

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

**FACULTÉ DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



Numéro de série : ...

Numéro d'inscription : DPH/04/16

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

THEME

**Structures Electronique et Propriétés Magnétique
des Oxydes Magnétiques**

Présenté Par :

Mr. BOUFERRACHE Karim

Soutenu le : 27/06/ 2021

Devant le jury composé de :

SALMI Mohamed	MCA	Université de M'sila	Président
CHARIFI Zoulikha	Professeur	Université de M'sila	Rapporteur
MAIRECHE Abdelmadjid	Professeur	Université de M'sila	Examineur
DJABALLAH Yassine	Professeur	Université de Batna-1	Examineur
BOUAMAMA Khellil	Professeur	Université de Sétif-1	Examineur
BENNECER Badis	Professeur	Université de Guelma	Examineur
BOUSSENDEL Abdelmadjid	MCA	Université de M'sila	Invité

Année Universitaire :2020/2021

Remerciements

Je remercie avant tout **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné la volonté, la patience et la santé me permettant de mener à bien ce présent travail.

Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus profonds envers ma directrice de thèse, le Professeur **CHARIFI Zoulikha**, pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse que pour son soutien moral. J'ai apprécié la rigueur de son encadrement ainsi que les longs moments passés à corriger et à discuter les projets de publication et surtout ce manuscrit de thèse. Je la remercie pour ces discussions utiles et fructueuses, ses conseils et ses qualités humaines ainsi que ses compétences scientifiques qui m'ont été très précieuses. Merci pour votre disponibilité permanente et votre soutien durant ces années. Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour elle et toute sa famille.

Je remercie vivement **SALMI Mohamed M C A** à l'université de M'sila d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Merci à monsieur **MAIRECHE Abdelmadjid** professeur à l'université de M'sila et monsieur **BOUAMAMA Khellil** professeur à l'université de Sétif-1etmonsieur **BENNECER Badis** professeur à l'université de Guelma et monsieur **DJABALLAH Yassine** professeur à l'université de Batna-1d'avoir accepté de juger et d'examiner ce travail. Je remercie vivement **BOUSSENDEL Abdelmadjid MCA** à l'université de M'sila pour avoir accepté l'invitation à participer à ce jury

A Monsieur **BAAZIZ Hakim** professeur à l'université de M'sila et **Dr. GHELLAB Torkia M C A** à l'université de M'sila qui m'ont apporté un soutien sans faille tout au long de mon parcours de recherche et qui m'ont initié au calcul ab-initio malgré leurs lourdes responsabilités et sans lequel je n'aurais jamais pu réaliser ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à tous les membres du laboratoire de physique et chimie des matériaux *LPCM* de l'université de M'sila

Dédicaces

Je dédie mon travail à la mémoire de ma chère mère et de mon cher père. Je te remercie beaucoup, ma femme qui s'est tenue à mes côtés malgré mon souci constant de cette thèse.

Je dédie ce travail à mes enfants « Abderrahmane, Anfal, Lina, Lyane » comme un modèle et une forte motivation pour la réussite et sur le chemin d'excellence.

Table des matières

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Introduction générale		1
Chapitre I : Structure cristalline et propriétés du ferrite spinelle		
I.1	Composés de spinelle	12
I.2	Types de spinelle	13
I.3	Ferrite spinelle	14
I .3.1	Composition chimique de la ferrite spinelle	14
I.3.2	Structure cristalline de la ferrite spinelle	14
I.3.3	Groupe d'espace et symétrie ponctuelle	20
I.3.4	Spinelles normaux et inverses : Distribution des cations dans les spinelles	23
I.4	Propriétés magnétiques	23
I .4.1	Classification des matériaux magnétiques	24
I .4.2	Le ferrimagnétisme et le modèle de Néel	25
I .4.2	Interactions d'échanges	27
I .4.2.1	Interaction d'échange directe	27
I .4.2.2	Interaction Super échange	28
I .4.2.3	Interaction de double échange	30
I .4.3	Anisotropie magnétique	31
	Références	32
Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT		
II.1	Introduction	33
II.2.1	Problème à plusieurs corps	34
II.2.2	L'Approximation de Born -Oppenheimer	35
II.2.3	Réduction au problème d'une seule particule	36
II.2.3.1	L'approximation de Hartree	37
II.3.2.2	L'approximation de Hartree-Fock	39
II.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité	41
II.3.1	La densité électronique et le modèle de Thomas-Fermi	41
II.3.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	43
II.3.2.1	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	43

II.3.2.2	Les équations de Kohn-Sham	45
II.4	L'approximations de l'énergie d'échange- corrélation	48
II.4.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	48
II.4.2	L'approximations du gradient généralisé (GGA)	50
II.5	Modèle de Hubbard U	51
II.5.1	La méthode de LSDA+U	54
II.5.1.1	L'approximation LDA+U ^{AMF}	55
II.5.1.2	L'approximation LDA+U ^{FLL}	56
II.6	Résolution d'équations de Kohn –Sham	60
II.6.1	Ensembles de bases	60
II.6.2	Le cycle auto-cohérent dans les calculs de DFT	63
	Références	65
Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées (APW)		
III.1	Introduction	69
III.2	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	70
III.3	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	72
III.3.1	LAPW régulière	72
III.3.2	Les énergies de linéarisation	74
III.3.3	Développement en orbitales locales	74
III.3.4	LAPW avec les orbitales locales (LAPW+lo)	75
III.4	La méthode APW+lo	77
III.4.1	Méthode APW+lo régulière	77
III.4.2	États semi-core dans la méthode APW + lo	78
III.5	Méthode mixte LAPW/APW+lo	78
IV.6	Description générale du code de simulation Wien2k	79
IV.6.1	L'algorithme du Wien2k	80
	Références	83
Chapitre IV : Résultats et discussions		
	Introduction	84
Partie 1		
IV.1	Structure électronique, les propriétés magnétiques et optiques des composés spinelles XFe ₂ O ₄ (X=Co, Ni)	86

IV. 1.1	Propriétés structurales des composés XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$)	87
IV. 1.1.1	Calculs de l'énergie totale, stabilité des phases magnétiques des XFe_2O_4 ($X = Ni, Co$)	95
IV.1.2	Propriétés électroniques et magnétiques des composés XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$).	107
IV.1.2.1	La structure de bandes des composés XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) calculées par la GGA et la GGA+U	107
IV.1.2.2	La densité d'états électroniques des composés XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$)	112
IV.1.3	Les propriétés magnétiques des composés XFe_2O_4 ($X = Ni, Co$)	118
IV.1.3.1	Moment magnétique des composés XFe_2O_4 ($X = Ni, Co$)	118
IV.1.4	Propriétés optiques des composé XFe_2O_4 ($X = Ni, Co$)	120
Partie2		
IV.2	Effet de la distribution cationique sur la structure électronique, magnétique et les propriétés optiques des ferrites de cobalt $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ pour la structure spinelle désordonnée.	132
IV.2.1	La structure cristalline des spinelles $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ et les méthodes de calculs	133
IV.2.2	Propriétés structurales et magnétiques du spinelle $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$	136
IV.2.2.1	Études des paramètres structurales et la stabilité des phases magnétiques	136
IV. 2.2.2	Moments magnétiques des composés spinelles $((Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ calculés à l'aide des approximations GGA et GGA + U	146
IV.2.2.3	Les distances et les angles interatomiques et les paramètres cristallins des composés spinelle $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$	148
IV.2.3	Propriétés électroniques et l'interaction magnétique des composés $(Co_{1-y}Fe_y)(Co_yFe_{2-y})O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$	151
IV. 2.3.1	Structure de bandes des composés $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$	151
IV. 2.3.2	Densité d'états électroniques des composés $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}$	159
IV.2.4	Propriétés optiques des composés $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$	164
	Références	179
Conclusion générale		186

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
Tableau I.1	Les distances interatomiques en spinelle AB_2O_4 en relation avec le paramètre de maille a et le paramètre u	20
Tableau IV.1	Divers arrangements de spin possibles pour la structure spinelle normale et inverse des composés XFe_2O_4 ($X = Ni, Co$)	94
Tableau IV.2	Les valeurs des paramètres de la maille, les paramètres internes de l'oxygène $u(O)$ et les moments magnétiques pour différentes configurations magnétiques	98
Tableau IV.3	Valeurs du paramètre de réseau dans ($Å$), le module de compressibilité (GPa) et volume $V_0(Å)^3$ pour les composés spinelles XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) à l'aide des approximations GGA et GGA+U.	102
Tableau IV.4	Les différentes valeurs des gaps d'énergie (eV) des composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) dans la structure spinelle inverse calculé par la GGA et la GGA+U	112
Tableau IV.5	Le moment magnétique théorique des composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) dans la structure spinelle inverse est calculé avec les approximations GGA, GGA+U	119
Tableau IV.6	Comparaison du paramètre U_{eff} de Hubbard calculé avec les résultats théoriques disponibles	143
Tableau IV.7	Constantes du réseau calculé a en ($Å$), le module de compressibilité B en (GPa), et les paramètres structuraux internes u et le volume V_0 de la cellule conventionnelle des composés spinelles $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en utilisant GGA et GGA+U comparés par rapport aux données théoriques et expérimentales disponibles	145
Tableau IV.8	Moments magnétiques calculés du composé spinelle $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en utilisant les approximations GGA et GGA + U.	147
Tableau IV.9	Distances interatomiques ($Å$) et les angles sélectionnés des composés $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en utilisant GGA et GGA + U.	149
Tableau IV.10	Gap d'énergie E_g (eV) des composés spinelle $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en utilisant l'approximation GGA + U	157
Tableau IV.11	$\epsilon_l(0)$ et $n(0)$ des composés spinelles $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$	172

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Figure (I.1)	La structure spinelle : On peut diviser la maille élémentaire du spinelle en petits cubes : sites A, sites B et atomes O	15
Figure (I.2)	Milieu de l'atome d'oxygène	16
Figure (I.3)	Maille élémentaire du spinelle indiquant les positions des ions dans deux cubes voisins	16
Figure (I.4)	Maille élémentaire du spinelle indiquant uniquement la position des cations sur des tétraèdres. Les astérisques indiquent un arrangement de la superstructure	17
Figure (I.5)	Maille élémentaire du spinelle indiquant uniquement la position des cations sur des Octaèdres. Les astérisques indiquent un arrangement de la superstructure	17
Figure (I.6)	Proches voisins de : (a) site tétraédrique (b) site octaédrique (c) un site d'anion	18
Figure (I.7)	Description du paramètre de déformation u.	19
Figure (I.8)	Le spinelle $MgAl_2O_4$ et leur structure cristalline	21
Figure (I.9)	La projection suivante [111] de la structure du $MgAl_2O_4$	21
Figure (I.10)	(a) 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) (b) Représentation de l'environnement du tétraèdre AO_4 dans la structure spinelle AB_2O_4	22
Figure (I.11)	Les électrons d'une paire tournent dans des directions opposées	25
Figure (I.12)	Différentes orientations des dipôles magnétiques : (a) paramagnétique (b) ferromagnétique (c) antiferromagnétique, et (d) ferrimagnétique	26
Figure (I.13)	La courbe de Bethe-Slater représentant la variation de signe d'interaction échange en fonction de D/d	28
Figure (I.14)	Interactions Super échange	29
Figure (I.15)	Interactions de double échange	30
Figure (II.1)	Représentation de la relation entre le système de plusieurs corps réels (côté gauche) et le système non interactif de la théorie fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham (côté droit).	46

Figure (II.2)	(a)Illustration du saut d'électrons à travers les orbitales 3s parmi différents Na et la différence d'énergie correspondante ; (b) l'effet de U dans l'énergie totale définie par la transition Mott qui définit la différence entre le métal et l'isolant	52
Figure (II.3)	Comparaisons de la structure des bandes d'un oxyde TM avec une forte hybridation d- orbital TM, et p-orbital d'oxygène O, avant et après l'ajout de U.	54
Figure (II.4)	Représentation schématique des variations de l'énergie totale en fonction du nombre d'électrons dans un système atomique générique, en contact avec un réservoir.	59
Figure (II.5)	Représentation schématique du cycle auto-cohérent dans le cadre de la DFT. La densité électronique ρ est la grandeur fondamentale régissant la procédure itérative.	64
Figure (III.1)	Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW, région « Muffin-Tin », région interstitielle.	70
Figure (III.2)	Les fenêtres d'énergie multiple.	75
Figure (III.3)	Programmes de calcul auto-cohérents du code Wien2K	82
Figure (IV.1)	Structure cristalline des composés XFe_2O_4 ($X = Ni, Co$)et les sites octaédriques ainsi que tétraédriques	90
Figure (IV.2)	Le bloc d pour les cations Fe^{+3} , Ni^{+2} et Co^{+2} dans des environnements T_d et O_h dans les configurations de bas-spin / haut-spin (LS / HS) de la théorie du champ cristallin.	92
Figure (IV.3)	Présentation des configurations magnétiques des ferrites $CoFe_2O_4$ et $NiFe_2O_4$, le moment magnétique de ces cations est indiqué par une flèche	93
Figure (IV.4)	Les configurations possibles de Fe et de $X = Co, Ni$, dans une cellule antiferromagnétique dans la phase spinelle XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$)	97
Figure (IV.5)	Etude comparative des énergies totales en fonction du volume dans les états antiferromagnétiques, ferromagnétiques, paramagnétiques et ferrimagnétiques des composés XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) du spinelle normale et inverse calculé par l'approximation GGA	99

Figure (IV.6)	Variations des énergies suivant les volumes des structures spinelles XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) dans le cas normal et inverse avec l'approximation GGA	100
Figure (IV.7)	La longueur et les angles de liaison autour des sites tétraédriques et octaédriques des composés spinelles normales XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) à l'aide aux approximations GGA et GGA+U	105
Figure (IV.8)	La longueur et les angles de liaison autour des sites tétraédriques et octaédriques des composés spinelles inverses XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) à l'aide des approximations GGA et GGA+U	106
Figure (IV.9)	Dans la structure CFC, la première zone de Brillouin	108
Figure IV.10)	Les structures de bandes des spinelles inverses XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) en utilisant l'approximation GGA	109
Figure (IV.11)	Les structures de bandes des spinelles inverses XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) en utilisant l'approximation GGA+U	110
Figure (IV.12)	Les densités d'états totales et partielles du spinelle inverse des composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) en utilisant les approximations GGA et GGA+U	116
Figure (IV.13)	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) avec la GGA+U	122
Figure (IV.14)	Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) avec la GGA+U	123
Figure (IV.15)	La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) avec La GGA+U	125
Figure (IV.16)	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) avec la GGA+U	126
Figure (IV.17)	Spectres de réflectivité des composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) avec la GGA+U	127
Figure (IV.18)	La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) avec la GGA+U	128
Figure (IV.19)	Variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie : (a) pour le composé $NiFe_2O_4$ et (b) pour le composé $CoFe_2O_4$ en utilisant l'approximation GGA + U	129
Figure (IV.20)	Variation de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les composés des spinelles inverses a) $NiFe_2O_4$ b) $CoFe_2O_4$ en	131

	utilisant l'approximation GGA + U	
Figure (IV.21)	Structure cristalline des composés $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ pour le spinelle normale $y=0$ et le spinelle inverse $y=1$	134
Figure (IV.22)	Représentation polyédrique de la structure cristalline des composés spinelles (cellule primitive) $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$: a) normale ($y=0$) et b) structure mixte ($y=0,5$) et c) inverse ($y=1$).	135
Figure (IV.23)	Représentation de la structure cristalline pour $y=0.125$ du composé spinelle $(\text{Co}_{0.875}\text{Fe}_{0.125})_{\text{Tet}}(\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{1.875})_{\text{Oct}}\text{O}_4$	137
Figure (IV.24)	Les cellules unitaires schématiquement dessinées des supercellules $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$	138
Figure (IV.25)	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Td}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oh}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$, calculée par l'approximation GGA	141
Figure (IV.26)	Etude comparative des énergies totales en fonction du volume dans les états antiferromagnétiques, ferromagnétiques, paramagnétiques et ferrimagnétiques du composé CoFe_2O_4 du spinelle normale et inverse calculé par l'approximation GGA	144
Figure (IV.27)	La variation des constantes du réseau calculées en utilisant l'approximation GGA des composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en fonction du paramètre d'inversion y	150
Figure (IV.28)	Représentation schématique de la densité d'états d'un système demi-métallique (panneau de gauche) et semi-conducteur avec un intervalle nul (gapless semiconductor) (panneau de droite). En bleu indique les états des spins majoritaires, en rouge indique les états de spins minoritaires	153
Figure (IV.29)	La structure de bandes pour les composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ calculée par GGA+U	156
Figure (IV.30)	Variation du gap énergétique en fonction du paramètre d'inversion y en utilisant GGA des composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$	158

Figure (IV.31)	Les densités partielles des états obtenues avec GGA +U pour les spins up (majoritaires) et Down (minoritaires) des composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$	163
Figure (IV.32)	Variation de $\varepsilon_2(\omega)$ et $k(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons pour les composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en utilisant GGA+U	167
Figure (IV.33)	Variation de $\varepsilon_1(\omega)$ et $n(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons pour les composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en utilisant GGA+U	171
Figure (IV.34)	Spectres de réflectivité $R(\omega)$ et coefficient d'absorption $I(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons des composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en utilisant GGA+U	175
Figure (IV.35)	Variation de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ et la perte d'énergie $L(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons pour les composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en utilisant GGA+U	178

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des trois dernières décennies, les matériaux fonctionnels avancés ont suscité beaucoup d'intérêt. En particulier, les oxydes de métaux de transition ont joué un rôle essentiel dans la révolution de la nouvelle génération de dispositifs avancés. À l'échelle microscopique, les interactions entre les métaux de transition et les anions d'oxygène sont très sensibles à la longueur des liaisons et à leurs angles. Par conséquent, une diversité de propriétés physiques, chimiques, électroniques, magnétiques et optiques au sein d'une même famille structurale est attendue.

De nombreuses variétés de spinelles apparaissent dans la croûte terrestre. $MgCr_2O_4$ et $MgAl_2O_4$ sont tous des minéraux communs de la croûte terrestre, ont de faibles coefficients de dilatation et sont stables à haute température, ce qui en fait des composés réfractaires efficaces, très utiles dans les industries du cuivre, le ciment [1–3]. Récemment, un grand intérêt a été porté au composé $LiMn_2O_4$ en tant que matériau cathodique peu coûteux et plus sûr pour les batteries au lithium [4–6]. Outre la magnétite, de nombreux spinelles présentent des propriétés magnétiques intéressantes. Les ferrites de nickel et de zinc ont été étudiées pour être utilisées comme noyaux de transformateurs et composants de bobines de radiofréquence [7]. Les particules ultrafines de $ZnFe_2O_4$ possèdent un magnétisme plus important que le $ZnFe_2O_4$ en vrac [8]. En outre, les oxydes métalliques sont considérés comme des candidats potentiels pour diviser l'eau dans un processus photo-électro-chimique afin de produire de l'hydrogène [9].

Les oxydes spinelles sont particuliers car ils peuvent être semi-métalliques, comme Fe_3O_4 , ferrimagnétiques isolants comme la plupart des ferrites spinelles, conducteurs transparents comme Cd_2SnO_4 supraconducteurs comme ($LiTi_2O_4$), ou composés de fermions lourds comme LiV_2O_4 . En conséquence, ils présentent une grande variété de propriétés physiques et électroniques, ce qui en fait des candidats potentiels pour les dispositifs magnétiques et optoélectroniques de la technologie moderne.

Les ferrites à structure spinelle ont été étudiées à de nombreuses reprises en raison de leurs importantes propriétés magnétiques et structurelles. $MnFe_2O_4$ a été largement utilisé dans les applications d'enregistrement magnétique et de micro-ondes, et aussi la ferrite de lithium $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ est un matériau principal pour les applications de fréquences micro-ondes [10]. On a envisagé d'utiliser $NiFe_xCr_{2-x}O_4$ comme matériau cathodique bon marché pour la réduction des

gaz NO_x [11]. Cette série est également un cas intéressant pour étudier les effets du ferrimagnétisme et les différences entre les propriétés magnétiques des ferrites et des chromites [12]. Les ferrites présentent un fort ordre ferrimagnétique entre les sites (*O_h*) et (*T_d*), mais l'ajout de chrome conduit à des interactions antiferromagnétiques [13]. Les composés spinelles (*Mn, Co*)₃O₄, à leur tour, ont suscité un intérêt croissant en raison de leur processus de magnétisation et de leur étrange hystérésis [14–17]. Ils sont utilisés comme matériaux pour les capteurs [18], les catalyseurs [19–22], et les piles à combustible à oxyde solide [23–25]. Alors ils ont été utilisés pour une large gamme d'applications telles que les catalyseurs pour la décomposition des gaz [26,27], l'enregistrement numérique à grande vitesse sur bande et sur disque, la suspension répulsive pour les systèmes en lévitation, la catalyse, les systèmes de réfrigération magnétique et les supports de stockage magnéto-optiques [28], les guides de flux et les capteurs dans les têtes d'enregistrement à couche mince [29], les semi-conducteurs ferromagnétiques [30], les ferrofluides [31], les composites multiferroïques [32–35], les noyaux de transformateurs et les dispositifs à micro-ondes - absorbeurs de micro-ondes et guides d'ondes dans la région des GHz [36] et les nanoparticules magnétiques dans les applications médicales [37].

Comme les ferrites sont stables, faciles à préparer et relativement peu coûteuses, elles ne peuvent être remplacées par d'autres matériaux magnétiques. En raison de leurs propriétés électroniques, magnétiques et structurales attrayantes, ils ont de nombreuses applications dans les industries électroniques et les télécommunications. En particulier, les ferrites de nickel sont abondantes dans la nature, ont une faible conductivité et donc de faibles pertes par les courants de Foucault, ont un fort comportement catalytique, des propriétés ferromagnétiques extraordinaires et une grande stabilité électrochimique. Par conséquent, ils deviennent technologiquement attrayants.

Les ferrites de spinelle adoptent une structure spinelle dans laquelle les atomes d'oxygène forment un réseau cubique à faces centrées (CFC). Chaque atome est entouré de cations divalents et trivalents *A* et *B*, respectivement. Si la structure est de type direct, c'est-à-dire que les sites tétraédriques (*T_d*) sont occupés par 1/8 des cations *A*²⁺, de l'autre côté les *B*³⁺ sont dans la moitié des sites octaédriques (*O_h*). La formule générale de ce composé peut être écrite comme suit : [A_{Td}²⁺] [B_{Oh}³⁺]₂[O²⁻]₄. La structure spinelle inverse est générée lorsque les cations *A*²⁺ sont

remplacés par la moitié des cations B^{3+} , ce qui a été observé expérimentalement. La formule générale du spinelle inverse peut être écrite comme suit : $[B_{Td}^{3+}] [A_{Oh}^{2+} B_{Oh}^{3+}] [O^{2-}]_4$.

En pratique, les structures spinelles ne sont pas parfaites. Plusieurs études ont révélé une migration des cations X^{2+} entre les sites A et B [38,39], conduisant à des structures spinelles "mixtes" dont les moments magnétiques et les structures de bande diffèrent significativement de ceux d'un spinelle inverse idéal. Notre étude est orientée vers une investigation des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du composé $NiFe_2O_4$. Une étude pionnière de Nicolau et ses collaborateurs [40] montre que $NiFe_2O_4$ a une température de Curie élevée et une résistivité de $1k\Omega.cm$ à température ambiante. De plus, Cormack et ses collaborateurs [41] ont trouvé que $NiFe_2O_4$ a une faible probabilité d'inversion de cation, et il agit comme un système modèle dans le grand groupe d'isolants magnétiques du groupe des oxydes spinelles.

L'oxyde de spinelle $CoFe_2O_4$ a été largement étudié car il présente une bonne dureté mécanique et une bonne stabilité chimique [42]. En raison de sa coercivité magnétique élevée et de sa bonne stabilité chimique et physique, la ferrite de cobalt $CoFe_2O_4$ a été utilisée dans différents domaines d'application [42]: diagnostic médical, ferro-fluides, matériaux de stockage magnétique à haute densité et capteurs. De nombreux ferrites présentent une inversion de cations entre les sites octaédriques (O_h) et tétraédriques (T_d). Les systèmes spinelles peuvent exister dans un état entre complètement normal et inverse, et donc un paramètre d'inversion est défini, y , qui indique la fraction de cations A^{2+} occupant les positions (O_h). $NiFe_2O_4$ et Fe_3O_4 sont des spinelles complètement inversés [43]. $MgFe_2O_4$ a un paramètre d'inversion de $y = 0.90$ [44,45]. Aux conditions ambiantes, $CoFe_2O_4$ a un paramètre de désordre cationique de $y = 0.95$ [46]. Les occupations des cations aux positions (O_h) et (T_d) affectent fortement les propriétés des spinelles, car on observe que les spectres Raman des spinelles inverses présentent des modes Raman supplémentaires par rapport à ceux trouvés en utilisant la théorie des groupes. Le désordre cationique a été signalé comme étant à l'origine de divergences dans les spectres vibrationnels des spinelles. De nombreux pics supplémentaires dans le spinelle inverse $NiAl_2O_4$ seraient le résultat de la distribution aléatoire des atomes de Ni divalents dans les sites (O_h), où chaque configuration cationique contribue localement aux pics supplémentaires [47]. Le $MgGa_2O_4$ présente une inversion $y = 0.66$; en fait, une distribution aléatoire des cations sur les positions (O_h) et (T_d).

L'une des caractéristiques de $CoFe_2O_4$ est sa capacité à tolérer un degré significatif d'inversion entre les sous-réseaux cationiques : c'est-à-dire que les ions cobalt, attribués au sous-réseau (T_d) peuvent être échangés avec des ions fer qu'ils ont attribués au sous-réseau (O_h) pour former $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tetra}$ et $(Co_{1-y}Fe_y)_{Oct}O_4$. Cette modification apparemment simple a de forts effets sur les propriétés des composés étudiés. L'étude de l'occupation des sites cationiques est alors essentielle pour comprendre les propriétés de ces composés spinelles.

Le paramètre de désordre cationique y dépend fortement du traitement thermique ainsi que de la méthode de préparation. Un recuit très long à des températures inférieures à $300^\circ C$ permet de faire croître un $MnFeO_4$ presque normal alors qu'un recuit à haute température ($800^\circ C$) atteint une distribution aléatoire des cations correspondant à un paramètre d'inversion $y = 1/3$. Dans les cristaux purs, y est d'environ 0,05 jusqu'à 0,30 [47,48], tandis que, $y = 0.52$ dans les poly-cristaux cultivés expérimentalement à basse température [49]. Les ferrites de cobalt et les ferrites de nickel cristallisent dans la phase spinelle inverse, même si pour $CoFe_2O_4$ l'inversion n'est typiquement pas complètement complète, il y a toujours une petite fraction Co^{2+} (2%-24%) occupant le site A dépendant fortement de l'histoire thermique du composé.

On a constaté que la bande interdite optique des films minces de $CoFe_2O_4$ passait de 1.58 à 1.41 eV et que l'aimantation à saturation augmentait de 4 à 46 emu/g lorsque la température de recuit passait de $500^\circ C$ à $700^\circ C$. Cette variation des deux propriétés est attribuée au déplacement de Co^{+2} du site (O_h) vers le site (T_d) avec l'augmentation de la température de recuit [50]. Cette variation des deux propriétés est attribuée au déplacement de Co^{+2} du site (O_h) vers le site (T_d) avec l'augmentation de la température de recuit [50]. Ainsi, les conditions de préparation affectent fortement le degré exact d'inversion [51–57]. Comme elle joue un rôle important dans les propriétés des spinelles, la détermination de la distribution des cations est un problème critique.

Récemment, le développement de techniques de modélisation capables de prédire l'ordonnement des cations dans les spinelles a suscité un grand intérêt. En particulier, il a été démontré que le modèle thermodynamique rapporté dans [58] est très efficace pour décrire l'ordonnement dans les spinelles à éléments terminaux. Le degré de désordre des cations a été largement étudié et dépend des effets du champ cristallin, de l'état d'oxydation et de la taille de l'ion. Malheureusement, à notre connaissance, seules quelques tentatives partielles ont été faites

jusqu'à présent [59,60] concernant l'effet du degré de préférence de site Octaédrique/Tétraédrique pour les ions B et A sur l'électronique, le magnétisme et l'optique dans les ferrites de cobalt. Hou et ses collaborateurs [59] ont ajusté leur paramètre de Hubbard $U_{\text{eff}} = U - J$ aux valeurs d'entrefer théoriques et aux moments magnétiques rapportés dans les travaux précédents en utilisant $U = 4,22$ eV et $J = 0,80$ eV pour Fe , et $U = 4,08$ eV et $J = 0,79$ eV pour Co . L'effet de la contrainte épitaxiale sur la distribution des cations dans les ferrites spinelles $NiFe_2O_4$ et $CoFe_2O_4$ est étudié dans [60] où il est montré que la préférence pour la structure spinelle inverse est diminuée par la contrainte épitaxiale de traction. Cependant la dépendance des propriétés optiques de $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ sur la structure et le désordre cationique n'a pas encore été bien compris. Ce travail a néanmoins fourni des informations précieuses sur les rôles des effets des corrélations électron-électron et des paramètres d'inversion sur les propriétés physiques de $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ avec des composés spinelles $0 \leq y \leq 1$.

Afin d'optimiser les propriétés structurales, magnétiques et optiques des composés spinelles XFe_2O_4 ($X=Ni, Co$), nous calculons le paramètre de Hubbard U des atomes de Ni , Co et de Fe dans les sites octaédriques et tétraédriques en phase normale et inversée à l'aide des méthodes de Madsen [61] et d'Anisimov [62]. Nous identifions la phase magnétique stable des composés XFe_2O_4 ($X=Ni, Co$) [63]. Nous calculons leurs comportements électroniques en calculant leurs structures de bande et la densité des états. En outre, nous calculons leurs moments magnétiques totaux dans leurs états fondamentaux. Après avoir calculé les propriétés structurales et électroniques, nous nous concentrons ensuite sur le calcul de ses propriétés optiques.

Ensuite l'objectif de notre travail est d'établir la relation entre le paramètre d'inversion, les propriétés magnétiques, structurales, électroniques et optiques des composés d'oxyde de ferrite de cobalt $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_{1-y}Fe_y)_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ à structure spinelle [64]. La ferrite de cobalt est une classe de matériaux ferrites ayant une phase spinelle partiellement inverse où les positions tétraédriques et octaédriques sont occupées par des cations Co et Fe . L'arrangement adéquat des cations dans les sous-réseaux est affecté par le paramètre de désordre cationique y .

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

Le premier chapitre présente une recherche bibliographique détaillée où nous avons fait une présentation des composés utilisés. Dans le deuxième chapitre nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn-Sham et nous montrons les deux

approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale ou LDA et celle du gradient généralisé ou GGA. Le troisième chapitre présente la méthode ab-initio (FP-LAPW) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés de ferrite spinelle. 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 magnétiques et optiques des spinelles ferrites XFe_2O_4 tels que ($X=Co, Ni$) et des composés d'oxyde de ferrite de cobalt $(Co_{1-y}Fe_y) Tet (Co_{1-y}Fe_y)_{oct} O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$.

Finalement, l'ensemble des résultats essentiels acquis est résumé dans la conclusion générale.

Ce travail a été réalisé à l'aide d'un certain nombre des travaux effectués au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) Université de M'sila [65–72]

Références

- [1] I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B. P. Saha, R. Johnson, K. Rajeshwari, R. Sengupta, M. R. Rao, and Y. R. Mahajan, *An Efficient MgAl₂O₄ Spinel Additive for Improved Slag Erosion and Penetration Resistance of High-Al₂O₃ and MgO–C Refractories*, *Ceram. Int.* **28**, 245 (2002).
- [2] Y.-Y. Deng, H.-Z. Wang, and H.-Z. Zhao, *Influence of Chrome-Bearing Sols Vacuum Impregnation on the Properties of Magnesia-Chrome Refractory*, *Ceram. Int.* **34**, 573 (2008).
- [3] A. Ghosh, M. K. Haldar, and S. K. Das, *Effect of MgO and ZrO₂ Additions on the Properties of Magnesite-Chrome Composite Refractory*, *Ceram. Int.* **33**, 821 (2007).
- [4] C. M. Julien and M. Massot, *Lattice Vibrations of Materials for Lithium Rechargeable Batteries I. Lithium Manganese Oxide Spinel*, *Mater. Sci. Eng. B* **97**, 217 (2003).
- [5] Y. Wei, K. W. Nam, K. B. Kim, and G. Chen, *Spectroscopic Studies of the Structural Properties of Ni Substituted Spinel LiMn₂O₄*, *Solid State Ion.* **177**, 29 (2006).
- [6] K. Dokko, N. Anzue, M. Mohamedi, T. Itoh, and I. Uchida, *Raman Spectro-Electrochemistry of LiCo_xMn_{2-x}O₄ Thin Film Electrodes for 5 V Lithium Batteries*, *Electrochem. Commun.* **6**, 384 (2004).
- [7] L. Gama, E. P. Hernandez, D. R. Cornejo, A. A. Costa, S. M. Rezende, R. Kiminami, and A. Costa, *Magnetic and Structural Properties of Nanosize Ni–Zn–Cr Ferrite Particles Synthesized by Combustion Reaction*, *J. Magn. Magn. Mater.* **317**, 29 (2007).
- [8] T. Kamiyama, K. Haneda, T. Sato, S. Ikeda, and H. Asano, *Cation Distribution in ZnFe₂O₄ Fine Particles Studied by Neutron Powder Diffraction*, *Solid State Commun.* **81**, 563 (1992).
- [9] C. Feng, W.-J. Yin, J. Nie, X. Zu, M. N. Huda, S.-H. Wei, M. M. Al-Jassim, J. A. Turner, and Y. Yan, *Electronic and Optical Properties of Co_xFe_{2-x}O₄ (X= Al, Ga, In) Alloys*, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 023901 (2012).
- [10] W. H. von AULOCK, A. S. Boxer, J. F. OLLOM, and R. F. RAUCHMILLER, *Handbook of Microwave Ferrite Materials. Edited by Wilhelm H. Von Aulock. Contributors: Arnold S. Boher. John F. Ollom, Robert F. Rauchmiller* (Academic Press, 1965).
- [11] F. Bræstrup and K. K. Hansen, *NiCr_xFe_{2-x}O₄ as Cathode Materials for Electrochemical Reduction of NO_x*, *J. Solid State Electrochem.* **14**, 157 (2010).
- [12] T. Tsushima, *Magnetic Properties of Ferrite-Chromite Series of Nickel and Cobalt*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 1162 (1963).
- [13] M. Robbins, G. K. Wertheim, R. C. Sherwood, and D. N. E. Buchanan, *Magnetic Properties and Site Distributions in the System FeCr₂O₄-Fe₃O₄ (Fe²⁺ Cr²⁺ XFe_x³⁺O₄)*, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 717 (1971).
- [14] E. Ríos, O. Peña, T. Guizouarn, and J.-L. Gautier, *Thin Films of Co₃O₄, MnCo₂O₄ and Their Solid Solution as Electrocatalyst: Study of Their Magnetic Properties*, *Phys. Status Solidi C* **1**, S108 (2004).
- [15] G. V. Bazuev and A. V. Korolyov, *Magnetic Behavior of MnCo₂O₄^{+δ} Spinel Obtained by Thermal Decomposition of Binary Oxalates*, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 2262 (2008).
- [16] P. A. Joy and S. K. Date, *Unusual Magnetic Hysteresis Behavior of Oxide Spinel MnCo₂O₄*, *J. Magn. Magn. Mater.* **210**, 31 (2000).
-

