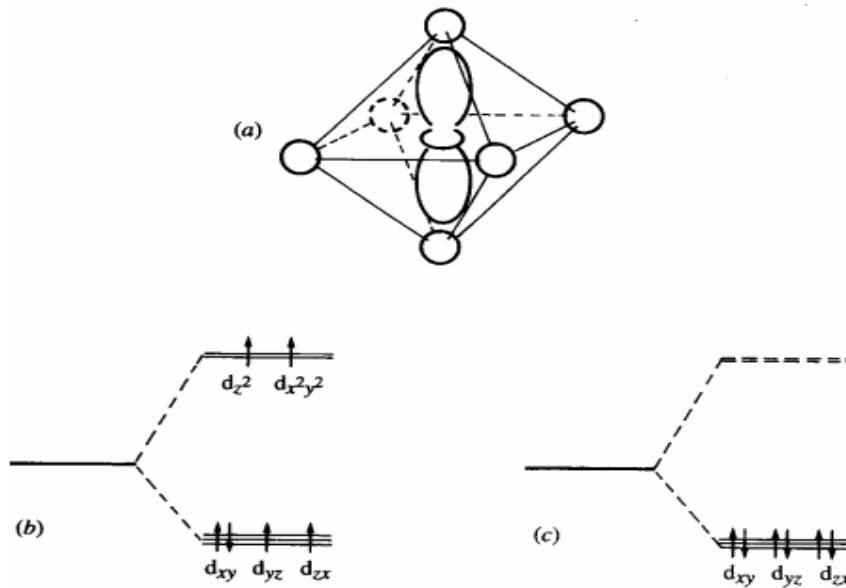


Figure I.14 : Effet de champ cristallin fort en configuration spin de Rh^{3+} ($4d^6$) : (a) l'orbital dans un site octaédrique d_{z^2} ;(b) configuration haut spin et (c) configuration bas spin

Le dernier facteur à discuter est l'effet de polarisation, peut-être simplement considéré comme degré de la densité de charges électroniques autour d'un ion, et peut résulter de beaucoup de causes. Les deux cas extrêmes, c'est à dire la distorsion négligeable et le déplacement efficace d'un ion vers son voisin, provoque un lien purement covalent et purement ionique, respectivement. En ce qui concerne des ions de métal de transition dans les spinelles, on s'attend à ce que seulement les ions de symétrie sphérique (d^5 et d^{10}) puissent montrer une tendance pour la covalence. Dans ce cas, les sites tétraédriques sont préférés. Les cations qui montrent l'affinité covalente pour les environnements tétraédriques sont Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} et plus fortement le Zn^{2+} et Cd^{2+} . Les spinelles précédant les cations précédents tendent donc à être inverses, alors que ceux avec les derniers tendent à être normaux. La configuration réelle est le résultat de beaucoup de facteurs agissant l'un sur l'autre; très souvent, la différence dans l'énergie totale entre les distributions normales et inverses est très petite, l'exemple typique est $NiAl_2O_4$ [21, 7], l'énergie de Madelung espérée pour une distribution normale $(Ni)[Al_2O_4]$, est 1.08eV; d'autre part, l'énergie de stabilisation du champ cristallin pour le Ni^{2+} en sites octaédriques (arrangement inverse) est 0.91eV. En conséquence, $NiAl_2O_4$ est un spinelle mixte, avec une valeur δ (0.7) près de la distribution au hasard (0.67). Dans les ferrites inverses,

l'occupation de site octaédrique pour deux types de cations (divalent et trivalent) peut mener à l'ordre à longue portée, ou (001) plans successifs des sites octaédriques sont occupés alternativement par des cations de D et de T. Dans ce cas, il y a deux sous réseaux ioniques sur les sites octaédriques Fig. I.15.

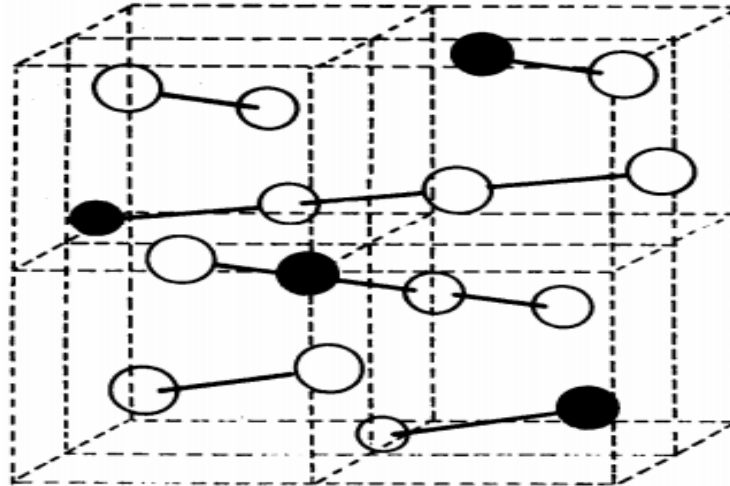


Figure I.15 : Ordre à longue portée dans les spinelles pour le rayon $1/3$ des cations en sites octaédriques.

Il y a également une évidence que quand le rapport des deux cations sur des sites B est $1/3$, l'ordre à longue portée peut être établi. Chaque rangée des cations octaédriques dans les directions (110) contient les cations B, Fig. I.16. Un exemple est $Fe(Li_0FeO)_4$; La transition à distribution aléatoire de Li et Fe sur les sites octaédriques B se produit entre 1008 et 1028 K. Un autre type d'ordre de cation peut se produire quand il y a un rapport de $1/1$ des cations sur les sites tétraédriques, dans la quelles les cations alternent sur ces sites. Cette structure a été observée dans $Li_{0.5}Fe_{0.5}(Cr_2)O_4$.

I.4. Spinelles géométriquement distordus, magnétite et magnésite:

La plupart des ferrites montrent une structure non cubique à basses températures et la structure spinelle à température élevée [22,23]. Les exemples des spinelles distordus avec

$c/a \leq 1$ (tétragone) sont Mn_3O_4 , $ZnMn_2O_4$, $NiCrO_4$ et $CuFe_2O_4$, $CuCr_2O_4$ [24, 25, 26,27, 28, 29,30], la magnétite Fe_3O_4 montre une déformation de symétrie cubique au-dessous de 120K, mais sa nature est associée à un phénomène d'ordre complexe. A l'exception de **magnésite**: et magnétite, toutes ces déformations peuvent être expliquées en termes d'effet Jahn-Teller [31,32]. Pour des ions de métal de transition d^4 et d^9 , une distorsion à partir de l'octaèdre régulier peut produire une stabilisation de l'énergie additionnelle. Pour les cations d^4 , et d'après les règles de Hund, le triplet inférieur et les orbitales d_z^2 sont occupées par les électrons dépariés; un simple mécanisme pour réduire la répulsion électrostatique dans la direction z doit prolonger l'octaèdre le long de l'axe, Fig. I.18, la structure devient tétragone avec $c/a \leq 1$, c'est le cas pour Mn_3O_4 , $ZnMn_2O_4$ (Mn dans les sites octaédriques) [33]. Cu est un cation avec d^9 avec toute les orbitales occupées à l'exception de l'orbital d_z^2 , où il y a seulement un cation d^4 . Les niveaux d'énergie sont également montrés dans Fig. I.18; le triplet est également dédoublé puisque l'élongation dans la direction z est accompagnée d'une petite contraction du plan x-y, de ce fait, une différence d'énergie entre les orbitales d_{yz} , d_{zx} et d_{xy} se produit

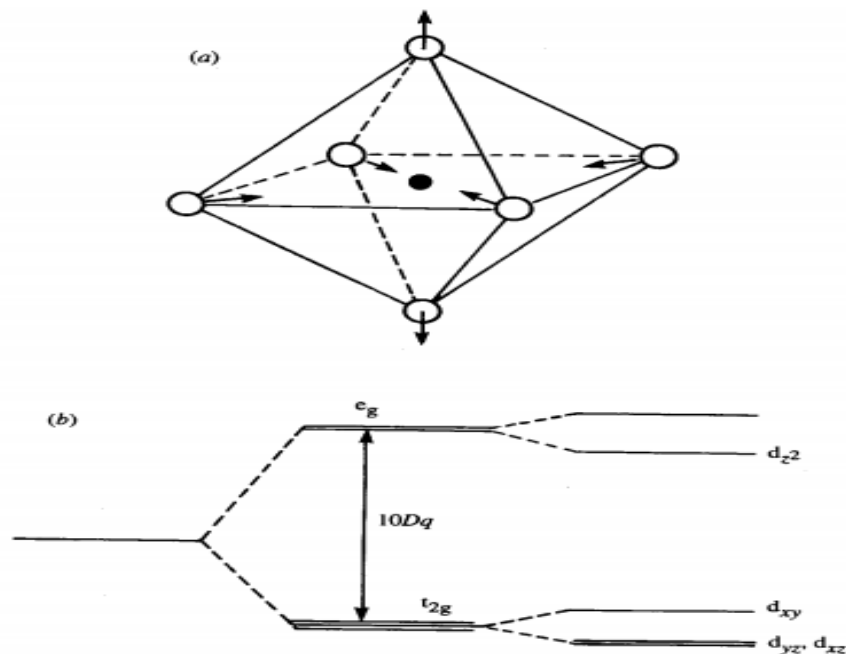


Figure I.16: (a) Déformation d'un octaèdre régulier le long de l'axe z pour produire $c/a > 1$ et

(b) Diagramme de niveau d'énergie correspondant.

Le tétraèdre peut également être tordu par la présence de cations d^8 et d^9 pour gagner l'énergie additionnelle de stabilisation [34]. Une distorsion de $c/a > 1$, produit un dédoublement additionnel du triplet du doublet de telle manière que l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ devienne plus stable, aussi bien que l'orbitale d_{xy} dans le triplet.

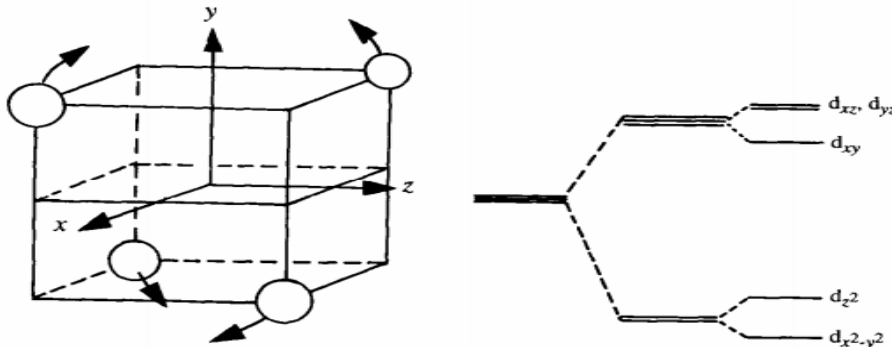


Figure I.17: Distorsion du tétraèdre d'un octaèdre pour produire $c/a > 1$ et le diagramme de niveau d'énergie correspondant.

I.5. Propriétés des matériaux ferrite de spinelle :

I.5.1. Propriétés électriques :

Les modes de conduction électrique des oxydes de métaux de transition sont régis par le comportement des électrons externes, c'est-à-dire ceux placés à la périphérie de couches ou sous-couches atomiques complètement remplies. Deux grandes théories [35] 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.

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.4 recense les différents moments à saturation obtenus sur les différentes ferrites lorsque le modèle colinéaire de Néel est considéré. On remarque un accord entre la valeur expérimentale et théorique dans la plupart des ferrites, excepté le cas du cobalt où la contribution orbitale est loin d'être négligeable.

Tableau I.4 : Valeurs des moments à saturation 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.5. Notons que dans les ferrites mixtes de zinc, elle décroît lorsque le taux de zinc augmente. Ainsi pour les ferrites de nickel-zinc utilisées en radiofréquence ($f > 1\text{MHz}$), la température de Curie varie de 585°C (NiFe_2O_4) aux environs de 100°C (ferrite $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$) [36].

Tableau I.5 : 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-} [37]. 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 [38,39]. En conséquence, l'intensité du couplage dépend de la nature des deux cations, mais aussi de la longueur et de l'angle de liaison $M-O-M$. Plus celui-ci est proche de 180° , plus le couplage est fort. Plus les liaisons sont longues, moins le couplage est fort.

L'ordre magnétique résulte de la nature Ferro- ou antiferromagnétique des couplages ainsi que de l'intensité des couplages de super-échange entre cations des sites A et B (couplage $A-B$), entre cations de sites A (couplage $A-A$) et entre cations de sites B (couplage $B-B$). Dans le cas où les interactions magnétiques sont limitées aux premiers voisins, les deux couplages $A-B$ (toujours antiferromagnétique) et $B-B$ (le plus souvent antiferromagnétique) sont prépondérants. Une illustration de la configuration d'interactions est décrite sur la Fig. I.18.



Figure I.18: Couplage de super-échange les plus intenses dans une structure spinelle.

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

Références :

- [1] C. A. Jouenne –*Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux*–Ed. Septima, Paris (1990).
- [2] D. Fiorani .*Phys. Re.*B301776 (1984).
- [3] D. W. Richerson, *Processing, and Use in Design*-2nd Ed. The University of Utah(1992).
- [4] G. Aliprandi, Ed. Septima, Paris (1996).
- [5] S. Brice-Profeta, *Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie* (2004).
- [6] R. Valenzuela, *A Working Approach*–Ed. Saunders Company (1973).
- [7] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, –*Materials Science and Technology B* 3(1994).
- [8] C. Chazel, *Thèse de doctorat, Université BORDEAUX* (2006).
- [9] M. Wakaki, K. Wakamura et T. Arai *Books 1* (2001).
- [10] G. Garg, S. Bobev et A.K. Ganguli, *Solid State Ion.*146195–198(2002)
- [11] S. Krupicka et P. Novak, 3. Amsterdam: North-Holland, (1982).
- [12] R. Valenzuela; *University of Mexico* (1993).
- [13] Shang-Di Mo, Lizhi Ouyang, W. Y. Ching, Isao Tanaka, Yukinori Koyama et Ralf Riedel. *Phys. Rev. Letter.*83, 24 (1999).
- [14] E. J. Verwey, P. W. Haayman, et F. C. Romeijan, *J.Chem. Phys*, 15 (1947).
- [15] M. Iizumi, T. F. Koetzle, G. Shirane, S. Chikazumi, M. Matsui, et S. Todo, *Crystallogr. Cryst. Chem.* 38 (1982) 2121-2133.
- [16] J. M. Zuo, J. C. H. Spence, et W. Petuskey, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8451-8464.
- [17] P. W. Anderson, *Phys. Rev*, 102 (1956) 1008-1013.
- [18] J. Garica, G. Subias, M. G. Proietti, H. Renevier, Y. Joly, J. L. Hodeau, J. Blasco, M. C. Sanchez, et J. F. Berar, *Phys. Rev. Lett*, 85 (2000) 578-581.
- [19] C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, et Z. J. Zhang, *J.Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 6263-6267.
- [20] A. A. Pandit, S. S. More, R. G. Dorik et K. M. Jadhav *Bull. Mater. Sci* 5 (2003) 517-521.

- [21] V. Baron, J. Gutzmer, H. Rundlof, et R. Tellgren, *American Mineralogist*, 83 (1998) 786 - 793.
- [22] Sun-Sik Shin, Dong-Won Kim, et Yang-Kook Sun, *Bull. Korean Chem. Soc.* 5 (2002) 23.
- [23] S. Klemme et J.C.V. Miltnburg, *Phys. Chem Minerals* 29 (2002) 663-667.
- [24] S. Roy, & J. Ghose, *Mater. Res. Bull* 10/11, (1999) 180-1811.
- [25] O. Crottaz, F. Kubel et H. Schmid, *J. Matter. Chem.*, 7(1) (1997) 143-146.
- [26] W. A. Dollase et H. Sr. C. O'Neill, *Acta Cryst. C* 53 (1999) 675-659.
- [27] C. Vargas-Hernandez, B. Acevedo-Frias, F. F. Serrano-Suarez, *Super y Vacio* 9, (1999) 222-225.
- [28] A. Ilic, B. Antic, D. Poleti, D. Rodic, I. P. Prelevic et Lj. Karanovic. *J. Phys. Condens. Matter* 8, (1996) 2317-2325.
- [29] J. H. Westbrook & R. L. Fleister. *Westbrook and Fleischer (England 1995)*.
- [30] F. Gaum, (Lyon 28 Juin -3 Juillet 1976).
- [31] V. N. Antonov, V. P. Antropov et B. N. Harmon, *American Phys Society.* (1999) 0163-1829.
- [32] A. S. Wills, N. P. Raju, C. Morin et J. E. Greedan, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1963-1941.
- [33] D. Mandrus, V. Keppens, & B.C. Chakoumakos, *Mat. Res. Bull*, 34 (1999) 1013-1022.
- [34] B. Gillot, V. Nivoix, *Mat. Res. Bull* 34 (10-11) (1999) 1735-1747.
- [35] J.B. Goodenough, *Collection monographies de chimie minérale*, Gauthier-Villars (1971).
- [36] V. A. M. Brabers, *Elsevier science, North Holland* 8 (1995).
- [37] D. Givord, *coll Lecture Notes in Physics. Springer* 565 (2001).
- [38] J. B. Goodenough, *Phys. Rev* 171 (1968).