-
- [17] P. A. Joy and S. K. Date, *Comparison of the Zero-Field-Cooled Magnetization Behavior of Some Ferromagnetic and Ferrimagnetic Systems*, J. Magn. Mater. **218**, 229 (2000).
- [18] P. Umadevi and C. L. Nagendra, *Preparation and Characterisation of Transition Metal Oxide Micro-Thermistors and Their Application to Immersed Thermistor Bolometer Infrared Detectors*, Sens. Actuators Phys. **96**, 114 (2002).
- [19] T. Nissinen, Y. Kiros, M. Gasik, and M. Lampinen, *Comparison of Preparation Routes of Spinel Catalyst for Alkaline Fuel Cells*, Mater. Res. Bull. **39**, 1195 (2004).
- [20] A. Restovic, E. Ríos, S. Barbato, J. Ortiz, and J. L. Gautier, *Oxygen Reduction in Alkaline Medium at Thin $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) Spinel Films Prepared by Spray Pyrolysis. Effect of Oxide Cation Composition on the Reaction Kinetics*, J. Electroanal. Chem. **522**, 141 (2002).
- [21] Y. Gao, Y. Xia, H. Wan, X. Xu, and S. Jiang, *Enhanced Cycle Performance of Hierarchical Porous Sphere $MnCo_2O_4$ for Asymmetric Supercapacitors*, Electrochimica Acta **301**, 294 (2019).
- [22] Q. Liang, K. Chen, W. Hou, and Q. Yan, *CO Hydrogenation over Nanometer Spinel-Type Co/Mn Complex Oxides Prepared by Sol-Gel Method*, Appl. Catal. Gen. **166**, 191 (1998).
- [23] X. Chen, P. Y. Hou, C. P. Jacobson, S. J. Visco, and L. C. De Jonghe, *Protective Coating on Stainless Steel Interconnect for SOFCs: Oxidation Kinetics and Electrical Properties*, Solid State Ion. **176**, 425 (2005).
- [24] Y. Larring and T. Norby, *Spinel and Perovskite Functional Layers between Plansee Metallic Interconnect (Cr-5 Wt% Fe-1 Wt% Y 2 O 3) and Ceramic ($La_{0.85}Sr_{0.15}$) $0.91 MnO_3$ Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells*, J. Electrochem. Soc. **147**, 3251 (2000).
- [25] S. P. Simner, M. D. Anderson, G.-G. Xia, Z. Yang, L. R. Pederson, and J. W. Stevenson, *SOFC Performance with Fe-Cr-Mn Alloy Interconnect*, J. Electrochem. Soc. **152**, A740 (2005).
- [26] T. Kodama, H. Kato, S. G. Chang, N. Hasegawa, M. Tsuji, and Y. Tamaura, *Decomposition of CO₂ to Carbon by H₂-Reduced Ni (Ii)-and Co (Ii)-Bearing Ferrites at 300 C*, J. Mater. Res. **9**, 462 (1994).
- [27] J. F. Marco, J. R. Gancedo, M. Gracia, J. L. Gautier, E. I. Ríos, H. M. Palmer, C. Greaves, and F. J. Berry, *Cation Distribution and Magnetic Structure of the Ferrimagnetic Spinel $NiCo_2O_4$* , J. Mater. Chem. **11**, 3087 (2001).
- [28] R. M. Anderson, C. R. Vestal, A. C. Samia, and Z. J. Zhang, *Faraday Rotation in $Co_{0.85}Zn_{0.15}Fe_2O_4$ Spinel Ferrite Nanoparticulate Films under Low Applied Fields*, Appl. Phys. Lett. **84**, 3115 (2004).
- [29] P. J. Van Der Zaag, J. J. M. Ruigrok, and M. F. Gillies, *New Options in Thin Film Recording Heads through Ferrite Layers*, Philips J. Res. **51**, 173 (1998).
- [30] H. J. Kim, I. C. Song, J. H. Sim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, and W. K. Choo, *Electrical and Magnetic Properties of Spinel-Type Magnetic Semiconductor $ZnCo_2O_4$ Grown by Reactive Magnetron Sputtering*, J. Appl. Phys. **95**, 7387 (2004).
- [31] A. F. Bakuzis, K. Skeff Neto, P. P. Gravina, L. C. Figueiredo, P. C. Morais, L. P. Silva, R. B. Azevedo, and O. Silva, *Magneto-Optical Properties of a Highly Transparent Cadmium Ferrite-Based Magnetic Fluid*, Appl. Phys. Lett. **84**, 2355 (2004).
- [32] X. M. Chen, Y. H. Tang, I.-W. Chen, Z. C. Xu, and S. Y. Wu, *Dielectric and Magnetolectric Characterization of $CoFe_2O_4 / Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ Composites*, J. Appl. Phys. **96**, 6520 (2004).
-

-
- [33] Y. R. Dai, P. Bao, J. S. Zhu, J. G. Wan, H. M. Shen, and J. M. Liu, *Internal Friction Study on CuFe₂O₄/PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ Composites*, J. Appl. Phys. **96**, 5687 (2004).
- [34] M. I. Bichurin, D. A. Filippov, V. M. Petrov, V. M. Laletsin, N. Paddubnaya, and G. Srinivasan, *Resonance Magnetolectric Effects in Layered Magnetostrictive-Piezoelectric Composites*, Phys. Rev. B **68**, 132408 (2003).
- [35] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, and F. Bai, *Multiferroic Batio₃-Cofe₂o₄ Nanostructures*, Science **303**, 661 (2004).
- [36] M. Tanihara, Y. Suzuki, E. Yamamoto, A. Noguchi, and Y. Mizushima, *Sustained Release of Basic Fibroblast Growth Factor and Angiogenesis in a Novel Covalently Crosslinked Gel of Heparin and Alginate*, J. Biomed. Mater. Res. Off. J. Soc. Biomater. Jpn. Soc. Biomater. Aust. Soc. Biomater. Korean Soc. Biomater. **56**, 216 (2001).
- [37] W. Jiang, H.-C. Yang, S.-Y. Yang, H.-E. Horng, J. C. Hung, Y. C. Chen, and C.-Y. Hong, *Preparation and Properties of Superparamagnetic Nanoparticles with Narrow Size Distribution and Biocompatible*, J. Magn. Magn. Mater. **283**, 210 (2004).
- [38] G. Hu, J. H. Choi, C. B. Eom, V. G. Harris, and Y. Suzuki, *Structural Tuning of the Magnetic Behavior in Spinel-Structure Ferrite Thin Films*, Phys. Rev. B **62**, R779 (2000).
- [39] J.-S. Kang, G. Kim, H. J. Lee, D. H. Kim, H. S. Kim, J. H. Shim, S. Lee, H. Lee, J.-Y. Kim, and B. H. Kim, *Soft X-Ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Circular Dichroism Study of the Valence and Spin States in Spinel MnFe₂O₄*, Phys. Rev. B **77**, 035121 (2008).
- [40] P. Nicolau, I. Bunget, M. Rosenberg, and I. Belciu, *Transport Properties of Iron-Nickel Ferrites*, IBM J. Res. Dev. **14**, 248 (1970).
- [41] G. K. H. Madsen and P. Novák, *Charge Order in Magnetite. An LDA+ U Study*, EPL Europhys. Lett. **69**, 777 (2005).
- [42] I. H. Gul, A. Maqsood, M. Naeem, and M. N. Ashiq, *Optical, Magnetic and Electrical Investigation of Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Route*, J. Alloys Compd. **507**, 201 (2010).
- [43] S. Singhal and K. Chandra, *Cation Distribution and Magnetic Properties in Chromium-Substituted Nickel Ferrites Prepared Using Aerosol Route*, J. Solid State Chem. **180**, 296 (2007).
- [44] H. S. C. O'Neill, H. Annersten, and D. Virgo, *The Temperature Dependence of the Cation Distribution in Magnesioferrite (MgFe₂O₄) from Powder XRD Structural Refinements and Mössbauer Spectroscopy*, Am. Mineral. **77**, 725 (1992).
- [45] F. Nakagomi, S. W. Da Silva, V. K. Garg, A. C. Oliveira, P. C. Morais, and A. Franco Jr, *Influence of the Mg-Content on the Cation Distribution in Cubic Mg_xFe_{3-x}O₄ Nanoparticles*, J. Solid State Chem. **182**, 2423 (2009).
- [46] P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, and S. V. Narasimhan, *Cation Distribution and Particle Size Effect on Raman Spectrum of CoFe₂O₄*, J. Solid State Chem. **184**, 89 (2011).
- [47] H. Štěpánková, B. Sedlák, V. Chlan, P. Novák, and Z. Šimša, *Fe 57 NMR and Spin Structure of Manganese Ferrite*, Phys. Rev. B **77**, 092416 (2008).
- [48] Anon V. Procházka, B. Sedlák, H. Štěpánková, M. Pfeffer, R. Řezníček, V. Chlan., *Proceedings of the 16th Conference of Czech and Slovak Physicists 2008*, 212-221, Hradec Královee, 2009, (n.d.).
-

-
- [49] H. Yasuoka, A. Hirai, T. Shinjo, M. Kiyama, Y. Bando, and T. Takada, *NMR Determination of Metal Ion Distribution in Manganese Ferrite Prepared from Aqueous Solution*, J. Phys. Soc. Jpn. **22**, 174 (1967).
- [50] D. Sharma and N. Khare, *Tuning of Optical Bandgap and Magnetization of CoFe_2O_4 Thin Films*, Appl. Phys. Lett. **105**, 032404 (2014).
- [51] T. A. S. Ferreira, J. C. Waerenborgh, M. Mendonça, M. R. Nunes, and F. M. Costa, *Structural and Morphological Characterization of FeCo_2O_4 and CoFe_2O_4 Spinel Prepared by a Coprecipitation Method*, Solid State Sci. **5**, 383 (2003).
- [52] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, and A. H. Morrish, *Mössbauer Study of Several Ferrimagnetic Spinel*, Phys. Rev. **187**, 747 (1969).
- [53] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, and A. H. Morrish, *Cation Distributions in Octahedral and Tetrahedral Sites of the Ferrimagnetic Spinel CoFe_2O_4* , J. Appl. Phys. **39**, 1204 (1968).
- [54] P. J. Murray and J. W. Linnett, *Cation Distribution in the Spinel $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$* , J. Phys. Chem. Solids **37**, 1041 (1976).
- [55] P. J. Murray and J. W. Linnett, *Mössbauer Studies in the Spinel System $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$* , J. Phys. Chem. Solids **37**, 619 (1976).
- [56] E. L. Uzunova, I. G. Mitov, and D. G. Klissurski, *Synthesis of Nano-Dimensional Iron–Cobalt Spinel Mixed Oxides from Layered-Type Carbonate Hydroxide Precursors*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **70**, 1985 (1997).
- [57] Y. Waseda, K. Shinoda, and K. Sugiyama, *Cation Distribution of ZnFe_2O_4 and CoFe_2O_4 Spinel from Anomalous X-Ray Scattering*, Z. Für Naturforschung A **50**, 1199 (1995).
- [58] H. S. C. O'Neill and A. Navrotsky, *Simple Spinel; Crystallographic Parameters, Cation Radii, Lattice Energies, and Cation Distribution*, Am. Mineral. **68**, 181 (1983).
- [59] Y. H. Hou, Y. J. Zhao, Z. W. Liu, H. Y. Yu, X. C. Zhong, W. Q. Qiu, D. C. Zeng, and L. S. Wen, *Structural, Electronic and Magnetic Properties of Partially Inverse Spinel CoFe_2O_4 : A First-Principles Study*, J. Phys. Appl. Phys. **43**, 445003 (2010).
- [60] D. Fritsch and C. Ederer, *Effect of Epitaxial Strain on the Cation Distribution in Spinel Ferrites CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 : A Density Functional Theory Study*, Appl. Phys. Lett. **99**, 081916 (2011).
- [61] G. K. Madsen and P. Novák, *Calculating the Effective U in APW Methods. NiO* , in *WIEN2k-Textbooks* (2007).
- [62] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson, *Density-Functional Calculation of Effective Coulomb Interactions in Metals*, Phys. Rev. B **43**, 7570 (1991).
- [63] K. Bouferrache, Z. Charifi, H. Baaziz, A. M. Alsaad, and A. Telfah, *Electronic Structure, Magnetic and Optic Properties of Spinel Compound NiFe_2O_4* , Semicond. Sci. Technol. **35**, 095013 (2020).
- [64] K. Bouferrache, Z. Charifi, H. Baaziz, G. Uğur, Ş. Uğur, B. Boyacıoğlu, and H. Ünver, *Cation Distribution Effect on Electronic, Magnetic Structure and Optic Properties in Cobalt Ferrites $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ with Disordered Spinel Structure*, Phys. Scr. **95**, 105801 (2020).
- [65] T. Ghellab, Z. Charifi, H. Baaziz, K. Bouferrache, and B. Hamad, *Electronic Structure and Optical Properties of Complex Hydrides LiBH_4 and NaAlH_4 Compounds*, Int. J. Energy Res. **43**, 3653 (2019).
-

-
- [66] G. Torkia, H. Baaziz, C. Zolikhha, M. A. Saeed, and A. Telfah, *Ab Initio Full-Potential Study of the Fundamental Properties of Chalcopyrite Semiconductors XPN₂ (X= H, Cu)*, (2019).
- [67] T. Ghellab, H. Baaziz, Z. Charifi, K. Bouferrache, Ş. Uğur, G. Uğur, and H. Ünver, *Structural, Elastic, Electronic and Thermoelectric Properties of X PN₂ (X= Li, Na): First-Principles Study*, Int. J. Mod. Phys. B **33**, 1950234 (2019).
- [68] D. J. Mokhtari, I. Jum'h, H. Baaziz, Z. Charifi, T. Ghellab, A. Telfah, and R. Hergenröder, *Structural, Electronic, Magnetic and Thermoelectric Properties of Inverse Heusler Alloys Ti₂CoSi, Mn₂CoAl and Cr₂ZnSi by Employing Ab Initio Calculations*, Philos. Mag. **100**, 1636 (2020).
- [69] Z. Charifi, D. Guendouz, H. Baaziz, F. Soyalp, and B. Hamad, *Ab-Initio Investigations of the Structural, Electronic, Magnetic and Mechanical Properties of CrX (X= As, Sb, Se, and Te) Transition Metal Pnictides and Chalcogenides*, Phys. Scr. **94**, 015701 (2018).
- [70] H. Baaziz, D. Guendouz, Z. Charifi, S. Akbudak, G. Uğur, Ş. Uğur, and K. Boudiaf, *Investigation of the Structural, Electronic, Elastic and Thermodynamic Properties of Curium Monopnictides: An Ab Initio Study*, Int. J. Mod. Phys. B **31**, 1750226 (2017).
- [71] D. Mokhtari, H. Baaziz, D. Guendouz, Z. Charifi, and B. Hamad, *Theoretical Investigation of Structural, Electronic, Magnetic, and Mechanical Properties of Quaternary Heusler Alloys CoVTi X (X= As, Si)*, J. Supercond. Nov. Magn. **31**, 3625 (2018).
- [72] D. Guendouz, Z. Charifi, H. Baaziz, F. Soyalp, G. Uğur, and Ş. Uğur, *Electronic Structure, Phase Stability, Vibrational and Thermodynamic Properties of the Ternary Nowotny-Juza Materials LiMgSb and LiZnSb*, Phys. B Condens. Matter **519**, 39 (2017).

Chapitre I

Structure cristalline et propriétés du ferrites spinelle

I. Structure cristalline et propriétés du ferrite spinelle

I.1. Composés de spinelle

Le mot spinelle est dérivé de l'italien spinella, diminutif de spine, épine (à cause de ses cristaux très pointus). Le spinelle se cristallise dans le système cubique, formant des cristaux octaédriques. Il y a au moins 30 minéraux d'oxyde inclus dans les cristaux de spinelle super groupe. La majorité des composés du spinelle appartiennent au groupe spatial $Fd\bar{3}m$. Le membre principal du groupe a la formule AB_2O_4 ; le "A" représente un ion métallique divalent comme le magnésium (Mg^{+2}), $MgAl_2O_4$ fer (Fe^{+2}), nickel (Ni^{+2}) et manganèse (Mn^{+2}) et le zinc (Zn^{+2}). "B" représente le métal trivalent des ions tels que l'aluminium (Al^{+3}) fer (Fe^{+3}), chrome (Cr^{+3}). Cependant, le titane Ti^{+4} et Pb^{+2} peuvent également occuper ce site "B". La recherche de solutions solides est courante dans ce groupe de minéraux, ce qui signifie qu'ils peuvent contenir certains pourcentages d'ions différents dans tout spécimen particulier [1].

Dans la plupart des structures d'oxyde, les ions d'oxygène sont sensiblement plus nombreux que celle les ions métalliques et la structure du spinelle peut être approchée par un remplissage cubique (cubic close packing) d'ions O^{2-} dans lesquels les cations (par exemple Co^{+2} , Fe^{+3}) occupent certains interstices. La structure d'un composé de spinelle est similaire à la structure hautement symétrique du diamant. La position des ions A est presque identique aux positions occupées par les atomes de carbone dans la structure du diamant. La disposition des 4 autres ions dans la structure est conforme à la symétrie de la structure du diamant. Il y a bien plus d'une centaine de composés ayant la structure du spinelle ont été signalés à ce jour. La plupart sont des oxydes, certains sont (halogénide spinels AB_2X_4 , X=S, Se, Te) des sulfures (sulphide spinel) par exemple $CuCo_2S_4$ [2], des sélénures (spinel selenide) par exemple $MgSc_2Se_4$ [3] et des tellurures (spinel telluride) exemple $CuCr_2Te_4$ [4].

De nombreux cations différents peuvent être introduits dans la structure du spinelle et plusieurs combinaisons de charges différentes sont possibles; presque toutes les combinaisons qui totalisent jusqu'à huit charges positives pour équilibrer huit charges anioniques [5], par exemple $Co^{+2}Fe_2^{+3}O_4$, $Mg_2^{+2}Ti^{+4}O_4$, $Li^{+1}Al^{+3}Ti^{+4}O_4$

Dans les spinelles d'oxyde, les deux types de cations ne diffèrent généralement pas beaucoup en taille, car la structure du spinelle n'est stable que si les rayons des différentes

espèces ioniques dans le même composé ne diffèrent pas trop. Des combinaisons de cations similaires se retrouvent dans les sulfures, $Zn^{+2}Al_2^{+3}S_4$ et $Cu_2^{+2}Sn^{+4}S_4$. La plupart des spinelles se répartissent en trois séries déterminées par un métal B : série des aluminates avec Al^{+3} (Hercynite, Gahnite, Galaxite) une série de magnétite avec Fe^{+3} (Magnétite, Magnesioferrite, Franklinite) ; une série de chromites avec Cr^{+3} (Chromite, Magnesiochromite). Il existe un vaste échange cationique (solution solide) au sein de chaque série, mais très peu entre les séries [6] les spinelles sont classés en fonction de la répartition des cations dans les deux sites principaux en trois types.

I.2. Types de spinelle

Types de spinelle baser sur l'énergie coulombienne des ions chargés [7] et leur influence dans la polarisation des anions les grands ions divalents favorise l'occupation tétraédrique et les grands ions trivalents favorisent l'occupation octaédrique. Il s'ensuit que 2 ou 3 spinelles ont une configuration normale, de sorte que dans un spinelle normal, tous les ions métalliques divalents occupent des sites A tétraédriques et tous les ions trivalents occupent des sites B octaédriques ; symboliquement, les spinelles normaux peuvent être représentés comme $(M)^A[Fe^{+3}]_2^B O_4^{-2}$ Exemples : Ferrites de zinc $(Zn)^A[Fe^{+2}]_2^B O_4^{-2}$.

Si la moitié des ions Fe^{+3} occupe le site A et que l'autre moitié des ions Fe^{+3} et tous les ions M^{2+} occupent le site B, nous appelons cette structure le spinelle inverse, par exemple $(Fe)^A[CoFe]^B O_4^{-2}, (Fe)^A[NiFe]^B O_4^{-2}$

Dans les ferrites de spinelle, si les ions métalliques divalents et les ions Fe^{3+} trivalents sont répartis de manière aléatoire sur les sites B tétraédriques et octaédriques, alors le spinelle ferrite est appelée spinelle mixte, par exemple : Ferrite de magnésium $(Mg_{0.1}Fe_{0.9})^A[Mg_{0.9}Fe_{1.1}]^B O_4^{-2}$

On observe toute une série de distributions possibles. Celle-ci peut être représentée dans termes généraux par $(Me_y^{II} Fe_{1-y}^{III})^A [Me_{1-y}^{II} Fe_{1+y}^{III}]^B O_4^{-2}$ où les ions à l'intérieur des barquettes sont situés dans des sites octaédriques et les ions dans les parenthèses dans les sites tétraédriques. Le cas limite, $y=1$ est dit spinelle normal et l'autre cas limite, où $y=0$ est appelé spinelle inverse et pour y comprise entre 0 et 1 est appelé spinelle mixte ou spinelle désordonner

I.3. Ferrite spinelle

I.3.1. Composition chimique de la ferrite spinelle

Les oxydes complexes à structure de spinelle, souvent appelés "spinelles", appartiennent aux groupes de matériaux stratégiques qui sont utilisés dans de vaste domaine des technologies. Ils présentent d'excellentes propriétés magnétiques, semi-conductrices catalytiques et d'absorption. La formule chimique générale des ferrites possédant la structure de spinelle minéral, est MeFe_2O_4 , où Me représente un ion métallique divalent dont le rayon ionique est compris entre 0,6 et 1 Å. Dans le cas des ferrites simples, Me est l'un des éléments de transition Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn, ou Mg et Cd. Une combinaison de ces ions est également possible, un Ferrite mixte. Le symbole Me peut représenter une combinaison d'ions qui ont une valence moyenne de deux, par exemple Li^{+1} et Fe^{+3} dans la ferrite de lithium $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, le site des ions de fer trivalents (Fe^{+3}) du MeFe_2O_4 peuvent être remplacés en tout ou en partie par un autre ion trivalent tel que Al^{+3} ou Cr^{+3} , donnant lieu à des cristaux mixtes avec les aluminates et les chromites. Si les ions ferriques sont remplacés par un ion tétravalent comme le Ti^{+3} , une partie égale du Fe^{+3} est modifiée en Fe^{+2} .

I.3.2. Structure cristalline de la ferrite spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [8] ; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [9,10]. 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 Figure (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 $a/4$.

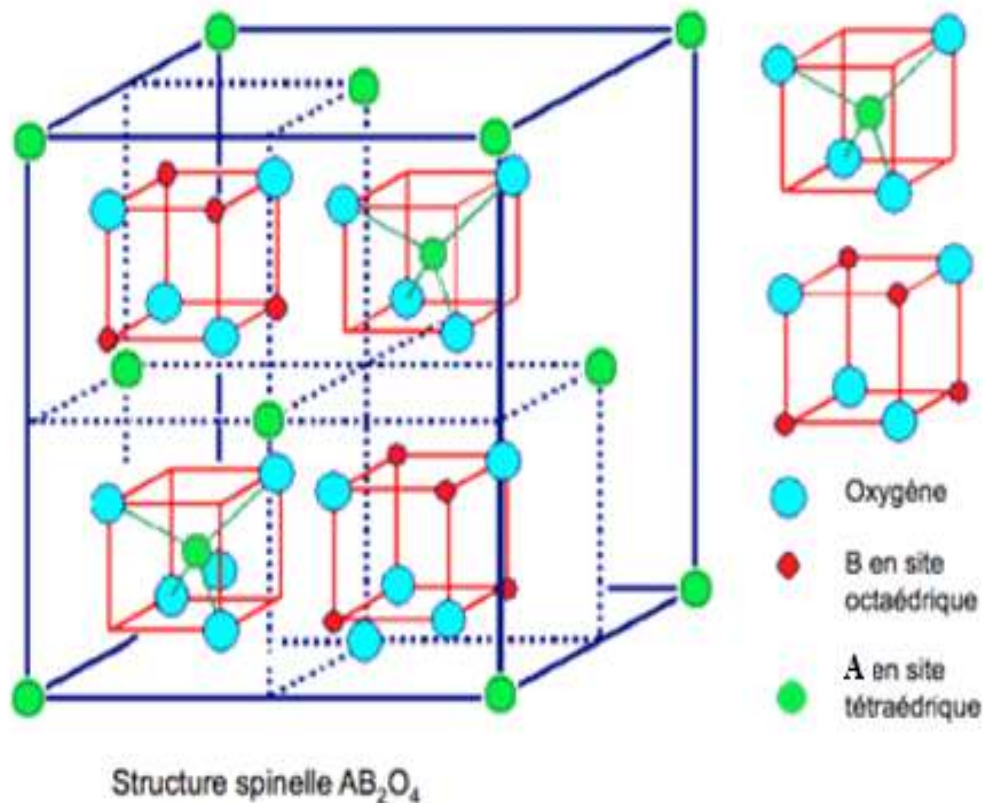


Figure (I.1) : La structure spinelle : On peut diviser la maille élémentaire du spinelle en petits cubes : sites A, sites B et atomes O.

Les liaisons A-O sont orientés dans les sens [111], alors que les liaisons B-O sont orientés dans les directions [001]. Selon la direction [001], plans contenant uniquement des sites A alternent avec plans contenant uniquement des sites B. Le réseau formé par les atomes d'oxygène n'est cubique à faces centrées qu'en première approximation. Comme les sites A sont généralement plus petits que le rayon ionique des cations des éléments de

transition, il y a généralement un déplacement des atomes d'oxygène le long des directions [111] des tétraèdres vers les cubes contenant des sites B occupés. La Figure (I.2) ci-dessous

Indique ce glissement en l'absence de $u=3/8$. De divers arrangements de la structure spinelle sont représentés dans la Figure (I.3) jusqu'à la Figure (I.6) [11].

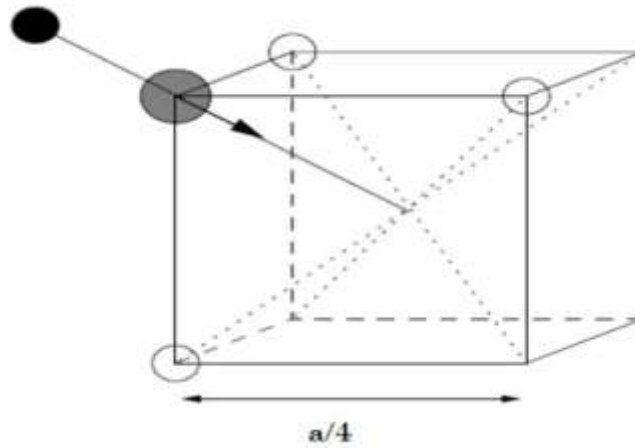
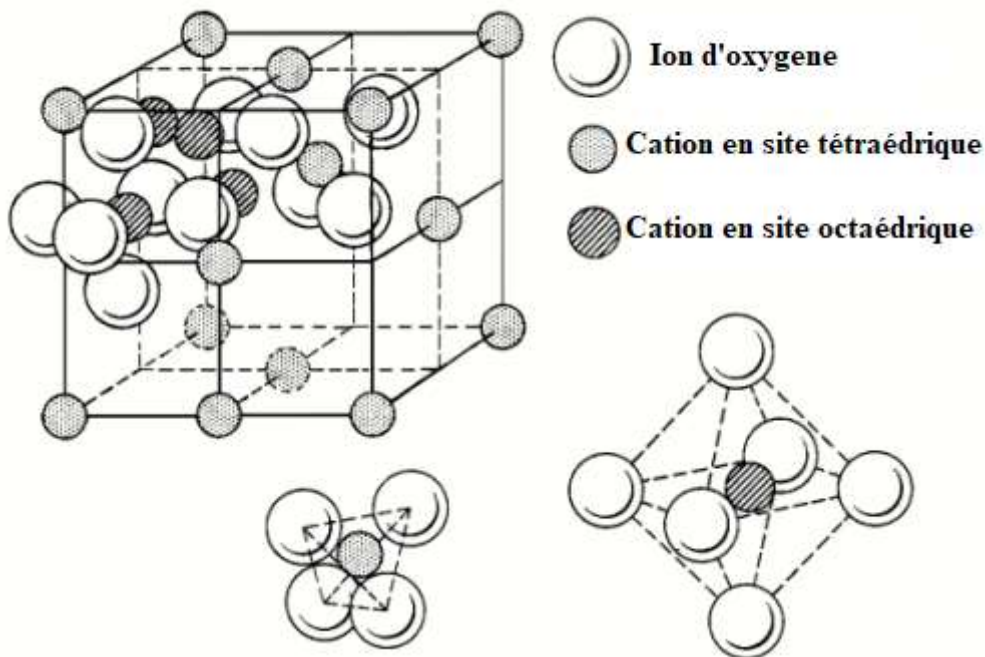


Figure (I.2) : Milieu de l'atome d'oxygène [11]



Site interstitiel tétraédrique

Site interstitiel octaédrique

Figure (I.3): Maille élémentaire du spinelle indiquant les positions des ions dans deux cubes voisins.

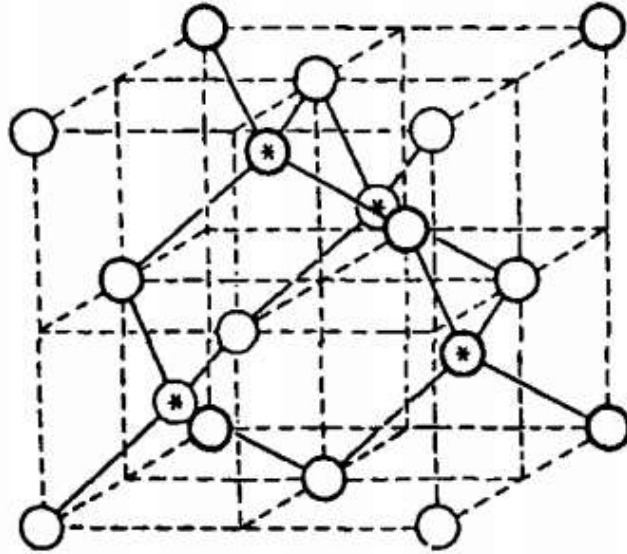


Figure (I.4): Maille élémentaire du spinelle indiquant uniquement la position des cations sur des tétraèdres. Les astérix indiquent une arrangement de la superstructure [11].

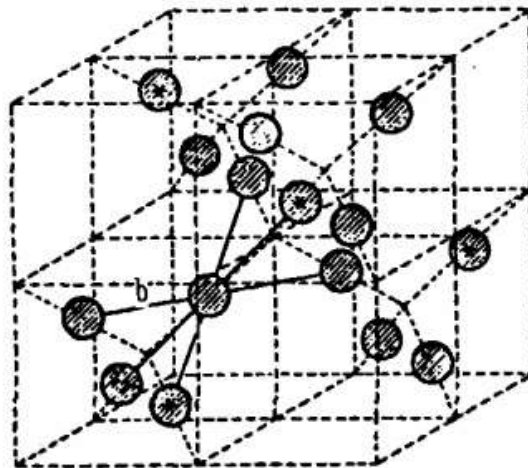


Figure (I.5): Maille élémentaire du spinelle indiquant uniquement la position des cations sur des Octaèdres. Les astérix indiquent une arrangement de la superstructure [11].

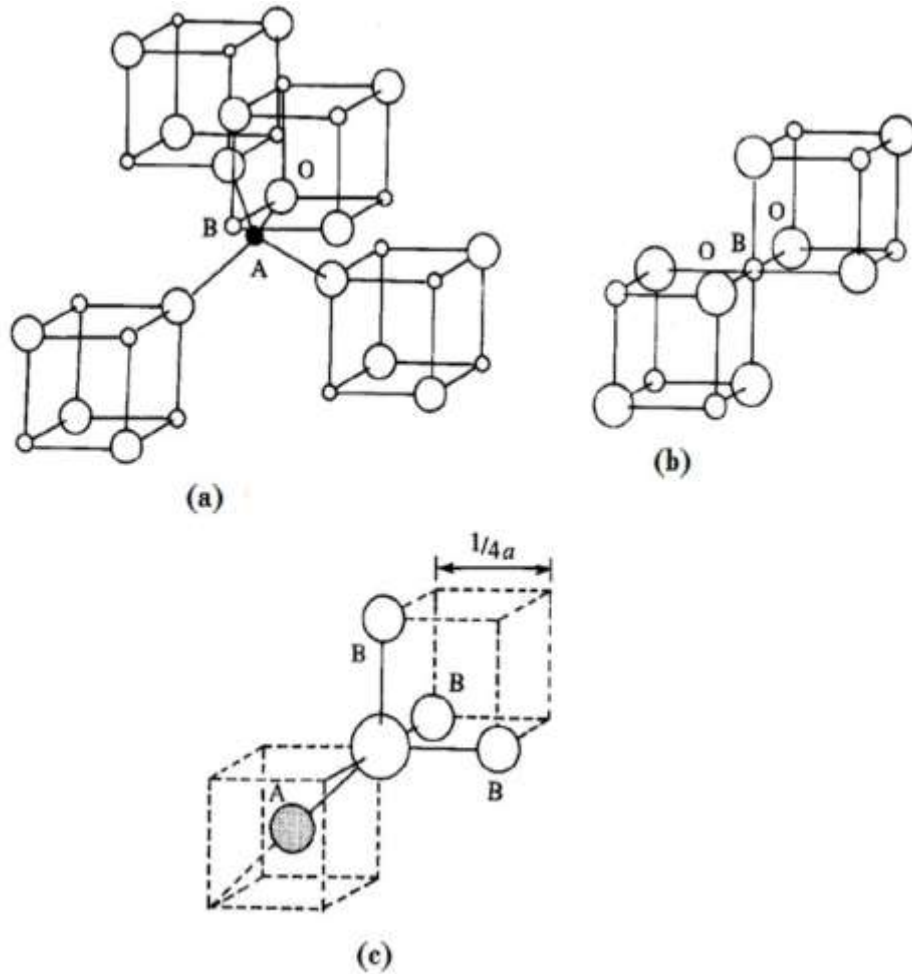


Figure (I.6) : Proches voisins de : (a) site tétraédrique (b) site octaédrique (c) un site d'anion [11].

Généralement, la position des atomes d'oxygène (anions) n'est pas exactement celle du sous-réseau de CFC. Ces positions détaillées sont déterminées par un facteur qui reflète les ajustements structuraux pour tenir compte des différences dans le rapport des rayons des cations aux sites tétraédriques et octaédriques. Le paramètre u est défini à la Figure (I.7), et a une valeur idéale de $u = 0.375$ pour la symétrie d'origine $\bar{4}3m$ et $u = 0.25$ pour la symétrie d'origine $\bar{3}m$, en prenant comme maille élémentaire celle indiquée à la Figure (I.3). Une description de ce paramètre peut être fournie en utilisant le centre de symétrie «situé à $(0.125, 0.125, 0.125)$ [12], en tant qu'origine du réseau élémentaire. Ainsi, la valeur idéale de u est 0.25 pour la symétrie d'origine $\bar{3}m$ [13].

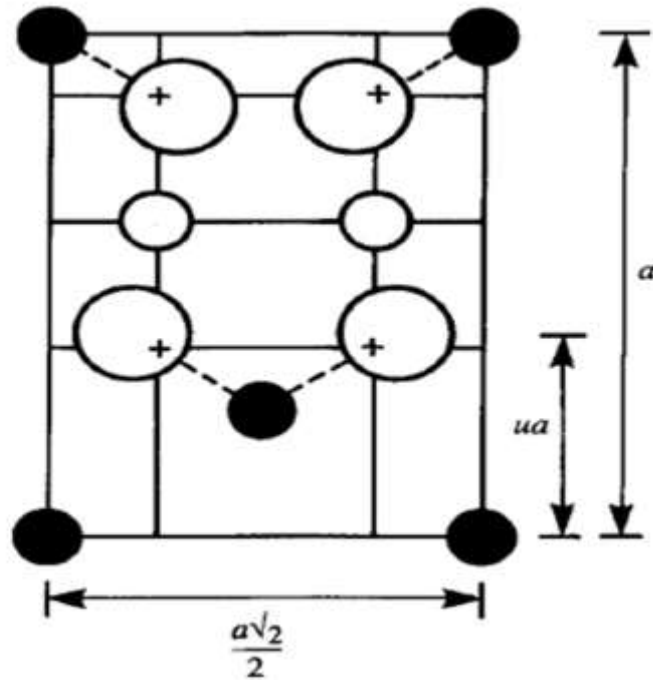


Figure (I.7) : Description du paramètre de déformation u [12].

1/2 plan (-110) est présenté, les atomes O sont poussés dans la direction [111] à cause de la participation de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé, $u = 0.375$ [11].

La position idéale est presque jamais atteinte, et pour la plupart des spinelles reconnues entre 0.375 et 0.385, u a été augmenté en raison du fait que les anions des sites tétraédriques sont forcés de se déplacer vers [111] afin de réserver de l'espace pour les cations A, qui sont presque toujours plus grands que l'espace idéal permis par l'assemblage compact de l'oxygène, mais sans modifier la symétrie globale de l'octaèdre diminue et prend une symétrie de $\bar{3}m$. Dans le Tableau I.1, on a indiqué les distances interatomiques en fonction du paramètre de maille a et du paramètre u . Les rayons moyens des cations influencent principalement le paramètre de maille a , tandis que le rapport entre le rayon du cation octaédrique et tétraédrique établit principalement la valeur de u . Le paramètre de maille peut être approximé

par l'expression :
$$a_{calc} = \frac{8(\text{tet bond})}{3\sqrt{3}} + \frac{8(\text{oct bond})}{3\sqrt{3}} \quad [12] \quad (I-1)$$

Cette expression représente 96.7% des variations du paramètre de réseau des 149 oxydes de spinelle, c'est dans l'article publié par (Hill, Craig & Gibbs, 1979). [14].

Tableau I.1 : Les distances interatomiques en spinelle AB_2O_4 en relation avec le paramètre de maille a et le paramètre u [12]

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

I.3.3 Groupe d'espace et symétrie ponctuelle :

Le minéral spinelle est $(Mg^{+2})_A[Al_2^{+3}]_BO_4$, Il constitue une référence pour 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 $Fd\bar{3}m$ numéro 227, Ce groupe est présenté dans des tableaux internationaux ayant 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) $(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8})$. Dans la disposition 2, l'origine est en $\bar{4}3m$, sur un site A. Cette disposition se déduit de la première par translation de $(-1/8, -1/8, -1/8)$.

Une vue à trois dimensions de la structure du spinelle minéral $MgAl_2O_4$ ainsi que sa projection selon $[111]$ sont représentées respectivement dans la Fig. I.8 et la Fig. I.9.

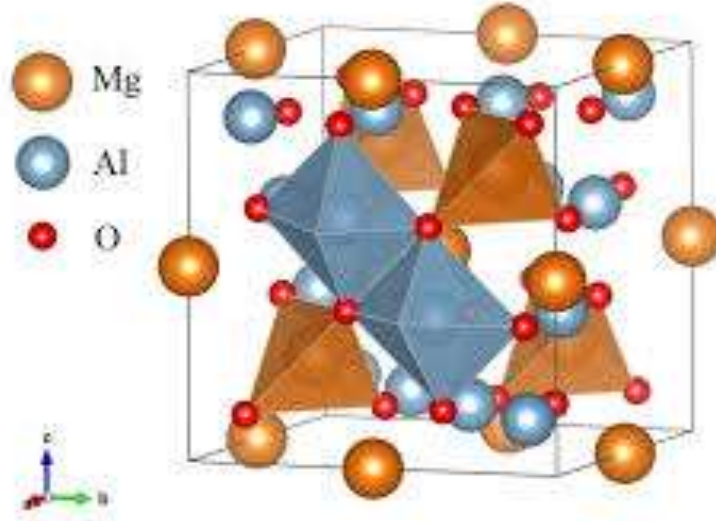


Figure (I.8) : Le spinelle $MgAl_2O_4$ et leur structure cristalline.

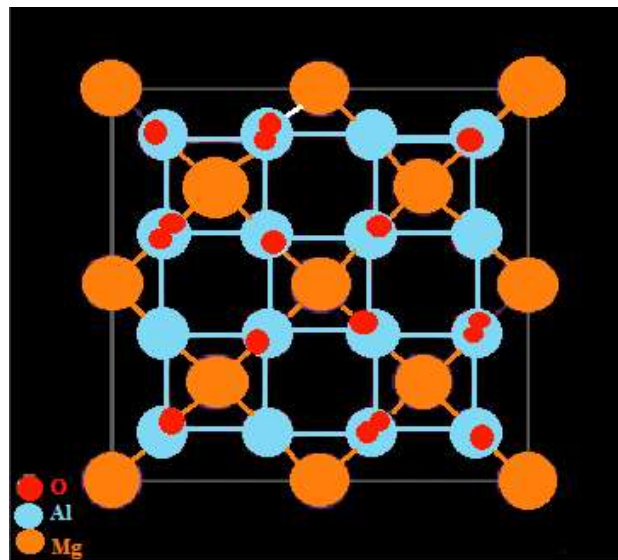
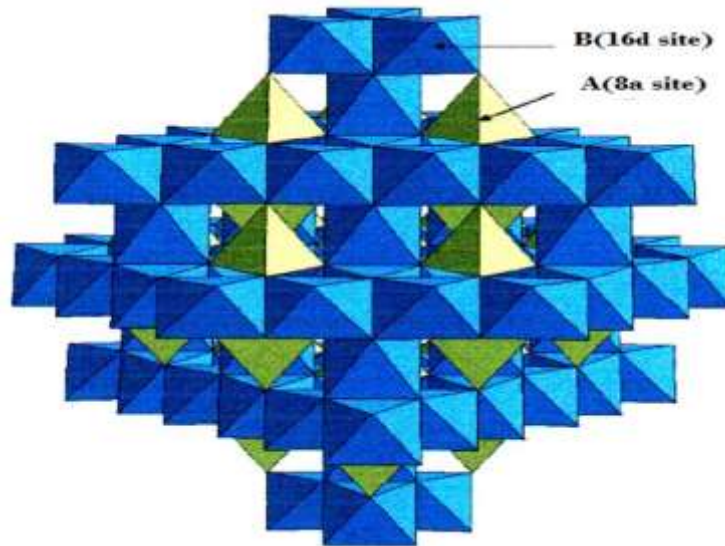
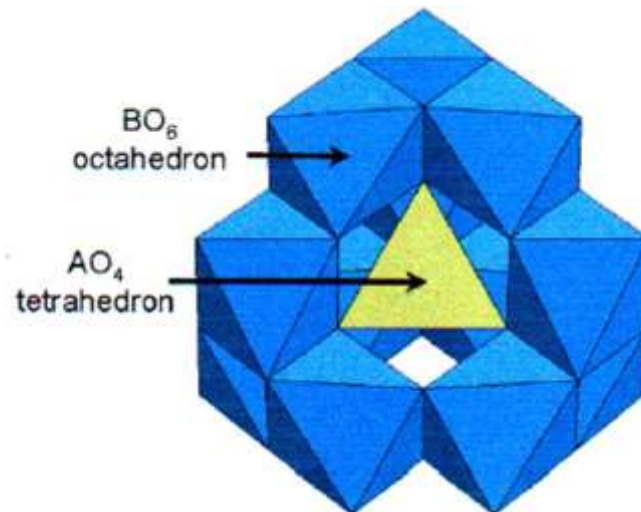


Figure (I.9) : La projection suivante $[111]$ de la structure du $MgAl_2O_4$.

Sur la Figure (I.10) est représentée la structure spinelle avec les octaèdres BO_6 et les tétraèdres AO_4 [15]



(a)



(b)

Figure (I.10) : (a) Représentation de la structure spinelle directe AB_2O_4 ou les cations A et B occupent respectivement les sites tétraédriques 8a et octaédrique 16d, les atomes d'oxygène occupant les sommets des deux polyèdres (sites 32e) [11]

(b) Représentation de l'environnement du tétraèdre AO_4 dans la structure spinelle AB_2O_4 [15].

I.3.4. Spinelles normaux et inverses : Distribution des cations dans les spinelles :

Dans les spinelles, $MgAl_2O_4$ les cations Mg et Al 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.

DT dénote un cation divalent, et T un cation trivalent, une autre distribution extrême de cation est :



Il s'agit d'un spinelle inverse ou renversé, où 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.

Une distribution intermédiaire des cations a été observée dans de nombreux cas par exemple : $(D_{1-\delta}T_\delta)[D_\delta T_{2-\delta}]O_4$ où δ le degré d'inversion, dont la valeur est égale à zéro pour une répartition normale, et égale à un pour une répartition inverse. Habituellement le degré d'inversion dépend de la technique de préparation, il faut donc noter qu'il ne peut être considéré comme une propriété intrinsèque du spinelle ; alors qu'il peut être modifié de manière significative par un traitement thermique approprié. Un exemple de $NiMn_2O_4$ est donné ; ou δ a une valeur de 0.93 après un refroidissement lent ; mais moins de 0.75 après un recuit rapide de $950^\circ C$ en dessous de la température ambiante. Les structures spinelles présentent des problèmes intéressants.

I.4. Propriétés magnétiques

Selon la théorie des ferrimagnétismes de Néel [16] Les matériaux tels que la ferrite de cobalt sont constitués de deux sous-réseaux, à savoir les sous-réseaux A et B. À l'intérieur de chaque sous-réseau, les moments magnétiques sont disposés parallèlement l'un à l'autre, mais les fortes interactions entre les deux sous-réseaux entraînent une disposition antiparallèle des deux sous-réseaux. Un spinelle ferrite peut alors être défini comme le matériau qui, en dessous d'une certaine température (température de Curie), présente une magnétisation spontanée, résultant de l'arrangement antiparallèle des dipôles atomiques fortement couplés.

Si M_A et M_B sont les moments des sous-réseaux, alors idéalement, le moment ferrimagnétique est $M_A - M_B$, en supposant $M_A > M_B$. Les raisons, car cette inégalité peut être la présence d'éléments dans différents états ioniques, Fe^{+3} et Fe^{+2} , différents éléments dans le même état ionique ou dans des états ioniques différents, par exemple Fe^{+3} et Fe^{+2} et différents champs cristallins agissant sur deux sites. Les interactions entre les ions magnétiques peuvent être classées comme A-A, B-B, A-B et B-A, où A-A représente l'interaction d'un ion sur un site A avec ses voisins également sur un site A, avec les définitions d'autres termes. Dans la théorie de Néel, il est supposé que les A-B et B-A sont identiques et prédominent sur les interactions A-A et B-B et donc favorise la disposition antiparallèle des moments magnétiques des deux sous-réseaux. Il y a deux ions magnétiques présents et chacun se trouve sur les deux sites du réseau, un total de dix interactions différentes doit être considéré puisque les interactions A-A, B-B et A-B dépendent toutes de la nature de ces ions en interaction. Il est bien connu que les propriétés magnétiques des matériaux proviennent principalement de deux facteurs, c'est-à-dire l'interaction d'échange et les couplages spin-orbite. Interactions d'échange fournir des informations sur l'ordre magnétique des matériaux tandis que les autres déterminent l'orientation de la magnétisation dans le matériau.

Les propriétés des ferrites mixtes dépendent de la préférence pour un cristallogramme donné site qu'un ion exerce en un seul endroit, la modification de l'interaction entre les sous-réseaux (interaction A-B) avec la composition, affaiblissement de l'interaction A-B en raison d'une interaction B-B négative et les interactions A-A par la formation d'angles et le caractère des voisins d'un ion donné sur un site donné qui peut changer [17].

I.4.1. Classification des matériaux magnétiques

Lorsqu'un matériau est placé dans un champ magnétique, les forces magnétiques des électrons de la matière seront affectées. Cet effet est connu sous le nom de loi de Faraday Induction magnétique. Cependant, les matériaux peuvent réagir de manière très différente à la présence d'un champ magnétique externe. Cette réaction dépend d'un certain nombre de facteurs, tels que la structure atomique et moléculaire du matériau, et le champ associé aux atomes. Les moments magnétiques associés aux atomes ont trois origines. Il s'agit du mouvement des électrons, le changement de mouvement provoqué par un le champ magnétique externe et le spin des électrons, dans la plupart des atomes, les électrons se trouvent par paires. Les électrons d'une paire tournent dans des directions opposées. Ainsi,

lorsque les électrons sont appariés, leurs spins opposés provoquent l'annulation de leurs champs magnétiques. Il n'existe donc pas de champ magnétique net. Par contre, les matériaux comportant des électrons non appariés auront un champ magnétique net et réagiront davantage à un champ externe Figure (I.11).

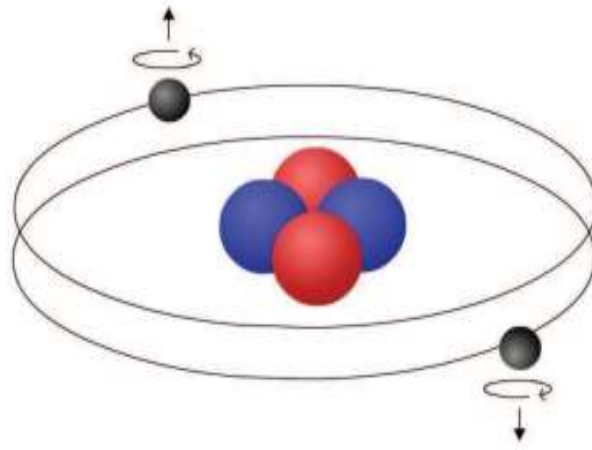


Figure (I.11) : Les électrons d'une paire tournent dans des directions opposées

I.4.1.1. Le ferrimagnétisme et le modèle de Néel

Le ferrimagnétisme est un phénomène magnétique dans lequel les moments magnétiques sont antiparallèles mais de différentes amplitudes, Il en résulte une magnétisation spontanée du matériau, Cette propriété est donc à distinguer à la fois de l'antiferromagnétisme, pour lequel le moment magnétique résultant est nul, et du ferromagnétisme, où l'aimantation spontanée résulte au niveau microscopique d'une disposition parallèle des moments magnétiques. Cette propriété tire son nom de celui des ferrites. On peut interpréter les propriétés magnétiques des ferrites spinelles dans le cadre de la théorie du ferrimagnétisme de Louis Néel [18], Suivant le modèle de Néel , il existe deux sous-réseaux magnétiques dont les moments magnétiques sont antiparallèles avec des valeurs inégales. Ces réseaux correspondent aux deux types de site tétraédrique A et de site B octaédrique de la structure spinelle.

Il existe différentes formes de magnétisme qui se manifestent en fonction de la façon dont les dipôles interagissent entre eux. Figure (I.12) montre une présentation schématique des différents types de disposition des dipôles magnétiques.

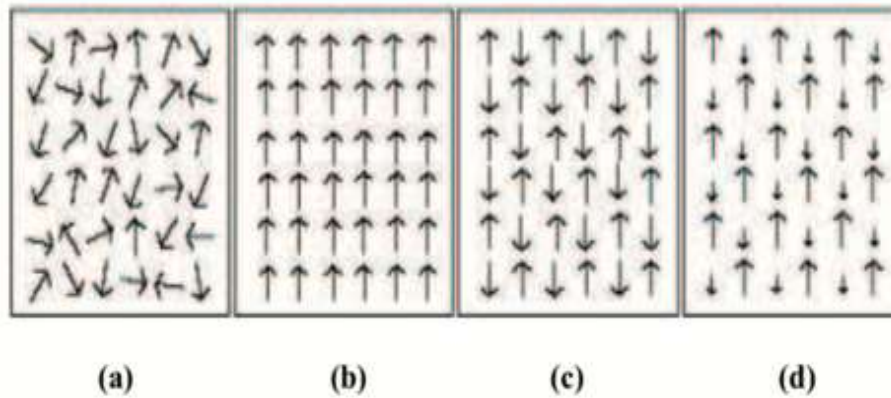


Figure (I.12) : Différentes orientations des dipôles magnétiques : (a) paramagnétique
(b) ferromagnétique (c) antiferromagnétique, et (d) ferrimagnétique.

Le modèle de Néel est basé sur l'existence d'un ordre magnétique qui résulte de l'interaction entre spins magnétiques des cations (comme Fe^{+2} , Co^{+2} , ...) via l'ion O^{2-} . Ce type de couplage est connu sous le "super-échange". Ainsi, l'intensité du couplage dépend de la nature des deux cations métalliques, de la longueur et de l'angle des liaisons entre les cations engagés dans la structure spinelle. Trois types de couplage peuvent être observés entre premiers proches voisins : un couplage antiferromagnétique entre cations des sites A et ceux des sites B, caractérisé par une intégrale d'échange I_{AB} ($I_{AB} < 0$), un couplage entre les cations des sites A caractérisé par une intégrale d'échange I_{AA} et un couplage entre cations des sites B auquel correspond une intégrale d'échange I_{BB} . Dans le matériau, les moments magnétiques sont alors soumis à des effets antagonistes qui sont ceux de l'interaction d'échange et de l'interaction dipolaire, et qui ont des portées différentes. On peut donc définir une longueur caractéristique d'échange qui sépare les zones d'influence privilégiées des deux interactions. Ainsi, selon la nature des particules et celle de la matrice, des interactions peuvent intervenir, à longue portée et à courte portée (couplage d'échange ou de super-échange entre spins d'atomes situés sur des surfaces voisines). Pour les interactions à courte distance, la structure atomique de l'interface sera déterminante. Il est important de signaler que le couplage entre cations paramagnétiques dans des sites identiques sont de loin plus faibles que celui entre ions dans les sites A et B. En fait ce sont les couplages les plus forts entre les sites A et B qui imposent la structure antiparallèle des moments magnétiques de spins.

I.4.2. Interactions d'échanges

le magnétisme des oxydes de métaux de transition est plutôt complexe que celui des atomes individuels isolés en raison de la présence d'un couplage des moments atomiques. Ce couplage des moments est responsable de la nature coopérative du magnétisme dans les oxydes de métaux de transition. La corrélation statistique pour les électrons de même spin, chacun étant entouré d'un vide dû à l'appauvrissement local des électrons de spin parallèle, est appelée échange. Il existe trois types d'interactions magnétiques : l'échange direct, le double échange et le super échange

I.4.2.1. Interaction d'échange directe

Lorsque les moments sont situés suffisamment près pour permettre un chevauchement suffisant de leurs fonctions d'onde, l'échange direct peut se produire. Dans de telles conditions, les interactions minimales de Coulomb seront expérimentées lorsque des électrons sont situés entre les noyaux. Les électrons dans une telle condition devraient avoir des spins opposés. Ce qui entraîne un antiferromagnétisme. Alors que le ferromagnétisme est observé lorsque les moments sont disposés parallèlement les uns aux autres, ce qui n'est possible que lorsque les électrons sont éloignés les uns des autres. L'interaction peut être expliquée sur la base d'un échange de force, qui est d'origine de la mécanique quantique ; selon Heisenberg l'énergie d'échange E_{ex} entre deux atomes ayant des spins S_i et S_j est donnée simplement par la relation [19].

$$\begin{aligned} E_{ex} &= -2J_{ex}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \\ &= -2J_{ex} S_i S_j \cos\theta \end{aligned} \quad (I.3)$$

Où J_{ex} est une intégrale particulière, appelée intégrale d'échange, qui intervient dans le calcul de l'effet d'échange, et θ est l'angle entre les spins. Si J_{ex} est positif, E_{ex} est minimal [24].

Si J_{ex} a une valeur positive, alors l'énergie d'échange E_{ex} est minimum lorsque les spins des électrons sont parallèles, c'est-à-dire $\theta = 0$ (ferromagnétisme). Si J_{ex} a valeur négative, alors E_{ex} est minimum lorsque les spins des électrons sont antiparallèles ; c'est-à-dire, $\theta = 180^\circ$ (antiferromagnétisme). Cependant, en cas d'énergie d'échange minimale, le matériau magnétique dans lequel les spins sont parallèles est appelé matériau ferromagnétique, tandis que celui dans lequel les spins sont antiparallèles est appelé matériau antiferromagnétique.

La Figure (I.13) montre comment le signe de l'interaction d'échange dépend du rapport D/d , où D est la séparation atomique ou ionique des atomes ou ions en interaction et d est le diamètre de l'orbite électronique concernée. Nous pouvons voir que lorsque D/d est inférieur à 1.5 l'interaction d'échange est négative et il est positive pour des valeurs plus élevées de D/d atteignant le maximum à 1.8. Pour les spinelles ferromagnétiques, il est généralement de l'ordre de 2.5, ce qui suggère une interaction positive faible modérée de l'interaction d'échange direct alors que les expériences favorisent.

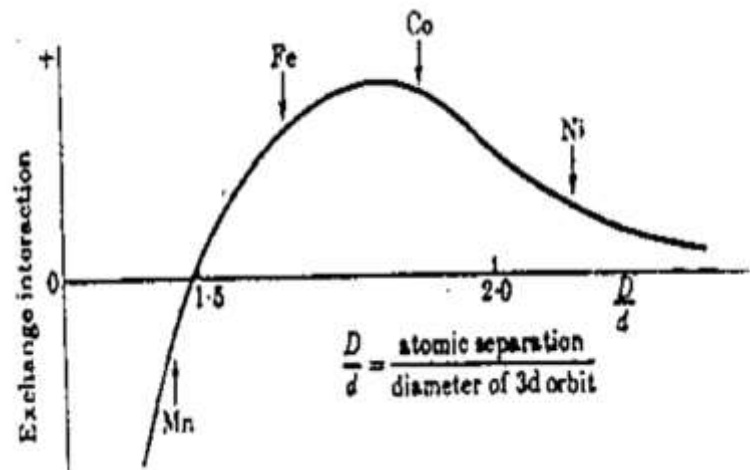


Figure (I.13) : La courbe de Bethe-Slater représentant la variation de signe d'interaction échange en fonction de D/d [20].

I.4.2.2. Interaction Super échange

Dans Les oxydes métalliques l'ion d'oxygène à une très petite amplitude d'interaction avec les ions métalliques dans son état fondamental en raison d'une orbitale (2p) complètement remplie. L'interaction de super échange a été proposée pour le cas où il existe un mécanisme d'excitation à partir de cet état fondamental, car l'interaction ne peut avoir lieu qu'à l'état excité avec l'ion métallique. Le mécanisme d'excitation possible implique le transfert temporaire d'un électron d'oxygène d'une orbitale (2p) vers un ion métallique voisin. Qualitativement, nous pouvons décrire l'interaction de super échange en considérant l'exemple suivant d'ions ferriques dans un oxyde. Nous allons à partir d'un état de base de ces ions ferriques dans lequel les cinq électrons 3d selon la règle de Hund sont tous aligner

parallèlement les uns aux autres. Les six électrons 2p de l'ion oxygène en forment trois paires. Le spin des électrons dans chacune de ces paires est jumelé et ils résident dans un p-orbital en forme d'haltère (dumb-bell). Dans un état excité, l'électron de l'oxyde voisin L'ion quitte l'orbite p et devient (temporairement) une partie de l'ion Fe^{3+} devient Fe^{2+} en gagnant l'électron. Le processus de transfert dans lequel nous avons un ion Fe^{3+} d'un côté de l'oxygène et un autre ion Fe^{3+} de l'autre côté est donné comme indiqué Figure (I.14). Le seul ion Fe^{3+} devient maintenant un ion Fe^{2+} . L'électron non apparié de l'orbital oxygène p qui était dirigé vers les ions Fe^{3+} peut maintenant interagir avec l'ion Fe^{3+} présent du côté opposé.

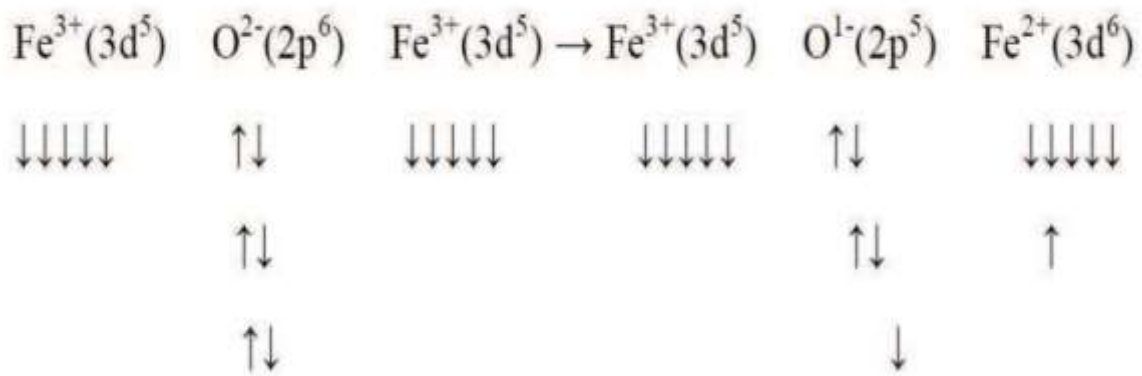


Figure (I.14) : Interactions Super échange [20].

Le couplage global entre les cations dépend d'une combinaison d'échange direct, d'excitation et de couplage intra-atomique (règle de Hund), et est connu sous le nom de super-échange. Si l'orbite 3d des ions métalliques est moins de la moitié, le super-échange devrait favoriser une interaction positive ; pour 3d qui sont à moitié remplis ou plus de moitié remplis, par exemple l'ion Fe^{3+} , une interaction négative avec le spin antiparallèle est probable. On suppose généralement que cette interaction de super échange diminue rapidement à mesure que la distance entre les ions augmente. La forme en haltère de l'orbitale 2p permet de supposer que l'interaction pour une séparation ionique donnée est la plus grande lorsque l'angle métal oxygène métal est de 180° et est inférieure lorsque cet angle est de 90° .

Ainsi, dans un réseau de spinelle, nous concluons que l'interaction AB est relativement forte, l'interaction A-A est relativement faible et l'interaction B-B est probablement intermédiaire [20].

I.4.2.3. Interaction de double échange

Double interaction d'échange a été proposée par Zener (1951) [21] pour tenir compte de l'interaction entre les ions adjacents de spins parallèles à travers l'ion oxygène voisin. Ce modèle est plus restrictif que l'interaction super échange et nécessite la présence d'ions du même élément, mais dans des états de valence différents ; par exemple, dans la magnétite Fe^{+2} et Fe^{+3} . L'excitation d'un électron d du cation ayant le plus grand nombre d'électrons, dans la magnétite de l'ion Fe^{+2} , dans une orbitale anionique chevauchante (ion oxygène) avec le transfert simultané d'un électron p avec le même spin d'un anion à un cation voisin (ion Fe^{+3}) (Figure (I.15)).

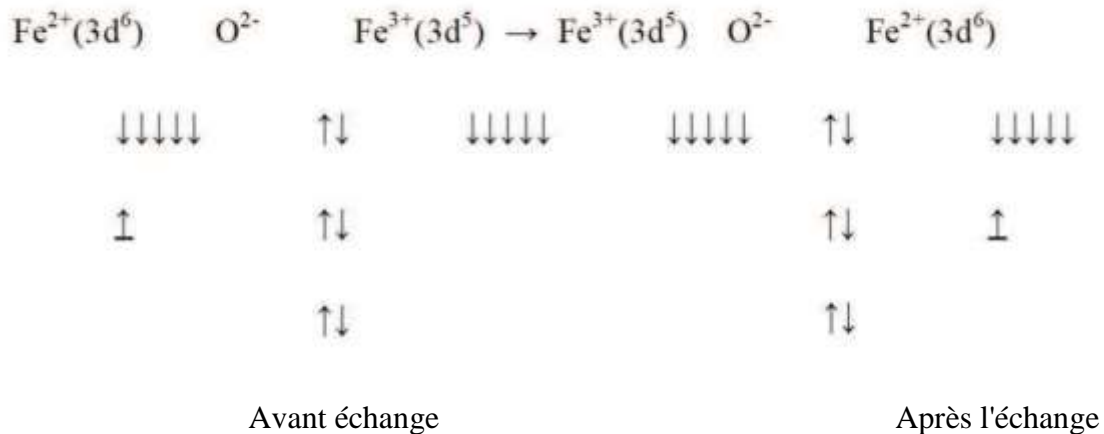


Figure (I.15) : Interactions de double échange [20].

Ce processus est similaire au modèle de conduction à sauts pour la conductivité électrique dans les semi-conducteurs. Le mécanisme de double échange favorise uniquement interaction positive (c.-à-d. spins parallèles sur les ions adjacents).

Il ne peut pas expliquer les interactions négatives A-B dans les ferrites, mais peut être un facteur contributif aux interactions ferromagnétiques (positives) observées dans certains manganites et cobaltites [20].

I.4.3. Anisotropie magnétique

Dans la plupart des matériaux magnétiques, à des degrés divers, la magnétisation a tendance à s'aligner le long de l'une des principales directions du cristal. Cette direction est appelée la direction facile de la magnétisation. Tous les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques possèdent, à un degré moindre ou supérieur, une direction cristalline ou un ensemble de directions dans lesquelles l'aimantation préfère s'orienter [17] cette anisotropie magnétique peut avoir différentes causes. Les plus importantes dans les matériaux magnétiques sont la forme et les anisotropies magnéto- cristallines. L'anisotropie de forme est associée à la forme géométrique d'un corps magnétisé et se réfère à la préférence selon laquelle la polarisation dans un corps long est pour la direction du grand axe. L'anisotropie magnéto cristalline est associée à la Symétrie cristalline du matériau.

Il y a trois situations à l'origine de cette anisotropie en tant que propriété cristalline intrinsèque. Le premier et le plus important est celui dans lequel les atomes possèdent un moment spin orbite en plus d'un moment de spin d'électron-Dans une telle situation, la direction de spin peut être couplée à l'axe du cristal. Cela résulte du couplage entre les moments de spin et orbitaux et de l'interaction entre la distribution de charge sur l'orbite et le champ électrostatique des atomes environnants. Le cristal sera alors préférentiellement magnétisé le long d'un tel axe ou plan facile. La deuxième situation se rencontre dans les réseaux cristallins non cubiques. Dans ces cristaux, l'interaction magnétostatique entre les moments atomiques est également anisotrope, ce qui peut donner lieu à des directions ou plans d'aimantation faciles. La troisième possibilité d'anisotropie cristalline se trouve dans l'ordre directionnel des atomes tel que décrit par Néel [18] .

Cela implique généralement des solutions solides d'atomes de deux types A et B, liés par les liaisons atomiques A-A, A-B et B-B, en présence d'un fort champ magnétique externe, l'énergie interne de ces liaisons peut être dans une certaine mesure dépendante de la direction. Si le degré de diffusion atomique est suffisant en raison de l'augmentation de la température, par exemple, un certain ordre peut être créé dans la distribution des liaisons ; de cette façon, il est possible de "cuire" la direction de ce champ dans le matériau comme axe de magnétisation facile. Les contraintes mécaniques d'anisotropie magnéto cristalline peuvent contribuer par les propriétés magnéto élastiques (magnétostrictives) du cristal. Cette contribution est cependant considérée comme négligeable dans les matériaux magnétiques durs [17]

Références

- [1] D. M. Adams, An Introduction to Concepts in Solid-State Structural Chemistry, Inorg. Solids John Wiley Sons Lond. (1974).
- [2] Z. Xiong, L. Huang, J. Peng, Y. Hou, Z. Ding, and S. Wang, Spinel-Type Mixed Metal Sulfide NiCo_2S_4 for Efficient Photocatalytic Reduction of CO_2 with Visible Light, *ChemCatChem* **11**, 5513 (2019).
- [3] L. Zhang, J. Fan, W. Tong, L. Ling, L. Pi, and Y. Zhang, Scaling of the Magnetic Entropy Change in Spinel Selenide CuCr_2Se_4 , *Phys. B Condens. Matter* **407**, 3543 (2012).
- [4] T. Suzuyama, J. Awaka, H. Yamamoto, S. Ebisu, M. Ito, T. Suzuki, T. Nakama, K. Yagasaki, and S. Nagata, Ferromagnetic-Phase Transition in the Spinel-Type CuCr_2Te_4 , *J. Solid State Chem.* **179**, 140 (2006).
- [5] D. M. Smyth, Barium Titanate, *Defect Chem. Met. Oxides* 253 (2000).
- [6] R. J. King, Minerals Explained 40: The Spinels, *Geol. Today* **20**, 194 (2004).
- [7] E. J. Verwey, P. W. Haayman, and F. C. Romeijn, Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures II. Electronic Conductivity, *J. Chem. Phys.* **15**, 181 (1947).
- [8] C. A. Jouenne, *Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux*. Éd Septima, Paris (1990).
- [9] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Vol. 17 (John Wiley & Sons, 1976).
- [10] G. Aliprandi, *Matériaux Céramiques et Céramiques Techniques : I, Eléments Céramurgie Technol.* Septima Paris (1996).
- [11] K. Belakroum, Magnétisme et Structure Dans Le Système Spinnelle $\text{Cu}_Y\text{Cr}_{2-Y}\text{Zr}_{2-Y}\text{Se}_4$ ($1.00 < Y < 1.30$), (n.d.).
- [12] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*, Vol. 4 (Cambridge university press, 2005).
- [13] K. E. Sickafus, J. M. Wills, and N. W. Grimes, Structure of Spinel, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 3279 (1999).
- [14] R. J. Hill, J. R. Craig, and G. V. Gibbs, Systematics of the Spinel Structure Type, *Phys. Chem. Miner.* **4**, 317 (1979).
- [15] C. Chazel, *Etude Par RMN de Matériaux d'électrode Pour Batteries Lithium-Ion*, PhD Thesis, 2006.
- [16] J. S. Smart, The Néel Theory of Ferrimagnetism, *Am. J. Phys.* **23**, 356 (1955).
- [17] D. J. Craik, *Magnetic Oxides*, Vol. 2 (John Wiley & Sons, 1975).
- [18] L. Néel, Some Theoretical Aspects of Rock-Magnetism, *Adv. Phys.* **4**, 191 (1955).
- [19] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials* (John Wiley & Sons, 2011).
- [20] A. J. C. Wilson, *Oxide Magnetic Materials* by KJ Standley (International Union of Crystallography, 1962).
- [21] C. Zener, Interaction between the D-Shell in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

II.1. Introduction

Depuis la découverte de l'électron et le développement de la mécanique quantique et de la physique des particules, il a été démontré que de nombreux phénomènes naturels intéressants peuvent être bien expliqués par le comportement des électrons dans le vaste environnement d'autres électrons et noyaux. Au cours de ce siècle, la description des systèmes de nombreuses particules a été un objectif important de la physique. Des solutions analytiques de l'équation de Schrödinger sont possibles pour quelques systèmes très simples, et des solutions numériquement exactes peuvent être trouvées pour un petit nombre d'atomes et de molécules [1]. Cependant, le système de nombreuses particules (par exemple, les interactions électrons-électrons dans les solides) est trop complexe pour être réellement réalisé. La solution au problème ne peut être qu'approximative. De telles méthodes théoriques appelées premiers principes ou méthodes *ab initio* sont apparues avant le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) dont nous parlons dans ce chapitre [2]. La méthode Hartree Fock, décrite dans de nombreux livres sur la matière condensée, est une méthode historiquement très importante [3]. Une approche différente est adoptée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité où, au lieu de la fonction d'onde à plusieurs corps, la densité à un corps est utilisée comme variable fondamentale. Puisque la densité ρ est en fonction de seulement trois coordonnées spatiales (plutôt que des coordonnées $3N$ de la fonction d'onde), la théorie de la fonctionnelle de la densité est réalisable par un calcul même pour les grands systèmes. C'est une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamentale. Malgré les approximations nécessaires qui impliquent sa mise en œuvre pratique, il offre une bonne précision avec un coût de calcul relativement faible, ce qui lui permet d'aborder des systèmes hors de portée d'autres méthodes basées sur la fonction d'onde. La théorie provient des travaux dus à Thomas et Fermi au début des années trente du XXe siècle et Hartree, Dirac, Fock et Slater. Hohenberg, Kohn et Sham lui ont donné une base solide près de quarante ans après les travaux de Thomas et Fermi. Le schéma original proposé par Hohenberg, Kohn, Sham est une théorie de l'état fondamental qui fournit une méthode fiable et peu coûteuse pour le calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un système fermionique en interaction. Aujourd'hui, la théorie de la fonctionnelle de la densité donne une base de mécanique quantique à la plupart des méthodes *ab initio* utilisées en science des matériaux [4]. Dans ce chapitre, nous sommes revenus sur les fondements de cette théorie, dans lesquels nous avons détaillé les différents niveaux d'approximation qui

interviennent, en commençant par le problème de plusieurs corps, suivi de l'approximation d'Oppenheimer jusqu'à les approximations Hartree et Hartree Fock. Ensuite, nous avons présenté le DFT et ses implémentations pour résoudre les équations de Kohn Sham.

II.2.1. Problème à plusieurs corps

Un solide est une collection d'un grand nombre de particules en interaction : particules lourdes chargées positivement (noyaux) et particules plus légères chargées négativement (électrons). Dans les solides cristallins, les noyaux des atomes sont disposés aux nœuds du réseau cristallin qui a une périodicité spatiale. Les propriétés de ces systèmes sont régies par les électrons qui sont plongés dans un potentiel périodique créé par les ions. C'est un problème à plusieurs corps. Une théorie exacte pour un système comme celui-ci est intrinsèquement mécanique quantique et est basée sur la résolution d'une équation de Schrödinger indépendante du temps à plusieurs corps de la forme.

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.1})$$

Où E et Ψ sont respectivement l'énergie totale et la fonction d'onde totale du système. \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien du système qui prend en compte toutes les formes d'énergies impliquées dans le système

$$H_T = T_n + T_e + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (\text{II.2})$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} : \text{énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n .$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} : \text{énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e .$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne attractive noyau-électron.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne répulsive électron-électron.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

Soit :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

La fonction d'onde ψ dépend des coordonnées de toutes les particules, c'est-à-dire :

$$\psi_{tot} = \psi_{tot} \left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N \right) = \psi_{tot} \left(\vec{r}, \vec{R} \right) \quad (\text{II.4})$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à (N+M) particules en interaction électromagnétique. A titre d'exemple, une solide comporte typiquement de l'ordre de $\sim 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\sim 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

II.2.2. L'Approximation de Born -Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [5] ou adiabatique est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (la masse d'un proton est environ 1800 fois plus grande que la masse d'un électron), donc, leur inertie est plus grande. Le mouvement des noyaux est donc beaucoup plus lent que celui des électrons. Nous pouvons donc les considérer comme figés à des positions fixes (c'est-à-dire qu'ils sont au repos) et supposer que les électrons sont en équilibre instantané avec eux. Les noyaux peuvent donc être traités adiabatiquement. Cela signifie que les coordonnées électroniques et nucléaires dans la fonction d'onde à plusieurs corps peuvent être séparées. Ainsi, si les noyaux doivent se reposer, leur énergie cinétique est négligée ($T_n=0$) et l'énergie potentielle des noyaux devient une certaine constante (dans ce cas, les coordonnées des noyaux \vec{R} apparaissent comme les paramètres notés \vec{R}_0) pour un choix convenable de l'origine de l'énergie potentielle peut annuler V_{nn} . L'Hamiltonien du système se réduit alors à ses seuls composants électroniques : l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel (maintenant externe) des noyaux :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} + (V_{n-n} = V_{ext} = C^{ste}) \quad (\text{II.5})$$

Soit

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = C^{ste} \right) \quad (\text{II.6})$$

Le nouveau terme \hat{H}_e est connu sous le nom Hamiltonien électronique, car il décrit le mouvement des n électrons dans le potentiel des noyaux. La fonction d'onde totale avec des variables séparées a la forme :

$$\psi_{tot}(\vec{r}, \vec{R}) = \phi_N(\vec{R}_0) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}_0) \quad (\text{II.7})$$

Où $\psi_e(\vec{r}, \vec{R}_0)$ est la fonction d'onde électronique, et $\phi_N(\vec{R}_0)$ est la fonction d'onde des noyaux. L'équation de Schrödinger à résoudre est maintenant beaucoup plus simple que l'équation (II.1) :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.8})$$

Où $E_e = E_e(\vec{R}_0)$ est l'énergie électronique. Ψ_e et E_e ne dépendent que de façon paramétrique de la position des noyaux. L'énergie totale du système sera la somme de l'énergie E_e et du terme de répulsion nucléaire constant E_{noy} :

$$E_{tot} = E_e + E_{noy} \quad (\text{II.9})$$

Malgré les simplifications considérables de cette approximation, qui permet de séparer le mouvement des électrons de ces noyaux, et donc le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement électronique, il est encore beaucoup trop difficile de résoudre l'équation (II.8). Cela est dû à la présence du terme \hat{V}_{e-e} des interactions électron-électron, qui est la plus difficile à déterminer. Par conséquent, l'utilisation d'autres approximations complémentaires est essentielle.