Chapitre II

La théorie de fonctionnelle de la densité DFT

II.1. Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes des électrons et des 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 [5].

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de physique quantique, comme l'est la loi de Newton en physique classique. On la retrouve pour décrire des phénomènes assez variés que ce soit dans l'optique quantique (propagation d'un faisceau de laser), la physique atomique (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein) 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 [17].

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

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

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

Tel que :

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

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

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

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

($\vec{R}_{N\alpha} = 1 \dots N\alpha$) sont les coordonnées des noyaux, $N\alpha$ est le nombre des atomes dans le système.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} & (T_e + T_z + U_e + U_z + U_{e-z}) \psi \left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_{\alpha}} \right) \\ & = E \psi \left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_{\alpha}} \right) \end{aligned} \quad (\text{II-9})$$

L'équation de Schrödinger (II.1) contient $3(Z+1) N\alpha$ variables, $N\alpha$ étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, en posant $Z=14$, le nombre des variables sera égal 2.10^{24} . Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant à un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

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

Plusieurs approximations ont été introduites pour faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger basées, en premier lieu, sur la diminution du nombre de particules du système étudié. La première d'elles est celle de l'approximation de Born-Oppenheimer [1].

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

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

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

Avec :

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

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

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

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

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

L'équation de Schrödinger s'écrit alors:

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

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

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

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

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

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

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

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

Avec :

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

Tel que :

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

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

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

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

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

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

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

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

Avec

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

Le système d'équation (II-17) se résout de manière auto-cohérente. Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron. Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock[5], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [5].

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

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

Cette approximation à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électron comme les petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficile à appliquer.

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

Le concept 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 $\rho(\vec{r})$.

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

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

La théorie de la fonctionnelle de densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de *Thomas-Fermi*. La théorie de *Thomas-Fermi* considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ crée par l'ensemble des noyaux fixes [8]. L'énergie totale du système se constitue par :

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

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnés comme suit [6] :

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

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

Un peu plus tard, Dirac[9] a proposé que les effets d'échanges soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. Toutes ces approximations auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de densité.

II.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

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

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

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

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

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

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

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

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

Les deux théorèmes sont comme suit :

Théorème 01 :

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

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

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

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

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

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

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité, $F(\rho)$, indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. On fait appel à l'approximation de **Hartree**, on trouve :

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

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

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

Théorème 02 :

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

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

Hohenberg et **Kohn** ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E(\rho_0)$ et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

II.5.3. Les équations de Kohn-Sham :

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques Ψ_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 [7] :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Donc la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

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

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

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

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \Phi_i(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II .36})$$

$\Phi_i(\vec{k}, \vec{r})$: 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 aux coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées 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 :

$$(H - \Phi_i S) C_{ij} = 0 \quad (\text{II -37})$$

$$H_{ij} = \int dv \Phi_j H \Phi_i \quad (\text{II -38})$$

$$S_{ij} = \int dv \Phi_i \Phi_j \quad (\text{II -39})$$

H : Représente la matrice hamiltonienne.

S_{ij} : La matrice de recouvrement.

Le terme d'échange-corrélation a son origine dans l'interaction électron-électron, et sa connaissance est nécessaire pour l'étude du système électronique. Il faut cependant noter que $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ n'est connu qu'approximativement [10].

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

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

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

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

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II -41})$$

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

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho] \quad (\text{II -42})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [12] :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II -43})$$

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 [13] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II -44})$$

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 [14,15]. 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*[16].

II.8. L'auto-cohérence dans les calculs :

Les équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la figure II.1.

En introduisant une densité de départ ρ_{in} , l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S)C_i = 0$ (\mathbf{H} représente la matrice hamiltonienne et \mathbf{S} la matrice des recouvrements) est diagonalisée en assurant quelles orbitales sont ortho normales. Une nouvelle densité ρ_{out} est calculée en utilisant l'équation (II-25), si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II -45})$$

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

α : Un paramètre de mélange (mixage).

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

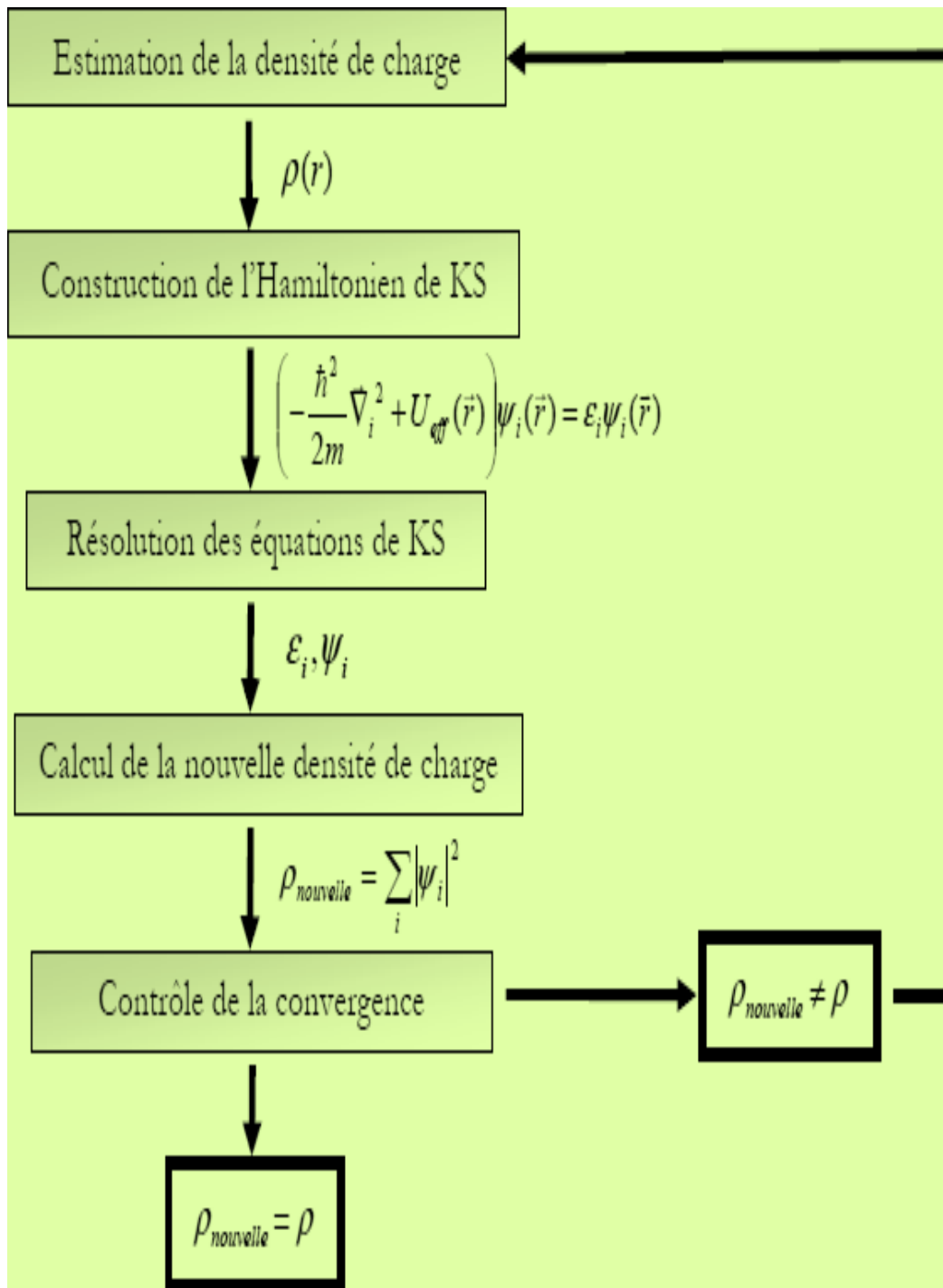


Figure II.1: L'organigramme du calcul self consistant de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Références:

- [1] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz. *Comp. Phys. Commun.* 59, 399(1990).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864(1964).
- [3] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 89(1928).
- [4] V. Fock. *Z. Phys* 62 (1930) 795.
- [5] J. Hernández calderon, *New York*. 113-170(2002).
- [6] E. Fermi. *Z. Phys.* 48 3(1928).
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 1133(1965).
- [8] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc* 23 542(1927).
- [9] P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26 376(1930).
- [10] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW methods: a step-by-step introduction (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U Leuven, Belgium)* (2002).
- [11] L.J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* 145 561(1966).
- [12] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 542(1927).
- [13] A. Boumaza, *Thèse de Doctorat, Université de Badjimokhtar*(2014).
- [14] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 6671(1992).
- [15] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 48 4978 (1993).
- [16] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* 40 (1989) 1997.
- [17] C. Kittel. 5^e édition Dunod. (1996).

Chapitre III

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

III.1. Introduction :

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées est développée par Andersen [1], la méthode (FP-LAPW) constitue une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2]. Ainsi, avant de la décrire, nous allons tout d'abord présenter la méthode APW. Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions.

La première région est la sphère du Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et des harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères. Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2K développé par Blaha et Schwarz [3], basé sur la méthode FP-LAPW.

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

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (*Augmented Plane Wave*) [4] dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation *Muffin-tin* pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

- La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères «*Muffin-Tin*» (MT) de rayon $R\alpha$, le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales «solution de l'équation de *Schrödinger*».

- La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (Figure III-1)

Dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées :

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

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

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

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

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

G : est le vecteur du réseau réciproque.

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

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

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

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

Où E_l : paramètre d'énergie.

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

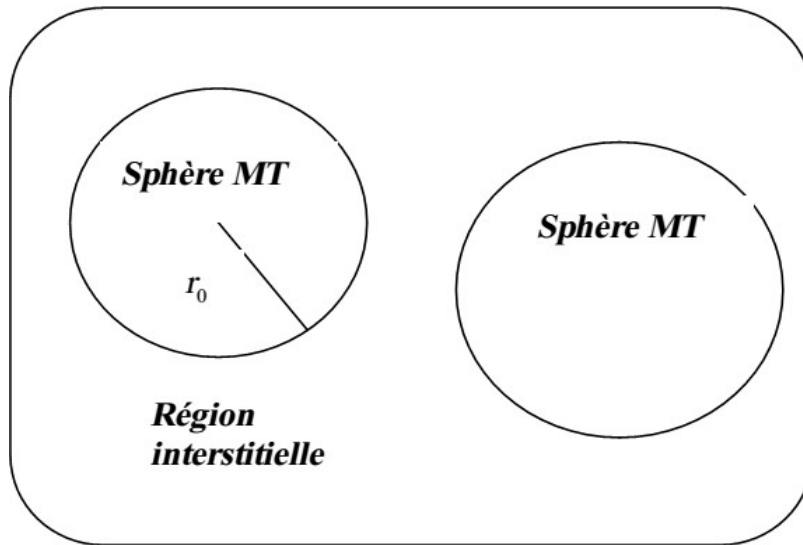


Figure III.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

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

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

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

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

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

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

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes

existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques[8], nous trouvons que :

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

J_l : La fonction de **Bessel** et C_G sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r_l est son rayon. Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients variation els 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 APW_S sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . Ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (III.3) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [7], ainsi que celui de Koelling et Abrman [9]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

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

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

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

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 [10] :

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

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

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

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

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

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

III.5. Détermination des fonctions de base :

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 :

- 1- Les fonctions radiales $\dot{U}_l(r)$ et $U_l(r)$. Il Ya deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.
- 2- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

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

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

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

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies des bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant.

C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état du cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation:

- ✓ L'usage des fenêtres d'énergies multiple.

✓ L'utilisation d'un développement en orbitales locales [21].

III.6.1. Les fenêtres d'énergies multiples :

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

Cette procédure de traitement est illustrée dans la Fig. III.2.

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

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

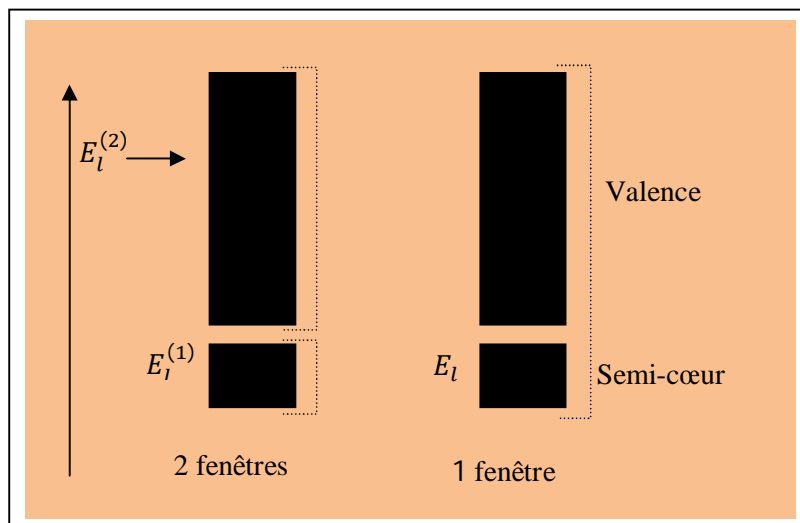


Figure III.2: Les fenêtres d'énergies multiples.

III.6.2. La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode (LAPW) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre

d'énergie. Singh [18] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\Phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r)(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r)(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{array} \right\} \quad \text{(III-8)}$$

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.6.3. Développement en orbital local :

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

$$\Phi_{lm} = \left[A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + \dot{U}_l(r) B_{lm}(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) \quad \text{(III-9)}$$

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

III.6.4. Méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquiert toutes deux une limitation importante [19]. ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW.

Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux

valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variation elle 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. L'algorithme de *Wien2k* :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode *APW+lo*, implémentée dans le code *Wien2k* [20]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

- ***NN*** : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- ***LSTART*** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

- **SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion *LM* pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** : Il génère une maille *k* dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle *SCF* par la superposition des densités atomiques générées dans *LSTART*.

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

- **LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.
- **LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Calcul les densités de valence.
- **LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.
- **MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Alors en partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, *Wien2k* va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto-cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme **LAPW0**), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (**LAPW1**). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (**LAPW2**), ainsi que la densité de charge des états de cœur (**LCORE**). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme **MIXER** qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, **LAPW1**, **LAPW2** et **LCORE** sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La Fig. III.3 résume le fonctionnement et la structure de *Wien2k*.

Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie ΔE pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de 6 à 8Ry 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 \vec{K} qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre $R_{M.T}^{min} \times K_{max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de *Bloch* assez important.