II.2.3. Réduction au problème d'une seule particule

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, la complexité de la résolution de l'équation (II.8) est due aux interactions électrons-électrons qui empêchent la séparation de

cette équation en N équations électroniques, et donc la fonction d'onde du système à plusieurs électrons reste dépendante des coordonnées des électrons. Une telle approximation, qui réduit le problème des N électrons en interaction à celui d'un seul électron, est qualifiée d'approximation des particules indépendantes. Afin de trouver une stratégie appropriée pour approximer les solutions analytiquement non accessibles des problèmes à plusieurs corps, un outil très utile est le calcul variationnel de Rayleigh-Ritz [9,10], dans lequel la fonction d'onde de l'état fondamental, qui correspond au plus bas d'énergie du système E_0 , peut être approchée. Cette technique sera utilisée pour dériver les équations de Hartree et Hartree-Fock. Une procédure variationnelle sera également utilisée avec la méthode de la fonctionnelle de la densité pour développer les équations de Kohn-Sham.

II.2.3.1. L'Approximation de Hartree

L'une des plus anciennes et des plus largement utilisées de toutes les approximations pour Ψ_e est due à Hartree (1928) [6], qui a approché la fonction d'onde à plusieurs électrons comme un produit de fonctions de particules uniques:

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.10})$$

Chacune des fonctions $\psi_i(\vec{r}_i)$ satisfait à une équation de Schrödinger à un électron, on suppose que l'électron se déplace dans un potentiel effectif composé du potentiel externe dû aux noyaux et d'une contribution qui décrit l'interaction électrostatique moyenne entre les électrons. Dans cette approximation, l'idée est de remplacer dans l'équation (II.6) l'énergie potentielle des interactions électron-électron V_{e-e} par l'énergie potentielle de la forme $\sum_i \hat{V}_H(\vec{r}_i)$, où $\hat{V}_H(\vec{r}_i)$ est l'énergie d'interaction du $i^{\text{ème}}$ électron, qui se déplace indépendamment dans le champ, créé par tous les autres électrons. Si nous fixons à $\hat{V}_{ext}(\vec{r}_i)$ le potentiel externe du $i^{\text{ème}}$ électron dans le champ du noyau, l'énergie potentielle des interactions électron-nucléus s'écrira :

$$V_{e-n} = \sum_i \sum_K \left\{ -\frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_K - \vec{r}_i|} \right\} = \sum_i \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) \quad (\text{II.11})$$

L'Hamiltonien approximatif est alors la somme des Hamiltoniens effectifs à une particule :

$$H_e = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right) \psi_i(\vec{r}) = \sum_i \hat{H}_i \quad (\text{II.12})$$

Avec cette approximation, l'énergie totale du système $E_e^H = \langle \psi_e | H_e | \psi_e \rangle$ devient :

$$\begin{aligned} E_e^H &= \sum_i \underbrace{\langle \psi_i(\vec{r}) | \frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_r^2 | \psi_i(\vec{r}) \rangle}_{T_e} + \sum_i \underbrace{\langle \psi_i(\vec{r}) | V_{ext}(\vec{r}) | \psi_i(\vec{r}) \rangle}_{E_{ext}} \\ &+ \frac{ke^2}{2} \underbrace{\sum_{i,j \neq i} \langle \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') \rangle}_{E_H} \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

En utilisant l'approche variationnelle, nous obtenons de cela les équations de Hartree à une seule particule :

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}^{(i)}(\vec{r}, \vec{R}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

\hat{V}_H Appelé : potentiel de Hartree. Il est donné par :

$$\hat{V}_H(\vec{r}_i) = ke^2 \sum_{j \neq i} \langle \psi_j(\vec{r}_j) | \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \psi_j(\vec{r}_j) \rangle = \int \frac{\sum_{j \neq i} |\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.15})$$

En prendre en compte la normalisation des états mon particulaire ψ_i chaque orbite ψ_i peut alors être déterminée en résolvant l'équation de Schrödinger à une particule correspondante, si toutes les autres orbitales ψ_j ($j \neq i$) étaient connues. En principe, ce problème auto-cohérent, c'est-à-dire le fait que l'équation d'un ψ_i dépend de tous les autres ψ_j , peut être résolu de manière itérative [7]. Malheureusement, l'approximation de Hartree ne répond pas à tous les critères importants pour les fonctions des ondes. Comme les électrons sont des fermions, la fonction d'onde doit changer de signe si deux électrons changent de place l'un par rapport à l'autre. C'est ce que l'on appelle le principe d'antisymétrie. L'échange de deux électrons ne change pas le signe du produit Hartree, ce qui constitue un sérieux inconvénient. Malgré ces défauts, l'approximation de Hartree peut être très utile, par exemple lorsqu'elle est appliquée à

des atomes de nombreux électrons. Elle est également utile pour comprendre grossièrement pourquoi l'image des métaux en électrons quasi libres à une certaine validité. Enfin, il est plus facile de comprendre la méthode Hartree-Fock ainsi que la méthode de la fonctionnelle de la densité en accumulant lentement les idées nécessaires. L'approximation de Hartree est une première étape [8]

II.2.3.2. L'Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [9] a montré que la fonction d'onde de Hartree (Eq (II.10)) viole le principe d'exclusion de Pauli, car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. L'alternative est basée sur la minimisation de l'énergie en utilisant un déterminant de Slater [10] dans laquelle la fonction d'onde N-électron est formée en combinant des fonctions d'onde mon électronique d'une manière qui satisfait au principe d'antisymétrie. C'est ce qu'on appelle l'approximation de Hartree-Fock. La fonction d'onde à plusieurs électrons de Hartree-Fock est alors :

$$\psi_e(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_2(q_1) & \dots & \psi_N(q_1) \\ \psi_1(q_2) & \psi_2(q_2) & \dots & \psi_N(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(q_n) & \psi_2(q_n) & \dots & \psi_N(q_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.16})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est un facteur de normalisation.

Où n est le nombre d'électrons ; q_i se réfèrent à la collection de coordonnées spatiales 3N et N

Projections de spin ($q_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$) Remarque que le principe d'antisymétrie implique

$$\psi_e(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots) = -\psi_e(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots) \quad (\text{II.17})$$

En utilisant ce déterminant, l'énergie totale est

$$\begin{aligned}
 E_e^{HF} = & \underbrace{\sum_i \langle \psi_i(\vec{r}) | \frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_r^2 | \psi_i(\vec{r}) \rangle}_{T_e} + \underbrace{\frac{ke^2}{2} \sum_{i,i \neq j} \langle \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') | \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} | \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') \rangle}_{E_H} \\
 & + \underbrace{\sum_i \langle \psi_i(\vec{r}) | V_{ext}(\vec{r}) | \psi_i(\vec{r}) \rangle}_{E_{ext}} - \underbrace{\frac{ke^2}{2} \sum_{i,i \neq j} \langle \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') | \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} | \psi_j(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') \rangle}_{E_x}
 \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

L'interaction électron-électron pour un seul déterminant de Slater donne, en raison de la nature antisymétrique du déterminant, deux contributions : $\langle \psi | V_{ee} | \psi \rangle = E_H + E_x$. La première est simplement l'interaction électrostatique classique entre les électrons ou l'énergie de Hartree donnée dans l'équation (II.13). La seconde est appelée l'énergie de Fock ou énergie d'échange, dont l'origine est purement quantique. Elle reflète le fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même position, en raison de l'effet du principe d'exclusion de Pauli. Cela a donc pour effet de diminuer l'énergie totale puisque la répulsion électrostatique diminue, les expressions des énergies T_e , E_{ext} , E_H , E_x

$$T_e = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int |\nabla \psi_i(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} \quad (\text{II.19})$$

$$E_H = \frac{ke^2}{2} \sum_{i,i \neq j} \iint |\psi_i(\vec{r})|^2 |\psi_j(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} \cdot d^3\vec{r}' \quad (\text{II.20})$$

$$E_{ext} = \sum_i \int |\psi_i(\vec{r})|^2 V_{ext} d^3\vec{r} \quad (\text{II.21})$$

$$E_x = -\frac{ke^2}{4} \sum_{i,i \neq j} \iint \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) d^3\vec{r} \cdot d^3\vec{r}' \quad (\text{II.22})$$

Les équations de Hartree-Fock à une seule particule, obtenue par un calcul variationnel, sont

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_x(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.23})$$

Cette équation a un terme supplémentaire par rapport à l'équation de Hartree, le dernier, qui est le potentiel d'échange non local, qui décrit les effets de l'échange entre les électrons. Elle

corrige le défaut de l'approximation de Hartree, mais elle complique considérablement les calculs. Son expression est donnée par :

$$\hat{V}_x(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = -ke^2 \sum_j \langle \psi_j(\vec{r}') | \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} | \psi_i(\vec{r}') \rangle \psi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.24})$$

Comme le potentiel d'échange n'est pas local et qu'il dépend des orbitales de rotation, les équations de Hartree-Fock doivent être résolues de manière auto-cohérente.

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.3.1. La densité électronique et le modèle de Thomas-Fermi

La densité d'électrons est variable de base de la DFT. Elle détermine la probabilité de trouver l'un des n électrons dans l'élément de volume appelé d^3r . Pour un système à n particules, l'opérateur de densité est défini en termes d'orbitales de n particules uniques occupées, comme :

$$\hat{\rho} = \sum_i^n |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (\text{II.25})$$

Il peut être exprimé comme étant mesurable, observable, dépendant uniquement des coordonnées spatiales :

$$\rho = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.26})$$

Qui peut par exemple être mesurée par diffraction des rayons X. La densité électronique contient toutes les informations nécessaires sur le système. En détail, cela signifie qu'elle doit contenir des informations sur le nombre d'électrons N ainsi que sur le potentiel externe [11]. le nombre total d'électrons peut être obtenu par intégration de la densité électronique sur les variables spatiales :

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = n \quad (\text{II.27})$$

De plus, $\rho(\vec{r})$ est une fonction non négative et disparaît à l'infini, c'est-à-dire $\rho(\vec{r}) \geq 0$ et $\rho(\vec{r} \rightarrow +\infty) = 0$. En fonction de la densité électronique, l'énergie totale de Hartree-Fock sera :

$$E = \underbrace{\int T(\vec{r}) d^3r}_T + \underbrace{\frac{ke^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r'}_{E_H(\rho)} + \underbrace{\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3r}_{E_{ext}(\rho)} - \underbrace{\frac{ke^2}{4} \iint \frac{|\rho(\vec{r},\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r'}_{E_x(\rho)} \quad (\text{II.28})$$

Où $\rho(\vec{r},\vec{r}') = \sum_{i=1}^N \psi_i(\vec{r})\psi_i^*(\vec{r}')$ est la densité électronique mixte.

Peu après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi (1927, 1928) [11,12] avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité électronique. La faiblesse de cette approche, cependant, réside dans l'expression de l'énergie cinétique, et ne lui permet pas d'atteindre une précision satisfaisante. Le modèle de Thomas et Fermi consiste à traiter l'énergie cinétique sur la base d'un système homogène de gaz d'électrons libres (les fonctions d'onde utilisées sont des fonctions d'onde planes). L'expression de cette énergie sera :

$$T(\rho) = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II.29})$$

Le modèle de Thomas et Fermi est une approximation locale de la densité qui ne tient pas compte de la corrélation des électrons, puisqu'il considère un gaz inhomogène comme étant localement homogène. Des améliorations ont été apportées à ce modèle en y ajoutant d'autres effets tels que : -L'effet d'échange introduit par Dirac [13] ce qui entraîne l'ajout d'un terme supplémentaire dans l'énergie Thomas-Fermi (modèle Thomas-Fermi-Dirac) :

$$E_{TFD}(\rho) = E_{TF}(\rho) - C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II.30})$$

-L'effet de corrélation proposé par Wigner :

$$E_c(\rho) = -a \int \frac{\rho^{4/3}(\vec{r})}{b + \rho^{1/3}(\vec{r})} d^3r \quad (\text{II.31})$$

Malgré ces améliorations, ce modèle qui est l'ancêtre de la DFT est insuffisant.

II.3.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité

la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été formellement établie avec la publication de deux articles de Hohenberg-Kohn en 1964 [14], et Kohn-Sham en 1965 [15], qui a fondé les bases de cette théorie. Son but est de déterminer, avec la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamentale d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons en interaction dans un potentiel externe dû aux noyaux. La théorie de la DFT est une théorie précise des effets des corrélations entre les électrons.

II.3.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La formulation traditionnelle des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [14] est la suivante :

Premier théorème (unicité) : "le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est (à une constante près) une fonctionnalité unique de $\rho(\vec{r})$ une conséquence immédiate est que la valeur attendue de l'état fondamental de tout observable \hat{A} , est une fonction unique de la densité électronique exacte de l'état fondamental : $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \hat{A}[\rho]$

Démonstration : Supposons le contraire, où la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à deux potentiels externes différents V et V' , qui conduisent deux Hamiltoniens différents H et H' , calculons l'énergie du système avec l'Hamiltonien H dans l'état Ψ qui n'est pas son état fondamental :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} - \hat{H}' + \hat{H}' | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi \rangle + E' = \int \rho(\vec{r}) (V_{ext} - V'_{ext}) d^3r + E' \end{aligned}$$

Puisque Ψ n'est pas l'état fondamental de \hat{H} , alors : $E < \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, ce qui signifie que :

$$E < \int \rho(\vec{r}) (V_{ext} - V'_{ext}) d^3r + E' \quad (\text{II.32})$$

On fait la même chose avec l'Hamiltonien \hat{H}' dans l'état Ψ , nous obtenons :

$$E' < \int \rho(\vec{r}) (V'_{ext} - V_{ext}) d^3r + E \quad (\text{II.33})$$

L'addition des deux équations (II.32) et (II.33) conduit à la contradiction suivante :

$$E + E' < E + E'$$

Cela prouve qu'il existe une correspondance biunivoque entre un potentiel externe V_{ext} et la densité $\rho(\vec{r})$.

Selon ce théorème, l'énergie totale des électrons en interaction dans un potentiel externe est donnée exactement comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ .

En séparant l'interaction avec le potentiel externe du reste (énergie cinétique et interaction électron-électronique), nous pouvons écrire l'énergie totale comme suit :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r \quad (\text{II.34})$$

Qui définit la fonctionnelle Hohenberg-Kohn comme :

$$F_{HK}[\rho] = \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle \quad (\text{II.35})$$

$F_{HK}[\rho]$ est universelle et fonctionnelle de la densité de la charge ρ pour tout système à plusieurs électrons, car elle ne dépend pas du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Les effets d'échange et de corrélation sont intégrés dans cette fonctionnelle.

Le problème n'est plus que de trouver la densité. Le deuxième théorème est utile à cet effet :

Théorème 2 (principe variationnel) : "Pour un potentiel externe donné, la densité réelle $\rho_0(\vec{r})$ minimise l'énergie totale ". Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel. Ainsi, pour tout essai électronique, la densité $\rho(\vec{r})$

$$E[\rho] \geq E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{II.36})$$

Démonstration : Soit $\rho_0(\vec{r})$ la densité exacte du système dans son état fondamental ψ , on a alors : $\rho_0(\vec{r}) \rightarrow V_{ext}(\vec{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \psi$.

Soit $\rho'(\vec{r})$ une autre densité différente de $\rho_0(\vec{r})$, avec $\int \rho'(\vec{r}) d^3r = n$, nous avons aussi :

$$\rho'(\vec{r}) \rightarrow V'_{ext}(\vec{r}) \rightarrow \hat{H}' \rightarrow \psi'.$$

Calculons maintenant l'énergie associée à \hat{H} dans l'état ψ' qui n'est pas son état fondamental :

$$\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = E(\rho') > \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \Rightarrow E(\rho') > E(\rho_0), \text{ avec } E(\rho_0) = E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \text{ est}$$

l'énergie de l'état fondamental.

Ce second théorème nous donne une approche pour déterminer la densité d'état fondamental souhaitée. Le théorème prouve que pour tout potentiel externe on sait qu'une fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ existe dont le minimum global est l'énergie exacte de l'état fondamental. De plus, la densité réelle qui minimise $F_{HK}[\rho]$ sera la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Cependant, la dépendance explicite de la densité de $F_{HK}[\rho]$ reste inconnue. Des approximations ont été suggérées, la plus ancienne étant l'approximation bien connue de Thomas-Fermi, mais ses performances sont vraiment mauvaises en raison de la mauvaise approximation de l'énergie cinétique. Au lieu de cela, le théorème de Hohenberg-Kohn fournit la base théorique de la construction d'un schéma de particules unique efficace qui permet le calcul de la densité à l'état fondamental et de l'énergie des systèmes d'électrons en interaction. Les équations qui en résultent, les équations dites de Kohn – Sham, sont au cœur de la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité.

II.3.2.2. Les équations de Kohn-Sham

La tâche consistant à trouver de bonnes approximations de la fonction énergétique est grandement simplifiée par l'utilisation d'une séparation différente introduite par Kohn et Sham (1965) [15], qui transforment la DFT en un outil pratique. L'idée centrale du schéma de Kohn-Sham est de calculer l'énergie cinétique exacte d'un système fictif d'électrons non interactifs avec la même densité que le réel interactif (voir Figure (II.1)).

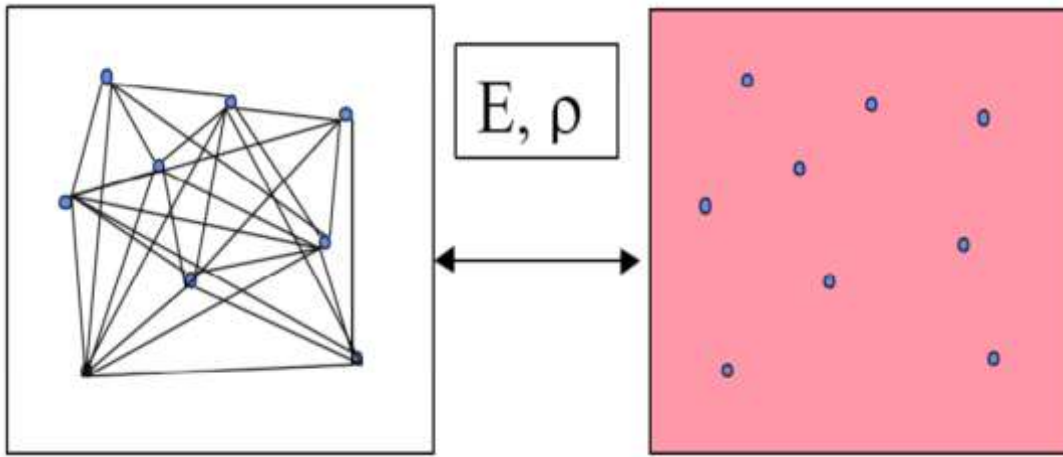


Figure (II.1) : représentation de la relation entre le système de plusieurs corps réels (côté gauche) et le système non interactif de la théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham (côté droit).

Formellement, les fonctionnelles d'énergie totale $E[\rho]$ et $E_{HF}[\rho]$ correspondante respectivement aux hamiltoniens exact et celle de Hartree-Fock sont données par :

$$E[\rho] = \underbrace{T[\rho] + E_H[\rho] + E_x[\rho]}_{F_{HK}[\rho]} + E_{ext}[\rho] \quad (\text{II.37})$$

$$E_{HF}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_x[\rho] + E_{ext}[\rho] \quad (\text{II.38})$$

Ici, T est la cinétique exacte et T_s est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction, E_H représente la contribution de Hartree et E_x la contribution d'échange. Traditionnellement, on définit l'énergie de corrélation E_c comme la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie exacte, c'est-à-dire :

$$E_c = E - E_{HF} \quad (\text{II.39})$$

En soustrayant (II.38) de (II.37), la fonction pour la contribution de corrélation devient :

$$E_c = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (\text{II.40})$$

Avec ces connaissances, nous pouvons réécrire la fonction Hohenberg-Kohn de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
F_{HF}[\rho] &= T_s[\rho] + E_H[\rho] + \underbrace{E_x[\rho] + E_c[\rho]}_{E_{xc}[\rho]} \\
&= T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho]
\end{aligned} \quad (\text{II.41})$$

Ici $E_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation. C'est simplement la somme de l'erreur commise en utilisant une énergie cinétique non interactive et de l'erreur commise en traitant l'interaction électron-électron de façon classique. Ainsi, l'énergie totale du système sera écrite :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{ke^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3r + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.42})$$

Nous pouvons interpréter l'expression ci-dessus comme l'énergie fonctionnelle d'un gaz d'électrons classique non interagissant, soumis à deux potentiels externes : l'un dû aux noyaux et l'autre dû aux effets d'échange et de corrélation. Le seul terme qui reste inconnu est E_{xc} , ce qui n'est pas facile à calculer.

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}^{KS}(\vec{r}) \right]}_{\hat{H}_{KS}} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.43})$$

Ici

$$V_{eff}^{KS}(\vec{r}) = \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II.44})$$

Où

$$\hat{V}_H(\vec{r}) = \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = ke^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r', \text{ est le potentiel de Hartree.}$$

$$\hat{V}_{ext}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = -ke^2 \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{r}-\vec{R}_i|}, \text{ est le potentiel externe.}$$

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}, \text{ est le potentiel de échanges- corrélation.}$$

ϕ_i et ε_i sont appelés respectivement les orbitales et les énergies de Kohn-Sham. Nous notons qu'à l'exception de l'orbitale occupée le plus élevée, et ε_{\max} , qui est égal au inférieur de l'énergie d'ionisation exacte, les orbitales de Kohn-Sham ϕ_i et les énergies de Kohn-Sham ε_i n'ont pas de signification physique [3], et elle n'est pas définie par Théorème de Koopmans [8]. Comme $V_{eff}^{KS}(\vec{r})$ dépend de la densité, les équations (II.26) et (II.43) doivent être résolues de manière cohérente. C'est ce qu'on appelle le schéma de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.4. L'approximations de l'énergie d'échange- corrélation

Les magnifiques résultats de Kohn, Hohenberg et Sham nous ont montré que l'état fondamental que nous recherchons peut-être trouver en minimisant l'énergie d'une fonction énergétique, et que cela peut être réalisé en trouvant une solution auto cohérente à un ensemble d'équations à une seule particule. Mais comme nous l'avons dit plus haut, la véritable forme de la fonction d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ n'est tout simplement pas connue, et il est très difficile de l'identifier. Seul le système fonctionnel d'un gaz d'électrons uniforme était bien connu (la densité d'électrons est constante). Il est donc nécessaire de se rapprocher de cette fonction d'échange-corrélation, dans laquelle E_{xc} devrait présenter toutes les caractéristiques suivantes :

- 1) Une dérivation non empirique, puisque les principes de la mécanique quantique sont bien connus et suffisants.
- 2) L'universalité, puisqu'en principe un fonctionnel devrait fonctionner pour divers systèmes (atomes, molécules, solides) avec différents caractères de liaison (covalent, ionique, métallique)
- 3) Simplicité, car c'est notre seul espoir de compréhension intuitive et notre meilleur espoir de calcul pratique
- 4) Suffisamment de précision pour être utile dans les calculs de systèmes réels [16].

II.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) est la base de toutes les approximations $V_{eff}^{KS}(\vec{r}) = \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r})$ c'est la plus simple d'entre elles. Elle est basée sur le gaz électronique uniforme (homogène) du modèle de Tomas-Fermi. Cette approximation a été

introduite à l'origine par Kohn et Sham et s'applique à une densité variante lentement. Elle indique que l'énergie d'échange-corrélation due à une densité particulière $\rho(\mathbf{r})$ pourrait être trouvée en divisant le matériau en volumes infiniment petits avec une densité constante. Chacun de ces volumes contribue à l'énergie d'échange-corrélation totale d'une quantité égale à l'énergie d'échange-corrélation d'un volume identique rempli d'un gaz d'électrons homogène, qui a la même densité globale que le matériau d'origine dans ce volume. La fonction d'échange-corrélation a la forme suivante.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II.45})$$

Où la fonction $\varepsilon_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$. Traditionnellement, l'énergie d'échange-corrélation peut être décomposée en termes d'échange et de corrélation de façon linéaire :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (\text{II.46})$$

La contribution d'échange a été à l'origine dérivée par Dirac [13]

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right) \frac{1}{r_s} \quad (\text{II.47})$$

Où $r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3} \right)^{-1/3}$ est le rayon de Wigner-Seitz [17] (sphère de rayon qui en contient un électron). La partie corrélation peut être ajustée sur l'énergie totale du gaz d'électrons homogène. Le calcul de référence actuel de l'énergie d'un gaz d'électrons homogène est le résultat Monte-Carlo de Ceperley et Alder [18]. Les paramétrisations de l'énergie de corrélation LDA, utilisent des approximations de Padé basées sur ces résultats sont celles de Vosko, Wilk et Nussair [19], Perdew-Wang [20] et Perdew-Zunger [21]. Par sa construction même, la LDA devrait être une bonne approximation pour les systèmes dont la densité varie lentement. Bien que cette condition ne soit pratiquement jamais remplie pour les systèmes électroniques réels, la LDA s'est avéré remarquablement précis pour une grande variété de systèmes. Il est remarquablement fiable pour la structure, les modules élastiques, la stabilité de phase relative de nombreux matériaux, et il est souvent considéré comme satisfaisant. Cependant, cette approximation atteint ses limites pour les systèmes où la densité électronique varie fortement et où sont présentées des liaisons à longue distance (liaisons hydrogène). Les

principaux échecs de l'approximation LDA sont : (1) elle est beaucoup moins précise en physique atomique et moléculaire, pour laquelle des données expérimentales très précises sont disponibles ; (2) il surestime fortement ($\sim 20\%$ et plus) les énergies cohésives et les forces de liaison dans les molécules et les solides, et par conséquent les longueurs de liaison sont souvent négligés. ; (3) la sous-estimation de la bande interdite des systèmes cristallins. Cependant, l'inclusion de la dépendance au spin en utilisant l'approximation locale de la densité de spin (LSDA) a permis d'améliorer la description de l'électron non apparié dans les métaux alcalins [22], améliorant ainsi l'énergie cohésive du solide [23]. Cette approximation a été proposée dans le travail original de Kohn et Sham [24], et s'est avérée remarquablement.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II.48})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène, polarisé de spin, avec des densités de spin-up et de spin-Down $\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$ respectivement. Paramétrisations de $\varepsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$ ont été données par von Barth et Hedin (1972) [25], Gunnarsson et Lundqvist (1976) [26], Vosko et ses collaborateurs (1980) [19], et Perdew et Zunger (1981) [21].

II.4.2. L'approximations du gradient généralisé (GGA)

Les Approximations du Gradient Généralisées (GGA) sont une extension et une amélioration de la LDA aux systèmes inhomogènes : l'énergie de d'échange- corrélation local dépend non seulement de la densité de charge locale, mais aussi du gradient de densité de charge local. En tenant compte du fait que presque tous les systèmes réels sont inhomogènes et que, par conséquent, la densité électronique présente une variation spatiale.

Dans la GGA, l'énergie de corrélation d'échange s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II.49})$$

En pratique, les parties d'échange et de corrélation sont traitées indépendamment. Leur formulation est purement mathématique. Puisqu'il existe de nombreuses façons d'inclure des informations provenant du gradient de densité électronique dans une fonctionnelle GGA, de nombreuses formes différentes de fonctionnelles GGA ont été suggérées [7,27,28]. Deux des fonctionnelles les plus populaires qui sont largement utilisées dans les calculs impliquant des

solides sont la fonctionnelle de Perdew-Wang (PW91) [20] et la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [28]. Cette dernière a été largement appliquée en physique du solide [29]. Elle surestime presque toujours les constantes du réseau des solides, les erreurs typiques étant de 1% à 2%. Une série de fonctionnelles GGA alternatives a récemment été proposée pour surmonter ce problème [30,31]. L'une de ces fonctionnalités est le PBEsol [31] qui peut être considéré comme une version révisée du PBE spécifiquement adaptée aux solides. Il donne en effet des constantes de réseau qui sont en excellent accord avec les expériences [32]. Pour ces raisons, bien que les fonctionnelles hybrides [33,34] qui incluent l'échange Hartree-Fock et les méta-GGA [35,36] qui incluent la densité d'énergie cinétique de spin ont également été développés et ont été largement appliqués avec succès en chimie quantique moléculaire au cours de la dernière décennie, elles ne le sont pas. Largement utilisé en physique du solide, et très peu de codes à semi-conducteurs ont la capacité d'effectuer des calculs avec des méta-GGA ou des fonctionnels hybrides [37].

Les avantages de GGA sont suivants : (1) les GGA améliorent considérablement les propriétés à l'état fondamental des atomes légers et des molécules, et des solides qui en sont composés; (2) de nombreuses propriétés des métaux de transition 3d sont grandement améliorées; par exemple, contrairement à la LSDA (Local Spin-Density Approximation), l'état fondamental correct de Fe est obtenu [38]; (3) les GGA donnent une meilleure géométrie pour les liaisons faibles et des bandes interdites plus grandes que la LDA, mais à un coût de calcul supplémentaire modeste (4) elles donnent notamment une bonne description des liaisons d'hydrogène, permettant ainsi d'ouvrir la possibilité des calculs pour des systèmes, comme l'eau, dans lesquels les liaisons hydrogène jouent un rôle crucial [63]. Tout cela fait de la méthode GGA la méthode de choix pour de nombreuses études sur les premiers principes des matériaux, ce qui n'est malheureusement pas toujours correct. Dans certains systèmes, GGA conduit à des erreurs plus élevées que celles résultant de la LDA.

II.5. Modèle de Hubbard U

Le modèle U de Hubbard a été introduit par J. Hubbard dans les années 1960, qui sépare l'Hamiltonien en deux termes : un terme de bande \hat{H}_{band} incluant les énergies totales de toutes les orbitales atomiques comme références et les propriétés des électrons délocalisés, et un terme de Hubbard $\hat{H}_{Coulomb}$ décrivant les interactions Coulombiennes entre les électrons dans un système [39–41]

$$H = H_{band} + H_{Coulomb} = \left[\sum_{i,\sigma} \varepsilon_i \hat{n}_{i\sigma} - t \sum_{i \neq j, \sigma} \hat{c}_{i\sigma}^* \hat{c}_{j\sigma} \right] + U \sum_{i \neq j} \hat{n}_i \hat{n}_j \quad (\text{II.50})$$

Où la $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^* \hat{c}_{i\sigma}$ est l'occupation orbitale avec $\hat{c}_{i\sigma}^*, \hat{c}_{i\sigma}$ étant les opérateurs de la création/annihilation et σ indique l'état du spin soit \uparrow ou \downarrow , ici t et le U sont définis comme :

$$t = \sum_{i \neq i'} \psi_i^*(\vec{r}) \left[\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi_{i'}(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (\text{II.51})$$

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m_1, m_2} \int d^3 \vec{r} \int |\phi_{m_1}(\vec{r})|^2 \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\phi_{m_2}(\vec{r}')|^2 d^3 \vec{r}' \quad (\text{II.52})$$

Où le terme t est utilisé pour décrire la diminution d'énergie résultant de la délocalisation orbitale s, p , et la $V(\vec{r})$ dans l'équation (II.51) est le potentiel externe U dans l'équation (II.52) est pour certains d, f -orbitaux avec un moment angulaire l à sommer sur les répulsions de Coulomb qui soulèvent l'énergie totale. La figure (II.2(a)) présente un exemple de 3s le saut d'électrons d'un site Na à un autre, ce qui entraîne une augmentation de l'énergie de U_{3s} . L'effet général de ces deux facteurs énergétiques opposés peut définir la nature de la conductivité, comme le montre la figure (II.2(b)). Si la diminution d'énergie causée par la délocalisation des électrons domine, alors le matériau est métallique ; lorsque la répulsion coulombienne sur site est suffisamment forte pour empêcher le saut d'électrons, alors le matériau est isolant. La transition entre les deux s'appelle "transition Mott" [42].

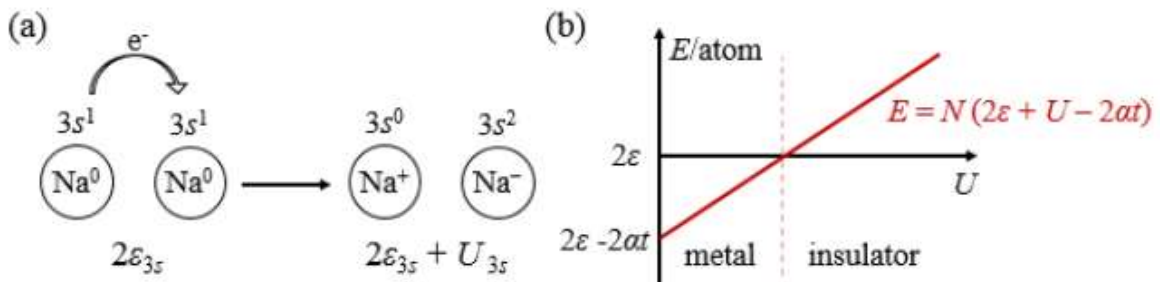


Figure (II.2) : (a) Illustration du saut d'électrons à travers les orbitales 3s parmi différents Na et la différence d'énergie correspondante ; (b) l'effet de U dans l'énergie totale définie par la transition Mott qui définit la différence entre le métal et l'isolant

En raison de l'hypothèse d'un gaz d'électrons homogène (avec des corrections du gradient) dans les fonctions d'échange-corrélation (LDA, GGA) mises en œuvre dans la DFT les électrons sont trop délocalisés, ce qui rend le matériau métallique. Pour résoudre ce problème bien connu, le modèle U de Hubbard est introduit dans le formalisme de la DFT [43,44]. Pour remplacer l'énergie de répulsion de Coulomb calculée par la LDA ou la GGA

$E = UN(N-1)/2$ comme suit :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j - \frac{1}{2}UN(N-1) \quad (\text{II.53})$$

Où $N = \sum n_i$ est le nombre total d'électrons dans l'orbite qui nécessite la correction U. ensuite, les énergies orbitales ε_i sont les dérivées de l'équation de Kohn-Sham par rapport aux occupations orbitales n_i :

$$\varepsilon_i^{DFT+U} = \frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon^{DFT} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) \quad (\text{II.54})$$

Qui décale l'énergie orbitale de la DFT de $-U/2$ pour les orbitales occupées ($n_i = 1$) et de $+U/2$ pour les orbitales inoccupées ($n_i = 0$). Les déplacements sont pris sur la densité de charge d'une $i^{\text{ème}}$ orbite particulière $n_i(\vec{r})$, pas sur la densité de charge totale $n(\vec{r})$. Pour les oxydes métaux de transition (TM) fortement corrélée, le niveau d'énergie du TM 4s-orbital est beaucoup plus élevé que les 3d-orbitaux, qui présentent une forte hybridation avec les orbitaux 2p-de l'oxygène O, en raison de la taille relativement petite des $\Delta = |\varepsilon_d - \varepsilon_p|$ par comparaison avec le paramètre de Coulomb U. Si nous continuons à utiliser le paramètre délocalisé t pour représenter l'hybridation entre les orbitales d de TM et O-p orbitaux comme t_{pd} , alors l'effet de la DFT + U peut être représenté sur la figure (II.3), qui représente intuitivement le fait que l'équation (II.51) fournit les bandes de Hubbard supérieure et inférieure avec une séparation d'énergie égale au paramètre de Coulomb U. Il en résulte un écart de bande entre la bande p occupée et la bande d inoccupée.

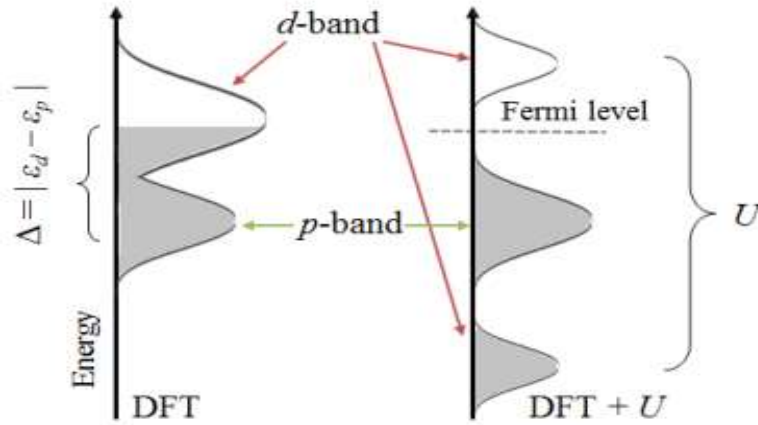


Figure (II.3) : Comparaisons de la structure des bandes d'un oxyde TM avec une forte hybridation d- orbital TM, et p-orbital d'oxygène O, avant et après l'ajout de U.

La signification physique de U peut être davantage extrapolée comme suit lorsque l'équation (II.50) est réécrite avec des détails orbitélares :

$$\begin{aligned}
 E^U(n_{mm'}^{I\sigma}) &= E^{DFT+U} - E^{DFT} = \frac{U}{2} \sum_I \sum_{m,\sigma} \{n_{mm}^{I\sigma} - \sum_{m'} n_{mm'}^{I\sigma} - n_{m'm}^{I\sigma}\} \\
 &= \frac{U}{2} \sum_{I,\sigma} Tr[\hat{n}^{I\sigma}(1-\hat{n}^{I\sigma})] = \frac{U}{2} \sum_{I,\sigma} \sum_i \lambda_i^{I,\sigma} (\lambda_i^{I,\sigma} - 1) \quad (II.55)
 \end{aligned}$$

Où $\hat{n}^{I\sigma}$ est l'occupation d'orbitale d'un certain site atomique I avec l'état de spin σ à différents nombres quantiques magnétiques m, m' . Leurs valeurs propres $\lambda_i^{I,\sigma}$ ($0 \leq \lambda_i^{I,\sigma} \leq 1$). selon l'équation (II.55) la pleine occupation ($\lambda_i^{I,\sigma} = 1$) et l'occupation ($\lambda_i^{I,\sigma} = 0$) les orbitales ont une correction Hubbard nulle parce que $E^U(n_{mm'}^{I\sigma})$ disparaît, tandis que les orbitales partiellement occupées reçoivent la plupart des corrections de répulsion de Coulomb.