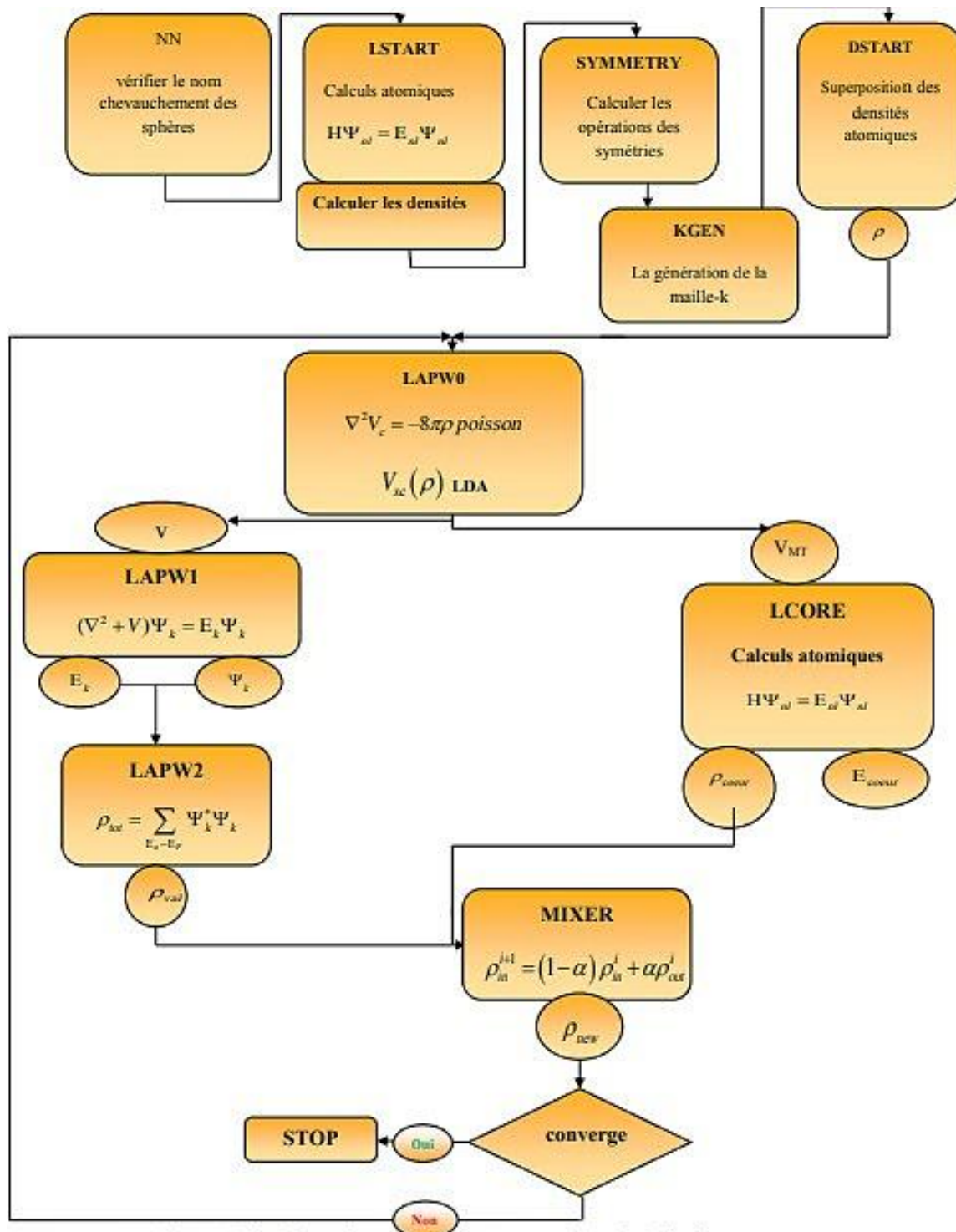


Figure III.3: L'organigramme des programmes du code Wien2K.

Références :

- [1] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060(1975).
- [2] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 5 N, 846(1937).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, *Comp. Phys. Commun.* 59, 399(1990).
- [4] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51 846(1937).
- [5] J. Korringa, *Physica* 13 392(1947).
- [6] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124 1786(1961).
- [7] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 3060(1975).
- [8] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 3060(1975).
- [9] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* 47 9881(1993).
- [10] S. Cottenier, ISBN 90807215 1-4(2002).
- [11] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44 7451(1991).
- [12] S. Goedecker, K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42 8858(1990).
- [13] R. Gaspar, *Acta Phys.* 3 85(1954).
- [14] T. Takeda, J. Kubler, *J. Phys. F* 5661 (1979).
- [15] J. Petru, L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 35 62(1985).
- [16] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 34 694(1984).
- [17] G. R. Evans, M. I. Drby, *J. Phys. F* 14 1671(1987).
- [18] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 43 6388(1991).
- [19] E. Sjösted, L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Commun* 15 114(2000).
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, *WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties*(Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) (2001).
- [21] D. Singh, *L. NORDSTRÖM Planewaves, pseudopotentials and the LAPW-method*, Springer, ISBN 0-387-29684-0. 2ème Edition, (2006).

Chapitre IV

Résultats et discussion

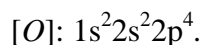
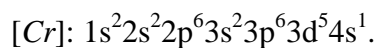
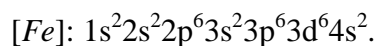
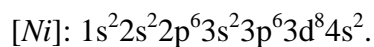
IV. Résultats et discussions

IV.1.Introduction :

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

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales des composés spinelles FeCr_2O_4 et NiCr_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), et enfin les propriétés magnétiques.

La configuration électronique de chaque élément est :



IV.2.Méthode de calcul :

Dans notre travail, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k qui est une implémentation de la méthode (FP-LAPW) dans le cadre de la (DFT). On a effectué des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbita est négligé).

Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

- L'approximation de la densité locale (*LDA*:localDensity Approximation) paramétrées par Perdew et Wang [1].
- L'approximation du gradient généralisé (*GGA* : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [2].

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 RMT 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) $RMT.K_{\max} = 8$ (RMT est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et K_{\max} est la valeur maximale du vecteur d'onde utilisé dans le développement en ondes planes des fonctions propres). On considère que les calculs auto cohérents (self-consistent) sont convergés lorsque l'énergie totale est stable. Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de la charge soit stable à moins de 1mRyd.

Le nombre de points spéciaux utilisé dans nos calculs a été déterminé par des tests de convergence. Ces tests ont été effectués par le calcul de la variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de points k . Le nombre de points k choisi pour la suite des calculs est le plus petit nombre pour lequel la convergence est atteinte. Pour l'intégration on utilise une maille de 1000 k -points dans la première zone de Brillouin. Les rayons des atomes utilisés dans les calculs sont représentés sur le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Les valeurs de $R_{M.T} \times K_{\max}$, K_{\max} , $R_{M.T}(X)$ tel que $X=Fe, Ni, Cr$ et O du composés $FeCr_2O_4$ et $NiCr_2O_4$ dans la phase cubique.

<i>Le composé</i>	<i>Approximation</i>	R_{MT}	$R_{M.T} \times K_{max}$	K_{points}
FeCr₂O₄	GGA	Fe : 1.8900 Cr : 1.9300 O : 1.6200	8	1000
	LDA	Fe : 1.8900 Cr : 1.9300 O : 1.6200	8	1000
NiCr₂O₄	GGA	Ni :1.9100 Cr :1.8800 O :1.6400	8	1000
	LDA	Ni :1.9100 Cr :1.8800 O :1.6400	8	1000

D'après le tableau, nous remarquons que les deux composés ont la même valeur de (RMT *K_max) de l'ordre 8 et pour les valeurs de K_{Points}, on remarque aussi qu'elles ont les mêmes valeurs pour les deux composés à 1000.

IV.3. Les propriétés structurales des composés *FeCr₂O₄* et *NiCr₂O₄* :

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 du gradient généralisé (GGA) [2] et LDA [1]. Nous avons effectué à l'aide du code *Wien2K* [3] un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage de la valeur expérimentale. Pour déterminer les paramètres d'équilibre tels que le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de Murnaghan [4] donnée par :

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

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

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

Où

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

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

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

IV.4. La structure cristalline des composés $FeCr_2O_4$ et $NiCr_2O_4$:

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

Les composés $FeCr_2O_4$ et $NiCr_2O_4$ cristallisent dans une structure tétragonale centrée sur le corps avec le groupe d'espaces $I4_1/amd$.

La représentation schématique de la structure $FeCr_2O_4$ et $NiCr_2O_4$ est comme suit :

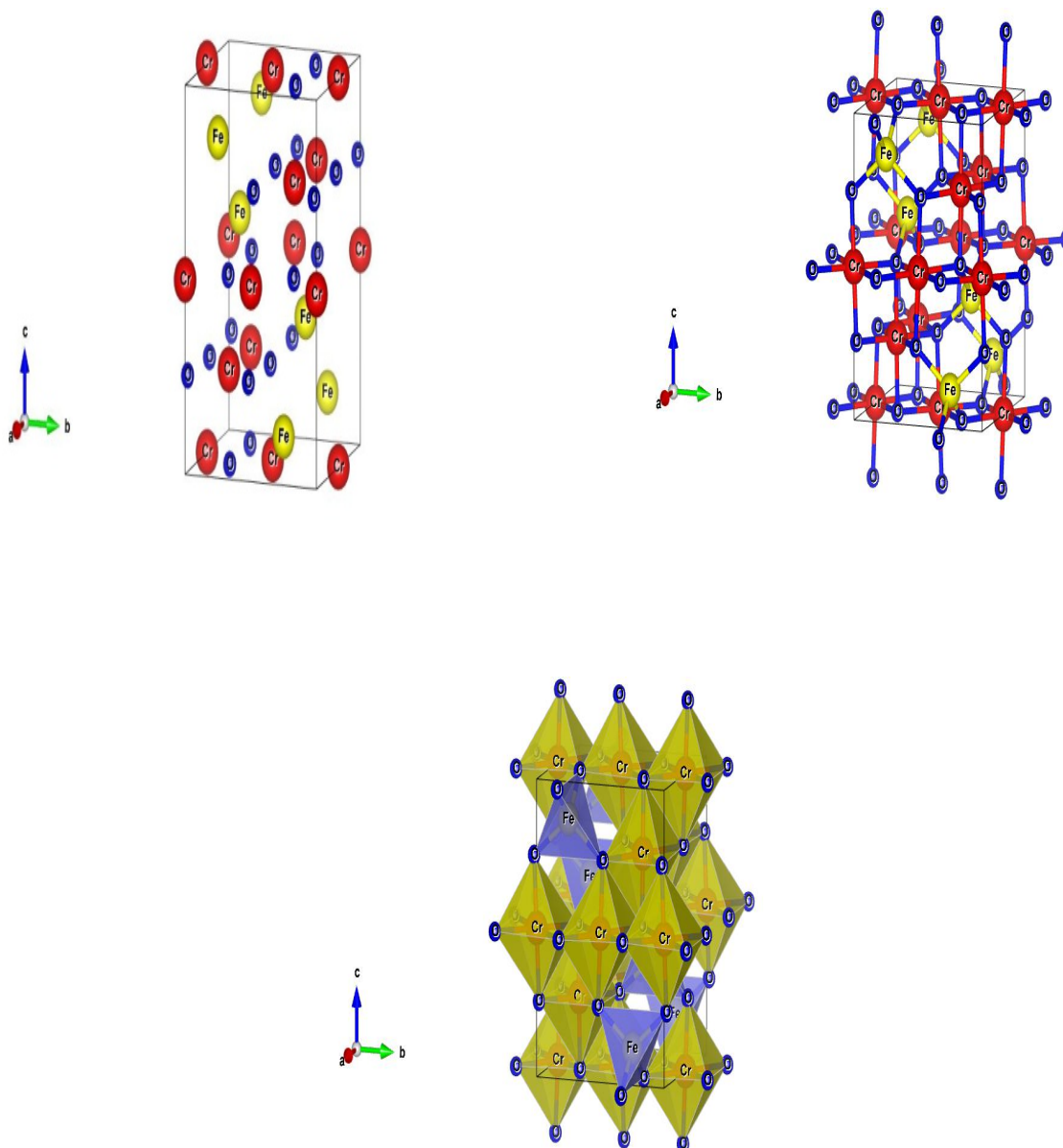


Figure IV.1.:La structure cristalline pour le composé FeCr_2O_4 et les sites octaédriques et tétraédriques. *Fe*: jaune, *Cr*: rouge, *O*: bleu.

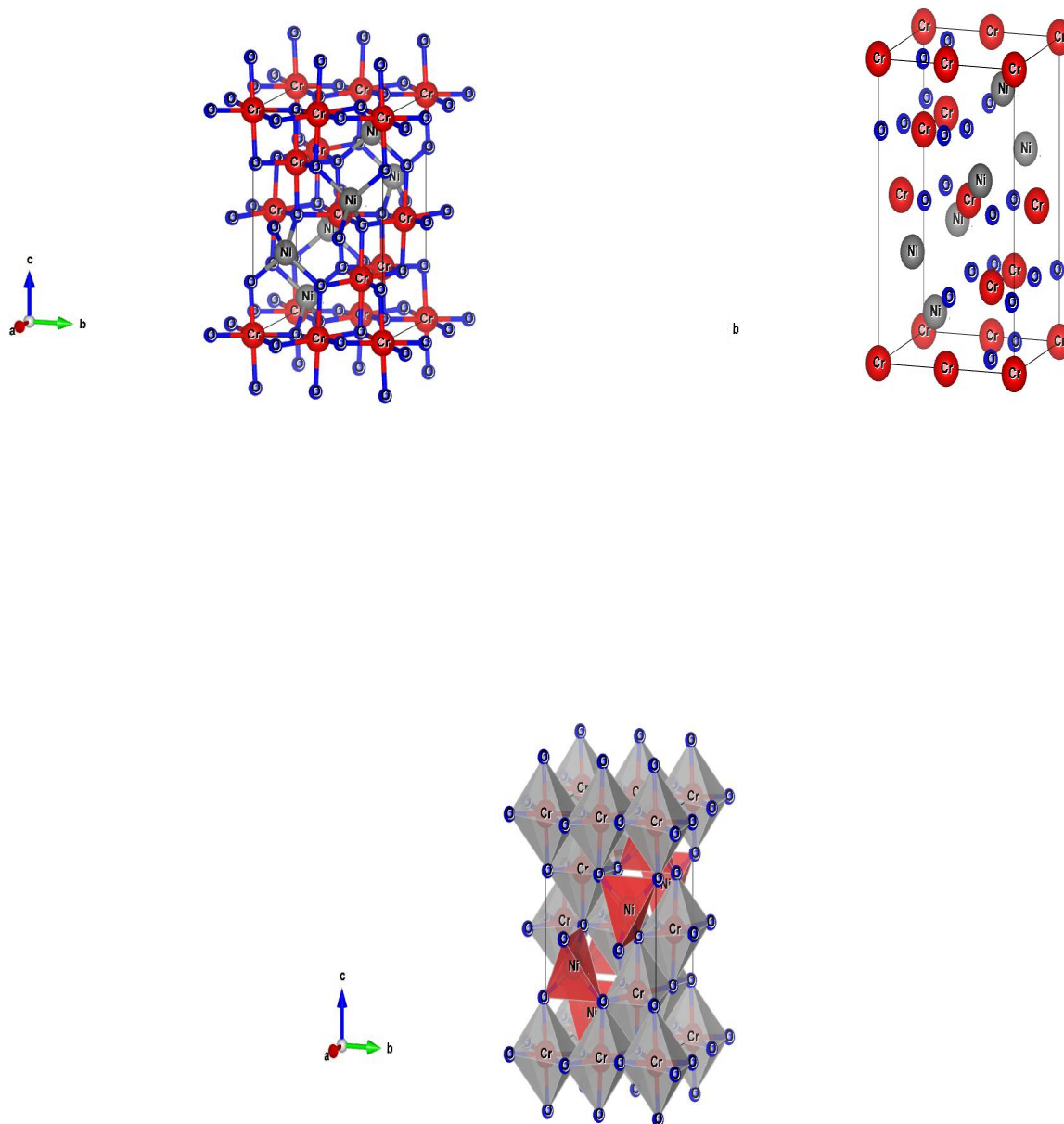


Figure. IV.2. : La structure cristalline pour le composé NiCr_2O_4 et les sites octaédriques et tétraédriques. Ni : gris, Cr : rouge, O : bleu.

IV.5. Paramètres de réseau :

Nous concentrons notre attention sur la structure cristalline importante du point de vue technologique pour les deux composés spinelles FeCr_2O_4 et NiCr_2O_4 . Dans cette étude la phase tétragonale est complètement relaxée pour tous les volumes en utilisant l'optimisation de la force. Dans Tableau. IV.2, nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau, le module de compressibilité et l'énergie totale minimale et le volume, calculées de façon ab-initio en utilisant la GGA et la LDA. Les données calculées sont en bon accord avec les expériences et les travaux théoriques précédents [5,6].

Tableau IV.2: Les valeurs du paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et, ainsi que l'énergie minimale $E_{\text{min}}(\text{Ry})$ et le volume V_0 .

Le composé	Les paramètres	GGA	LDA	Expr	Erreur relative	
					GGA	LDA
FeCr₂O₄ <i>I4₁/amd</i>	a (Å)	5.9252	5.7668	8.46 [5]	2.72%	5.55%
	C(A°)	8.2123	8.0015	8.21 [5]	2.39%	5.08%
	c/a	1.3859	1.3879	0.97 [5]	/	/
	B(GPa)	215.4	241.0	/	/	/
	B'	4	5	/	/	/
	V₀	969.6	936.5	/	/	/
	E_{min}(Ry)	-14686.0	-14670.8	/	/	/
NiCr₂O₄ <i>I4₁/amd</i>	a (Å)	5.7264	5.6482	8.18 [6]	2.3%	3.8%
	c(A°)	8.4150	8.2976	8.55 [6]	3.8%	5.3%
	c/a	1.4695	1.4690	1.04 [6]	/	/
	B(GPa)	212.9	241.4	/	/	/
	B'	5.99	4.83	/	/	/
	V₀	944.4	906.2	/	/	/
	E_{min}(Ry)	-15677.6	-15662.2	/	/	/

D'après les résultats de ce tableau, on a observé que :

- ✓ Les valeurs de paramètre de maille expérimentales pour les deux composés FeCr_2O_4 et NiCr_2O_4 sont en accord avec nos calculs théoriques calculé soit par la GGA ou bien par la LDA.
- ✓ 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 [4] peut être dérivée. Le module de compressibilité B_0 du composé FeCr_2O_4 est jugée 215.4 (241.1) GPa avec sa dérivée $B'=4$ (5) et le volume d'équilibre de la cellule unitaire $V_0 = 969.6(936.5) \text{ \AA}^3$ à l'aide des approximations GGA(LDA). Et le module de compressibilité B_0 du composés NiCr_2O_4 est jugée 212.9 (241.4) GPa avec sa dérivée de la pression $B'=5.99$ (4.83) et le volume d'équilibre de la cellule unitaire $V_0 = 944.4 (906.2) \text{ \AA}^3$ à l'aide des approximations GGA (LDA).
- ✓ D'après le Tableau IV.2, il est démontré que le module de compressibilité du FeCr_2O_4 et NiCr_2O_4 trouvé par la GGA inférieur à celle de la LDA.
- ✓ Notons enfin que le paramètre du réseau diminue avec la croissance du numéro atomique des atomes Fe, Ni.
- ✓ L'erreur relative calculé par la GGA et inférieur a celle obtenue par la LDA ce qui montre que la GGA est mieux adapté pour le calcul des propriétés structurales.

La variance de l'énergie totale en fonction de la taille des deux composés, en utilisant l'approximation GGA et LDA comme le montre laFigure. IV.3 et Figure. IV.4.

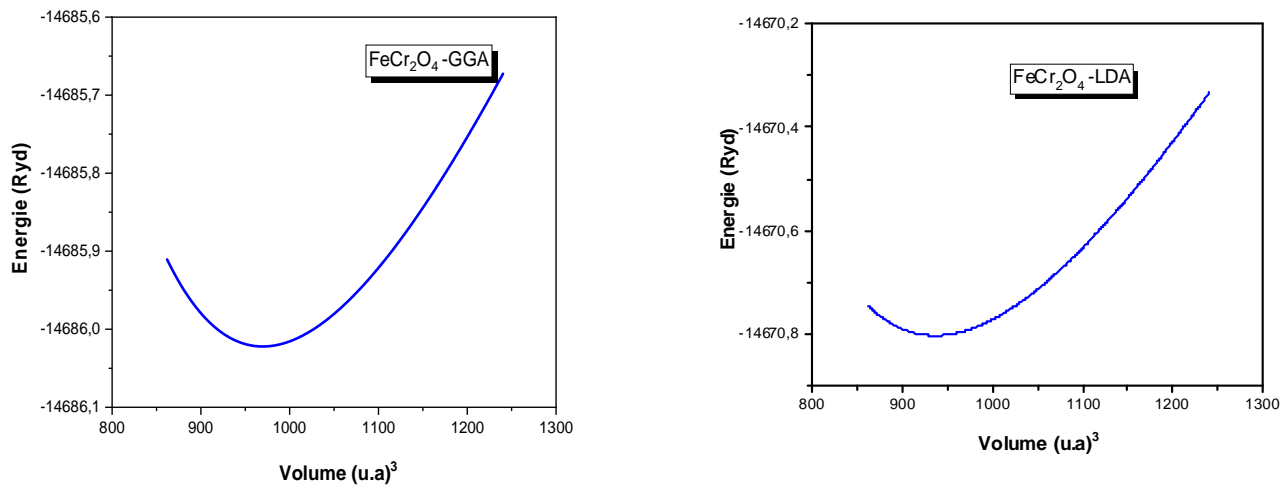


Figure. IV.3. : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé FeCr₂O₄.

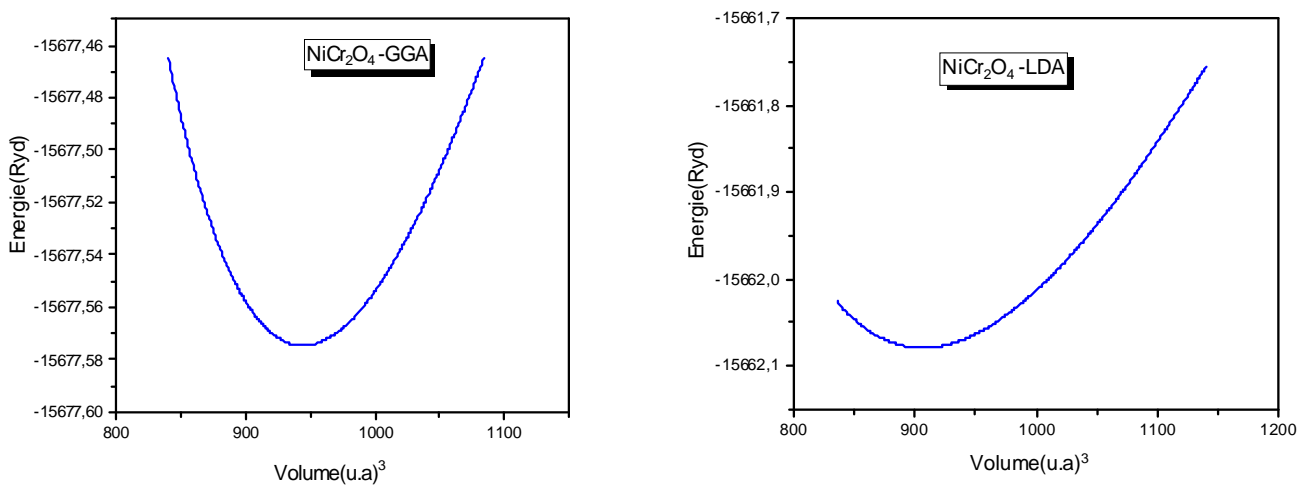


Figure. IV.4. : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé NiCr₂O₄.

Nous constatons que l'état le plus stable pour le composé spinelle est l'état ferrimagnétique (spin polarisé). Cela est en bon accord avec les études antérieures[10,7].

IV.6. Les propriétés électroniques des composés $FeCr_2O_4$ et $NiCr_2O_4$:

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 mis en question [8]. 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.5.

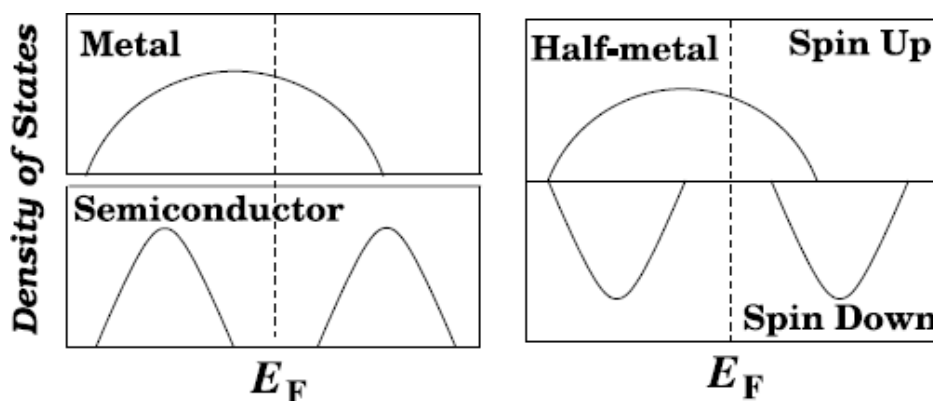


Figure IV.5: Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal avec l'égard de métaux normaux et semi-conducteurs [12].

IV.6.1. La structure de bandes :

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

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

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

La première apparition du terme demi-métal (half-metal) date du début des années 1980. Dans un demi-métal, d'après **Groot**, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (*up* ou *dn*) 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 *up* soit des électrons de spin *dn*.

La zone primitive de Brillouin tétragonale centrée sur le corps, est illustrée dans la figure IV.6.

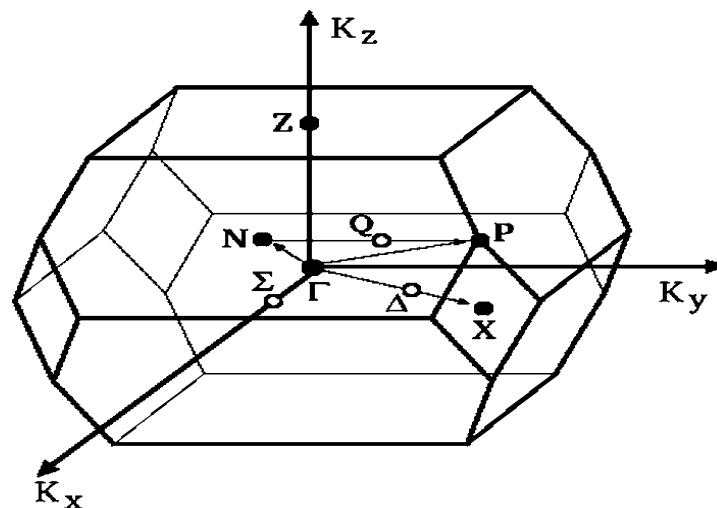
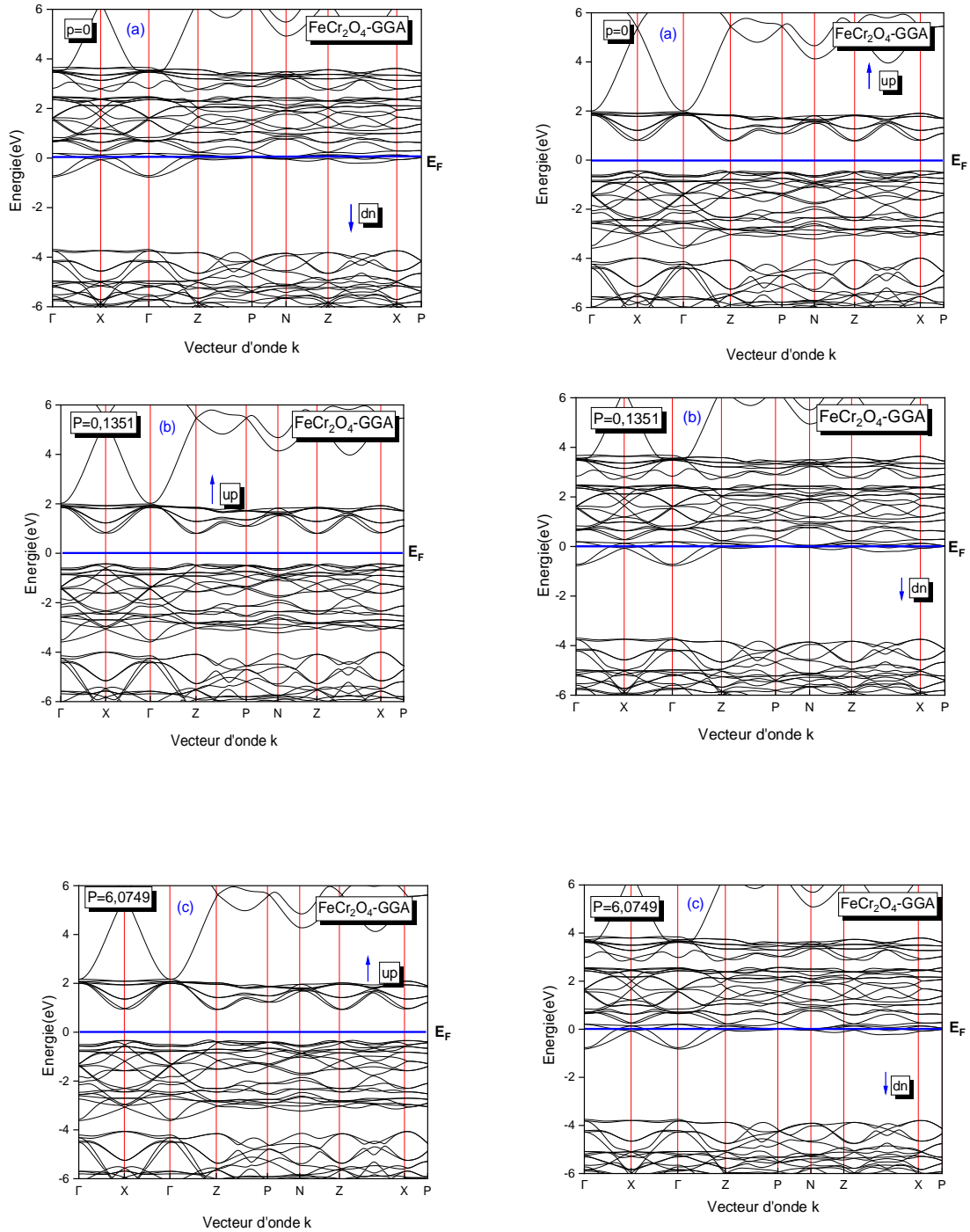
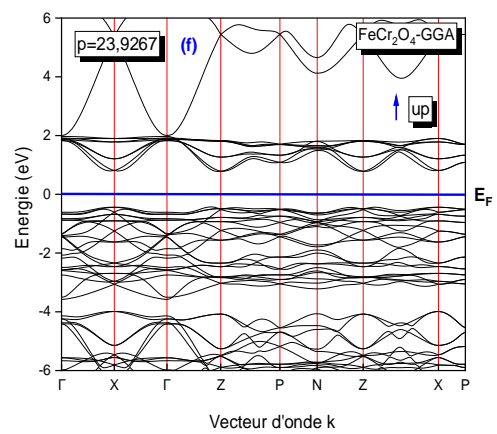
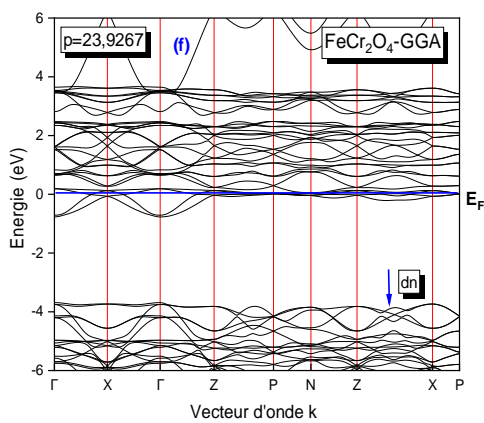
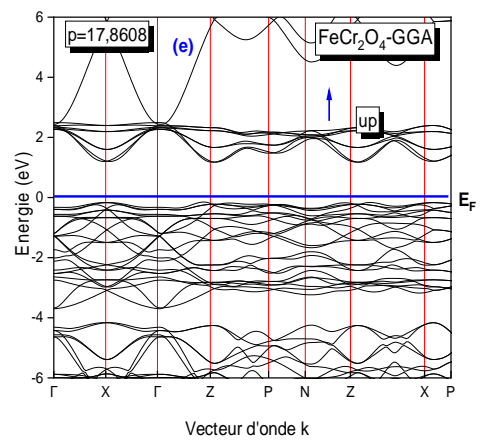
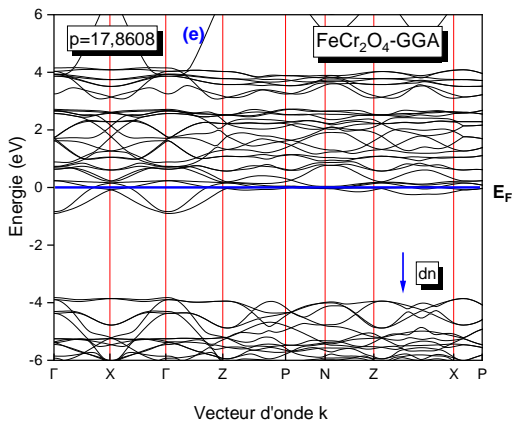
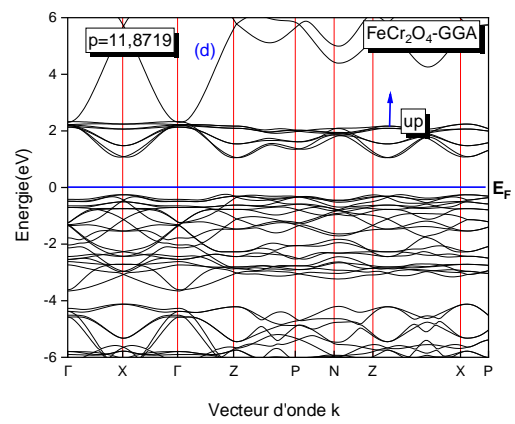
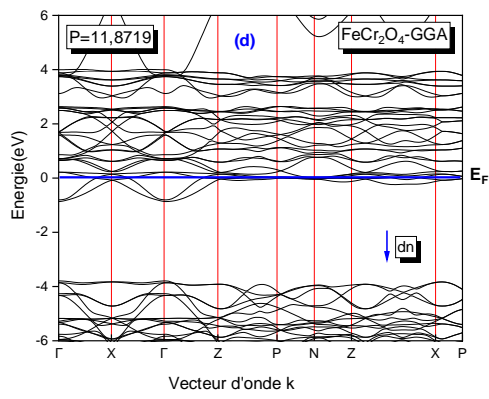


Figure IV.6: La zone primitive de Brillouin tétragonale centrée sur le corps

Les structures de bandes du composé NiFe_2O_4 dans la phase inverse le long des directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin ont été obtenues à l'équilibre ainsi qu'au loin de l'équilibre dans les approximations GGA et LDA. Le niveau de Fermi E_F est représenté par une ligne horizontale en pointillés.