II.5.1. La méthode de LSDA+U

Parmi les problèmes de l'approximation LSDA nous retrouvons donc la continuité de l'énergie totale et du potentiel qui en dérive par rapport au nombre de N d'électrons, ainsi que la présence de résidus de l'auto-interaction contenus dans le potentiel de Hartree. Ces problèmes résultent du fait que cette approximation est construite suivant une approche de type champ moyen. De plus, la fonctionnelle d'échange et de corrélation étant construite sur un modèle de gaz d'électrons homogène, cette approximation n'introduit donc par définition

que de faibles couplages. Les modèles de type Hamiltonien (modèle de Mott-Hubbard ou d'impureté d'Anderson par exemple) plus naturelle pour traiter des systèmes présentant de fortes corrélations. Le modèle de Mott-Hubbard exprime de façon explicite l'opposition entre l'énergie cinétique (qui dépend de la largeur de bande définie par l'intégrale de saut t) et la répulsion de Coulomb U entre électrons appartenant à un même atome. C'est le rapport entre ces deux énergies qui va déterminer la nature localisée ou non d'un électron. La méthode LDA+U présentée dans cette partie s'avère être une combinaison de l'approximation LDA et de ce type de modèle : une correction est apportée localement, uniquement sur les orbitales d dans le cas qui nous intéresse, par le biais de l'introduction d'un terme de type Hubbard $\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$ une expression très générale de cette méthode peut ainsi être donnée par l'expression suivante :

$$E^{LDA+U} [\rho^\sigma(\vec{r}), \{n^\sigma\}] = E^{LSDA} [\rho^\sigma(\vec{r})] + E_U [\{n^\sigma\}] - E_{dc} [\{n^\sigma\}] \quad (\text{II.56})$$

Cette équation montre que l'énergie du système obtenu en LDA+U est calculée à partir de l'énergie provenant de l'approximation LSDA à laquelle un terme correctif, E_U , est ajouté. Ce terme qui prend mieux en compte les corrélations électroniques va remplacer une partie de l'énergie mal calculée dans l'approximation LSDA. La partie de l'énergie, appelée E_{dc} (pour double-counting) dans l'équation II.53, devra être soustraite afin d'éviter de compter deux fois des termes équivalents. Une des difficultés de la méthode LDA+U réside dans l'identification de E_{dc} .

Plusieurs versions de la méthode LDA+U existent en raison des différentes expressions qui ont été proposées pour E_{dc} [44–47] les deux versions les plus couramment utilisées sont LDA+U^{AMF} (Around Mean Field) et LDA+U^{FLL} (Fully Localized Limit)

II.5.1.1. L'approximation LDA+U^{AMF} :

Les premiers progrès de la méthode, LDA+U ont été effectués par Anisimov et ses collaborateurs [44]. Ces développements avaient abouti à une première expression pour l'énergie totale. Czyzyk et Sawatzky [46] a par la suite repris cette expression de l'énergie pour y apporter quelques modifications. Ils ont d'une part proposé de remplacer les paramètres U et J introduits par Anisimov. Par des matrices U_{mm} et J_{mm} , afin de prendre en compte l'anisotropie introduite par la structure du système. Par ailleurs, ils introduisent le fait

que la moyenne d'occupation n_0 des orbitales atomiques sur lesquelles la correction est appliquée (orbitale d) dépend du spin de l'électron. L'équation ainsi obtenue est la suivante :

$$E^{LSDA+AMF} = E^{LSDA} + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{mm'} (n_{m\sigma} - n_{\sigma}^0) \times (n_{m'-\sigma} - n_{-\sigma}^0) + \frac{1}{2} \sum_{m,m' \neq m,\sigma} (U_{mm'} - J_{mm'}) (n_{m\sigma} - n_{\sigma}^0) \times (n_{m'-\sigma} - n_{-\sigma}^0) \quad (\text{II.57})$$

Ou E^{LSDA} est l'énergie obtenue par l'approximation LSDA et les $n_{m\sigma}$ qui correspondent aux occupations des diverses orbitales pour les états localisés (avec $n_{\sigma}^0 = [2(2l+1)]^{-1} \sum_m n_{m\sigma}$ une occupation moyenne de ces orbites pour un spin donnée). Cette formule de l'énergie implique donc des termes qui permettront une polarisation des orbites en développant une partie de l'énergie pour les états localisés autour de la solution dans le champ moyen. Czyzyk et Sawatzky [46] ont ensuite reformulé cette équation (équation II.57) E_U et E_{dc} sont identifiées dans les équations II.58 et II.59 :

$$E_U = \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{mm'} n_{m\sigma} n_{m'-\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{m,m' \neq m,\sigma} (U_{mm'} - J_{mm'}) n_{m\sigma} n_{m'-\sigma} \quad (\text{II.58})$$

$$E_{dc}^{AMF} = UN_{\uparrow}N_{\downarrow} + \frac{1}{2} (N_{\uparrow}^2 + N_{\downarrow}^2) \frac{2l}{2l+1} (U - J) \quad (\text{II.59})$$

Ou U et J correspondent à la moyenne des matrices U_{mm} et J_{mm} sur toutes les paires mm' possibles ; N_{σ} est égal à $(2l+1)n_{\sigma}^0$.

II.5.1.2. L'approximation LDA+U^{FLL} :

La deuxième version, que nous appellerons LDA+U^{FLL}, est la méthode la plus utilisée. Il a été suggéré par Anisimov et ses collaborateurs. [45]. Dans cette version, il est recommandé de soustraire le terme E_{dc} qui représente la limite atomique, c'est-à-dire la valeur qu'aurait ce terme pour un atome isolé (équation II.60). Ce choix peut être expliqué par le fait que la méthode LDA+U est utilisée pour mieux traiter les électrons des couches. d ou f, alors que ces mêmes électrons sont immergés dans un réservoir d'électrons délocalisés, s et p. Le terme E_{dc} proposé dans cette version paraît donc plus judicieux que celui proposé pour la

version AMF dans la mesure où l'on souhaite bien distinguer la contribution d'électrons très localisés de celle d'électrons délocaliser. Le terme E_{dc} est donné par :

$$E_{dc}^{AMF} [\{n^\sigma\}] = \frac{1}{2}UN(N-1) - \frac{1}{4}JN(N-2) \quad (\text{II.60})$$

Avec $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ et $N_\uparrow = N_\downarrow$ car les échanges dans l'approximation LSDA sont partiellement prises en compte de sorte que les nombres d'électrons avec différentes projections de spin sont égaux.

Les deux variantes de la méthode LDA+U ayant été exposées, nous pouvons maintenant nous attacher à voir quel sera l'effet de la correction introduite par cette méthode sur la structure électronique. Comme nous l'avons vu, cette correction fait intervenir deux paramètres U et J.

D'après les équations précédentes, il est donc possible d'en déduire la correction apportée sur le potentiel pour les deux versions (équation II.61 pour la première version et II.62 pour la seconde)

$$\Delta V_{m,\sigma}^{AMF} = (U - J)(\langle n^\sigma \rangle - n_m^\sigma) \quad (\text{II.61})$$

$$\Delta V_{m,\sigma}^{FLL} = (U - J)\left(\frac{1}{2} - n_m^\sigma\right) \quad (\text{II.62})$$

Les deux équations II.61 et II.62 nous permettent de voir plus facilement l'effet principal de la méthode LSDA+U. Pour les deux premières expressions, les valeurs calculées du potentiel V seront, à un facteur multiplicatif prêt, augmentées de $+(U - J)/2$ ou diminuées de $-(U - J)/2$. En conséquence, les bandes correspondantes aux orbitales pour lesquelles la correction est utilisée seront déplacées vers les hautes énergies lorsqu'elles sont inoccupées ou vers les basses énergies si elles sont occupées : la bande passante à Fermi pour les matériaux isolants sera augmentée. La version FLL (équation II.59) pour ensuite écrire un comportement correct dans le cas d'une orbitale totalement occupée ($n_i = 1$) ou inoccupée ($n_i = 0$) et paraît donc plus adapté aux systèmes à forte corrélation pour lesquels la méthode de l'AMF donnera des résultats irréalistes. Un nouveau problème se pose alors, qui est le choix de la version de la méthode LSDA+U à utiliser, sachant que la majorité des cas étudiés sont des intermédiaires entre des systèmes faiblement et fortement corrélés. Le choix de U dépend bien évidemment de la version utilisée. Certains cas ont montré que la méthode FLL pouvait donner des résultats similaires avec une valeur de U inférieure à ceux obtenus avec

la méthode AMF [48]. Les deux paramètres U et J doivent être fixés par l'utilisateur. Ils sont généralement déduits de comparaisons entre calculs et expérience, grâce à des grandeurs pertinentes comme les largeurs de bande interdite au niveau de Fermi ou les valeurs de moments magnétiques par atome. Certains travaux ont également été réalisés pour tenter de calculer la valeur de l'interaction de Coulomb effective $U_{\text{eff}} = U - J$. D'après Herring [49] U_{eff} pourrait être défini, en prenant l'exemple de deux atomes possédant n électrons 3d, comme le coût en énergie pour transférer un électron 3d d'un de ces atomes à l'autre (équation II.63).

$$2(d^n) \rightarrow d^{n+1} + d^{n-1} \quad (\text{II.63})$$

Cette expression peut être compliquée si l'on tient compte de l'écrantage des autres électrons (4s, 4p) et du fait que le nombre d'électrons 4s peut varier si l'on passe de n à $(n + 1)$ ou $(n - 1)$ électrons 3d. Herring a discuté de la normalisation du paramètre U_{eff} pour tenir compte à la fois de l'écrantage des électrons 4s et 4p, mais aussi pour tenir compte de l'extension radiale des orbitaux 3d lorsque l'on change le nombre d'électrons. Herring est arrivé à la conclusion qu'à l'intérieur de la sphère de Wigner-Seitz, le changement du nombre d'électrons 3d est parfaitement écranté par un changement du nombre d'électrons 4s ou 4p de signe opposé. La réaction ainsi produite est définie par l'équation II.64.

$$2(d^n s^1) \rightarrow d^{n+1} s^0 + d^{n-1} s^2 \quad (\text{II.64})$$

En reprenant la formule simplifiée II.63, il est possible de mettre en valeur l'importance du paramètre U_{eff} ; pour résoudre l'un des problèmes déjà mentionnés dans l'approximation LSDA : la continuité de l'énergie par rapport au nombre N d'électrons. Pour des électrons localisés, il est en effet impératif de retrouver la discontinuité par rapport à N .

Cette discontinuité peut être résumée par l'équation II.65.

$$E(N+1) + E(N-1) - 2E(N) = U - J = I - A \quad (\text{II.65})$$

Avec I , l'énergie d'ionisation et A l'énergie d'affinité électronique. La figure (II.4) permet de visualiser schématiquement la contribution amenée par l'approximation LDA et celle correspondant à la correction dépendant de U dans un résultat obtenu grâce à la méthode LDA+ U .

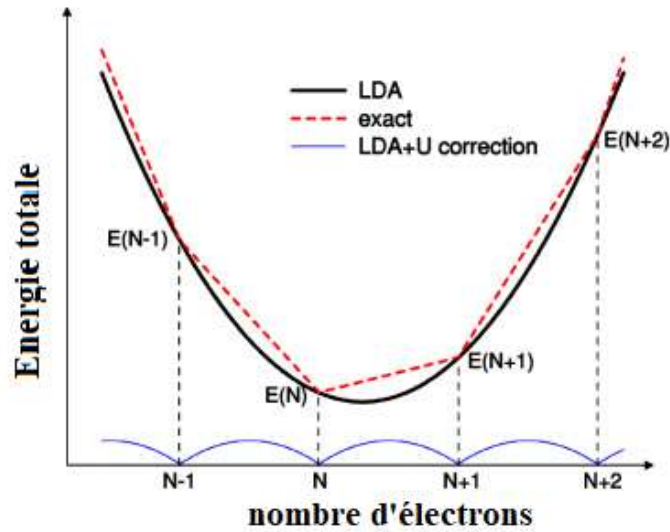


Figure (II.4) : Représentation schématique des variations de l'énergie totale en fonction du nombre d'électrons dans un système atomique générique, en contact avec un réservoir.

La courbe est tout simplement la différence entre les deux autres courbes : l'une correspondant à l'énergie LDA et l'autre au résultat exact (d'après [50]).

Les équations II.63 et II.65 qui définissent U_{eff} permettent d'aboutir à l'équation II.66 proposée par Anisimov et Gunnarsson [51]. Cette équation permet de calculer la valeur de l'interaction effective de Coulomb U_{eff} décrite juste avant. L'équation II.63 tient de plus compte de la variation du niveau de Fermi qui intervient dans le cas d'une cellule finie. Ce calcul est réalisé dans l'approximation LDA contrainte et en suivant la méthode proposée par Gunnarsson et ses collaborateurs [52] : l'occupation des orbitales de chaque atome est bien contrôlée ; on construit une super cellule dont l'atome central est considéré comme une impureté avec pour occupation des orbitales ; les autres atomes ont pour occupation d'orbitale 3d.

L'expression du paramètre U_{eff} est alors donnée par :

$$U_{\text{eff}} = \varepsilon_{3d\uparrow}\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2}\right) - \varepsilon_{3d\uparrow}\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} - 1\right) - \varepsilon_F\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2}\right) + \varepsilon_F\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} - 1\right) \quad (\text{II.66})$$

Comme il en a déjà été fait la remarque, les matrices U_{mm} et J_{mm} peuvent être exprimées comme des combinaisons d'intégrales de Slater. D'après Madsen et Novak [58], l'expression de U_{eff} en termes d'intégrales de Slater équivaut à $U - J = F_{eff}^0 = F^0 - \frac{(F^2 + F^4)}{14}$ (ou les expressions des intégrales de Slater sont rappelées dans les équations II.67 et II.68). L'écrantage dû à F^2 et F^4 étant faible, les valeurs de $J = \frac{(F^2 + F^4)}{14}$ peuvent être déduites des valeurs atomiques. Si cela est nécessaire, connaissant F_{eff}^0 et J , il est alors possible de déterminer facilement U :

$$U = F^0 = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m,m'} \langle m, m' | V_{ee} | m, m' \rangle \quad (\text{II.67})$$

$$J = \frac{F^2 + F^4}{14} = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m \neq m', m'} \langle m, m' | V_{ee} | m, m' \rangle \quad (\text{II.68})$$

Avec comme valeur atomique pour les électrons d, $\frac{F^4}{F^2} = 0.625$. au cours de cette description de la méthode LDA+U, il a été montré en quoi les corrections apportées pouvaient permettre de tenir compte de la localisation des électrons fortement corrélés et ainsi en quoi cette méthode pouvait permettre l'apparition de bandes interdites plus larges qu'en LDA. Cette méthode a également pour effet d'augmenter les valeurs de moments magnétiques de spin. La méthode LDA+U a été initialement implémentée dans des logiciels de type LMTOASA, puis dans des codes utilisant la méthode LAPW qui sera décrite plus loin [53]. Elle est disponible dans le code Wien2k. Des calculs ont été réalisés avec ce code à la fois pour l'étude de matériaux avec l'approximation LDA+U [48,54], mais également pour déterminer U_{eff} [54].

II.6. Résolution d'équations de Kohn –Sham

II.6.1. Ensembles de bases

Les méthodes de structure électronique basées sur la DFT sont classées en fonction des représentations utilisées pour la densité, le potentiel et, surtout, les orbitales de Kohn-Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser les coûts informatiques et humains (par exemple de programmation) des calculs, tout en maintenant une précision

suffisante. En effet, malgré leurs différences, tous les codes essaient de résoudre les équations de Kohn-Sham :

$$\hat{H}^{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (\text{II.66})$$

Il existe de nombreuses façons de résoudre les équations de Kohn-Sham. On choisit souvent une méthode variationnelle par laquelle on recherche une fonction d'onde $\phi_m(\vec{r})$ comme combinaison linéaire de fonctions de base adéquates $\{\phi_p(\vec{r})\}$:

$$\phi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p(\vec{r}) \quad (\text{II.67})$$

Où c_p^m sont des coefficients d'expansion, $\phi_m(\vec{r})$ a une dimension infinie, c'est-à-dire que P est infini, mais en pratique on travaille avec un ensemble limité de fonctions de base qui peuvent générer une fonction "proche" de $\phi_m(\vec{r})$. Étant donné qu'en cas de choix de la base, les coefficients c_p^m sont les seules variables du problème, et comme l'énergie totale en DFT est variationnelle, la solution des équations KS auto-cohérentes revient à déterminer le c_p^m pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Par cette expansion, résoudre l'équation de Schrödinger dans l'ensemble de bases $\{\phi_p(\vec{r})\}$ revient alors à diagonaliser la matrice Hamiltonienne, c'est-à-dire. $(H - \varepsilon S) = 0$

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | H | \phi_j^b \rangle & - \varepsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.68})$$

Où $\langle \phi_i^b | H | \phi_j^b \rangle = H_{ij}$ est les éléments de matrice de l'Hamiltonien de Kohn-Sham dans les états de base, $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = S_{ij}$ sont les éléments de la matrice de chevauchement. Cette équation sera résolue à chaque k point de la zone de Brillouin irréductible. On peut voir que si la base choisie fixe $\{\phi_p(\vec{r})\}$ est orthogonal (c.-à-d. $(S_{ij} = \delta_{ij})$) (par exemple dans le cas d'ondes planes simples), la matrice de chevauchement S se réduit à la matrice d'identité I, et l'équation (II.68) se réduit à la valeur propre régulière. Plus la valeur P est élevée, plus la fonction propre se

rapproche de la valeur normale, mais plus la diagonalisation de la matrice dans l'équation (II.68) prend du temps.

La qualité d'un ensemble de base peut être déterminée par la variation de l'énergie totale calculée à l'aide des orbitales de l'équation (II.67). Pour faciliter le développement de la théorie et la programmation, un bon ensemble de bases devrait être [3,38] :

- Efficace : si les fonctions de l'ensemble de base sont très similaires à $\phi_m(\vec{r})$, il suffit de quelques-unes d'entre elles pour décrire avec précision la fonction d'onde, et par conséquent P et la taille de la matrice sont petites. Un tel ensemble de bases est dit efficace.

- Indifférent : la base ne doit pas favoriser certaines régions de l'espace par rapport à d'autres (par exemple en n'étant pas plus flexible à proximité des noyaux atomiques qu'ailleurs).

- Simple : ce serait bien si les fonctions de base sont mathématiquement simples.

- Complétude : la base peut être améliorée de manière arbitraire en ajoutant des fonctions supplémentaires du même type. Les bases les plus courantes sont divisées en deux catégories :

-Les ensembles d'ondes planes, qui sont particulièrement efficaces pour décrire des systèmes périodiques tels que les cristaux. Ils sont certainement simples et impartiaux, mais ils sont connus pour être inefficaces dans le sens indiqué ci-dessus pour une grande partie des solides. La précision peut être atteinte en augmentant le nombre d'ondes planes dans la base. En outre grâce à la simplicité de cette base, la mise en œuvre des codes d'ondes planes est relativement facile et les éléments de la matrice de nombreux opérateurs peuvent être rapidement estimés.

*-Orbitales localisées (fonctions d'onde de type atomique et muffin-Tin) dans l'espace réel centrées sur les atomes. Ce choix est le plus répandu en chimie quantique, où de nombreuses bases ont été développées pour assurer une convergence rapide à moindre coût : les plus courantes sont par exemple des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) d'orbitales de type gaussien (GTO) et d'orbitales de type Slater (STO). Ces fonctions de type atomique sont conçues pour une convergence rapide, de sorte que seules quelques fonctions (quelques dizaines au plus) par atome sont nécessaires. Cette approche est bien adaptée à l'étude des systèmes finis tels que les molécules.

Ce type d'orbitales localisées est cependant particulièrement relativement difficile à contrôler la convergence des résultats vis-à-vis de la base, car il n'y a pas de processus systématique pour améliorer la précision du calcul.

II.6.2. Le cycle auto-cohérent dans les calculs de DFT

Le théorème de Hohenberg-Kohn montre que l'énergie totale est variationnelle et cela signifie que la véritable densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. Depuis le potentiel Hartree \hat{V}_H et le potentiel de corrélation d'échange \hat{V}_{xc} dans la Hamiltonian de Kohn-Sham, à une dépendance fonctionnelle de la densité électronique ρ , l'approche standard pour résoudre les équations de Kohn-Sham est la procédure auto-cohérente, dans laquelle la densité s'affine de manière itérative en résolvant des équations. (II.25), (II.40) alternativement [55,56], comme l'illustre la figure (II.5). La procédure commence par une estimation initiale de la densité.

$$\rho^{in} = \sum_{\text{atome}} \rho^{\text{atome}} \quad (\text{II.69})$$

Cette densité d'électrons estimée initiale sera utilisée pour calculer \hat{V}_H et \hat{V}_{xc} . Il existe plusieurs techniques différentes pour évaluer le potentiel de Hartree \hat{V}_H (potentiel de Coulomb), soit par intégration directe (comme on le fait lors de la résolution des équations atomiques de Kohn-Sham), soit en résolvant l'équation de Poisson différentielle équivalente (qui est le plus couramment utilisée dans le cas des solides): $\nabla^2 \hat{V}_H(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r})$. Calcul du potentiel d'échange-corrélation \hat{V}_{xc} qui tient compte de tous les autres effets est généralement effectué sur le choix d'une approximation appropriée une fois que nous avons résolu le problème des électrons sans interaction dans le potentiel externe \hat{V}_{ext} pour obtenir des orbitales à un électron $\phi_m^{out}(\vec{r})$ (développé sur l'ensemble de base $\{\phi_p(\vec{r})\}$) nous construisons la densité de l'état fondamental du système d'électrons sans interaction simplement comme $\rho^{out}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{out}(\vec{r})|^2$. L'auto-cohérence est atteinte si $\rho^{out}(\vec{r}) = \rho^{in}(\vec{r})$. si n'est pas le cas, la procédure est répétée avec une nouvelle densité d'estimation construite à partir de $\rho^{out}(\vec{r})$. Dans le schéma le plus simple, par exemple, la nouvelle estimation est $\rho^{out}(\vec{r})$ elle-même [57].

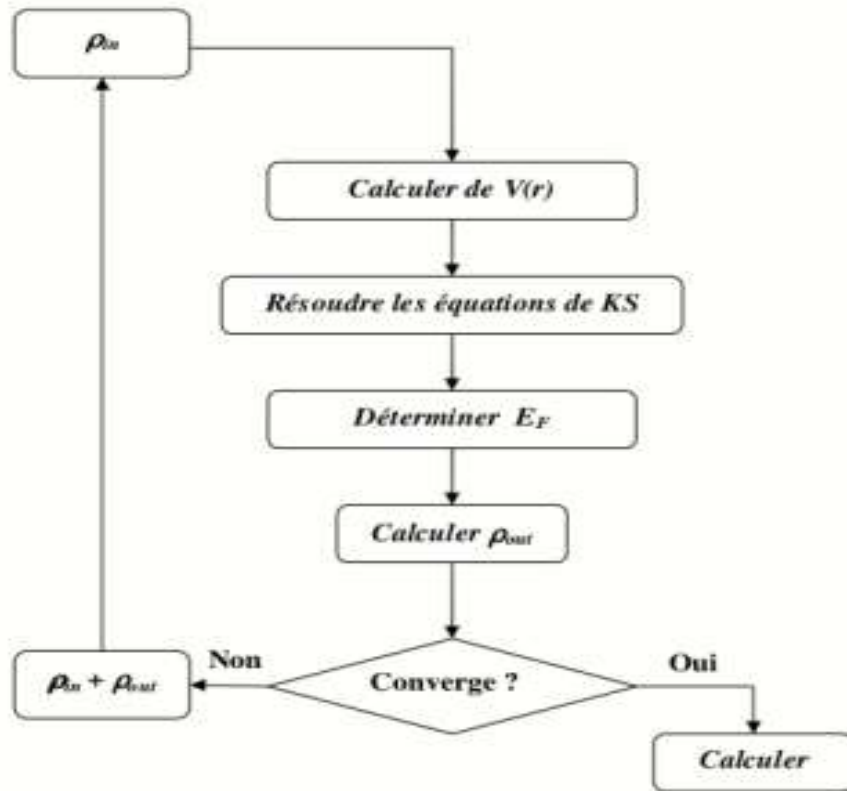


Figure (II.5) : Représentation schématique du cycle auto-cohérent dans le cadre de la DFT.

La densité électronique ρ est la grandeur fondamentale régissant la procédure itérative.

En pratique, le cycle d'auto-cohérence est arrêté lorsqu'un certain critère de convergence est atteint. Les deux critères les plus courants sont basés sur la différence des énergies totales ou des densités de l'itération i et $i - 1$, c'est-à-dire que le cycle est arrêté lorsque $E_i - E_{i-1} < \eta_E$ où $\rho_i - \rho_{i-1} < \eta_\rho$, E_i et ρ_i sont l'énergie totale et la densité à l'itération i , et η_E , η_ρ sont des tolérances définies par l'utilisateur. Si, au contraire, les critères n'ont pas été satisfaits, on recommence le cycle d'auto cohérent avec une nouvelle densité, qui est généralement sélectionnée en mélangeant la densité de sortie avec la densité d'entrée pour obtenir une entrée affinée pour l'itération suivante, et pour accélérer la convergence [58].

$$\rho_{i+1}^{in} = (1 - \alpha) \rho_i^{in} + \alpha \rho_i^{out} \quad (\text{II.70})$$

Où α est le paramètre de mélange et i le nombre d'itérations. La précision du calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.

Références

- [1] R. O. Jones and O. Gunnarsson, The Density Functional Formalism, Its Applications and Prospects, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
 - [2] P. J. H. Denteneer, The Pseudopotential Density Functional Method Applied to Semiconducting Crystals, PhDT (1987).
 - [3] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW-Methods: A Step-by-Step Introduction, *Inst. Voor Kern-En Stralingsfysica KU Leuven Belg.* **4**, 41 (2002).
 - [4] L. Vitos, *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers: The EMTO Method and Applications* (Springer Science & Business Media, 2007).
 - [5] M. Born, R. Oppenheimer, *Quantum theory of the molecules*. *Ann. d. Physik* **84**, 457-484(1927)
 - [6] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Vol. 24 (Cambridge University Press, 1928), pp. 89–110.
 - [7] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids* (Cambridge University Press, 2003).
 - [8] J. D. Patterson and B. C. Bailey, *Solid-State Physics: Introduction to the Theory* (Springer Science & Business Media, 2007).
 - [9] V. Fock, Näherungsmethode Zur Lösung Des Quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Z. Für Phys.* **61**, 126 (1930).
 - [10] J. C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
 - [11] L. H. Thomas, The Calculation of Atomic Fields, in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Vol. 23 (Cambridge University Press, 1927), pp. 542–548.
 - [12] E. Fermi, Eine Statistische Methode Zur Bestimmung Einiger Eigenschaften Des Atoms Und Ihre Anwendung Auf Die Theorie Des Periodischen Systems Der Elemente, *Z. Für Phys.* **48**, 73 (1928).
 - [13] P. A. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Vol. 26 (Cambridge University Press, 1930), pp. 376–385.
 - [14] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys Rev B* **136**: 864. Doi: 10.1103/PhysRev. 136, B864 (1964).
 - [15] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, Self-Consistent Equ. Exch. Correl. Eff. **140**, A1133 (1965).
 - [16] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. A. Marques, *A Primer in Density Functional Theory*, Vol. 620 (Springer Science & Business Media, 2003).
 - [17] E. Wigner, On the Interaction of Electrons in Metals, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).
 - [18] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
-

-
- [19] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [20] J. P. Perdew and Y. Wang, Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [21] J. P. Perdew and A. Zunger, Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [22] B. Y. Tong, Kohn-Sham Self-Consistent Calculation of the Structure of Metallic Sodium, *Phys. Rev. B* **6**, 1189 (1972).
- [23] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, and J. W. Wilkins, Contribution to the Cohesive Energy of Simple Metals: Spin-Dependent Effect, *Phys. Rev. B* **10**, 1319 (1974).
- [24] W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [25] U. von Barth and L. Hedin, A Local Exchange-Correlation Potential for the Spin Polarized Case. i, *J. Phys. C Solid State Phys.* **5**, 1629 (1972).
- [26] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, Exchange and Correlation in Atoms, Molecules, and Solids by the Spin-Density-Functional Formalism, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [27] J. P. Perdew, Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [29] W. Kohn, Electronic Structure of Matter—Wave Functions and Density Functionals, Nobel Lect. Chem. 213 (2003).
- [30] R. Armiento and A. E. Mattsson, Functional Designed to Include Surface Effects in Self-Consistent Density Functional Theory, *Phys. Rev. B* **72**, 085108 (2005).
- [31] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [32] L. He, F. Liu, G. Hautier, M. J. Oliveira, M. A. Marques, F. D. Vila, J. J. Rehr, G.-M. Rignanese, and A. Zhou, Accuracy of Generalized Gradient Approximation Functionals for Density-Functional Perturbation Theory Calculations, *Phys. Rev. B* **89**, 064305 (2014).
- [33] A. D. Becke, A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density-Functional Theories, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [34] Y. Zhao, N. E. Schultz, and D. G. Truhlar, Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions, *J. Chem. Theory Comput.* **2**, 364 (2006).
- [35] A. D. Becke, Density-Functional Thermochemistry. IV. A New Dynamical Correlation Functional and Implications for Exact-Exchange Mixing, *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
-

-
- [36] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [37] Y. Zhao and D. G. Truhlar, Construction of a Generalized Gradient Approximation by Restoring the Density-Gradient Expansion and Enforcing a Tight Lieb-Oxford Bound, *J. Chem. Phys.* **128**, 184109 (2008).
- [38] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method* (Springer Science & Business Media, 2006).
- [39] J. Hubbard, Electron Correlations in Narrow Energy Bands, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **276**, 238 (1963).
- [40] J. Hubbard, Electron Correlations in Narrow Energy Bands-IV. The Atomic Representation, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **285**, 542 (1965).
- [41] J. Hubbard, Electron Correlations in Narrow Energy Bands V. A Perturbation Expansion about the Atomic Limit, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **296**, 82 (1967).
- [42] N. F. Mott, The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals, *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **62**, 416 (1949).
- [43] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, First-Principles Calculations of the Electronic Structure and Spectra of Strongly Correlated Systems: The LDA+ U Method, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [44] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Band Theory and Mott Insulators: Hubbard U Instead of Stoner I, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [45] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky, Density-Functional Theory and NiO Photoemission Spectra, *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993).
- [46] M. T. Czyżyk and G. A. Sawatzky, Local-Density Functional and on-Site Correlations: The Electronic Structure of La₂CuO₄ and LaCuO₃, *Phys. Rev. B* **49**, 14211 (1994).
- [47] A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel, and A. I. Lichtenstein, Correlated Metals and the LDA+ U Method, *Phys. Rev. B* **67**, 153106 (2003).
- [48] P. Novak, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha, and K. Schwarz, Electronic Structure of the Mixed Valence System (Y M)₂BaNiO₅ (M= Ca, Sr), *Phys. Rev. B* **63**, 235114 (2001).
- [49] C. Herring, Direct Exchange between Well-Separated Atoms, *Magnetism* **2**, 2 (1966).
- [50] M. Cococcioni and S. De Gironcoli, Linear Response Approach to the Calculation of the Effective Interaction Parameters in the LDA+ U Method, *Phys. Rev. B* **71**, 035105 (2005).
- [51] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson, Density-Functional Calculation of Effective Coulomb Interactions in Metals, *Phys. Rev. B* **43**, 7570 (1991).
- [52] O. Gunnarsson, O. K. Andersen, O. Jepsen, and J. Zaanen, Density-Functional Calculation of the Parameters in the Anderson Model: Application to Mn in CdTe, *Phys. Rev. B* **39**, 1708 (1989).
- [53] A. B. Shick, A. I. Lichtenstein, and W. E. Pickett, Implementation of the LDA+ U Method Using the Full-Potential Linearized Augmented Plane-Wave Basis, *Phys. Rev. B* **60**, 10763 (1999).
-

-
- [54] G. K. H. Madsen and P. Novák, Charge Order in Magnetite. An LDA+ U Study, EPL Europhys. Lett. **69**, 777 (2005).
- [55] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [56] R. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods Cambridge University Press, Camb. Daw MS Baskes MI 1984 Phys Rev B **296443**, (2004).
- [57] D. G. Anderson, Iterative Procedures for Nonlinear Integral Equations, J. ACM JACM **12**, 547 (1965).
- [58] P. H. Dederichs and R. Zeller, Self-Consistency Iterations in Electronic-Structure Calculations, Phys. Rev. B **28**, 5462 (1983).

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées

III.1. Introduction

Pour le calcul des structures de bande, il existe plusieurs méthodes, classées en trois grands types selon qu'elles nécessitent des données expérimentales ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques dont les calculs nécessitent des données expérimentales.
- Des méthodes semi-empiriques nécessitant, pour les calculs, des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio qui ne nécessitent que les données fondamentales pour les calculs.

Les chercheurs ont développé depuis quelques années des méthodes basées sur des concepts théoriques appelés méthodes de premier principe, y compris trois groupes de méthodes pour la solution de l'équation de Schrödinger basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

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

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

La méthode dite des ondes planes augmentées ou APW a été introduite par Slater [4]. Cet ensemble de base ne pas utiliser dans les calculs, mais il mérite d'être mentionné car il est le modèle des autres ensembles de base dont nous allons discuter. À première vue, on pourrait penser à utiliser un ensemble de bases d'ondes planes, puisque, selon le théorème de Bloch, les fonctions propres d'un Hamiltonien périodique est développé sur une base d'ondes planes ψ_i avec les nombres quantiques du théorème de Bloch : $\psi_i = \psi_k^n$. Cependant, trop de fonctions de base des ondes planes sont nécessaires pour décrire le comportement d'oscillation rapide des fonctions propres près du noyau, ce qui en fait une méthode très longue et en pratique inutilisable. C'est pourquoi une autre approche est nécessaire pour la région autour des noyaux atomiques.

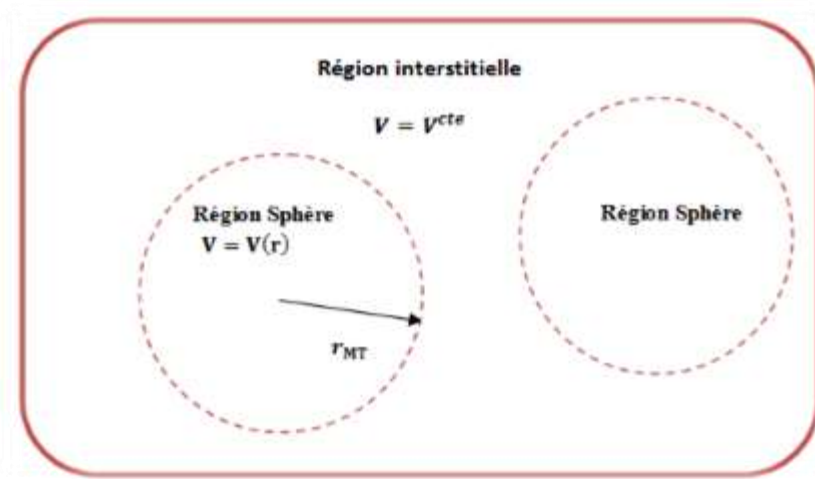


Figure (III.1) : Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW, région « Muffin-Tin », région interstitielle.

La méthode APW est basée sur le fait que le potentiel et les fonctions d'ondes fortement variables, presque sphériques, à proximité d'un noyau atomique sont très similaires à celles d'un atome isolé. Dans la région située entre les atomes, le potentiel est presque constant et les fonctions des ondes sont donc mieux décrites par des ondes planes qui sont la solution de l'équation Schrödinger pour un potentiel constant. L'espace est divisé en deux régions où des expansions de base différentes sont utilisées. Centré autour des noyaux atomiques (α) non chevauchés des sphères ($S_{MT\alpha}$) de muffin-Tin (MT) de rayon ($R_{MT\alpha}$) sont construits. La région située entre les sphères est appelée région interstitielle (I). On peut définir maintenant une fonction de base APW comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{G})r} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{G}} u_l^\alpha(r_i, E) Y_m^l(\hat{r}_i) & \vec{r} \in S_{MT, \alpha} \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Avec vecteur \vec{k} dans la première zone de Brillouin, \vec{G} un vecteur du réseau réciproque et V

le volume de la cellule unitaire. $Y_m^l(\hat{r}_i)$ Sont des harmoniques sphériques avec $\{l, m\}$ l'indice du moment angulaire et $\vec{r}_i = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$ où \vec{r}_α est la position atomique dans la cellule unitaire de l'atome α . $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{G}}$ sont des coefficients d'expansion et $u_l^\alpha(r_i, E)$ est une solution de l'équation radiale de Schrödinger avec une valeur moyenne sphérique du potentiel cristallin $V(r)$ centrée sur l'atome, à une énergie E donnée :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{III.2})$$

Imposer la continuité de $u_l^\alpha(r_i, E)$ et l'onde plane correspondante sur la sphère muffin-tin détermine les coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{G}}$ mais la méthode APW présente un inconvénient important : la dépendance des $u_l^\alpha(r_i, E)$ en énergie afin de décrire une fonction propre ψ_i de l'équation de Kohn-Sham, la valeur propre correspondante ε_i doit être utilisé pour E . comme ε_i n'est pas encore connu, il faut faire une estimation de la valeur de E . Pour cette valeur, la base APW peut être construite et l'équation de Kohn-Sham peut être résolue. E deviné devrait être une

racine de cette équation. Sinon, une nouvelle valeur pour E doit être essayée jusqu'à ce que la valeur choisie s'avère être une valeur propre de l'équation. Cette procédure doit être répétée pour chaque valeur propre et prend donc beaucoup de temps.