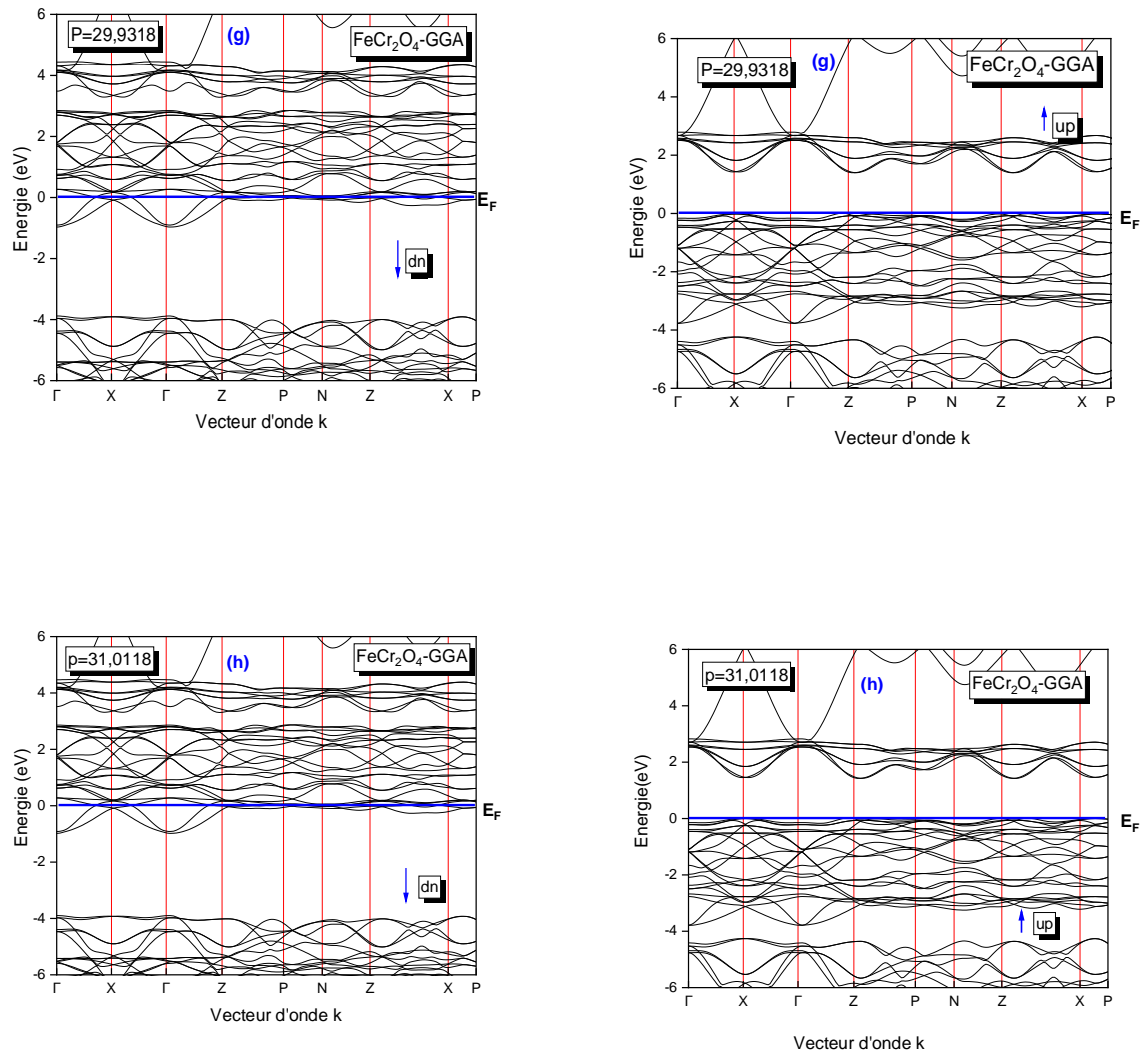
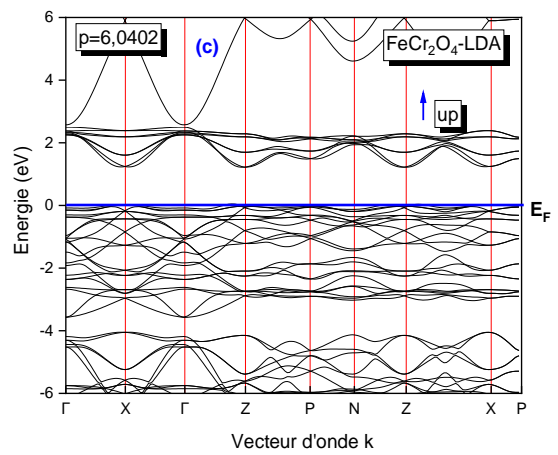
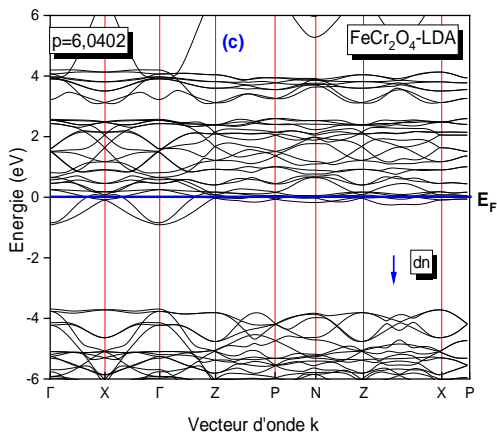
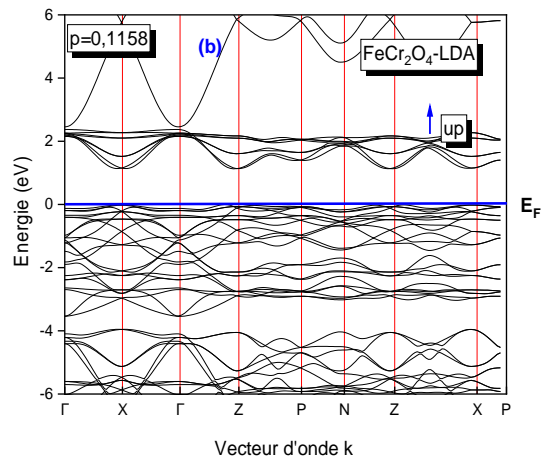
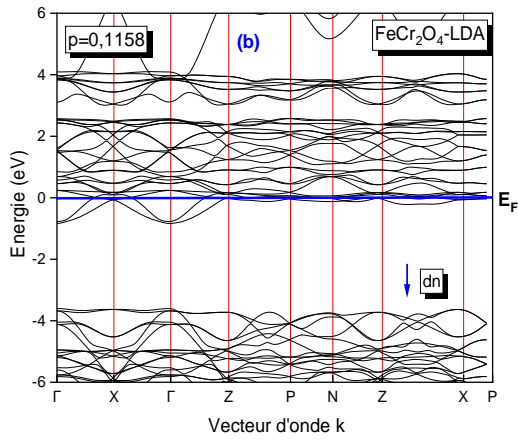
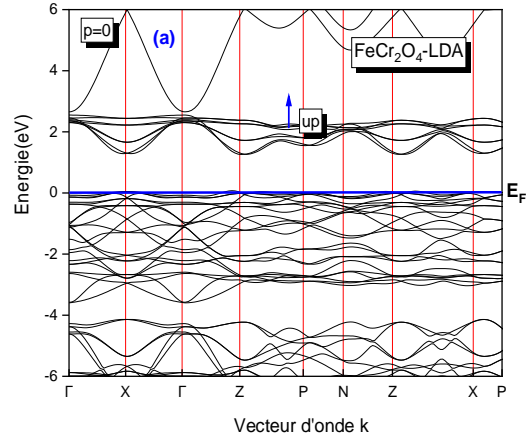
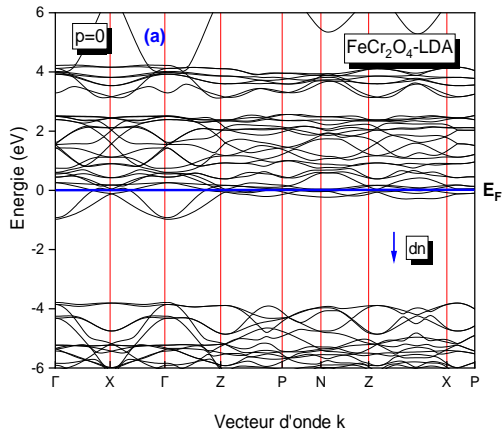


Figure. IV.7: Effet de pression sur la structure de bandes pour : (a) $p=0$ et (b) $p=0.1351$, (c) $p=6.0749$, (d) $p=11.8719$, (e) $p=17.8608$, (f) $p=23.9267$, (g) $p=29.9318$, (h) $p=31.0118$ du composé FeCr_2O_4 calculée par GGA.



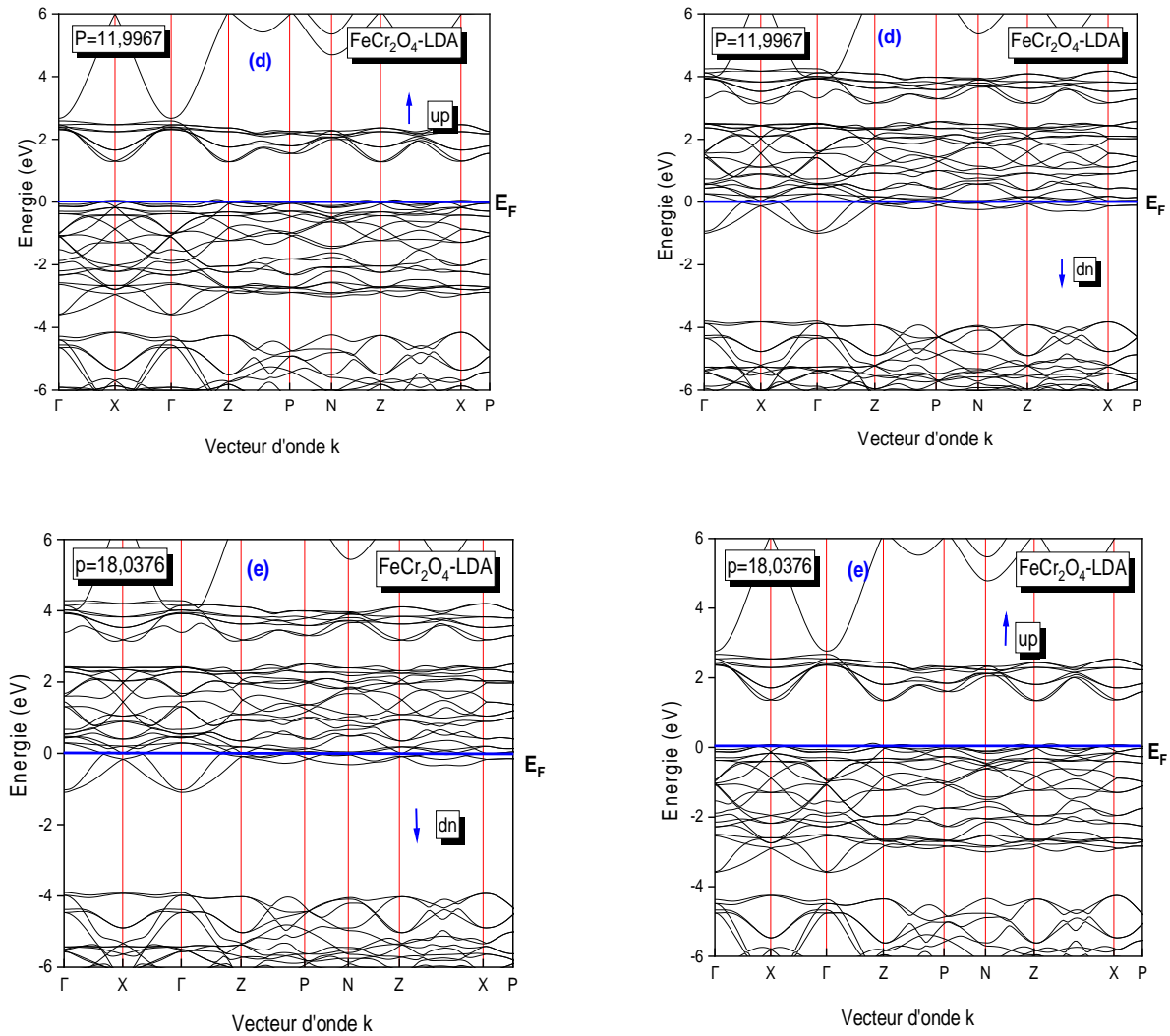


Figure. IV.8: Effet de pression sur la structure de bandes pour : (a) $p=0$, (b) $p=0.1158$, (c) $p=6.0402$, (d) $p=11.9967$, (e) $p=18.0376$ du composé FeCr_2O_4 calculée par LDA.

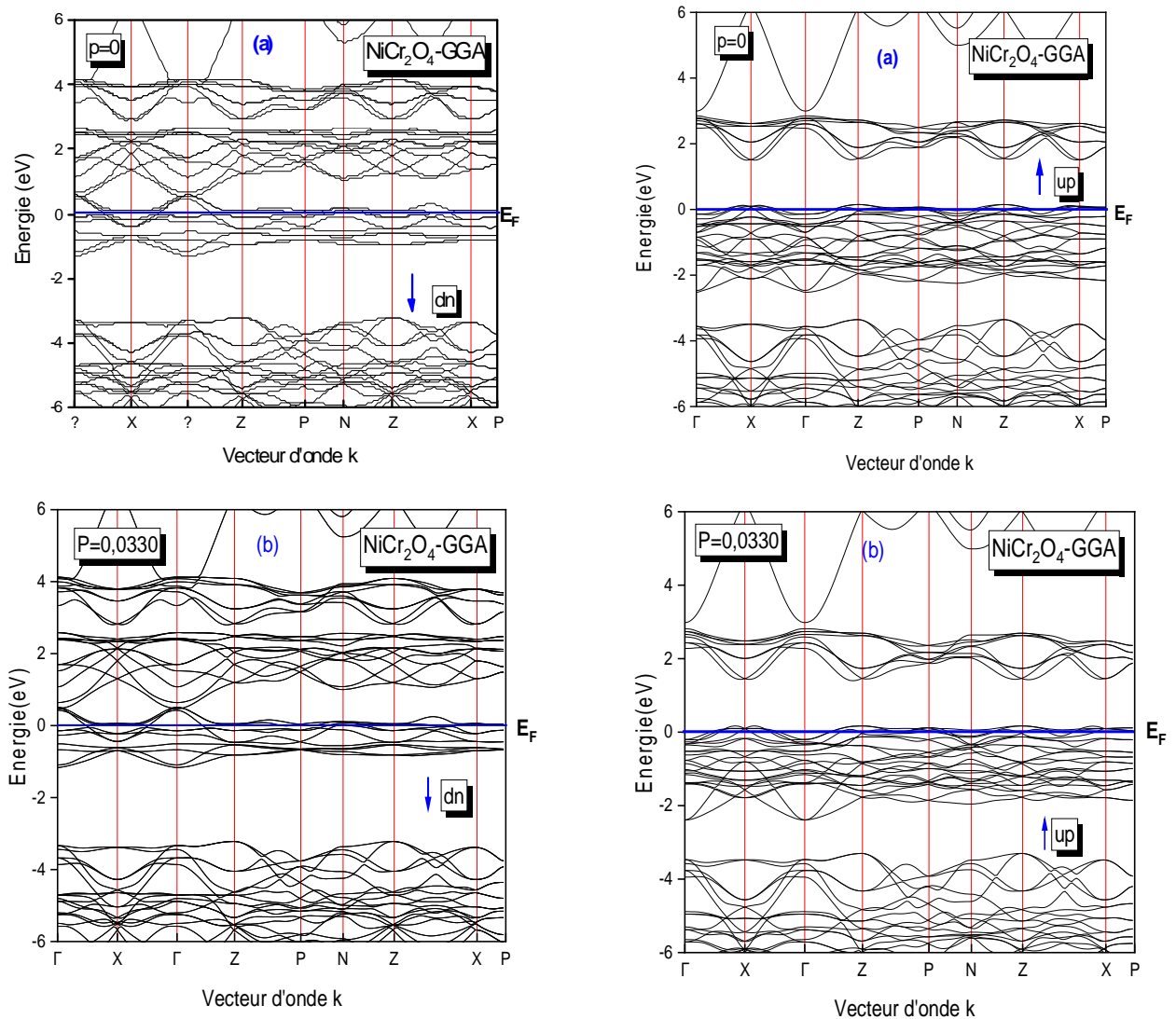
Selon la Figure. IV.7 qui représente l'effet de pression sur la structure de bandes du composé FeCr_2O_4 calculée par GGA :

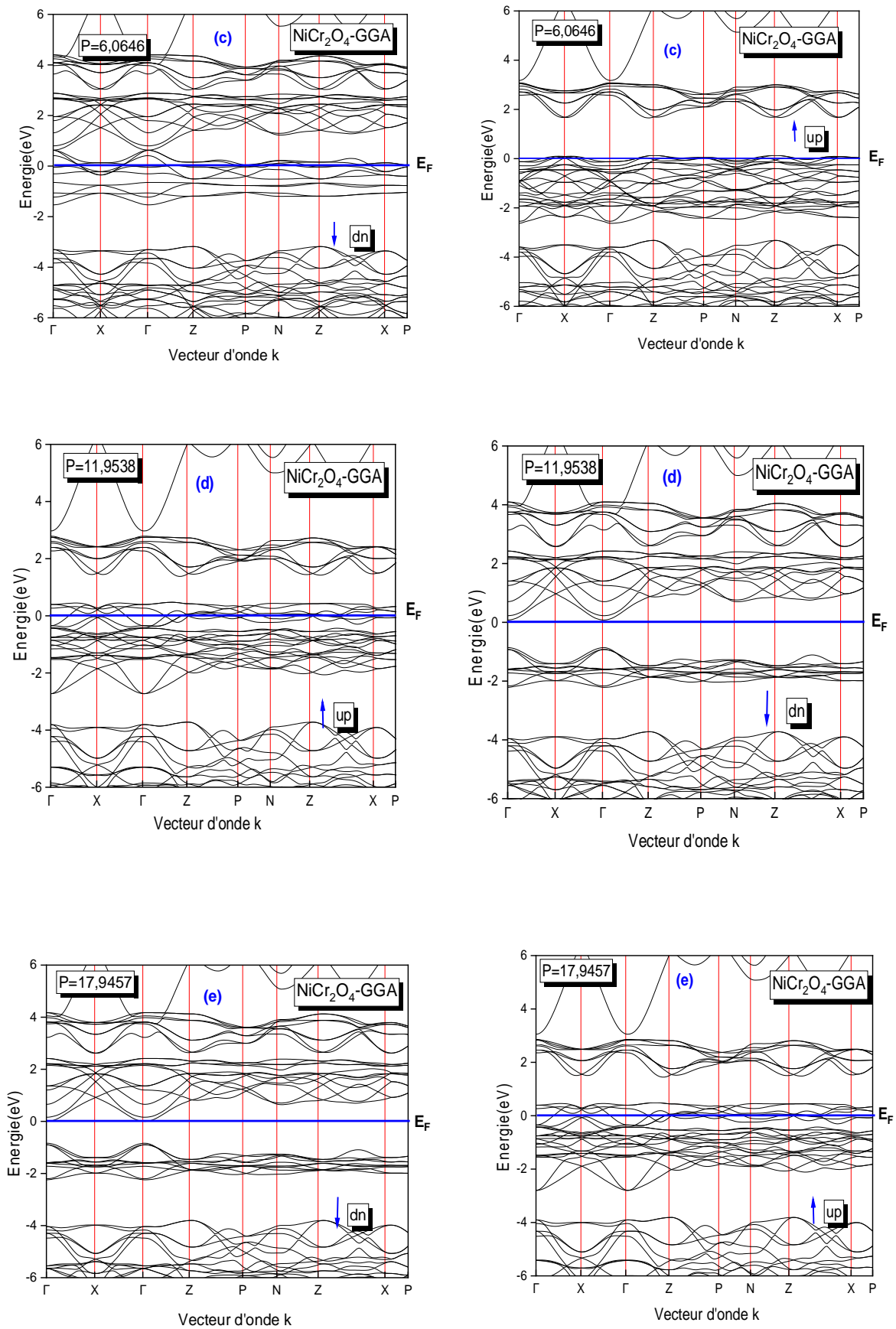
- Dans le cas des spins minoritaires on remarque l'absence du gap énergétique, mais dans le spin majoritaire on peut observer un décalage dans les bandes de valence vers le bas avec un décalage vers le haut des bandes de conduction qui crée un gap énergétique directe entre le minimum de la bande du conduction E_C et le maximum de la bande de valence E_V , donc on peut dire que le composés FeCr_2O_4 avec l'approximation GGA est demi-métal.

- Pour les pressions entre 0 GPa-30 GPa le composé présente un caractère demi-métal. Tandis qu'on on applique une pression de $P=31.9387$ GPa, Dans le cas spin minoritaires on remarque l'absence du gap énergétique soit dans les spins majoritaires ou bien les spins minoritaires, donc le composé $FeCr_2O_4$ devient un métal toujours à l'aide de l'approximation GGA.

Selon la Figure. IV.8 qui représente l'effet de pression sur la structure de bandes du composé $FeCr_2O_4$ calculée par LDA :

- Pour la pression $P=0.1158$ GPa, Dans le cas spin minoritaires on remarque l'absence du gap énergétique, mais dans les spins majoritaires on peut observer un gap énergétique directe entre le minimum de la bande du conduction E_{cet} le maximum de la bande de valence E_V , donc on peut dire que le composé $FeCr_2O_4$ avec l'approximation LDA est demi-métal. Tandis que quand la pression augmente le gap disparu montrant un caractère métallique.





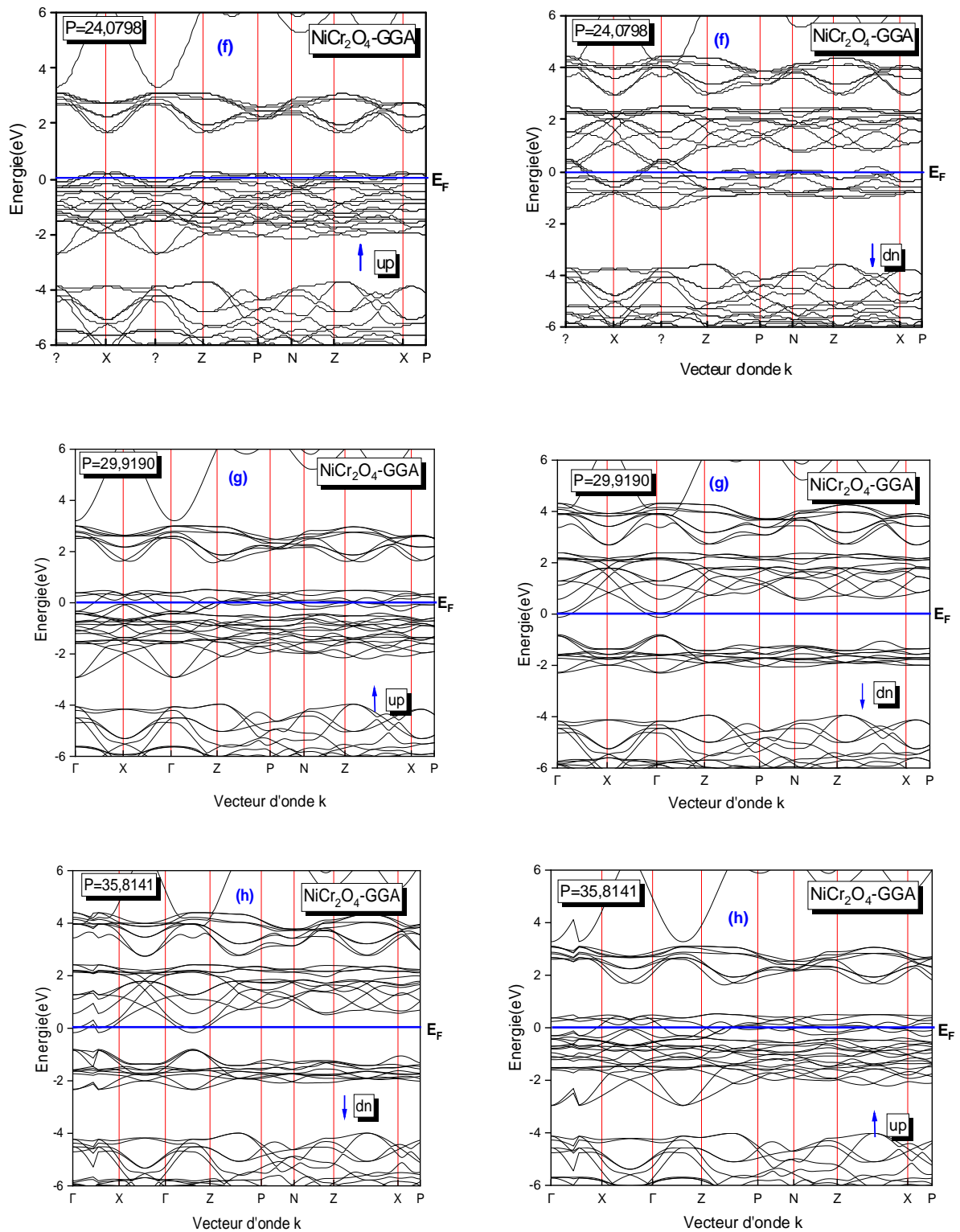


Figure. IV.9: Effet de la pression sur la structure de bandes pour : (a) $p=0$, (b) $p=0.0330$, (c) $p=6.0646$, (d) $p=11.9538$, (e) $p=17.9457$, (f) $p=24.0798$, (g) $p=29.9190$, (h) $p=35.8141$ du composé NiCr₂O₄ calculée par la GGA.

Selon la Figure. IV.9: Effet de pression sur la structure de bandes du composé NiCr_2O_4 calculée par la GGA :

- Pour la pression $P=11.9538$ GPa et $P=17.9457$ GPa le cas des spins majoritaires on remarque l'absence du gap énergétique, mais dans le cas des spins minoritaires on peut observer un gap énergétique directe, donc on peut dire que le composé NiCr_2O_4 pour l'approximation GGA est demi-métal. Tandis que pour les pressions inférieures a 12 GPa et supérieurs 18 GPa le matériau présente un caractère métallique.
- Pour les valeurs du la pression on observe dans le cas spin minoritaires on remarque l'absence du gap énergétique, et dans les spins majoritaires on observe l'absence de gap énergétique, donc le composé NiCr_2O_4 est un métal dans GGA.

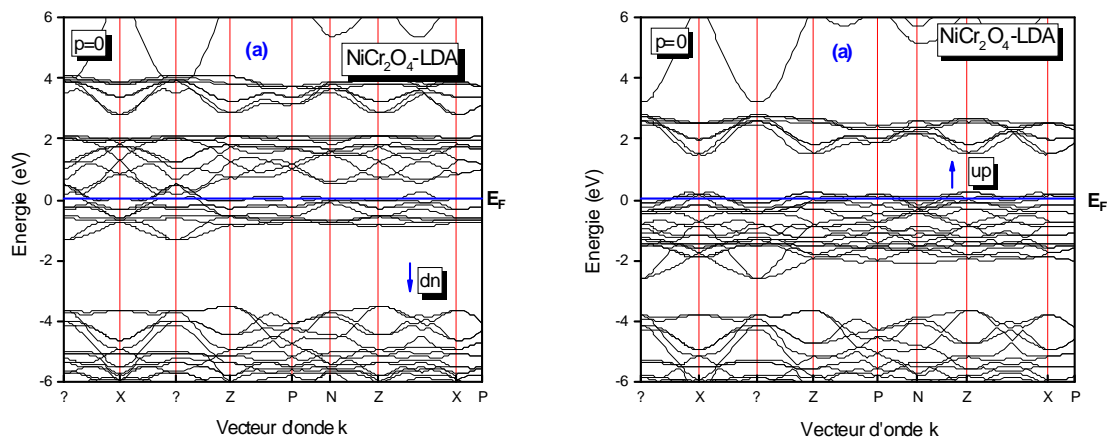


Figure. IV.10: Effet de la pression sur la structure de bandes pour : (a) $p=0$ du composé NiCr_2O_4 calculée par la LDA.

Selon la Figure. IV.10: Pour les valeurs du la pression nulle on observe dans le cas spin minoritaires et majoritaires on remarque l'absence du gap énergétique, donc le composé NiCr_2O_4 est un métal dans LDA.

Tableau. IV.3: Les valeurs du gap énergétique en (eV) pour les composés FeCr_2O_4 et NiCr_2O_4 en utilisant les approximations GGA et LDA.

Des gap d'énergie	FeCr_2O_4		NiCr_2O_4	
	GGA	LDA	GGA	LDA
Gap Up (eV)	/	1.227	/	/
Gap Down (eV)	/	/	/	/

Tableau. IV.4: L'effet de la pression sur le gap énergétique pour le composé FeCr_2O_4 à l'aide des approximations GGA et LDA.

FeCr_2O_4								
GGA	pression	0.1351	6.0749	11.8719	17.8608	23.9267	29.9318	31.9387
	Gap Up(eV)	1.23	1.27	1.31	1.34	1.22	1.41	/
	Gap Down(eV)	/	/	/	/	/	/	/
LDA	pression	0.1158	6.0402	11.9967	18.0376	23.8331	/	/
	Gap Up(eV)	1.14	/	/	/	/	/	/
	Gap Down(eV)	/	/	/	/	/	/	/

Tableau. IV.5: L'effet de la pression sur le gap énergétique pour le composé NiCr_2O_4 les à l'aide de l'approximation GGA.

NiCr_2O_4									
GGA	pression	0.0330	6.0646	11.9538	17.9457	24.0798	29.9190	35.8141	
	Gap Up(eV)	/	/	/	/	/	/	/	/
	Gap Down(eV)	/	/	0.98	0.89	/	/	/	/

IV.7 Les propriétés magnétiques :

Le ferrimagnétisme est seulement observable dans des composés qui ont des structures cristallines complexes. Il existe de nombreux ferrimagnétiques ayant une structure spinelle, c'est-à-dire de la forme AB_2O_4 où A est un cation en site tétraédrique et B, deux cations en sites octaédriques. On peut citer comme exemples les spinelles NiCr_2O_4 , et FeCr_2O_4 .

Figure. IV.11: Orientation des moments magnétiques dans les deux sous réseaux A et B.

Selon la théorie de Louis Néel les deux matériaux NiCr_2O_4 , et FeCr_2O_4 sont ferrimagnétiques. C'est-à-dire les directions magnétiques des atomes dans les positions tétraédriques et octaédriques sont antiparallèles.