Une solution générale à ce problème consiste en une sorte d'amélioration de la base dans les sphères muffin-tin afin de supprimer la dépendance énergétique.

III.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

III.3 .1. LAPW régulière

Dans la méthode APW, il fallait construire les fonctions $u_l^\alpha(r_i, E)$ en utilisant la valeur propre inconnue ε_k^n de l'état propre recherché ψ_k^n pour E. Ces fonctions de base manquent de liberté de variation pour traiter même les petites déviations de l'énergie de la bande ε_k^n à partir de la valeur d'essai pour E. Une solution à ce problème consiste à rendre l'énergie de l'APW indépendante dans une certaine région d'énergie, comme cela est fait dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [7–9] L'expression "linéarisé" indique que l'équation Kohn-Sham sera linéaire en E. Une fonction de base LAPW a la même forme qu'une fonction de base APW, mais la partie de la fonction de base dans la région muffin-tin.

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})r} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r_i, E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} \dot{u}_l^\alpha(r_i, E_0)] Y_m^l(r_i) & \vec{r} \in S_{MT, \alpha} \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

L'augmentation APW a été remplacée par une combinaison linéaire de la fonction originale

u_l^α et de sa dérivée par rapport à l'énergie $\dot{u}_l^\alpha \equiv \frac{\partial u_l^\alpha(r_i, E)}{\partial E}$ évaluée à une énergie de

linéarisation fixe E_0 .

On peut interpréter le nouveau terme comme un développement de Taylor d'ordre 1 autour d'une énergie fixée E_0 :

$$u_l^\alpha(r_i, E) = u_l^\alpha(r_i, E_0) + (E - E_0) \dot{u}_l^\alpha(r_i, E_0) + 0(E - E_0)^2 \quad (\text{III.4})$$

Si l'énergie E_0 diffère légèrement de l'énergie réelle de la bande E , une telle combinaison linéaire reproduira la fonction radiale APW à l'énergie de la bande. Cette combinaison linéaire reproduira la fonction radiale de APW à l'énergie de la bande.

On obtient ainsi un ensemble de base suffisamment flexible pour représenter tous les états propres dans une région autour de E_0 . Les autres coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$ et $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$ peuvent être déterminées en imposant la continuité de la LAPW sur la sphère de muffin-tin à la fois en valeur et en pente. On ne peut pas fixer les coefficients par un développement de Taylor, car cela réintroduirait la dépendance énergétique. E_0 est toujours le même pour toutes les valeurs de l nous pouvons aller plus loin en choisissant un E_0 différent, dites E_l^α pour chaque valeur (l) de l'atome α dans ce cas E_l^α est normalement choisi au centre de la bande correspondante. Cela donne la définition finale d'un LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})r} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r_i, E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} \dot{u}_l^\alpha(r_i, E_l^\alpha)] Y_m^l(\hat{r}_i) & \vec{r} \in S_{MT, \alpha} \end{cases} \quad (\text{III.5})$$

Si les paramètres énergétiques E_l^α bien choisis pour chaque valeur du moment angulaire, une seule diagonalisation donnera un ensemble complet de bandes d'énergie précises pour k- point correspondant \vec{k} . Il s'agit d'une amélioration majeure par rapport à la méthode APW, où une diagonalisation est nécessaire pour chaque bande d'énergie. Le premier paramètre, l_{\max} contrôle la taille de l'augmentation du LAPW qui consiste en une somme infinie sur le moment angulaire l . Cette sommation sera tronquée à l_{\max} alors que le deuxième paramètre, la coupure de l'onde plane G_{\max} détermine la taille de l'ensemble de base. Seules ces bases fonctionnent avec un \vec{G} qui satisfait à la condition $\vec{G} \leq G_{\max}$ sont inclus dans l'ensemble de base. En conséquence, les l_{\max} et G_{\max} contrôlent l'exactitude du calcul, Il est donc très important de faire de bons choix pour ces paramètres.

De plus, l_{\max} et G_{\max} ne sont pas totalement indépendants : en raison des conditions limites imposées, l_{\max} et G_{\max} doit être réglée de manière à ce que les troncatures correspondent toujours à la limite. Cela peut être fait en notant que, pour un l_{\max} , $Y_m^{l_{\max}}$ a au plus $2 l_{\max}$

nœuds maximum le long d'un grand cercle autour de la sphère de muffin-tin, c.-à-d. sur un cercle de contour égal à $2\pi R^{\text{MT}}$. Cela correspond à $l_{\text{max}}/(\pi R^{\text{MT}})$ Nœuds par unité de longueur. D'autre part, le G_{max} décrit une onde plane avec $G_{\text{max}}/\pi n$ nœuds par unité de longueur. $R^{\text{MT}}G_{\text{max}} = l_{\text{max}}$. Une bonne valeur pour l_{max} peut donc être choisie si le G_{max} est connu. En pratique, l_{max} est fixé à une valeur de 10 et une bonne convergence est obtenue pour $R^{\text{MT}}G_{\text{max}} \approx 7-9$ pour la plupart des systèmes.

III.3.2. Les énergies de linéarisation

L'énergie de linéarisation joue un rôle très important dans la méthode FP-LAPW, mais le choix de ce paramètre n'est pas toujours facile, si E_l est égale à l'énergie de la bande E considérée, LAPW se réduit à APW et les erreurs sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et sur les énergies de bande sont de l'ordre de $O(E - E_l)^4$, ceci indique que le meilleur choix de paramètre E_l doit être au centre de la bande si on veut obtenir de bon résultat. On peut optimiser le choix de ce paramètre E_l : En calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l , et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

Mais cette condition n'est pas toujours satisfaite, dans certains cas à cause de la présence des états du cœur étendus appelés les états semi cœur qui posent un problème et les calculs vont échouer.

Pour les états du cœur complètement confinés dans les sphères, les fonctions $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales, s'il n'existe pas des états du cœur avec le même moment angulaire l . Si cette condition n'est pas satisfaite donc ces états ne sont pas orthogonaux.

III.3.3. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [10]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [11,12], et les métaux de transition [13,14]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui

est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours :

- ▮ Soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples (figure (III.2)).
- ▮ Soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

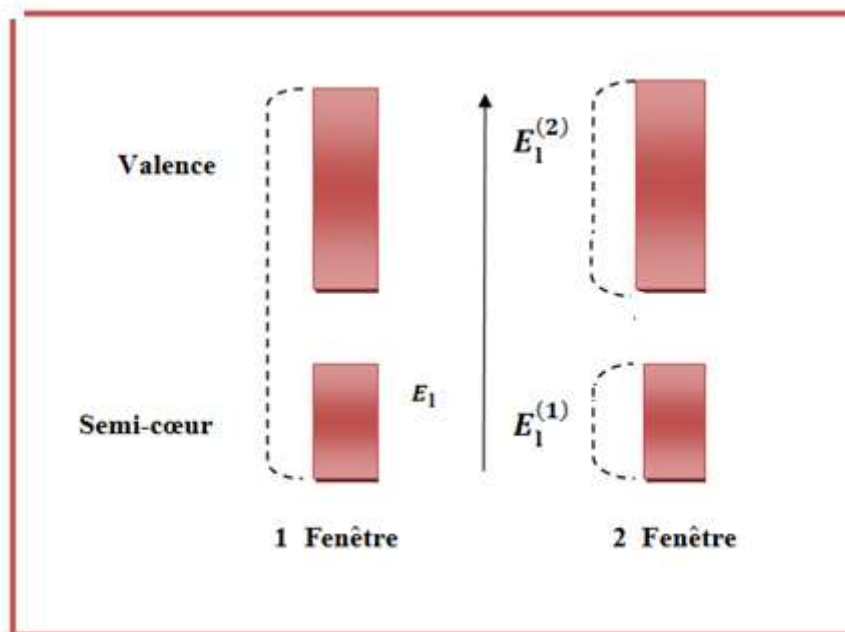


Figure (III.2) : Les fenêtres d'énergie multiple.

III.3 .4. LAPW avec les orbitales locales (LAPW+lo)

Une méthode plus efficace est la méthode Orbital Local (lo), prolongement de la méthode LAPW [8,15]. Les états électroniques situés le plus près de (état de cœur) sont fortement liés au noyau et se comportent presque comme s'ils étaient des états d'atomes libres. Ils ne participent pas à la liaison chimique et sont entièrement contenus dans la sphère muffin-tin. Par conséquent, ces états peuvent être traités comme des états à atomes libres soumis au potentiel de tous les autres états. Les états qui dépassent la sphère muffin-tin et participent ainsi à la liaison chimique sont appelés états de valence. Contrairement à l'état central, ces états de valence sont traités avec des LAPW. La méthode LAPW fonctionne très bien pour décrire Les états de valence sont les états qui ont une valeur l différente. Mais on peut

imaginer une situation dans laquelle 2 états de valence existent avec le même nombre quantique l , mais le principe du nombre quantique n est différent. Dans ce cas, l'état ayant la valeur n la plus faible se situe bien en dessous du niveau de Fermi et est un état de type noyau qui n'est pas complètement contenu dans la sphère de muffin-tin. Il s'agit d'un état semi-core. La construction d'un ensemble de base LAPW approprié pour ce cas est difficile, car il n'est pas clair comment choisir E_i^α . Ce problème est résolu dans la méthode LAPW+lo où un nouveau type de fonction de base, une Orbite locale, est ajouté à la base LAPW :

$$\phi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{MT,\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r_i, E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l^\alpha(r_i, E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r_i, E_{2,l}^\alpha)] Y_m^l(\hat{r}_i) & \vec{r} \in S_{MT,\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

Chaque LAPW est connectée à un vecteur \vec{k} et contient une somme sur les atomes et les l -caractères, un orbital local est indépendant de \vec{k} et \vec{G} . Il n'appartient qu'à un seul atome (α) et possède une Caractère l . Pour une valeur l spécifique, $2l + 1$ orbitales locales sont ajoutés ($m = -l, -l+1, \dots, l$). Les orbitales locales sont locales dans le sens où elles sont identiques à zéro en dehors des sphères muffin-tin.

Imposer la contrainte qu'une Orbite locale est normalisée et devient 0 en valeur et en pente sur la sphère mu-n-tin détermine les trois coefficients $A_{lm}^{\alpha,lo}$, $B_{lm}^{\alpha,lo}$, $C_{lm}^{\alpha,lo}$. $u_l^\alpha(r_i, E_{1,l}^\alpha)$ et $\dot{u}_l^\alpha(r_i, E)$ sont les mêmes que dans la méthode LAPW régulière avec énergie de linéarisation $E_{1,l}^\alpha$ une valeur énergétique pour le plus élevé des deux états de valence. Étant donné que l'état de valence le plus bas, ou état semi-cœur, ressemble à un état d'atome libre, il sera fortement plafonné à une énergie $E_{2,l}^\alpha$. Une seule fonction radiale $u_l^\alpha(r_i, E_{2,l}^\alpha)$ est donc inclus dans l'Orbite locale, qui est suffisante pour décrire cet état. L'ajout d'orbitales locales augmentera la taille de l'ensemble de base et, par conséquent, le temps de calcul. Le nombre d'orbital local ajoutées est cependant toujours faible par rapport au nombre de fonctions de base d'un ensemble de base LAPW. De plus, la légère augmentation du temps de calcul est largement compensée par le gain de précision.

III.4. La méthode APW+lo

III.4 .1 Méthode APW+lo régulière

En général, les fonctions d'onde d'électrons se comportent plutôt lisses dans la région interstitielle. Par conséquent, cette partie de la fonction d'onde peut être décrite avec un ensemble relativement petit d'ondes planes. Le nombre d'ondes planes augmentées nécessaires pour décrire la fonction d'onde sera donc, le plus souvent, déterminé par la représentation de la fonction d'onde dans la région de muffin-tin. Une augmentation plus efficace se traduira par une réduction de la taille de la base. La méthode LAPW compromet l'efficacité de l'augmentation de l'APW en introduisant la dérivé u_l^α et en imposant des conditions limites supplémentaires (continuité de la pente). Cela conduit à une taille de base plus importante pour la base LAPW par rapport à la base APW plus électronique. Il existe une autre méthode de linéarisation de la méthode APW qui maintient l'efficacité de la méthode APW : la méthode de l'onde plane augmentée + orbite locale (APW+lo) [16,17]. L'ensemble de base APW+lo est une combinaison de deux bases complémentaires. Le principal ensemble de base est constitué par l'APW original les fonctions de base, avec les fonctions u_l^α évalué à des énergies de linéarisation fixes E_l^α (pour chaque valeur l, une énergie appropriée est choisie) :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})r} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_m^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r_i, E_l^\alpha)] Y_m^l(\hat{r}_i) & \vec{r} \in S_{MT, \alpha} \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

Comme mentionné pour la méthode APW, un tel ensemble de base ne peut décrire que les fonctions propres qui ont des énergies propres à proximité immédiates de la zone E_l^α dans les variations des fonctions de base radiales :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin I \\ \sum_{lm} [A_m^{\alpha, lo} u_l^\alpha(r_i, E_l^\alpha) + B_m^{\alpha, lo} \dot{u}_l^\alpha(r_i, E_l^\alpha)] Y_m^l(\hat{r}_i) & \vec{r} \in S_{MT, \alpha} \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,lo}$ et $B_{lm}^{\alpha,lo}$ sont déterminés par la condition que le lo soit égal à zéro sur la sphère de muffin-Tin et normalisés. En choisissant les mêmes énergies de linéarisation pour les lo que pour les principales fonctions de base de l'APW, le nombre de paramètres énergétiques sera limité à un E_l par nombre quantique l . Cette restriction n'est pas strictement nécessaire, mais on peut affirmer que les résultats d'une méthode linéarisée ne devraient pas dépendre du choix exact des énergies de linéarisation, tant qu'elles sont raisonnables. Pour l'ensemble de base APW+lo, une taille comparable à la taille d'ensemble de base APW est nécessaire pour obtenir le même niveau de précision. Un ensemble de base APW+lo est donc plus petit qu'un ensemble de base LAPW correspondantes. De plus, comme dans la méthode LAPW, une seule diagonalisation est nécessaire par k -point.

III.4 .2. États semi-core dans la méthode APW + lo

Comme dans le cas de la méthode LAPW, les états semi-core seront difficiles à décrire avec la méthode régulière APW+lo. Ces états peuvent être traités de la même manière que précédemment en ajoutant un ensemble supplémentaire d'Orbitales locales (lo) à l'ensemble de base :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{MT,\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r_i, E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r_i, E_{2,l}^\alpha)] Y_m^l(\hat{r}_i) & \vec{r} \in S_{MT,\alpha} \end{cases} \quad (III.9)$$

$A_{lm}^{\alpha,lo}$ et $C_{lm}^{\alpha,lo}$ suivent les mêmes conditions que précédemment : valeur zéro à la sphère de muffin-Tin et normalisée.

III.5. Méthode mixte LAPW/APW+lo

Comme mentionné précédemment, un ensemble de base APW+lo est plus petit qu'un ensemble de base LAPW, mais le gain résultant de l'utilisation d'un ensemble de base APW+lo diminuera pour chaque l ajouté dans l'ensemble de bases complémentaires des orbites locales. Étant donné que l'ajout d'un l supplémentaire à l'ensemble de base correspond à l'ajout de $2l + 1$ orbitales locales, des valeurs l élevées auront une influence significative sur la taille de l'ensemble de base. En outre, la méthode LAPW a besoin d'une base plus large, principalement en raison de quelques états qui sont difficiles à traiter avec LAPW. En général,

la méthode LAPW présente quelques difficultés avec les états de valence d et f et avec les états des atomes ayant une petite taille de sphère. Pour ces raisons, il peut être intéressant d'utiliser une base mixte LAPW et APW+lo [18] dans le cadre d'un seul calcul. Dans une telle approche, les états qui sont difficiles pour les LAPW sont traités avec APW+lo et tous les autres sont calculés en utilisant des LAPW ordinaires. Pour des raisons d'efficacité, l'utilisation d'un ensemble de base mixte est une pratique courante. Pour conclure cette section, un aperçu des trois ensembles de base est donné dans le tableau III.1. Dans la méthode APW et la méthode APW+lo, les mêmes valeurs minimales G_{\max} est nécessaires pour obtenir un ensemble de bases bien convergentes, tandis qu'une G_{\max} est nécessaire pour la méthode LAPW. Par conséquent, les méthodes APW et APW+lo ont des ensembles de base de taille égale. Cependant, comme la méthode APW est dépendante de l'énergie, les équations doivent être résolues plusieurs fois (N) pour obtenir une seule valeur propre. Par conséquent, la méthode APW prend beaucoup de temps et n'est plus utilisée.

La méthode APW+lo, en revanche, est environ 10 fois plus rapide que la méthode LAPW, en raison de la taille réduite de la base. En pratique, on utilise un ensemble de base APW+lo ou un ensemble de base mixte LAPW/APW+lo pour ces raisons.

III.6. Description générale du code de simulation Wien2k

Le code de simulation WIEN a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha. P, Schwarz. K, Sorintin. P et Trickey S. B [19] dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, WIEN93, WIEN95 et WIEN97). Nous avons utilisé la version WIEN2k (année 2018) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes) et de convivialité (interface utilisateur) [19].

Le package WIEN2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se

basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- ✓ Les bandes d'énergie, la densité des états et la surface de Fermi.
- ✓ La densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X.
- ✓ L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.
- ✓ Les gradients de champ électrique, les décalages isométriques, les champs hyperfins.
- ✓ La polarisation des spins (structures ferro-, antiferromagnétiques ou autres), le couplage spin-orbite.
- ✓ Les spectres d'émission et d'absorption des rayons X.
- ✓ Les propriétés optiques.

III.6.1. L'algorithme du Wien2k

Le développement et l'utilisation des différents programmes du code WIEN2k sont représentés dans le diagramme suivant (Figure (III.3)). La première opération de calcul est l'initialisation, qui permet d'exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui produiront des entrées pour les programmes principaux. Nous commençons dans un sous-programme correspondant à notre cas (de matériel étudié) et nous définissons la structure en cas.struct. L'initialisation peut être effectuée par la ligne de commande `init_lapw`, qui exécute l'ensemble des sous-programmes suivants :

- **NN** : est un sous-programme qui indique les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite donnée. (Défini à partir d'un facteur de distance D , généralement prise égale à 2) et aide donc à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. Il permet en outre un contrôle supplémentaire très utile du fichier de structure. cas.struct (équivalence des atomes). Le fichier de résultat de ce sous-programme est intitulé cas.outputnn.
- **SGROUP** : détermine le groupe d'espace (spacegroup) de la structure qui est définie dans le fichier cas.struct, et fournit le fichier cas.struct-sgroup.
- **SYMMETRY** : est un programme qui liste les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenus dans le fichier cas.struct (type de réseau, positions atomiques, etc.), et définit le groupe de points des différents emplacements atomiques, ainsi que les matrices des opérations de rotation associées.

- **LSTART** : génère des densités d'électrons d'atomes libres et définit la manière dont les différentes orbitales seront traitées dans le cadre des calculs de la structure des bandes (c'est-à-dire on choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92), 13,14 (deux GGA Perdew et ses collaborateurs 96, et Perdew et ses collaborateurs 92, respectivement)). En outre, ce sous-programme nécessite l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de la valence, généralement considérés égaux -6.0 Ry.
- **KGEN** : génère un grillage de K points dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre de points K dans toute la 1^{ère} Z.B.
- **DSTART** : donne une densité initiale du cycle SCF (cycle auto-cohérent) par la superposition aux densités atomiques du sous-programme LSTART.

Le calcul initialisé ayant donc créé toutes les entrées pour le cycle SCF, Ce processus est ensuite lancé et répété jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la ligne de commande `run_lapw`, se subdivise en cinq sous-programmes :

- ✓ **LAPW0** (POTENTIEL) : est un sous-programme qui permet de calculer le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} ; il utilise la densité électronique totale comme entrée. LAPW0 divise l'espace en sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et la corrélation de façon numérique sur une grille (grid).
- ✓ **LAPW1** (BANDES) : Ce sous-programme permet de trouver l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces résultats sont inscrits dans le fichier `cas.vector`) par la méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la majeure partie du temps de calcul.
- ✓ **LAPW2** : utilise le fichier `cas.vector` ; elle permet de calculer l'énergie de Fermi, l'expansion des densités d'électrons de valence constituées par les densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (qui s'exprime par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée comme une série de Fourier).
- ✓ **LCORE** : calcule les états du cœur dans la partie sphérique du potentiel.
- ✓ **MIXER** : Ce sous-programme permet d'ajouter les densités d'électrons du noyau, les états de semi-cœur (la plupart de leur charge est confinée dans la sphère atomique, mais quelques % se trouvent en dehors de cette sphère) et les états de

valence pour produire la nouvelle densité totale. [19] qui sera utilisée à l'itération suivante.

En général, le processeur ne passe qu'une petite partie de son temps à exécuter des sous-programmes. LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est consommée dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2.

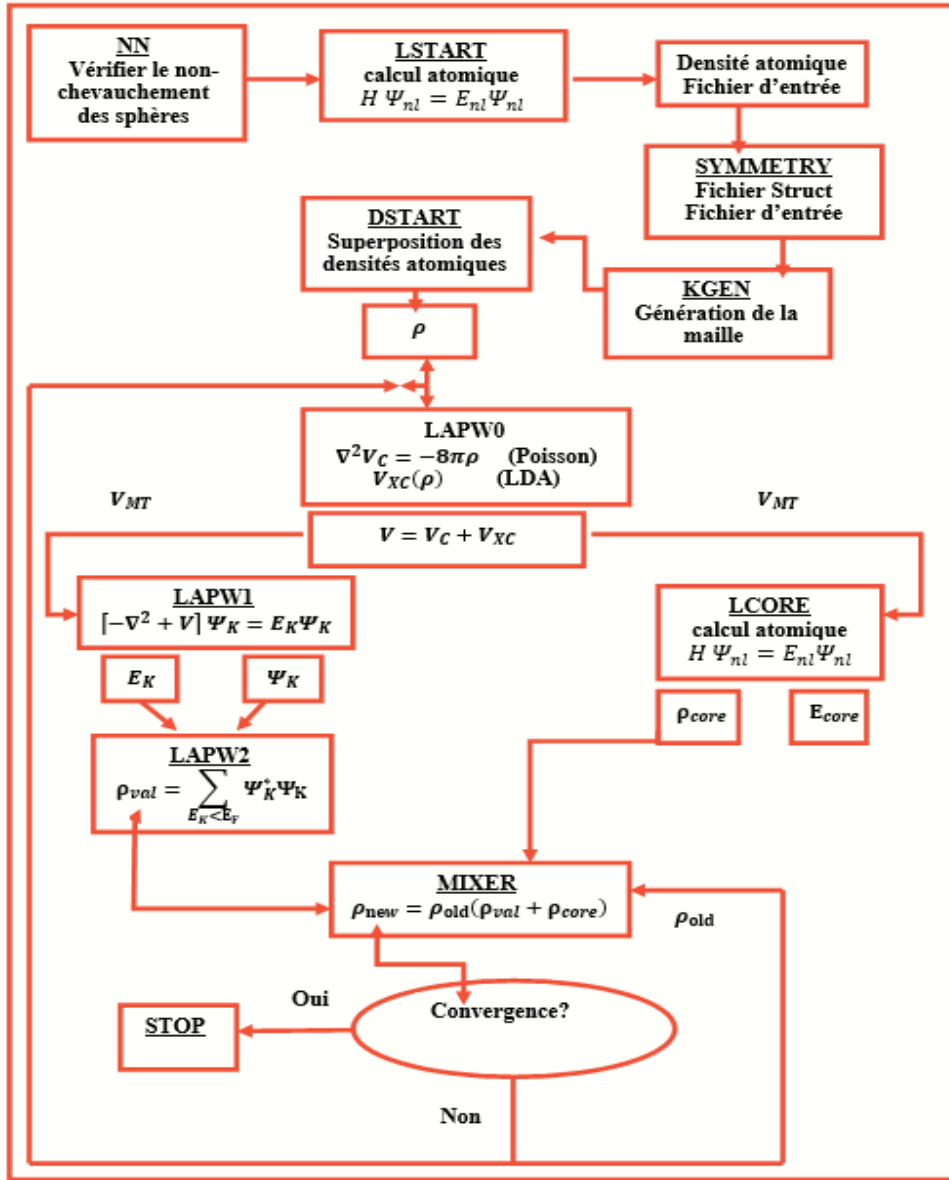


Figure (III.3) : Programmes de calcul auto-cohérents du code Wien2K.

Références

- [1] F. Bloch, Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattices, *Z Phys* **52**, 555 (1928).
- [2] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules & Solids... Vol. 2 (1965).
- [3] C. Herring, A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [4] J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [5] J. Korringa, On the Calculation of the Energy of a Bloch Wave in a Metal, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [6] F. S. Ham and B. Segall, Energy Bands in Periodic Lattices—Green's Function Method, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [7] O. K. Andersen, Linear Methods in Band Theory, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [8] D. J. Singh, Pseudopotentials and the LAPW Method (Kluwer, Boston, 1994).
- [9] D. D. Koelling and G. O. Arbman, Use of Energy Derivative of the Radial Solution in an Augmented Plane Wave Method: Application to Copper, *J. Phys. F Met. Phys.* **5**, 2041 (1975).
- [10] T. L. Loucks, Augmented Plane Wave Method: A Guide to Performing Electronic Structure Calculations, (1967).
- [11] D. J. Singh, Adequacy of the Local-Spin-Density Approximation for Gd, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).
- [12] S. Goedecker and K. Maschke, Alternative Approach to Separable First-Principles Pseudopotentials, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [13] D. Singh and H. Krakauer, H-Point Phonon in Molybdenum: Superlinearized Augmented-Plane-Wave Calculations, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [14] D. J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, Electric-Field Gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Discrepancy between Experimental and Local-Density-Approximation Charge Distributions, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).
- [15] D. Singh, Ground-State Properties of Lanthanum: Treatment of Extended-Core States, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [16] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, An Alternative Way of Linearizing the Augmented Plane-Wave Method, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [17] K. Schwarz, P. Blaha, and G. K. Madsen, Electronic Structure Calculations of Solids Using the WIEN2k Package for Material Sciences, *Comput. Phys. Commun.* **147**, 71 (2002).
- [18] G. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, Efficient Linearization of the Augmented Plane-Wave Method, *Phys. Rev. B* **64**, 195134 (2001).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K, Techn. Universitat, Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-1-2, 2001.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Introduction

Dans le présent chapitre, nous étudions les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, etc.), les propriétés électroniques comme (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle), les propriétés magnétiques (stabilité de la phase magnétique, le moment magnétique), et les propriétés optiques (la constante diélectrique, la réflectivité, l'indice de réfraction, etc.), pour les deux composés NiFe_2O_4 et $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Td}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oh}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$. Ces calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k, sur la base d'ondes planes APW plus orbitales locales APW+lo selon la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), le terme d'échanges-corrélation a été déterminé selon les approximations GGA et GGA+U.

Ce chapitre se divise en deux parties :

Dans la première partie : Nous allons étudier, les conséquences de la modification des cations au niveau des propriétés physiques des composés spinelles qui appartiennent à la famille de spinelles XFe_2O_4 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}$), ils sont très importants en science des matériaux grâce à leurs larges gammes de caractéristiques et à leurs propriétés exceptionnelles. Selon la formule stœchiométrique XFe_2O_4 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}$), les atomes X, Fe et O sont des cations divalents, ou bien des cations trivalents et des anions divalents, respectivement, dans le cas de spinelle inverse, les atomes Fe sont partagés également entre les sites tétraédriques et octaédriques.

Dans la deuxième partie, nous étudions le rôle que joue le paramètre d'inversion sur les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, etc.), les propriétés électroniques, les propriétés magnétiques, et les propriétés optiques. Nous avons sélectionné les ferrites de type spinelle qui ont un grand intérêt à cause de la richesse de leurs caractéristiques magnétiques et électroniques. En particulier, le spinelle CoFe_2O_4 est très important pour ses propriétés physiques et chimiques uniques. Il présente une température de Curie élevée, une magnétisation à saturation modérée, un moment magnétique élevé, une anisotropie magnéto-cristalline importante, un coefficient magnétostrictif élevé, une excellente stabilité chimique et une dureté mécanique [1–3].

Ces caractéristiques font de CoFe_2O_4 un matériau important sur le plan technologique, adapté aux supports d'enregistrement magnétique à haute densité [4], les applications liées aux

ferrofluides, la biomédecine, l'imagerie par résonance magnétique, les biocapteurs, la thérapie par hyperthermie magnétique [5], au stockage de données, aux réfrigérateurs magnétiques et aux appareils à micro-ondes [6]. En effet, la distribution des cations divalents et trivalents dans les sites tétraédriques et octaédriques joue un rôle crucial sur les structures électroniques ainsi que sur les propriétés physiques des spinelles. La distribution des cations dans le spinelle CoFe_2O_4 peut s'exprimer comme suit $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Td}} (\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oh}} \text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$, où y est le paramètre de degré d'inversion. Dans les spinelles normales ($y = 0$), les sites tétraédriques (T_d) et octaédriques (O_h) sont occupés respectivement par les cations Co^{+2} et Fe^{+3} , tandis que dans les spinelles inverses ($y = 1$) tous les cations Co^{+2} occupent les sites octaédriques et les cations Fe^{+3} occupent à la fois des sites tétraédriques et octaédriques. La combinaison d'un cation divalent avec un degré d'inversion offre une grande variété des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des ferrites spinelles [7]. La distribution cationique au sein des oxydes mixtes des métaux de transitions à structure spinelle constitue un problème fondamental pour comprendre les propriétés physiques de ces matériaux (électroniques, magnétiques, optiques...). Elle dépend de la préférence d'un cation pour l'un ou l'autre des sites (octaédriques et tétraédriques), influencée par divers paramètres tels que le rayon ionique des cations, l'énergie de stabilisation dans le champ cristallin, la configuration électronique. La distribution cationique est aussi influencée par les méthodes de préparation et les conditions de traitements thermiques.

Les propriétés magnétiques des ferrites spinelles de cobalt sont fournies par l'interaction de super-échange entre les ions métalliques situés aux sites tétraédriques et octaédriques [8]. De plus, le spinelle CoFe_2O_4 a démontré un état fondamental ferrimagnétique avec des orientations des spins élevés sur des sites tétraédriques et octaédriques [9]. Jusqu'à présent, les études expérimentales ont porté sur les propriétés structurales, magnétiques et électroniques du CoFe_2O_4 [10,11].

Partie 1

IV. 1. Structure électronique, les propriétés magnétiques et optiques des composés spinelles XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$)

Au-delà de trois décennies, un grand intérêt a été porté aux matériaux fonctionnels avancés. Les oxydes des métaux de transition, en particulier, ont joué un rôle essentiel dans la révolution des nouvelles générations de dispositifs avancés. À l'échelle microscopique, les interactions entre les métaux de transition et les anions d'oxygène sont très sensibles à la longueur de la liaison et à leurs angles. On s'attend donc à une diversité de propriétés physiques, chimiques, électroniques, magnétiques et optiques au sein d'une même famille structurale.

Les oxydes spinelles peuvent être demi-métalliques, tels que Fe_3O_4 , des isolants ferrimagnétiques comme la plupart des ferrites spinelles, des conducteurs transparents tels que Cd_2SnO_4 les supraconducteurs comme $LiTi_2O_4$ [12]. Ils présentent une variété des propriétés physiques et électroniques, ce qui leur permet d'être des candidats potentiels en technologies modernes pour les dispositifs magnétiques et optoélectroniques. Ils ont été utilisés pour une large gamme d'applications telles que les catalyseurs [13,14], ils sont aussi utilisés dans les systèmes à lévitation, les systèmes de réfrigération magnétique et comme des supports de stockage magnéto-optiques [15], des semi-conducteurs ferromagnétiques [16], des ferrofluides [17], des composites multiferroïques [7–10], des noyaux de transformateur et des dispositifs à micro-ondes, absorbeurs des micro-ondes et des guides d'ondes dans la fréquence des GHz [18], et comme nanoparticules magnétiques dans les applications médicales [19].

Les ferrites de nickel adoptent une structure spinelle dans laquelle les atomes d'oxygène forment un réseau cubique à faces centrées (CFC). Chaque atome est entouré de cations bivalents et trivalents A et B, respectivement. Si la structure est de type direct, c'est-à-dire que les sites tétraédriques (T_d) sont occupés par $1/8$ des cations A^{+2} , de l'autre côté les B^{+3} sont dans la moitié des sites octaédriques (O_h). La formule générale de ce composé peut être écrite comme $[A_{T_d}^{2+}] [B_{O_h}^{3+}]_2 [O^{-2}]_4$. La structure spinelle inverse est vérifiée lorsque les cations A^{+2} sont remplacés par la moitié des cations B^{+3} qui ont été observés expérimentalement. La formule générale du spinelle inverse peut s'écrire $[B_{T_d}^{+3}] [A_{O_h}^{+2} B_{O_h}^{+3}] [O^{-2}]_4$.

En pratique, les structures spinelles ne sont pas parfaites. Plusieurs études ont révélé une migration des cations X^{+2} entre les sites A et B [20,21], conduisant à des structures spinelles

«mixtes» dont les moments magnétiques et les structures de bandes diffèrent significativement de ceux d'un spinelle inverse idéal. Notre étude est orientée vers l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$).

IV. 1.1. Propriétés structurales des composés XFe_2O_4 ($X= Co, Ni$)

Détails de calcul

Les calculs ab initio auto-cohérents sont effectués en utilisant des ondes planes plus orbitale local APW +lo avec un potentiel total implémenté avec le code Wien2k [22]. Pour calculer des propriétés structurales, magnétiques et optiques, on a employé le potentiel d'échange-corrélation traité en utilisant l'approximation de gradient généralisé (GGA) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [23]. Pour traiter le potentiel échange corrélation, les systèmes d'oxydes sont caractérisés par une forte corrélation électron-électron, par conséquent, l'approximation DFT + U [24] a été employée. Dans cette approximation, les effets de la corrélation de Coulomb sur site « U » et du couplage de Hund « J » (dans notre cas $J = 0$ eV) avec $U(\text{eff}) = U - J$, sont utilisés comme proposé par Dudarev et ses collaborateurs [25].

Pour appliquer efficacement la méthode APW+lo, on divise la cellule unitaire en deux zones, principalement, à l'intérieur de la sphère sans chevauchement, on utilise l'expansion harmonique sphérique afin d'exprimer la densité de charge et les potentiels avec des moments angulaires allant jusqu'à $l_{max} = 10$. Pour $NiFe_2O_4$ les rayons $R_{M,T}$ des atomes de Fe, Ni et O sont égaux aux 1,7, 1,6 et 1,4 u.a respectivement. Pour $CoFe_2O_4$ les rayons $R_{M,T}$ des atomes de Fe, Co et O sont égaux aux 2.06, 1,92 et 1.66 u.a respectivement. En dehors de la sphère atomique, on utilise la base d'onde plane avec une limite de $R_{M,T} * K_{max}$ égale à 9,0.

De la Zone de Brillouin, nous utilisons un maillage de 1000 k points pour garantir la convergence et la minimisation d'énergie totale des composés, la configuration des électrons de valence des ions constitutifs est comme suit :

[Ni]: $3p^6 3d^8 4s^2$, [Fe]: $3p^6 3d^6 4s^2$, [O]: $2s^2 2p^4$.

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

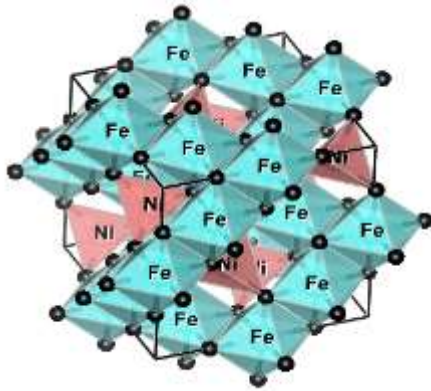
Pour séparer l'énergie des états de valence et du cœur, on a choisi la valeur -8 Ry, la convergence de la charge a été définie à 0,001 |e|.

La formule générale de la structure spinelle est AB_2O_4 où les anions O^{2-} sont construits à partir d'une cellule cubique à faces centrées (CFC), ces atomes sont respectivement entourés par les cations (A^{+2}) et (B^{+3}), pour la structure spinelle normale, les sites CFC du tétraèdre (T_d) sont occupés par 1/8 des cations A^{+2} et de l'autre côté 16/32 des sites octaédriques (O_h) sont occupés par les cations B^{+3} (Figure IV.1(a)-(b)), une autre structure possible qui est observée expérimentalement est la structure spinelle inverse (Figure IV.1(e)-(f)). Dans cette structure, les sites octaédriques sont répartis entre les cations B^{+3} et A^{+2} tandis que l'autre moitié des cations B^{+3} occupent les sites tétraédriques, les deux structures se présentent sous la forme $[A]_X[B_2]_YO_4$ et $[B]_X[AB]_YO_4$, où X et Y désignent les sites (T_d) et (O_h), respectivement pour la structure spinelle normale et inverse.