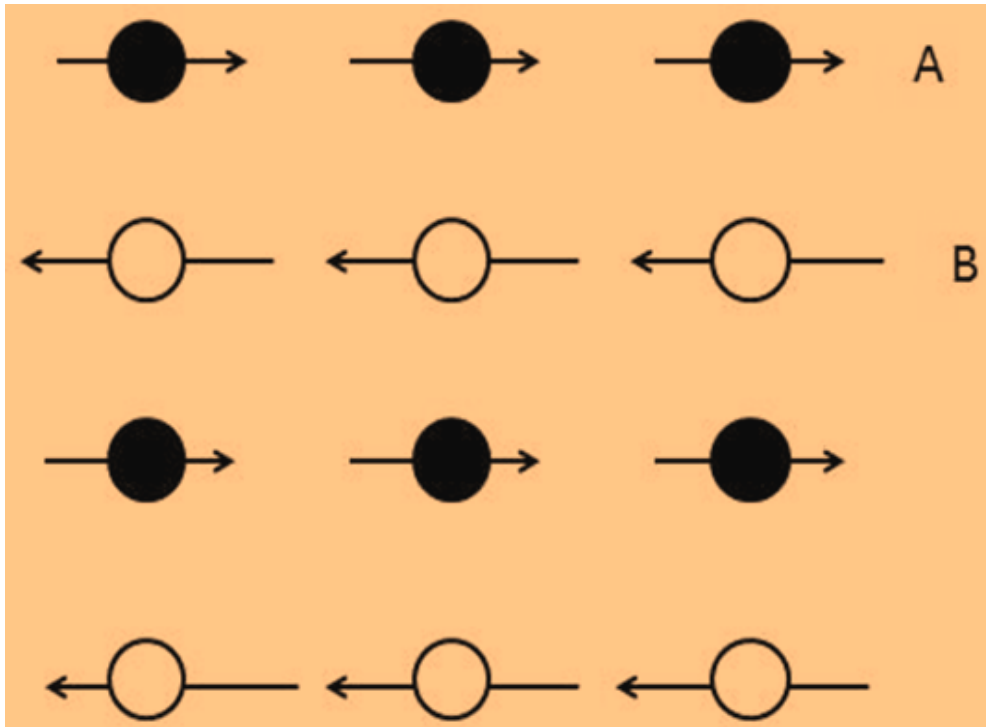


Figure. IV.11:Orientation des moments magnétiques dans deux sous réseaux A et B

Selon la théorie de Louis Néel les deux matériaux FeCr_2O_4 et NiCr_2O_4 sont ferrimagnétiques c'est-à-dire. Les atomes dans les positions tétraédriques et octaédriques sont antiparallèles.

IV.7.1. Moment magnétique du composés FeCr_2O_4 et NiCr_2O_4 :

Les valeurs du moment magnétique calculé dans ce travail par les approximations GGA et LDA ont été rassemblées dans le tableau IV.6 et le tableau IV.7.

Tableau. IV.6 : Les valeurs théoriques des moments magnétiques (m_0) calculées pour le composé spinelle FeCr_2O_4 et NiCr_2O_4 par les approximations GGA et LDA.

<i>Le composé</i>	<i>Le moment</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>
FeCr₂O₄	<i>m_0 (μ_B /f. u)</i> <i>interstitielle</i>	2.18	2.01
	<i>m_0 (μ_B /f. u) Fe</i>	3.34	3.30
	<i>m_0 (μ_B /f. u) Cr</i>	2.62	2.49
	<i>m_0 (μ_B /f. u) O</i>	0.08	0.11
	<i>m_0 (μ_B /f. u)</i> <i>Total</i>	10.00	9.76
	NiCr₂O₄	<i>m_0 (μ_B /f. u)</i> <i>interstitielle</i>	1.48
<i>m_0 (μ_B /f. u) Ni</i>		1.13	0.88
<i>m_0 (μ_B /f. u) Cr</i>		2.34	2.15
<i>m_0 (μ_B /f. u) O</i>		0.03	0.02
<i>m_0 (μ_B /f. u)</i> <i>Total</i>		6.73	5.94

Nous remarquons d'après le Tableau. IV.6 que le moment magnétique total est égal à $10 \mu_B$ pour le composé FeCr_2O_4 , quant au composé NiCr_2O_4 on trouve sa valeur égale à $6 \mu_B$, dans les deux approximations GGA et LDA.

Tableau. IV.7 : L'effet de la pression sur le gap énergétique, moments magnétiques total (m_0) et le paramètre du réseau dans les composé FeCr_2O_4 par les approximations GGA et LDA.

FeCr₂O₄					
	pression	E(ev)↑	E(ev)↓	m_0 (μ_B /f. u)	a(A°)
GGA	0.1351	1.23	/	10.00	5.91
	6.0749	1.27	/	10.00	5.86
	11.8719	1.31	/	10.00	5.82
	17.8608	1.34	/	10.00	5.78
	23.9267	1.22	/	10.00	5.74
	29.9318	1.41	/	10.00	5.71
	31.9387	/	/	9.99	5.70
LDA	0.1158	/	1.149	10.00	5.85
	6.0402	/	/	9.90	5.80
	11.9967	/	/	9.71	5.76
	18.0376	/	/	9.4210	5.72
	23.8331	/	/	9.22	5.70

D'après les résultats du Tableau. IV.7 sur le rôle de l'effet de la pression sur chacun des gap (down –up) et moments magnétiques totaux (m_0) et le paramètre (a) pour le composé FeCr_2O_4 on peut conclure que :

Avec l'approximation GGA :

- ✓ Lorsque la pression augmente, l'écart apparaît en (spin up) et n'apparaît pas en (spin dn).
- ✓ On remarque que la valeur du moment magnétique est constante à la valeur $10\mu_B$.

- ✓ Lorsque l'effet de pression augmente, la valeur du paramètre du réseau diminue d'un très faible pourcentage.

Avec l'approximation LDA :

- ✓ Plus l'effet de pression est élevé, plus le moment magnétique est faible.
- ✓ Le gap énergétique n'apparaît pas ni en (spin up) ni en (spin dn) lors de l'augmentation de l'effet de pression.

Tableau IV.8: L'effet de la pression sur le gap énergétique moments magnétiques total (m_0) et le paramètre du réseau dans le composé NiCr_2O_4 par les approximations GGA.

NiCr_2O_4					
	pression	E(ev) \uparrow	E(ev) \downarrow	m_0 (μ_B /f. u)	a(Å°)
GGA	0.0330	/	/	6.15	5.72
	6.0646	/	/	7.059	5.67
	11.9538	/	2.988	4.00	5.63
	17.9457	/	0.891	4.00	5.59
	24.0798	/	/	5.89	5.56
	29.9190	/	/	3.98	5.53
	35.8141	/	/	3.98	5.50

D'après les résultats du Tableau. IV.8 sur le rôle de l'effet de la pression sur chacun des gap (down –up) et moments magnétiques totaux (m_0) et le paramètre (a) pour le composé NiCr_2O_4 on peut conclure que :

Pour l'approximation GGA :

- ✓ Lorsque la pression augmente, l'écart apparait en (spin dn) pour les pressions ($P=11.9538$ GPa et $P=17.9457$ GPa) et n'apparait pas en (spin up) quel que soit la pression appliquée.
- ✓ Notez que lorsque la pression augmente, moment magnétique augmente jusqu'à $7\mu_B$ après il devient constant pour des pressions dans l'intervalle de (11GPa -18GPa) augmente à nouveau à ($5.89\mu_B$) pour une pression de (24 GPa) après cela il diminue à (3.98 GPa).
- ✓ On voit que lorsque la pression augmente, on constate une légère diminution des valeurs du paramètre du réseau a .

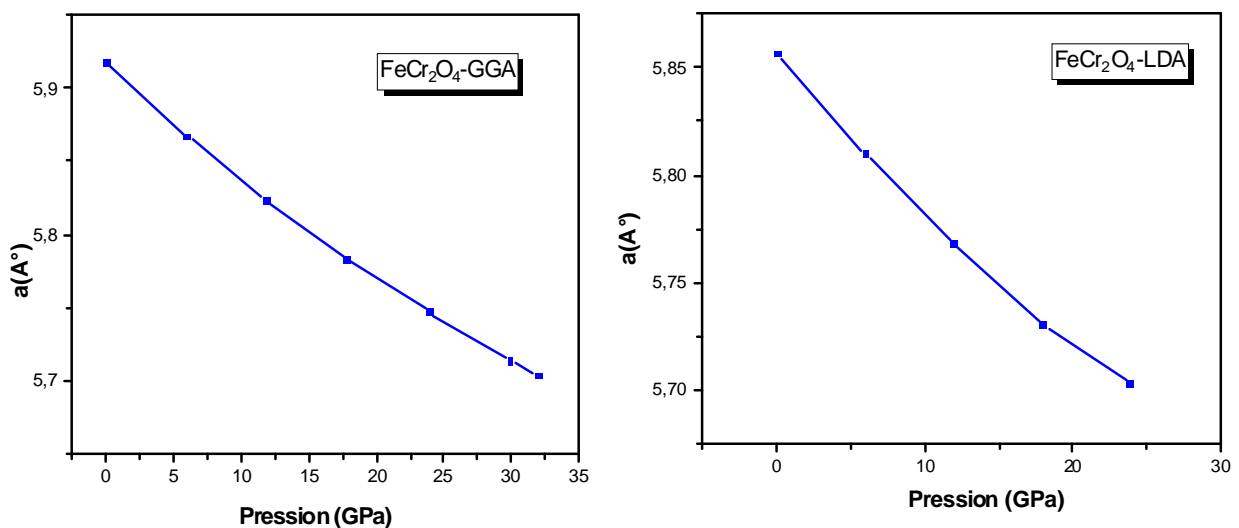


Figure. IV.12: Variation du paramètre du réseau a (Å) en fonction de la pression pour le composé FeCr_2O_4 calculée par les approximations GGA et LDA.

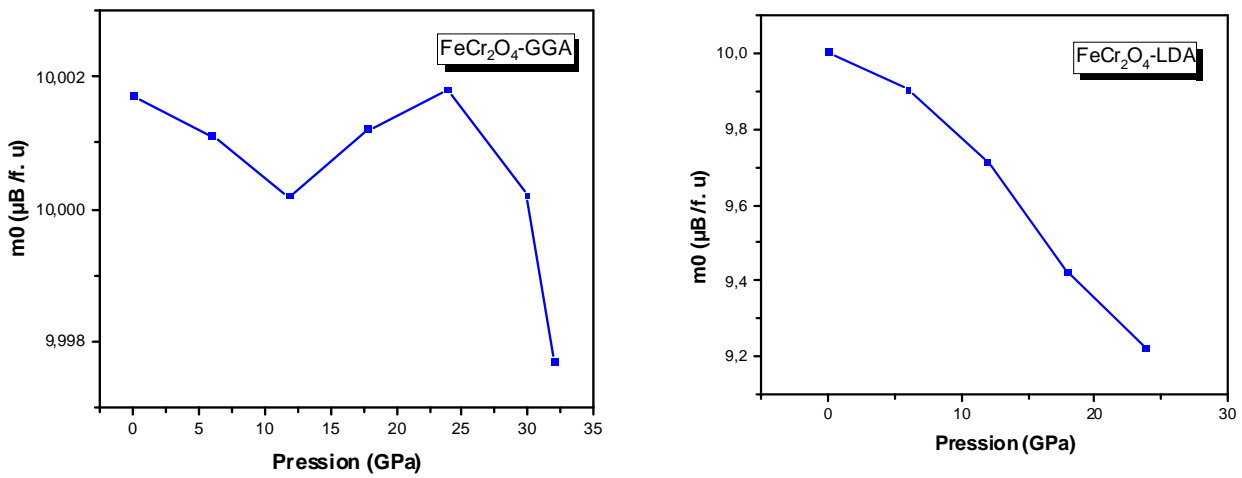


Figure. IV.13: Variation du moment magnétique total (m_0) en fonction de la pression pour le composé FeCr₂O₄ calculée par les approximations GGA et LDA.

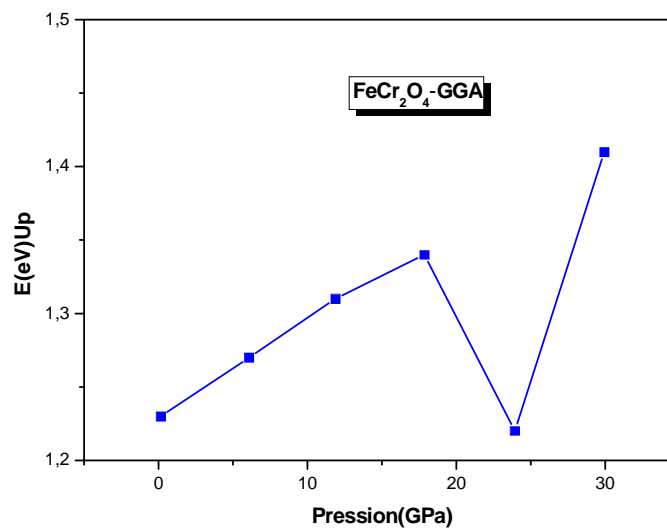


Figure. IV.14: Variation du gap énergétique E_g (eV) pour les spins majoritaires (spin up) en fonction de la pression pour le composé FeCr₂O₄ calculée par la GGA.

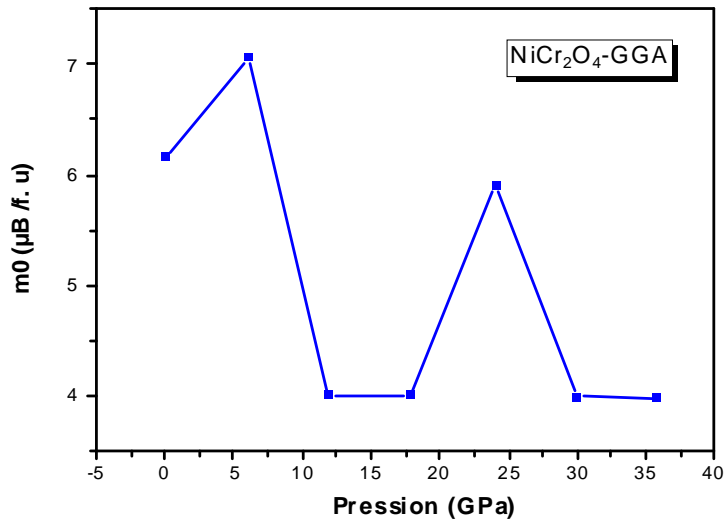


Figure. IV.15: Variation du moment magnétique total (m_0) en fonction de la pression pour le composé NiCr_2O_4 calculée par la GGA.

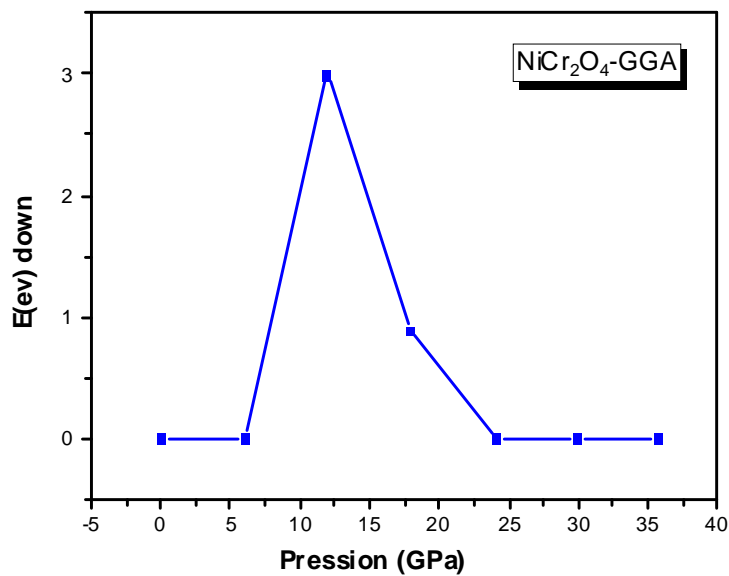


Figure. IV.16: Variation du gap énergétique E_g (eV) pour les spins minoritaires (spin dn) en fonction de la pression pour le composé NiCr_2O_4 calculée par GGA.

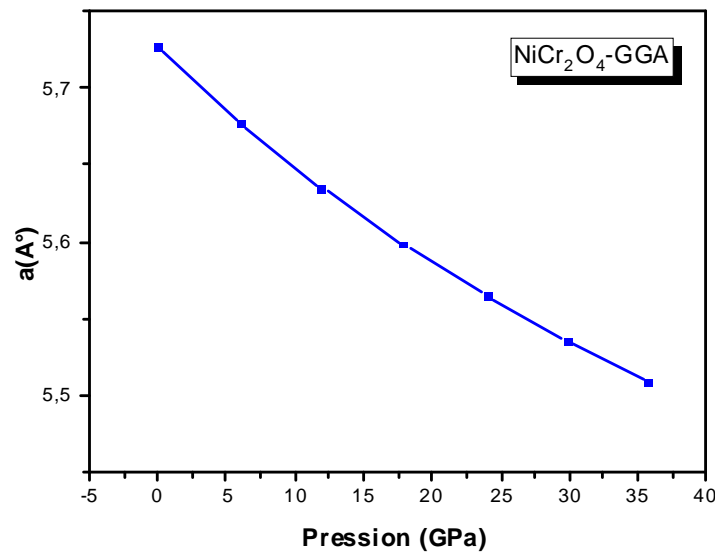


Figure. IV.17: Variation du paramètre du réseau a (Å) en fonction de la pression pour le composé NiCr_2O_4 calculée par la GGA.