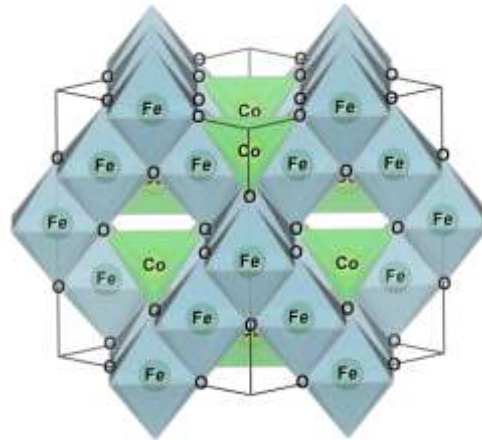
Les systèmes cubiques du spinelle inverse XFe_2O_4 (X= Co, Ni) voir Figure (IV.1 (e)-(f)) avec un groupe d'espace $n 227$ où les atomes de fer occupent les positions 8a de Wyckoff en sites tétraédriques (T_d) et les atomes de X et de fer occupant des sites (O_h) sont répartis sur les positions 16d en notation Wyckoff [26], et les mesures de diffraction des rayons X (XRD) effectuées par Lee [21] et West [27] en révélés que l'examen de la cellule élémentaire mène a un total de 56 atomes, dont 24 atomes sont des métaux de transitions magnétiques du fer et du nickel ou cobalt. Par conséquent, plusieurs états magnétiques sont attendus en fonction du sens de spins des atomes de fer et de X (nickel ou cobalt) (haut ou bas) et de la valeur du moment magnétique de chaque atome, le moment magnétique mesuré est compris entre 1.5 et 2.4 μ_B pour $NiFe_2O_4$ [28] et 7 μ_B et 3 μ_B pour $CoFe_2O_4$ et les composés sont ferrimagnétiques . Plusieurs facteurs peuvent affecter le moment magnétique des composés, le facteur le plus important est l'environnement atomique des atomes de fer et de X.

De plus, les atomes d'oxygène sont entourés de quatre liaisons métalliques dans une structure pseudo-tétraédrique. Il existe deux espèces d'oxygène, à savoir l'oxygène désigné par O_{Fe} , est entouré de trois Fe atomes (deux sites (O_h) et un site (T_d)) et un atome X, le second, noté

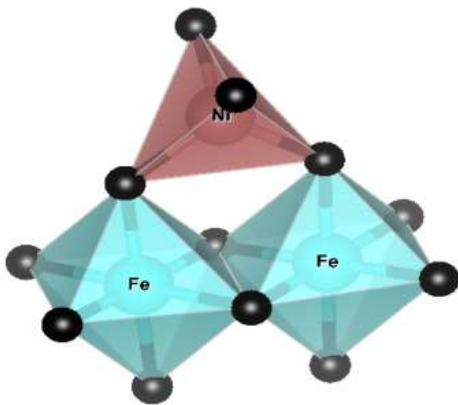
O_X , est entouré de deux atomes Fe en site (O_h) et un site (T_d) et deux X tous les atomes d'oxygène sont liés à trois cations métalliques sur des sites (O_h) et un sur un site (T_d).



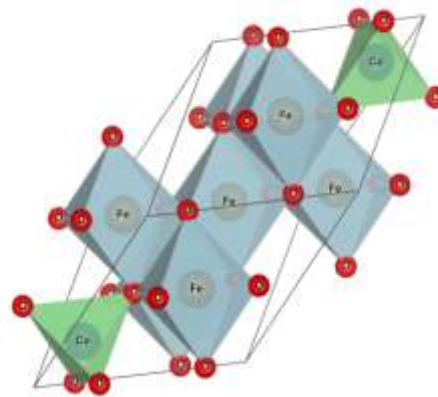
(a)



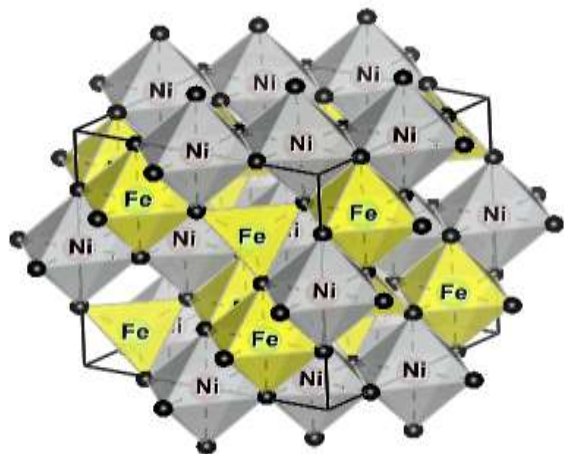
(b)



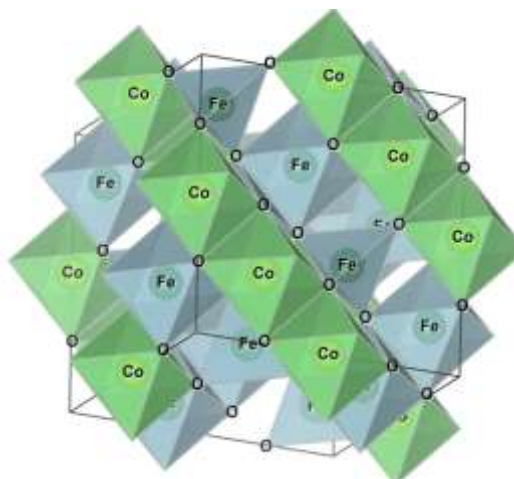
(c)



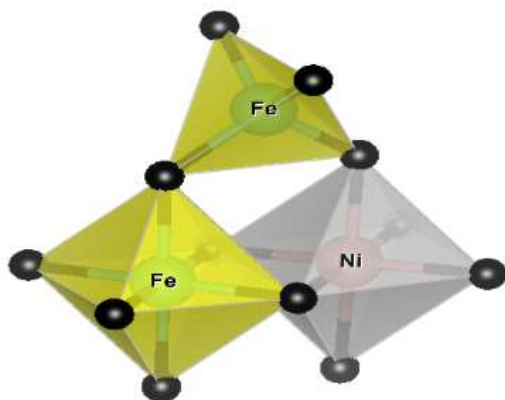
(d)



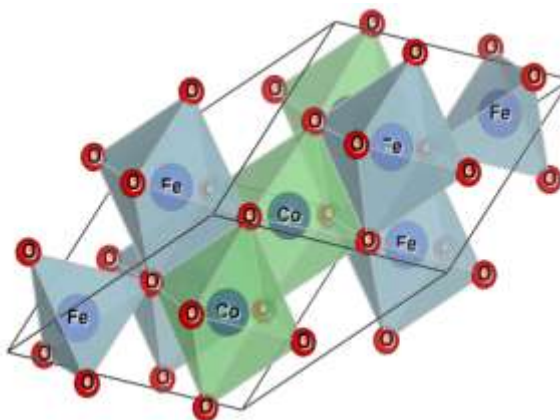
(e)



(f)



(g)



(h)

Figure (IV.1) : Structure cristalline des composés XFe_2O_4 ($X = Ni, Co$) et les sites octaédriques ainsi que tétraédriques.

De nombreux travaux ont été réalisés en utilisant l'approximation GGA pour déterminer l'exactitude de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans la description de la structure, on a étudié la structure normale et inverse du spinelle avec toute possibilité d'arrangement initial du spin [29]. La détermination de la disposition du spin de chaque atome métallique est réalisée dans le cadre de la théorie du champ cristallin. Les ions de fer Fe^{+3} (formellement d^5) dans les environnements octaédriques et tétraédriques présentent deux configurations, la première est celle du Haut-Spin HS et le second est de bas-spin (Low Spin) LS (voir Figure (IV.2)).

Cependant, pour les ions Ni^{+2} , cette différence disparaît. Les atomes de nickel se sont partiellement remplis niveau d^8 avec deux électrons non couplés soit pour la symétrie de niveau octaédrique et tétraédrique e_g ou au niveau t_{2g} . En conséquence, les cristaux présentant cette configuration ont deux sous-réseaux magnétiques. Les résultats de Hou [30] montrent que CoFe_2O_4 pour le spinelle inverse favorise une configuration de haut-spin et la valence de Co au site octaédrique est de 2+, pour définir la configuration de spin de Co (O_h), il a également étudié le cas de bas-spin pour l'ion Co, il a trouvé que l'énergie du cas de bas-spin est de 0,71 eV pour Co. Cette énergie est supérieure à celle du cas de haut-spin. D'autre part, la configuration à haut-spin de l'ion Co dans la ferrite de cobalt est en accord avec la plupart des résultats théoriques et expérimentaux de la littérature [31,32].

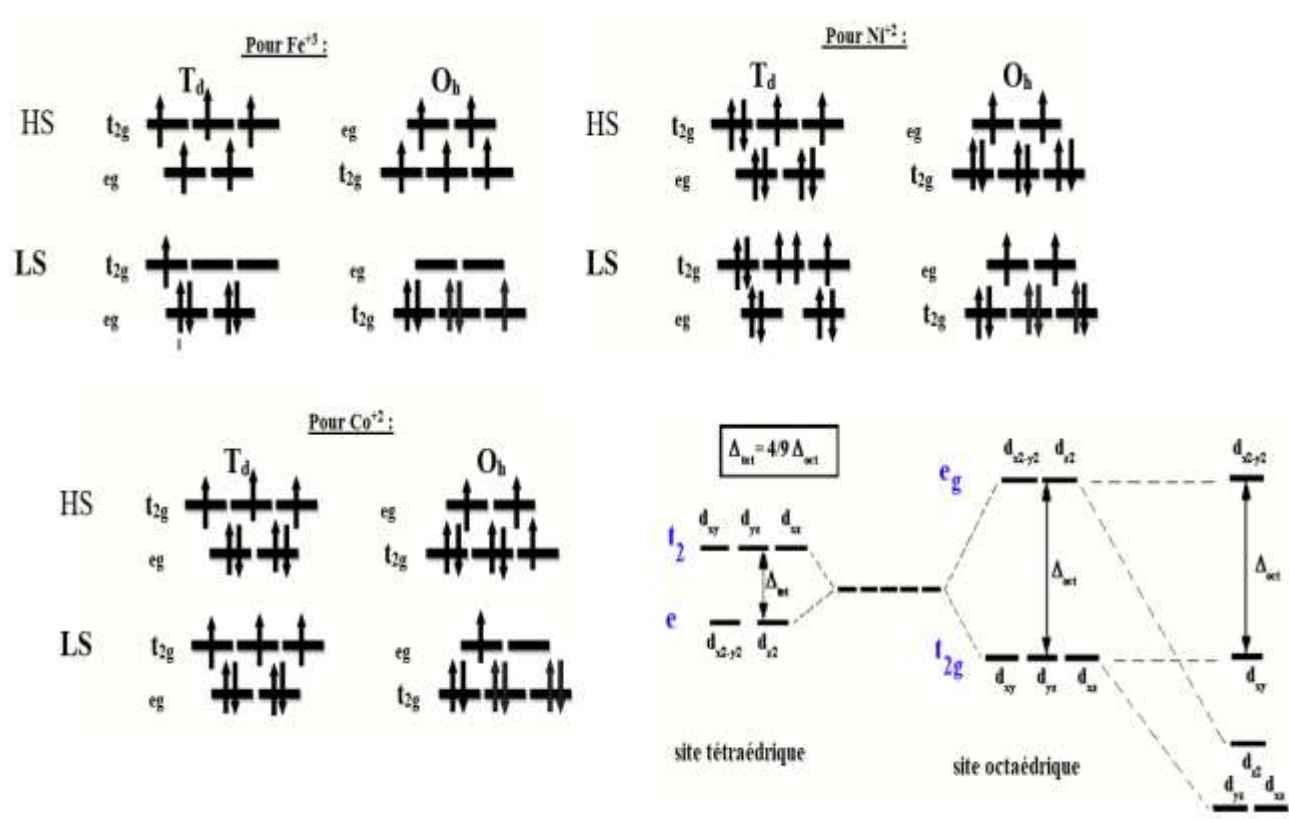


Figure (IV.2) :Le bloc d pour les cations Fe⁺³, Ni⁺² [33] et Co⁺² [30] dans des environnements T_d et O_h dans les configurations de bas-spin / haut-spin (LS / HS) de la théorie du champ cristallin.

Pour mieux comprendre cette configuration, nous analysons les arrangements ferromagnétiques des cations octaédriques du fer (O_h), nickel Ni (O_h) et cobalt Co (O_h) formant le premier réseau avec des moments magnétiques de 5μ_B (d⁵), 2μ_B (d⁸) et 3μ_B (d⁷), respectivement (voir Figure (IV.3)), les atomes de fer (T_d) qui ont un moment magnétique parallèle de 5μ_B (d⁵) constituent le deuxième réseau. Puisque les deux sous-réseaux sont antiparallèles, le moment magnétique

total est $2 \mu_B$ pour la structure NiFe_2O_4 et $3 \mu_B$ pour la structure CoFe_2O_4 . Ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux [34].

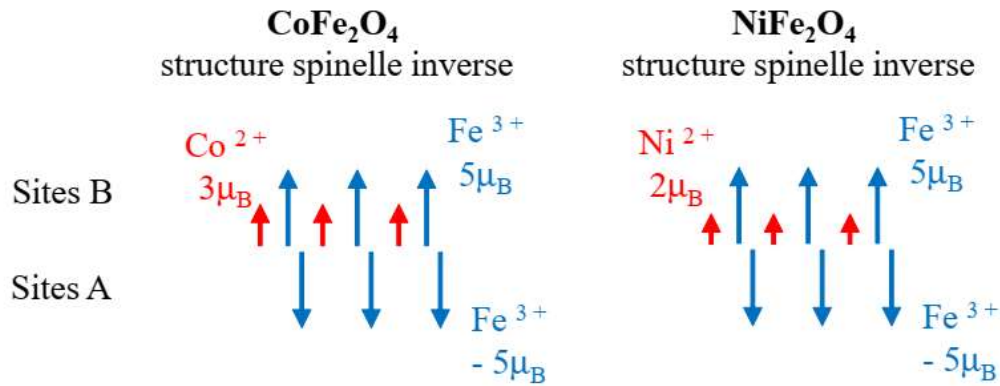


Figure (IV.3) : Présentation des configurations magnétiques des ferrites CoFe_2O_4 et NiFe_2O_4 :
Le moment magnétique de ces cations est indiqué par une flèche [34].

En ne tient compte que de la disposition du spin atomique total, le moment magnétique local est indiqué soit par la flèche \uparrow représentant le spin up (\uparrow) ou par la flèche \downarrow représentant le bas-spin (\downarrow). Des configurations peuvent être envisagées pour la structure spinelle normale, à savoir un arrangement ferromagnétique (Ferro) dans lequel tous les moments magnétiques des atomes sont parallèles (\uparrow et \uparrow pour $\text{X}(\text{T}_d)$ et $\text{Fe}(\text{O}_h)$ respectivement), un arrangement ferrimagnétique (Ferri) dans lequel les moments magnétiques de Fe^{+3} et X^{+2} sont antiparallèles (\downarrow et \uparrow pour $\text{X}(\text{T}_d)$ et $\text{Fe}(\text{O}_h)$, respectivement) et une configuration antiferromagnétique (Antif). Pour Antif, trois configurations possibles (AntiF1, AntiF2 et AntiF3) sont possibles comme il est présenté dans Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Divers arrangements de spin possibles pour la structure spinelle normale et inverse des composé XFe_2O_4 ($X = Ni, Co$)

États Magnétiques	Normale				inverse									
	X(T _d)		Fe (O _h)		Fe (T _d)		X (O _h)							
Ferro	↑		↑		↑		↑							
Ferri	↓		↑		↓		↑							
AntiF1	X ₁ ↑	X ₂ ↓	Fe ₁ ↑	Fe ₂ ↓	Fe ₃ ↑	Fe ₄ ↓	Fe ₁ ↑	Fe ₂ ↓	Fe ₃ ↑	Fe ₄ ↓				
AntiF2	X ₁ ↑	X ₂ ↓	Fe ₁ ↓	Fe ₂ ↑	Fe ₃ ↑	Fe ₄ ↓	Fe ₁ ↑	Fe ₂ ↓	X ₁ ↓	X ₂ ↑	Fe ₁ ↑	Fe ₂ ↓	Fe ₃ ↑	Fe ₄ ↓
AntiF3	X ₁ ↑	X ₂ ↓	Fe ₁ ↑	Fe ₂ ↑	Fe ₃ ↓	Fe ₄ ↓	Fe ₁ ↑	Fe ₂ ↓	X ₁ ↑	X ₂ ↓	Fe ₁ ↓	Fe ₂ ↑	Fe ₃ ↓	Fe ₄ ↑

De plus, des arrangements de spin totaux plus initiaux sont pris en compte, car les atomes de fer ont des environnements octaédriques et tétraédriques différents en phase inverse. Les différentes configurations de spin ci-dessus de la structure spinelle inverse et normale sont résumées dans le Tableau IV.1 ; expérimentalement, les arrangements du moment magnétique sont $\uparrow \downarrow \uparrow$ pour X(O_h), Fe (T_d) et Fe (O_h) respectivement, les atomes de fer sont antiparallèles dans les sites octaédriques et tétraédriques se traduisant par un moment magnétique total de zéro, le moment magnétique total de XFe_2O_4 est donc principalement dû aux atomes X(O_h).

IV.1.1.1. Calculs de l'énergie totale, stabilité des phases magnétiques des XFe_2O_4 ($X = Ni, Co$)

On utilise les approximations GGA et GGA+U pour décrire les propriétés structurales ainsi que les propriétés électroniques et magnétiques de la structure spinelle inverse dans le cadre de la DFT, des calculs auto consistants ont été effectués pour étudier les propriétés structurales des spinelles inverses XFe_2O_4 ($X = Ni, Co$). Bien que nos résultats soient en bon accord avec certains résultats expérimentaux disponibles, nous cherchons à augmenter la précision de nos calculs en mettant en œuvre la méthode DFT+U, qui inclut le paramètre de Hubbard pour tenir en compte la présence des orbitales « d » de X et de Fe qui sont des atomes de métaux de transition.

La méthode théorique proposée par Madsen [35] et Anisimov [36] permet le calcul direct du paramètre de Hubbard U pour les atomes de X= Ni ,Co et Fe dans les sites octaédriques et tétraédriques. Nous avons calculé les paramètres (U_{eff}) en utilisant l'approximation GGA et on a trouvé les valeurs suivantes de U :

Pour le composé $NiFe_2O_4$ les valeurs des paramètres U_{eff} sont : $U_{eff}(Fe_{Tetra}) = 6.569$ eV et $U_{eff}(Fe_{Octa}) = 6.961$ eV et $U_{eff}(Ni_{Octa}) = 5.469$ eV, $U_{eff}(Ni_{Tetra}) = 5.107$ eV. L'étude des travaux de Christopher et ses collaborateurs rapporte que $U = 4.5$ eV pour tous les atomes de Fe et 6.0 eV pour tous les atomes de Ni [37]. Une autre étude réalisée par Anubhav Jain et ses collaborateurs [38] ont rapportés que les valeurs de U égales à 4.0 eV et 6.0 eV pour Fe et Ni respectivement.

Pour le composé $CoFe_2O_4$ les valeurs des paramètres U_{eff} calculé sont : $U_{eff}(Fe_{Tetra}) = 2.82$ eV, $U_{eff}(Fe_{Octa}) = 3.37$ eV, $U_{eff}(Co_{Octa}) = 3.97$ eV, $U_{eff}(Co_{Tetra}) = 3.29$ eV. L'étude des travaux de Solovyev et ses collaborateurs [39] rapporte que $U = 3.29$ eV pour tous les atomes de Co et $U = 3.42$ eV pour tous les atomes Fe.

D'après les résultats du [33]; les premiers calculs ont été effectués en utilisant l'approximation de la densité de spin locale (LSDA). Il est apparu rapidement que ce formalisme n'était pas approprié dans ce cas pour décrire correctement cette structure magnétique. Le paramètre de réseau optimisé a été calculé à 7.92Å et les cations métalliques adoptent une structure ferromagnétique avec un grand moment magnétique résultant de 4 μ_B . De plus, la structure

spinelle normale a été calculée pour être 3.03 eV plus stable que l'inverse. Il semble que l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) ne soit pas appropriée pour décrire correctement la structure magnétique de cette structure de spinelle. Ce qui nous a ramené à utiliser seulement l'approximation GGA pour décrire les propriétés structurales ainsi que les propriétés électroniques et magnétiques.

La majeure partie de ce travail est orientée vers l'exploration des caractéristiques extraordinaires de la structure cristalline des composés spinelles XFe_2O_4 ($X = Ni, Co$). Afin d'optimiser les paramètres structuraux, l'approche de minimisation de l'énergie totale est utilisée pour relaxer complètement la phase cubique à faces centrées (CFC), les positions atomiques sont suivies en minimisant l'énergie totale de la cellule unitaire et les forces de Hellmann-Feynman sur chaque atome.

Afin d'obtenir l'état fondamental des composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) et de trouver l'état magnétique le plus favorable, nous calculons l'énergie totale E de la cellule unitaire à différents volumes V après les courbes sont ajustés avec l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [40], pour six configurations magnétiques différentes (une configuration pour chaque ferromagnétique (Ferro), ferrimagnétique (Ferri) et paramagnétique (PM) et 3 configurations pour l'arrangement antiferromagnétique (AntiF1, AntiF2, AntiF3) en utilisant les approximations GGA voir Figure (IV.4).

Normale

Inverse

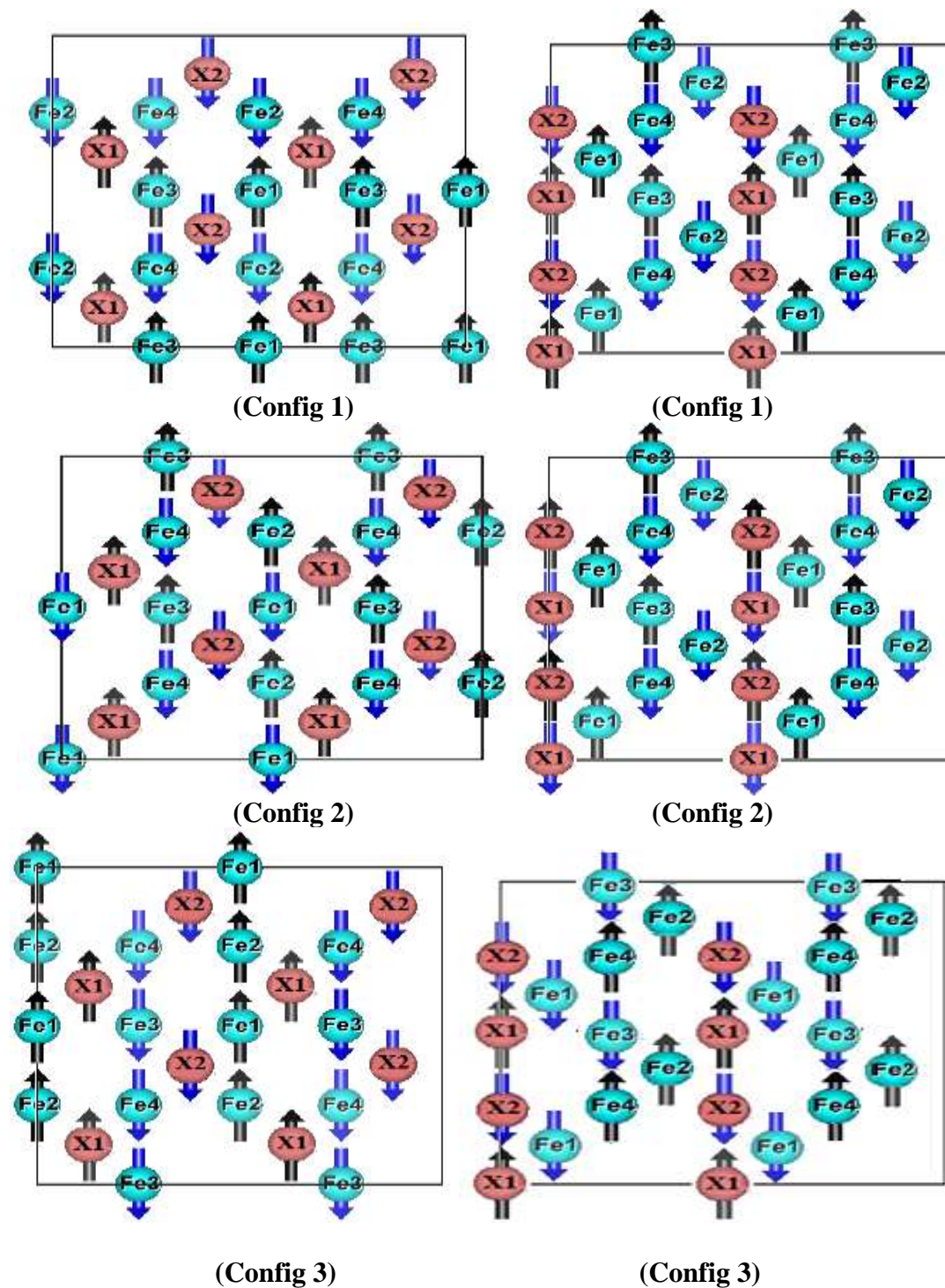


Figure (IV.4): Les configurations possibles de Fe et de X = Co, Ni, dans une cellule antiferromagnétique dans la phase spinelle XFe_2O_4 (X = Co, Ni).

Tableau IV.2 : Les valeurs des paramètres de maille, les paramètres internes de l'oxygène u (O) et les moments magnétiques pour différentes configurations magnétiques.

Composés	Phases	Etats Magnétiques	a (Å)	u(O)	M Total	
NiFe ₂ O ₄	Normal	Ferri	8.07	0.2570	3.99	
		Ferro	8.26	0.2570	1.91	
		Parra	8.03	0.2570	/	
		Antif	1	8.23	0.2561	0
			2	8.23	0.2693	0
	3		8.23	0.2570	0	
	Inverse	Ferri	8.35 8.35 [30-32]	0.2554	2 2 [41] 2.3 [42] exp	
		Ferro	8.20	0.2554	-0.96	
		Parra	8.04	0.2554	/	
		Antif	1	8.22	0.2610	0
2			8.22	0.2612	0	
3	8.21		0.2652	0		
CoFe ₂ O ₄	Normal	Ferri	8.3153 8.308 [30]	0.256	5.01	
		Ferro	8.0949	0.2559	4.99	
		Parra	7.9932	0.261	0	
		Antif	1	8.3530	0.2582	0
			2	8.3763	0.2581	0
	3		8.3766	0.2536	0	
	Inverse	Ferri	8.3566 8.385 [43] exp	0.2562	3 3 [30] 3.7 [42] exp	
		Ferro	8.1666	0.2550	4.99	
		Parra	8.0305	0.2605	0	
		Antif	1	8.3614	0.25505	0
2			8.3620	0.2519	0	
3	8.3682		0.2589	0		

Concernant les résultats obtenus dans le Tableau IV.2, nous constatons que nos composés $X\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($X=\text{Co}, \text{Ni}$) ont une structure ferrimagnétique inverse car on a trouvé une concordance entre nos résultats concernant le paramètre du réseau et le moment magnétique total avec celle des données expérimentales. Tandis que pour les autres cas nos résultats divergent avec les travaux expérimentaux. Nous avons constaté que la structure spinelle normale et inverse adopte la structure ferrimagnétique comme structure magnétique la plus stable, Cela est illustré dans la Figure suivante (IV.5).

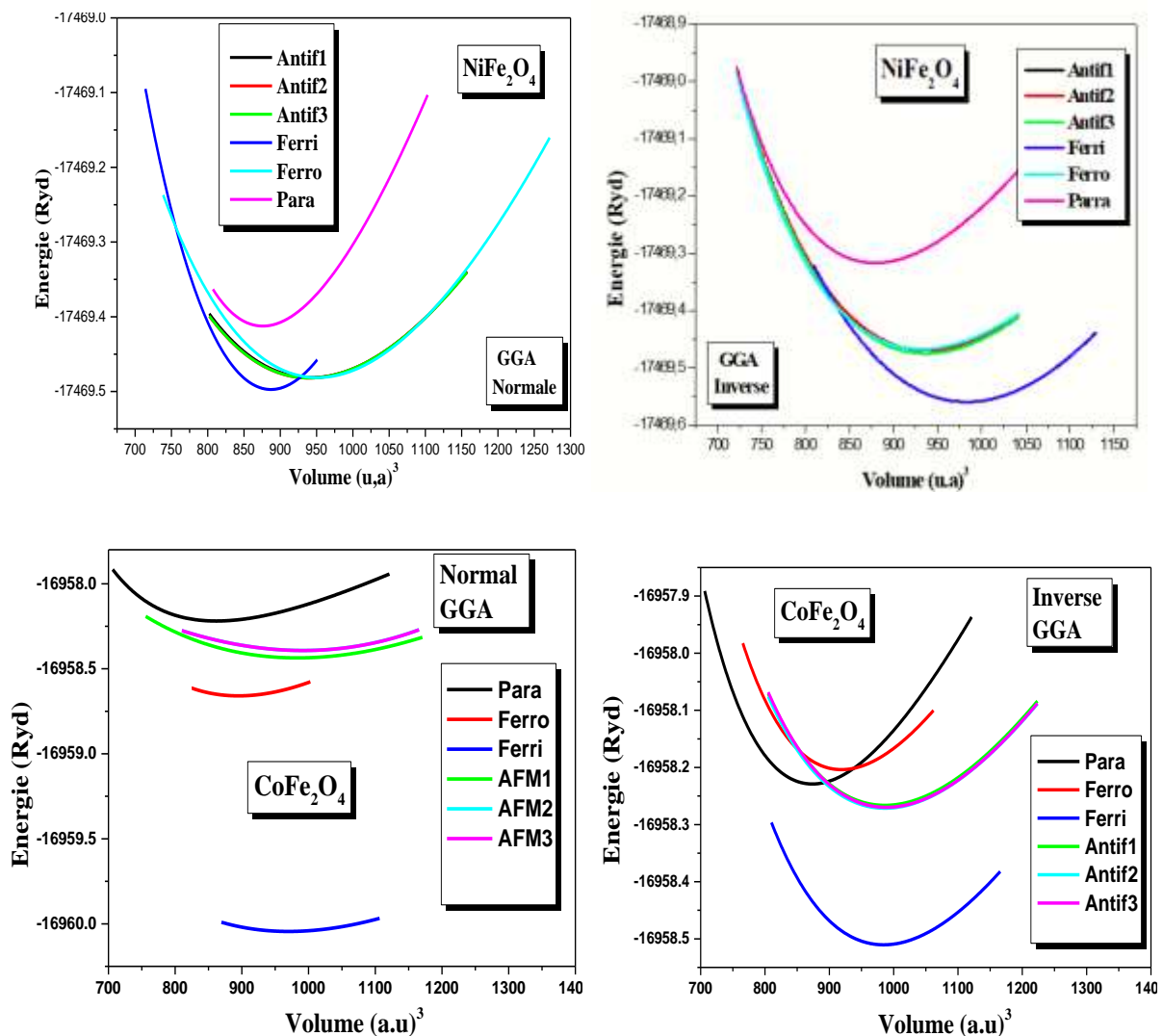


Figure (IV.5): Etude comparative des énergies totales en fonction du volume dans les états antiferromagnétiques, ferromagnétiques, paramagnétiques et ferrimagnétiques des composés

XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) du spinelle normale et inverse calculé par l'approximation GGA.

Les structures du spinelle inverse et normale des XFe_2O_4 ($X=Ni, Co$) optimisées en calculant l'énergie totale en fonction du volume, puis en ajustant les données à l'équation d'état de Murnaghan sont représentées sur la Figure (IV.6). Dans les deux figures, on peut voir que la structure la plus stable est la structure inverse pour les deux composés $NiFe_2O_4$ et $CoFe_2O_4$.

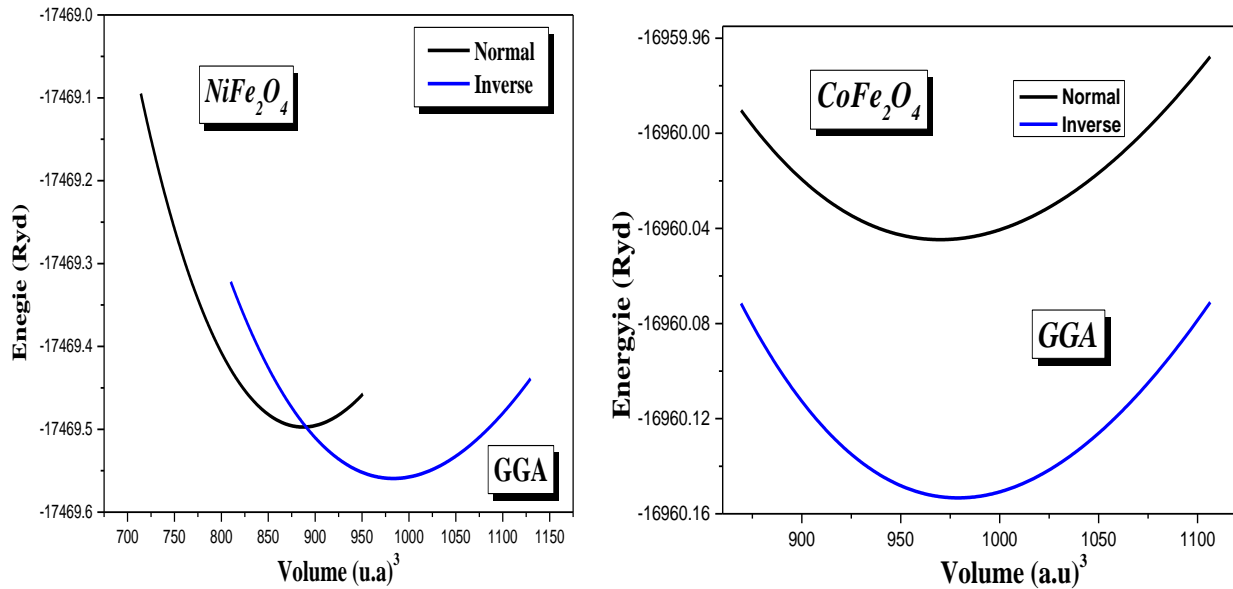


Figure (IV.6) : Variations des énergies suivant les volumes des structures spinelles XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) dans le cas normal et inverse avec l'approximation GGA.

Les quantités optimisées calculées sont présentées dans le Tableau IV.3, telles que la constante de réseau, le module de compressibilité, ainsi que le volume, calculé à l'aide des méthodes GGA et GGA+U, les valeurs des paramètres du réseau de la ferrite de nickel et ferrite de cobalt calculé par approximation GGA concordent bien avec les valeurs théoriques (voir Tableau IV.3).

Le paramètre du réseau de la structure spinelle inverse NiFe_2O_4 calculé par l'approximation GGA égale à 8.35 Å. Il était très cohérent avec certains résultats théoriques 8.35 Å [30-32], pour le spinelle inverse CoFe_2O_4 le paramètre du réseau de nos calculs par l'approximation GGA égal à 8.351 Å, la valeur expérimentale du paramètre du réseau égale à 8.385 [43], l'approximation GGA+U ne donne pas de bons résultats concernant les paramètres structuraux, mais il a prouvé son efficacité pour le calcul du moment magnétique ainsi que les propriétés électroniques et optiques.

Cependant, des résultats expérimentaux ont montré que le module de compressibilité est d'environ 180 à 200 GPa [44]. D'après nos calculs pour la structure spinelle inverse de NiFe_2O_4 le module de compressibilité calculé par GGA est égal à 189.18 GPa et pour la structure spinelle inverse de CoFe_2O_4 le module de compressibilité calculé par GGA+U est égal à 174.01. On note que nos résultats sont très proche avec d'autres calculs théoriques 172.3 GPa [45] et 171.4 [46].

Tableau IV.3 : Valeurs du paramètre du réseau en (Å), le module de compressibilité en (GPa) et le volume V_0 en (Å)³ pour les composés spinelles XFe_2O_4 (X = Co, Ni) à l'aide des approximations GGA et GGA+U.