A partir des courbes ci-dessus on note ce qui suit :

Il y a une proportion inverse, à mesure que la pression augmente, la paramètre du réseau diminue comme indiqué sur les figures IV.12 et IV.17.

La figure IV.13 montre que pour le composé FeCr_2O_4 , à l'aide de l'approximation GGA on remarque une fluctuation de la valeur du moment magnétique total (m_0) lorsque la pression augmente. Quant à l'approximation de la LDA, la variation du moment magnétique total est inversement proportionnelle à la pression.

Dans la figure IV.14, nous remarquons que le matériau se comporte comme un semi-conducteur pour le spin up et métal pour le spin down donc on conclut que FeCr_2O_4 est un demi-métal pour toutes les valeurs de la pression avec augmentation du gap énergétique à partir de la valeur (23.9 GPa). Pour les valeurs de ($P = 0$ GPa et $P = 31.93$ GPa) le matériau est métal. Ces calculs ont été effectués avec l'approximation GGA.

Dans la figure IV.15 la valeur du moment magnétique (m_0) varie lorsque la pression augmente, on a remarqué que dans l'intervalle entre [0 GPa -6 GPa] et [17 GPa -25 GPa] une augmentation de valeur du moment magnétique et dans l'intervalle entre [12 GPa -17 GPa] et [30 GPa -37 GPa] la valeur du moment magnétique est constante, et dans l'intervalle entre [6 GPa -12 GPa] et [25 GPa -30 GPa] une diminution de la valeur du moment magnétique total.

Les valeurs du gap énergétique pour les spins minoritaires varient avec la pression, comme indiqué dans le champ entre [0 GPa -6 GPa] et [17 GPa -25 GPa] montre une valeur constante, sur le champ entre [6 GPa -13 GPa] montre une augmentation de la valeur du gap énergétique pour les spins minoritaires. Tandis que dans l'intervalle entre [13 GPa -24 GPa] on a remarqué une diminution de la valeur du gap énergétique, comme le montre la figure IV.16.

IV.7.2. La densité d'états électronique :

La densité d'états électronique est une grandeur essentielle pour estimer la distribution d'énergie d'électron dans les bandes de valence et de conduction [9]. Pour déterminer la nature de la structure électronique des bandes, nous avons calculée la densité d'états (DOS) totale et partielle des composés FeCr_2O_4 et NiCr_2O_4 à l'aide des approximations GGA et LDA. 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.

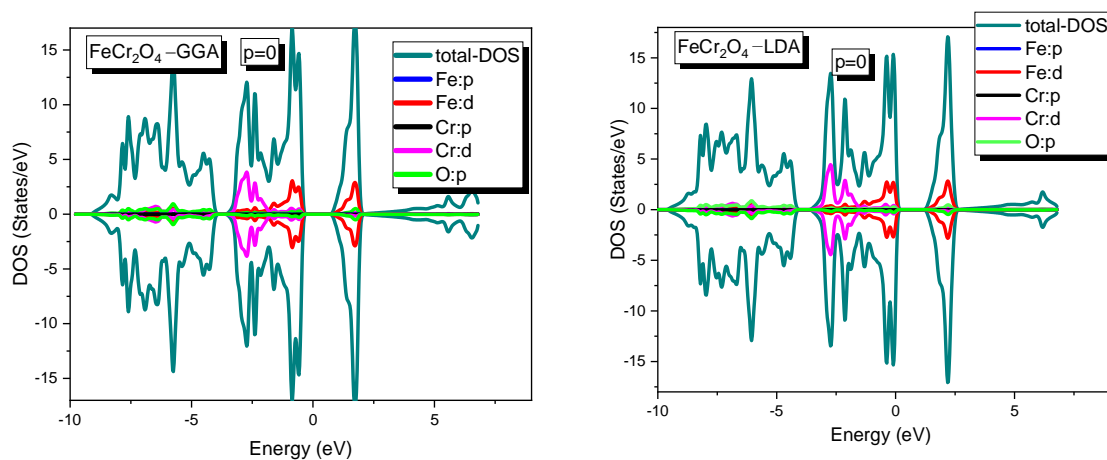


Figure. IV.18: La densité d'états électroniques du composé FeCr_2O_4 calculée à l'aide des deux approximations GGA et LDA.

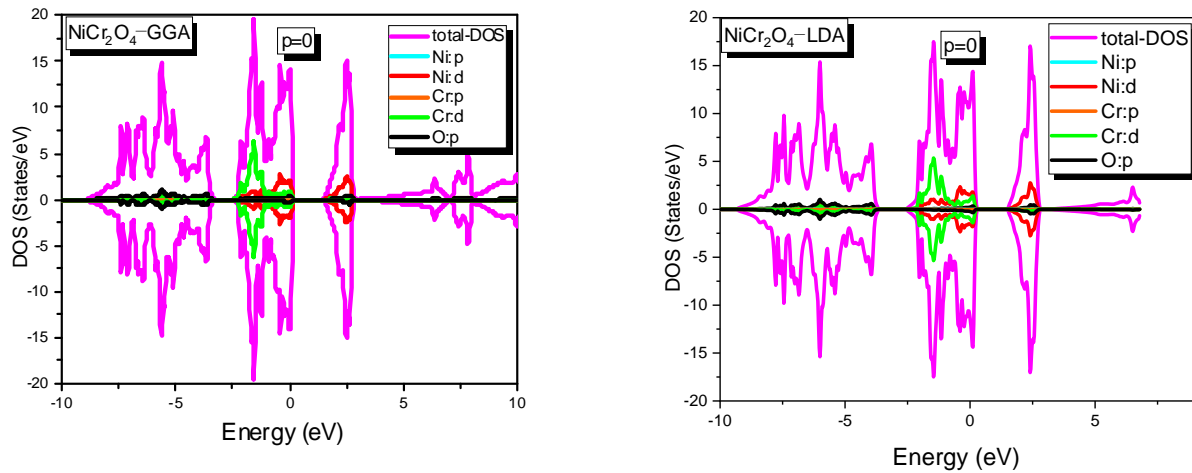


Figure. IV.19: La densité d'états électroniques du composé NiCr_2O_4 calculée à l'aide des deux approximations GGA et LDA.

Selon la Figure. IV.18 qui représente la densité d'états totale et partielle du spinelle FeCr_2O_4 à l'aide des approximations GGA et LDA.

À partir de cette figure on peut conclure que :

La première partie entre (-9 eV et -3 eV) est dominée par la contribution des orbitales $O-p$ avec une faible contribution des orbitales $Fe-p$ et $Cr-p$.

La deuxième partie entre (-3 eV et -0.5 eV) la plupart des bandes montrent des intensités fortes qui sont dominées principalement par la contribution de l'orbitale $Fe-d$ et l'orbitale $Cr-d$ avec une très petite contribution aux orbitales $O-p$.

Dans la troisième partie entre (1 eV et 2.5 eV), elle est principalement dominée par l'orbitale $Fe-d$.

Selon la Figure IV.19 qui représente la densité d'états totale et partielle du composé NiCr_2O_4 à l'aide des approximations GGA et LDA.

La première partie entre (-9 eV et -3 eV), est essentiellement due à la contribution des orbitales

$O-p$ avec une faible contribution des orbitales $Ni-p$ et $Cr-p$.

La deuxième partie (-2.5 eV et 1 eV), la plupart des bandes montrent des intensités majeures qui sont due principalement par la contribution des orbitales $Ni-d$ et l'orbitale $Cr-d$ avec une très petite contribution aux orbitales $O-p$.

Et dans la troisième partie entre (2 eV et 3 eV), est principalement dominée par l'orbitale $Ni-d$.

La deuxième partie (-2.5 eV et 1 eV), la plupart des bandes montrent des intensités majeures qui sont due principalement par la contribution des orbitales *Ni-d* et l'orbitale *Cr-d* avec une très petite contribution aux orbitales *O-p*.

Et dans la troisième partie entre (2 eV et 3 eV), est principalement dominée par l'orbitale *Ni-d*.

Références :

- [1] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **45**13244 (1992).
- [2] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**3865 (1996).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat, Vienna, Austria, (2001).
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **30**,244(1944).
- [5] G. Shirane, D. E. Cox, and S. J. Pickart, J. Appl. Phys. 35 , 10.1063/1. 1713556, 954 (1964).
- [10] H. Ishibashi, T. Yasumi / Journal of Magnetism and Magnetic Materials e610-e612, 310 (2007).
- [7] Chazel, C.; Méne'trier, M.; Croguennec, L.; Delmas, C. Magn. Reson. Chem. 2005, 43, 849-857.
- [8] Chun-gang Duan, R. F. Sabiryanov, Jianjun Liu, W. N. Mei, P. A. Dowben, J. R. Hardy, Journal of Applied Physics A **10** 915(2005).
- [9] R. Ahuja, L. Fast, O. Eriksson, J. M. Wills, et B. Johansson, J. Appl. Phys. **83** 8065 (1998).
- [10] M. Nakayama, M. Kaneko and M. Wakihara, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 13963–13970, 2012
- [11] Chazel, C.; Méne'trier, M.; Croguennec, L.; Delmas, C. Magn. Reson. Chem. 43, 849-857, 2005.
- [12] I. Galanakis et P. H. Dederichs: Lect. Notes Phys. **1–39** 676(2005).

Conclusion générale

Conclusion générale :

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

Les deux composés NiCr_2O_4 et FeCr_2O_4 , se sont des ferrimagnétiques, cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure cubique à faces centrés avec un groupe spatial $I4_1/amd$ fait parti des groupes du système tétragone (ou quadratique), ce n'est pas un cubique.

Afin d'étudier l'effet de la pression sur les bandes énergétique, nous avons calculé les structures de bandes des deux composés NiCr_2O_4 et FeCr_2O_4 , le long des directions de hautes symétrie par les deux approximations GGA et LDA.

Le module de compressibilité B_0 du composé FeCr_2O_4 est jugée 215.4 (241.1) GPa avec sa dérivée $B' = 4$ (5) et le volume d'équilibre de la cellule unitaire $V_0 = 969.6$ (936.5) \AA^3 à l'aide des approximations GGA(LDA) respectivement. Et le module de compressibilité B_0 du composés NiCr_2O_4 est jugée 212.9 (241.4) GPa avec sa dérivée de la pression $B' = 5.99$ (4.83) et le volume d'équilibre de la cellule unitaire $V_0 = 944.4$ (906.2) \AA^3 à l'aide des approximations GGA (LDA).

Il a été trouvé dans nos calculs que le paramètre du réseaude des deux compose NiCr_2O_4 et FeCr_2O_4 diminue lorsqu' on augmente la pression dans les deux approximations LDA ET GGA.

Pour le composé FeCr_2O_4 en urticantel'approximation GGA, le matériau se comporte come un demi métal avec l'absence du gap énergétique pour les spin majoritaires pour toutes les valeurs de la pression appart ($P=0$ et $P=31.93$ GPa), le matériau devient un métal. En utilisant l'approximation LDA, notre matériau est trouvé d'être un métalport toute valeurs de pression sauf la valeur ($P=1.149$ GPa), il se comporte comme un demi métal avec un gap énergétique pour spin down.

Quant au composé NiCr_2O_4 , nous avons fait notre étude uniquement dans l'approximation GGA, nous avons trouvé l'apparition du gap énergétique pour le spin down pour deux valeurs

de pression ($P = 11.9538 \text{ GPa}$, $P = 17.9457 \text{ GPa}$), donc ce matériau est demi métal. Pour les autres valeurs de la pression, le composé NiCr_2O_4 est un métal.

Il a été obtenu que le moment magnétique total du composé FeCr_2O_4 oscille aux tours de ($10\mu_B$) quelque soit l'approximation utilisée, donc l'effet de la pression est négligeable. Par contre pour le NiCr_2O_4 le moment magnétique varie entre ($7\mu_B$ et $4\mu_B$).

Nous avons utilisé les approximations GGA et LDA pour calculer les propriétés électroniques et concluons que GGA est une bonne approximation pour étudier les propriétés électroniques de ce type de spinelle.

Dans le DOS total pour les composés (NiCr_2O_4 et FeCr_2O_4), la bande de valence (BV) est divisée en deux régions. La bande inférieure près de -16 eV est principalement contribué par les états O-p et les états (Fe et Ni) et la bande supérieure (près à E_F) en liant les états de O-p (Ni-p et Cr-p , Fe-p). Alors les électrons O-p sont étroitement liés avec les états (Fe-d et Ni-d , Cr-d) et l'hybridation se produit au sein du complexe $[\text{FeO}_4]$ $[\text{NiO}_6]$.

Abstract:

The science of materials is the study of the relations between atomic organization, microstructure and the properties of materials. It is obvious that all the properties of solid materials depend on their crystalline structure. This work deals with the study of the structural, electronic and magnetic properties of the spinel system FeCr_2O_4 and NiCr_2O_4 and the effect of the pressure on it. In order to understand its magnetic properties, knowledge of the structural properties of the spinel system is useful. In this thesis, the calculations will be carried out within the framework of the density function (DFT). We used the generalized gradient approximation GGA and the local density approximation LDA to treat the exchange – correlation potential.

We have found that the compounds FeCr_2O_4 behaves as half metals for some values of the pressure using two approximations. The lattice parameters decrease as a function of pressure and the magnetic moment is around ($10 \mu_B$) for FeCr_2O_4 and varies for NiCr_2O_4 from ($7 \mu_B$ to $4 \mu_B$).

Key words: DFT, GGA, LDA, magnetic moment, effect of pressure.

Résumé :

La science des matériaux est l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique, la microstructure et les propriétés des matériaux. Il est évident que toutes les propriétés des matériaux solides dépendent de leur structure cristalline. Ce travail porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des systèmes spinelle FeCr_2O_4 et NiCr_2O_4 et effet de la pression dessus. Afin de comprendre ses propriétés magnétiques, connaissance des propriétés structurales du spinelle. Propriétés électroniques et magnétiques du système spinelle FeCr_2O_4 et NiCr_2O_4 et l'effet de la pression sur celui-ci.

Dans cette thèse, les calculs seront effectués dans le cadre de la fonction de densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisé GGA et l'approximation de densité locale LDA pour traiter le potentiel d'échange – corrélation. Nous avons trouvé que les composés FeCr_2O_4 se comportent comme des demi-métaux pour certaines valeurs de pression en utilisant deux approximations. Les paramètres de réseau diminuent en fonction de la pression et le moment magnétique est d'environ ($10 \mu_B$) pour FeCr_2O_4 et varie pour NiCr_2O_4 de ($7 \mu_B$ à $4 \mu_B$).

Mots-clés : DFT, GGA, LDA, moment magnétique, l'effet de la pression.

ملخص :

علم المواد هو دراسة العلاقات بين التنظيم الذري والبنية المجهرية وخصائص المواد، ومناو اضا حأ نجميع خصائص المواد الصلبة تعتمد على تركيبها البلوري، ويتناول هذا العمل دراسة الخواص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لنظام الإسبينيل FeCr_2O_4 و NiCr_2O_4 وتأثير الضغط عليها. من أجل فهم خصائصها المغناطيسية، من المفيد معرفة الخصائص الهيكلية لنظام الإسبينيل. في هذه الأطروحة سيتم إجراء الحسابات في إطار دالية الكثافة (DFT).

و استخدمنا تقريبات التدرج المعمم GGA وتقريب الكثافة المحلية LDA لمعالجة احتمالات التبادل الأرتباط. لقد وجدنا أن مركب FeCr_2O_4 يتصرف كنصف معدن لبعض قيم الضغط باستخدام تقريبيين. الشبكية كدالة للضغط العزم المغناطيسي هو $(\mu_B 10)$ لـ FeCr_2O_4 ويختلف لـ NiCr_2O_4 من $(\mu_B 7)$ إلى $(\mu_B 4)$.

الكلمات المفتاحية : DFT، GGA، LDA، العزم المغناطيسي، تأثير الضغط.