Composés	Paramètres	GGA		GGA+U	
		Normale	Inverse	Normale	Inverse
NiFe ₂ O ₄ 227_Fd $\bar{3}m$	a	8.07 8.35 Å	8.35 8.35 Å [30-32]	8.49 8.35 Å	8.46 8.35 Å
	B (GPa)	272.92	189.18 182 [14]	170.49	208.15
	V ₀ (Å) ³	131.44	145.72	153.17	151.56
CoFe ₂ O ₄ 227_Fd $\bar{3}m$	a	8.315 8.308 [30]	8.351 8.385 [43] exp 8.384 [30] 8.40 [47] 8.379 [48]	8.486	8.4517 8.463 [45] 8.463 [49] 8.390 [50] exp
	B (GPa)	135.9	169.1	211.0	174.01 172.3 [45] 171.4 [46]
	V ₀ (Å) ³	143.5	145.73	152.62	150.73

Les figures (IV.7) et (IV.8) présentent les détails des différents longueurs et angles de liaison, ce qui permet d'avoir une vue rapprochée des structures entourant les sites octaédriques et tétraédriques. On a constaté que, dans la structure normale NiFe₂O₄ se stabilise avec pratiquement pas de distorsion locale sur le site tétraédrique de (106.74°-111.90°), comme indiqué dans la valeur idéale l'angle O–Ni–O est égal à 109.47°

Le comportement magnétique des nanoparticules CoFe_2O_4 est doublé d'un couplage de spin des électrons 3d non appariés des cations Co^{+2} et Fe^{+3} dans les sites A et B. Par conséquent, diverses interactions de super échange sont possibles, telles que FeB-O-FeB, FeB-O-CoB, FeB-O-FeA, CoB-O-FeA et CoA-O-FeB, responsables de l'ordonnement magnétique. L'interaction de super-échange inter-sous-réseau (A-O-B) est la plus forte, c'est-à-dire antiferromagnétique, tandis que les interactions de super-échange intra-sous-réseau (A-O-A et B-O-B) sont faibles et ont un caractère ferromagnétique. Les vacances d'oxygène jouent un rôle important en influençant l'angle de liaison pour changer les états de valence des ions Co et Fe du CFO. Les angles de liaison locaux des A-O-B, A-O-A, et B-O-B et les valences locales ($\text{Fe}^{+2/+3}$, Co^{+2}) ont un impact sur les structures de spin du CFO. La déstabilisation des spins est capable de provoquer l'anisotropie magnétique [51]. Il est rapporté que pour un CFO spinelle idéal, l'angle de liaison est de 90° pour les interactions d'échange magnétique B-O-B, 120° pour A-O-B et 80° pour A-O-A. Dans le cas présent, l'analyse de Rietveld a calculé les valeurs de l'angle/longueur de liaison entre les sites A et B de la FCO dans le nano composite BTO-CFO, c'est-à-dire $91,07^\circ$ pour FeB-O-FeB, $133,57^\circ$ pour FeA-O-CoB et $76,13^\circ$ pour FeA-O-FeA. Les valeurs de la longueur de liaison (l) du CFO (dans le nano composite BTO-CFO) sont A-A=0,3626 (1) nm, B-B=0,2961(2) nm et A-B=0,34713 (2) nm. Puisque les interactions de super-échange sont fortement associées à l'angle et à la longueur entre les liaisons des atomes de Fe, Co et O [52]. Il est rapporté que lorsque l'angle est de 90° (liaisons FeB-O-FeB), l'interaction de super-échange est ferromagnétique. Lorsque l'angle de liaison augmente, le super-échange devient antiferromagnétique, et pour la liaison FeA-O-FeB d'un angle de 120° , c'est l'interaction de super-échange dominante dans la magnétite. Toute augmentation supplémentaire de l'angle de liaison entraîne une augmentation de la force des interactions antiferromagnétiques, et atteint une valeur maximale de 180° [53].

Figure IV.7 et Figure IV.8 fournissent les détails de différentes longueurs et angles de liaison, offrant ainsi une vue rapprochée des structures entourant les sites tétraédrique et octaédrique. Nous avons trouvé que, pour la structure normale, NiFe_2O_4 (CoFe_2O_4) se stabilise dans la structure cubique avec pratiquement aucune distorsion locale au site tétraédrique, comme le montre la valeur de spinelle idéale de 109.47° (109.471°) pour l'angle O-Ni-O (O-Co-O) avec

l'approximation *GGA*. Il y a une légère distorsion locale sur le site octaédrique ; l'angle de la liaison $O-Fe-O$ est compris entre 86.64° et 93.35° (93.13°), s'écartant de la valeur idéale de 90° avec *GGA* et l'angle de la liaison $Ni-O-Fe$ ($Co-O-Fe$) étant de 122.92° (123.07°) avec *GGA* à la place de la valeur idéale de 125° . La longueur de liaison de $Ni-O$ ($Co-O$) est autour de $2.03 \pm 0,03$ Å (1.90 Å) et la longueur de liaison de $Fe-O$ est autour de $2.013-2.14$ Å (2.037 Å) avec *GGA+U*, sinon, en utilisant *GGA*, la longueur de liaison du tétraèdre est égale pour $Ni-O$: 1.77 Å $Co-O$: 1.90 Å et de l'octaèdre pour $Fe-O$: 1.88 Å (2.036 Å) montrant une légère déviation par rapport à l'idéal octaédrique et tétraédrique en utilisant la *GGA+U*.

Dans le cas de la structure inverse, la Figure IV.8 montre que, s'il existe de légers allongements des liaisons $Ni-O$ le long de la direction z , les liaisons $Fe-O$ dans la même direction se contractent par rapport aux mêmes liaisons dans les plans (xy). Cela donne lieu à la petite tétragonale. Les angles de liaison (Figure IV.8) associés aux sites octaédrique et tétraédrique montrent clairement que les distorsions sont associées à des atomes de Ni dans les sites octaédriques. L'angle de la liaison $O-Ni$ ($Octa$)- O dévie de $89^\circ \pm 3^\circ$, contrairement à l'angle de la liaison $O-Fe$ ($Octa$)- O de $90.4^\circ \pm 2^\circ$, ce qui est assez proche de la valeur de spinelle idéale de 90° . De même, l'angle de la liaison Fe ($Octa$)- $O-Fe$ ($Tetra$) est égal à 124.06° , tandis que celui de la liaison Ni ($Octa$)- $O-Fe$ ($Tetra$) est égal à 123° , un écart plus important par rapport à la valeur du spinelle idéal de 125° . Dans la phase normale : La longueur de liaison de $Ni-O$ ($Fe-O$) est autour de $2.03 \pm 0,03$ ($2.013-2.14$) Å avec *GGA+U*, Tandis que, en utilisant *GGA*, la longueur de liaison du tétraèdre est égale à 1.77 Å pour $Ni-O$ et de l'octaèdre pour $Fe-O$ est égal à 1.88 Å montrant une légère déviation par rapport à l'idéal octaédrique et tétraédrique. Dans le cas de la structure inverse, la Figure IV.8 montre qu'il existe de légers allongements des liaisons $Ni-O$ le long de la direction z , les liaisons $Fe-O$ dans la même direction se contractent par rapport aux mêmes liaisons dans les plans (xy). Cela donne lieu à la petite tétragonale.

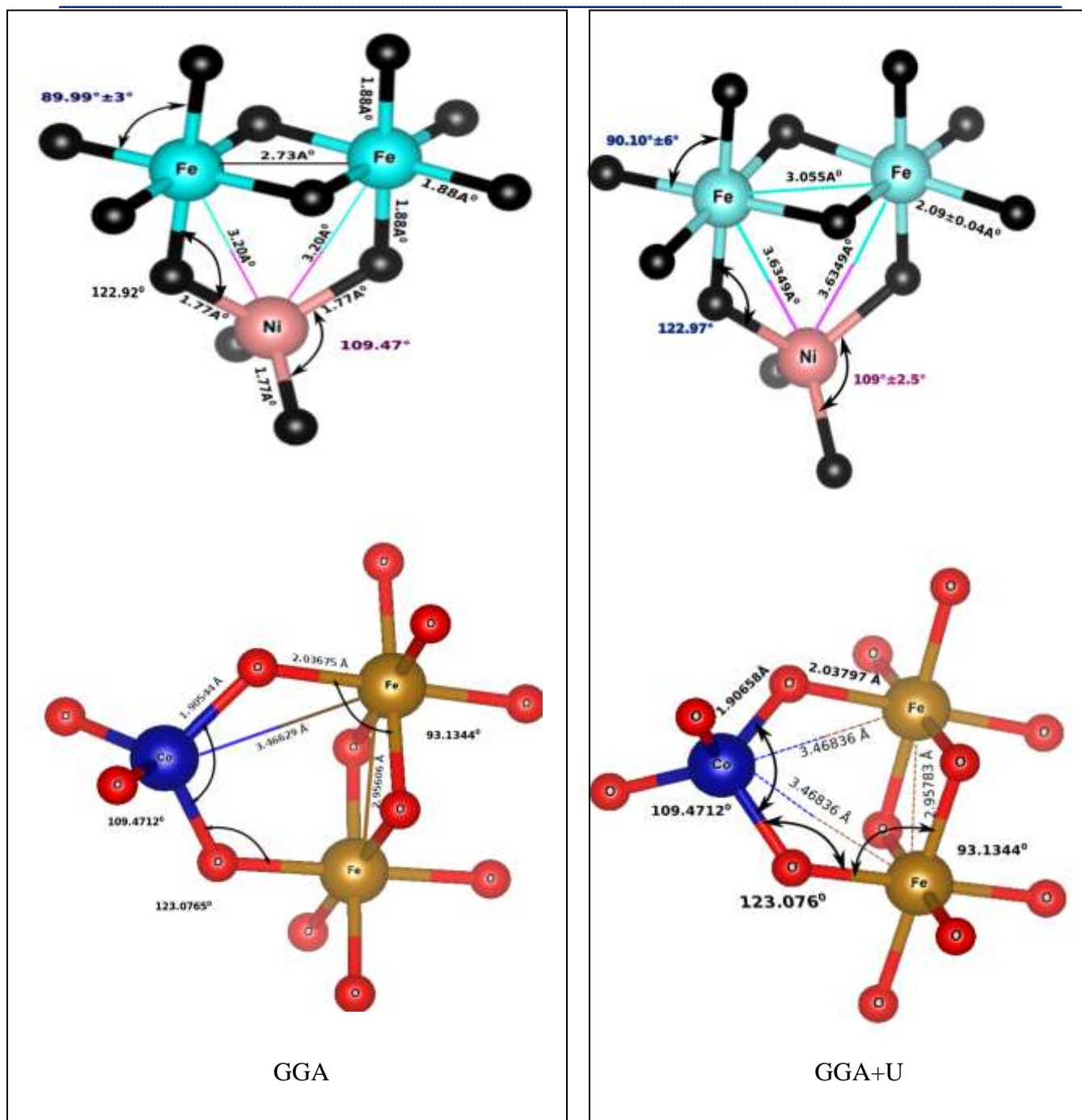


Figure (IV.7) : La longueur et les angles de liaison autour des sites tétraédriques et octaédriques des composés spinelles normales XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) à l'aide aux approximations GGA et GGA+U.

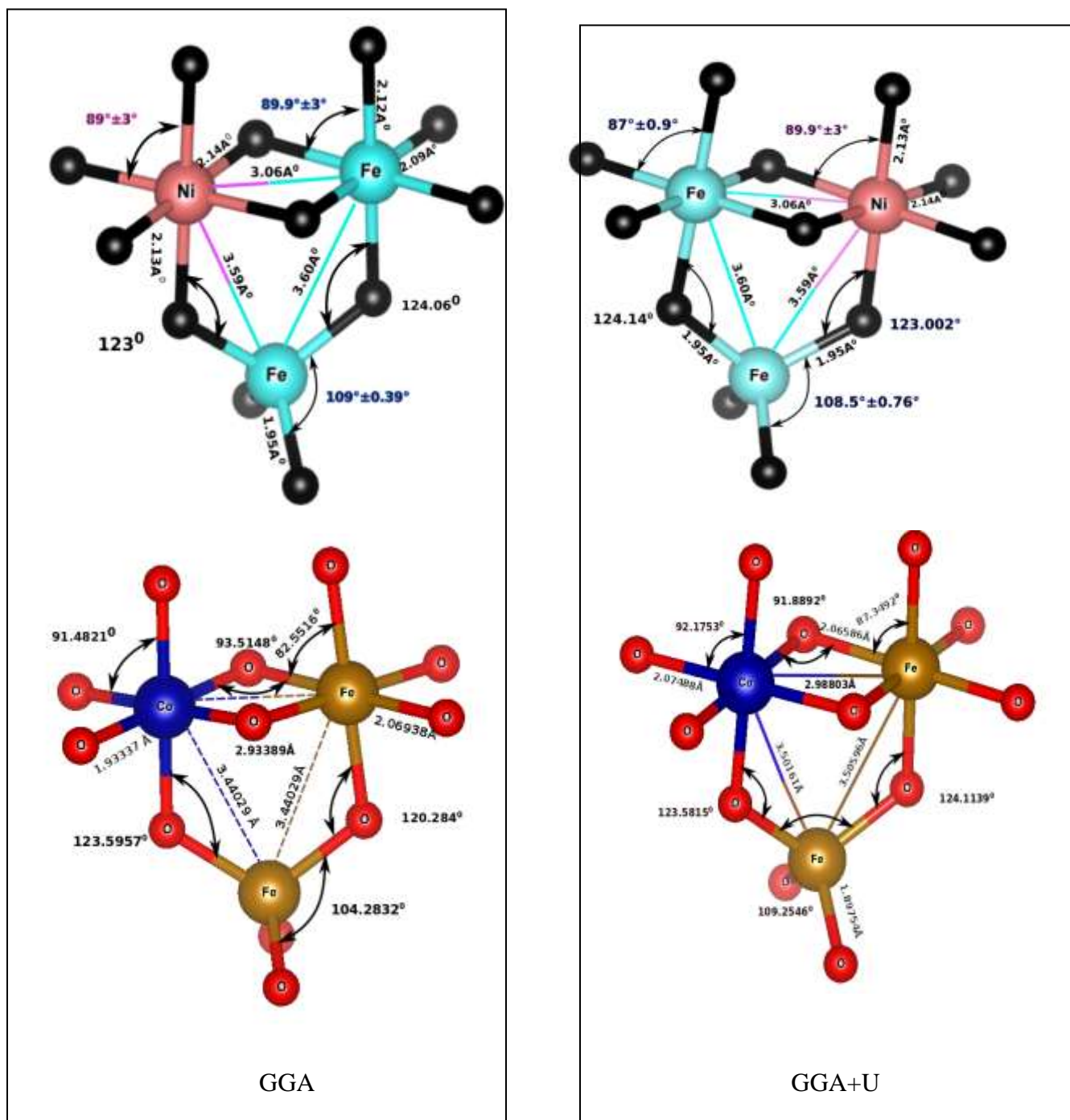


Figure (IV.8) : La longueur et les angles de liaison autour des sites tétraédriques et octaédriques des composés spinelles inverses XFe₂O₄ (X = Co, Ni) à l'aide des approximations GGA et GGA+U.

IV.1.2. Propriétés électroniques et magnétiques des composés XFe_2O_4 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}$).

Pour mieux comprendre les comportements électroniques et magnétiques d'un matériau, il est nécessaire de calculer l'équation de dispersion $E = f(k)$. En d'autres termes, la structure de bandes électroniques utilisant des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin est nécessaire.

La bande interdite peut alors être extraite de l'électronique et de la structure en mesurant la différence d'énergie entre le maximum de bande de valence (VBM) et le minimum de bande de conduction (CBM).

IV.1.2.1. La structure de bandes des composés XFe_2O_4 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}$) calculées par la GGA et la GGA+U

En 1983, Groot et ses collaborateurs ont découvert et mis en avant un nouveau type de matériaux : demi-métalliques ferromagnétiques. Selon leurs définitions, ces matériaux ont une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi.

La première utilisation du terme " demi-métal " a commencé au début des années 1980. Dans un demi-métal, selon Groot, seuls les électrons ayant une orientation de spin donnée ($\langle up \rangle$ ou $\langle dn \rangle$) sont des éléments métalliques, alors que les électrons de l'autre orientation du spin ont un comportement isolant. En d'autres termes, les demi-métalliques ont une polarisation de spin $\langle up \rangle$ soit des électrons de spin $\langle dn \rangle$.

La structure de bandes des composés XFe_2O_4 ($\text{X}=\text{Co}, \text{Ni}$) du spinelle inverse dans les directions des points à haute symétrie dans la première zone de Brillouin est obtenue en utilisant la GGA et la GGA + U. Le niveau de Fermi E_F est représenté par une ligne pointillée horizontale mise à zéro.

La première zone de Brillouin des structures CFC est indiquée dans la Figure (IV.9).

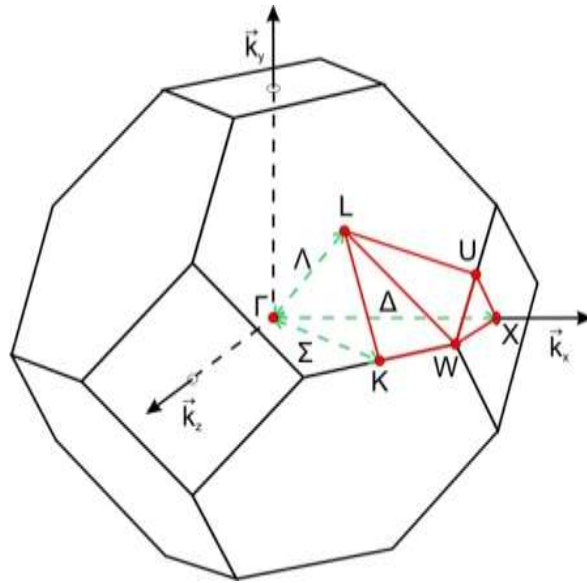


Figure (IV.9) : Dans la structure CFC, la première zone de Brillouin.

Nous avons représenté la structure de bandes des composés XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) en phase inverse dans les figures (Figure (IV.10) et Figure (IV.11)).

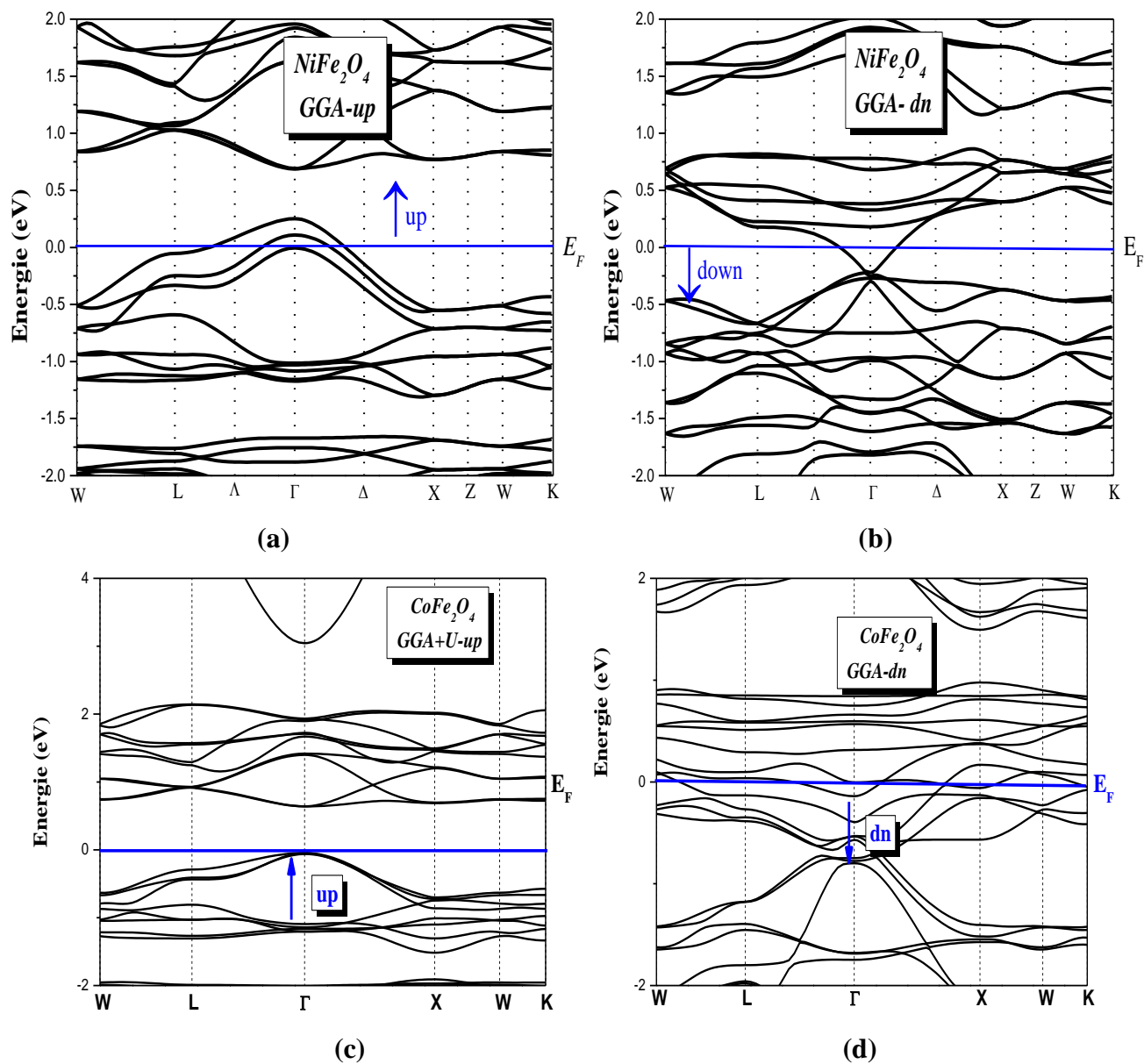


Figure (IV.10) : Les structures de bandes des spinelles inverses $X\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($X = \text{Co}, \text{Ni}$) en utilisant l'approximation GGA.

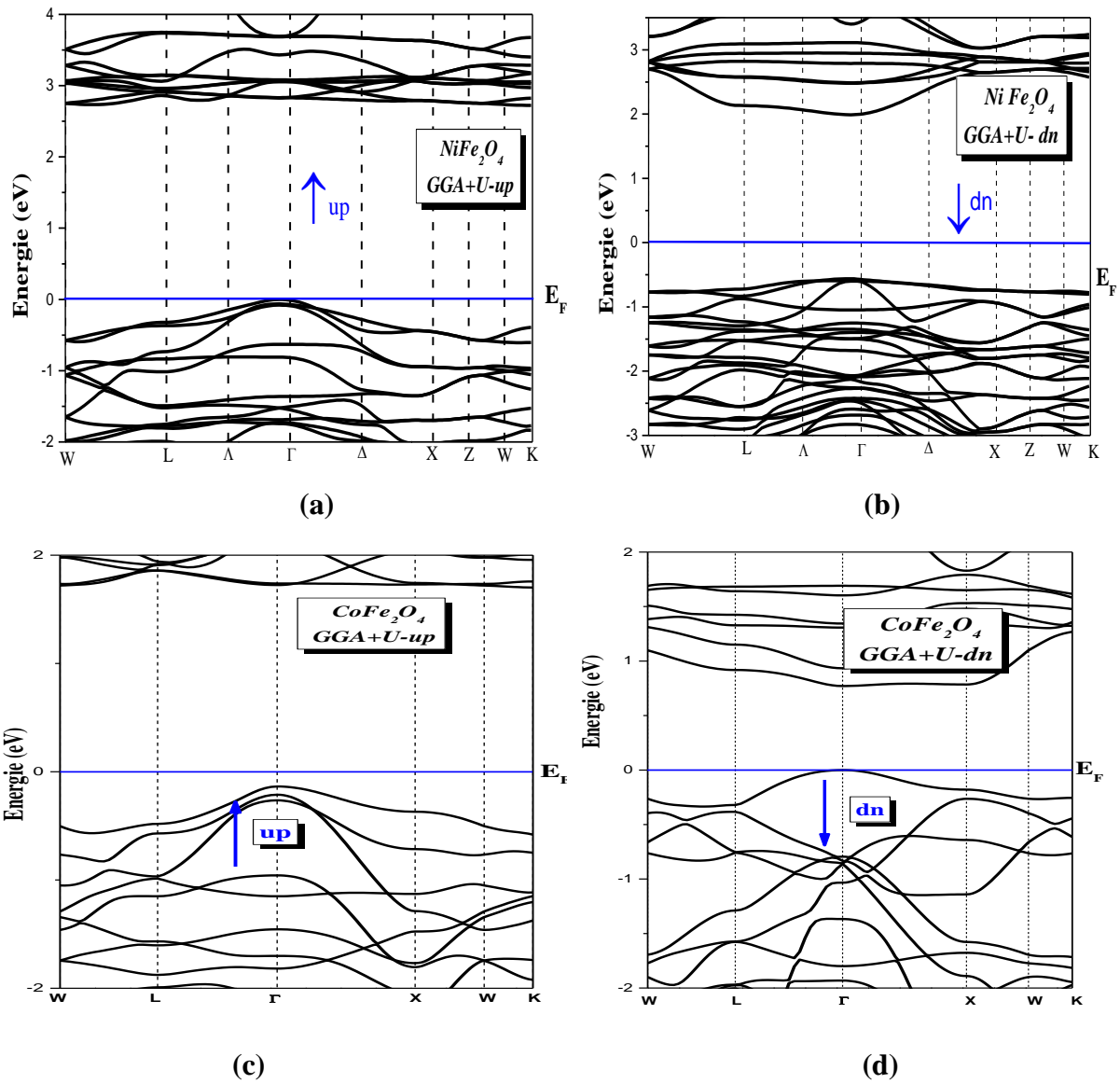


Figure (IV.11) : Les structures de bandes des spinelles inverses XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) en utilisant l'approximation GGA+U.

À partir des courbes dans les figures (IV.10) et (IV.11), les valeurs des gaps d'énergie (eV) pour les composés XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) dans la structure CFC en utilisant les approximations GGA et GGA+U sont résumées dans le Tableau. IV.4.

Suivant la Figure (IV.10 (a-b)) : pour le composé $NiFe_2O_4$ à l'aide de l'approximation GGA soit pour la majorité des spins ou bien la minorité des spins, le composé a un caractère métallique.

D'après la Figure (IV (10-c)) : Pour le composé $CoFe_2O_4$ et pour les spins majoritaires le gap situé dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ est de 0.68 eV tandis que d'après la Figure (IV (10-d)) pour les spins minoritaires le comportement du composé est métallique donc le composé à un caractère demi-métal.

Selon les Figures (IV.11(a-b)) pour le composé $NiFe_2O_4$, l'image est très différente à l'aide de l'approximation GGA+U : le matériau a un caractère semi-conducteur pour tous les spins avec un gap est égale à 2.72 eV dans la direction $\Lambda - F \rightarrow W-L$. Tandis que pour les spins minoritaires le gap est égale à 2.55 eV situé dans la direction $\Lambda - \Gamma$.

Selon les Figures (IV.11(c-d)) concernant le composé $CoFe_2O_4$ obtenu par l'approximation GGA+U, le résultat est très différent : le matériau a des propriétés de semi-conducteur pour les spins majoritaires avec un gap 1.83 eV dans la direction $\Gamma \rightarrow W-K$ tandis que pour les spins minoritaires, le gap direct est 0.77eV dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$.

Tableau. IV.4: Les différentes valeurs des gaps d'énergie (eV) des composés XFe_2O_4 ($\text{X}=\text{Co}, \text{Ni}$) dans la structure spinelle inverse calculées par la GGA et la GGA+U.

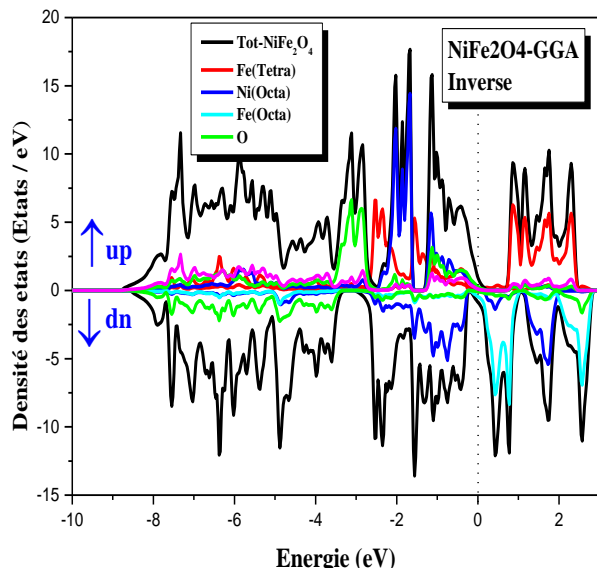
Les composés	Les spins	E_g (eV)	
		GGA	GGA+U
NiFe₂O₄	Up	Métal	2.72
	Down	Métal	2.55
CoFe₂O₄	Up	0.68	1.83 1.2 [54] 1.42 [55]
	Down	Métal	0.77 0.72 [30] 0.52 [47] 0.80 [48] 0.63 [56]

IV.1.2.2. La densité d'états électroniques des composés XFe_2O_4 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}$) :

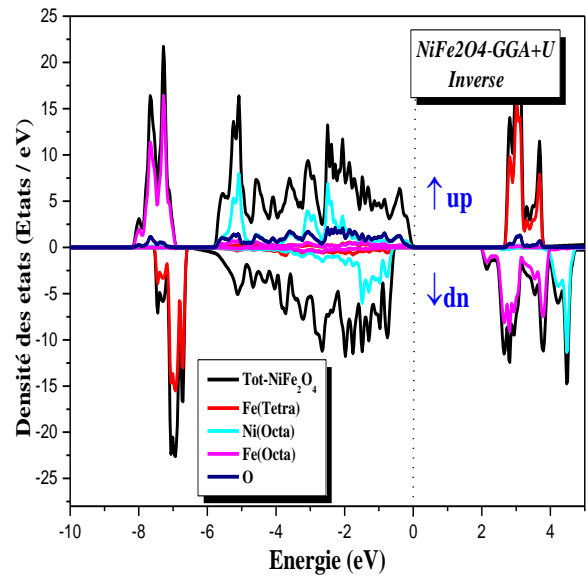
La densité d'états électroniques détermine le nombre d'états électroniques par unité d'énergie. Le niveau de Fermi est considéré comme le point de référence pour déterminer le DOS. Pour avoir une idée générale des origines de la structure de la bande électronique, nous avons calculé les densités d'états totales et partielles (DOS) des composés spinelles XFe_2O_4 ($\text{X}=\text{Co}, \text{Ni}$), en utilisant les approximations GGA et GGA+U, le plus important pour déterminer les propriétés électroniques et magnétiques des oxydes spinelles est la configuration des électrons sur les différents sites.

Selon la théorie du champ cristallin [57], la configuration des électrons dépend des forces relatives du champ cristallin (CF) et du champ d'échange intra-atomique (EX). Dans cette section, nous essayerons de comprendre la relation entre les distorsions structurales et les structures électroniques dans les composés XFe_2O_4 ($\text{X}=\text{Co}, \text{Ni}$) en examinant les forces relatives de la division du champ cristallin et de la division d'échange par une analyse des densités d'état.

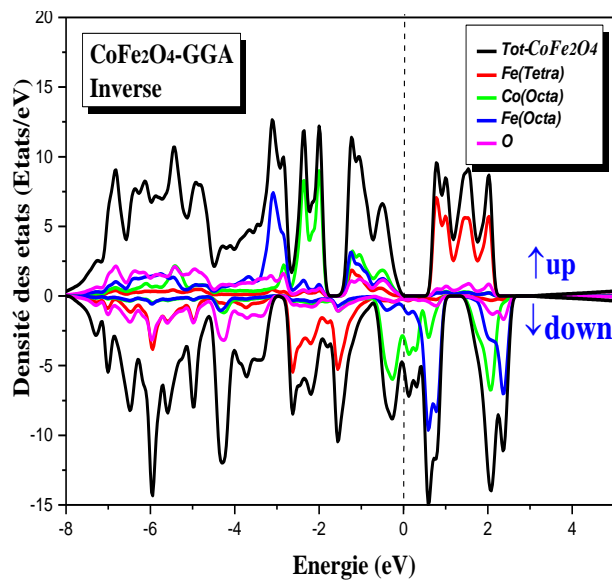
Par conséquent, cela permettrait de comprendre les propriétés électroniques et magnétiques de ces systèmes, suivant la théorie du champ cristallin (CF), les niveaux (e_g) seraient inférieurs aux niveaux t_{2g} dans un champ cristallin tétraédrique à cause des effets de répulsion électrostatique directe entre les orbitaux (d_{xy} , d_{yz}) et (d_z) et des orbites anioniques du milieu, alors que l'ordre environnement est inversé comme les orbitales et sont repoussés directement, cette configuration électronique dépend de la force relative du CF ainsi que du champ des échanges intra-atomiques (FE) ce qui permet d'obtenir des configurations à spin-haut ($CF < FE$) ou à spin-bas ($CF > FE$) [58], dans les sites octaédriques, par exemple, les niveaux (e_g) se divisent sur deux niveaux, l'orbite ayant une énergie supérieure à d_{z^2}, t_{2g} se divise en deux niveaux : un niveau supérieur (d_{xy}) et un niveau inférieur de dégénérescence double (d_{zx}). Les écarts de ces niveaux d'énergie dépendent également des forces des champs cristallins et des champs d'échange.



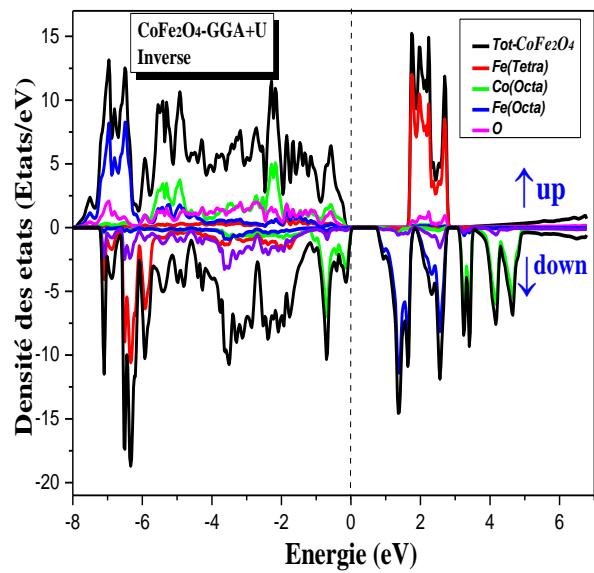
(a)



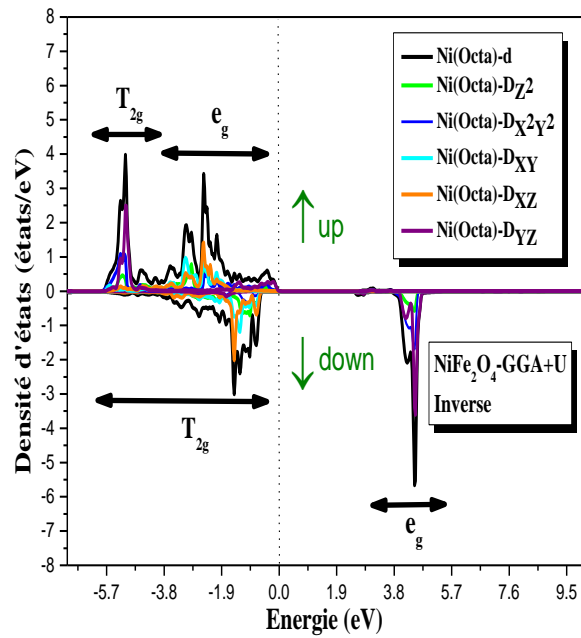
(b)



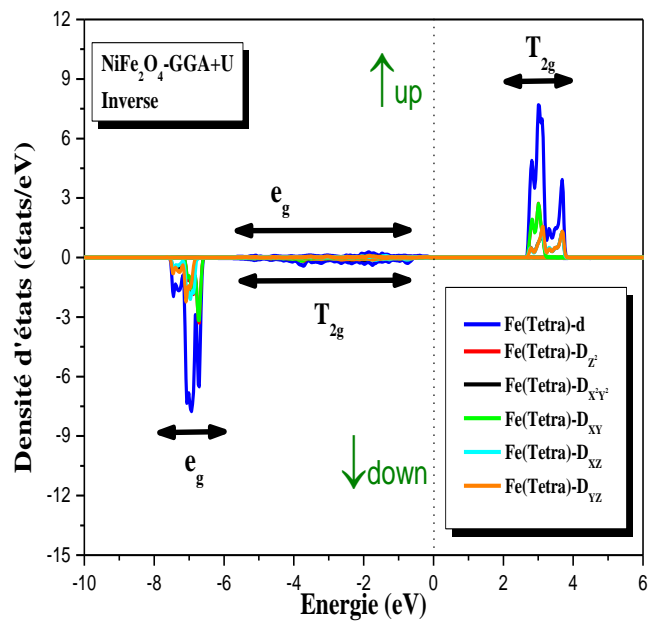
(c)



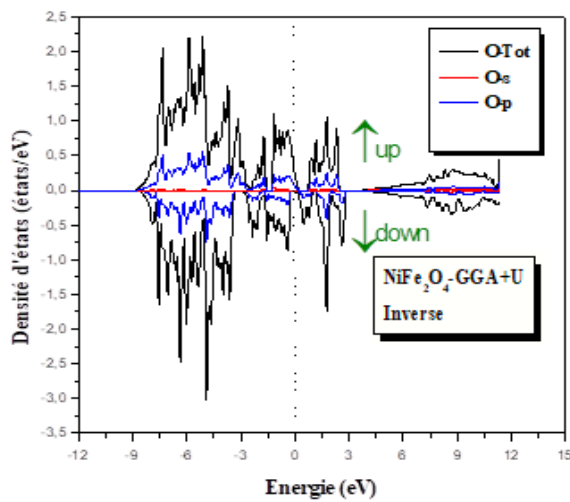
(d)



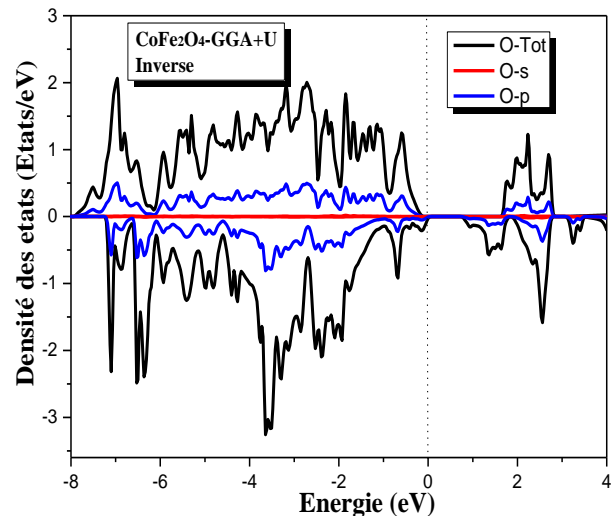
(e)



(f)



(g)



(h)

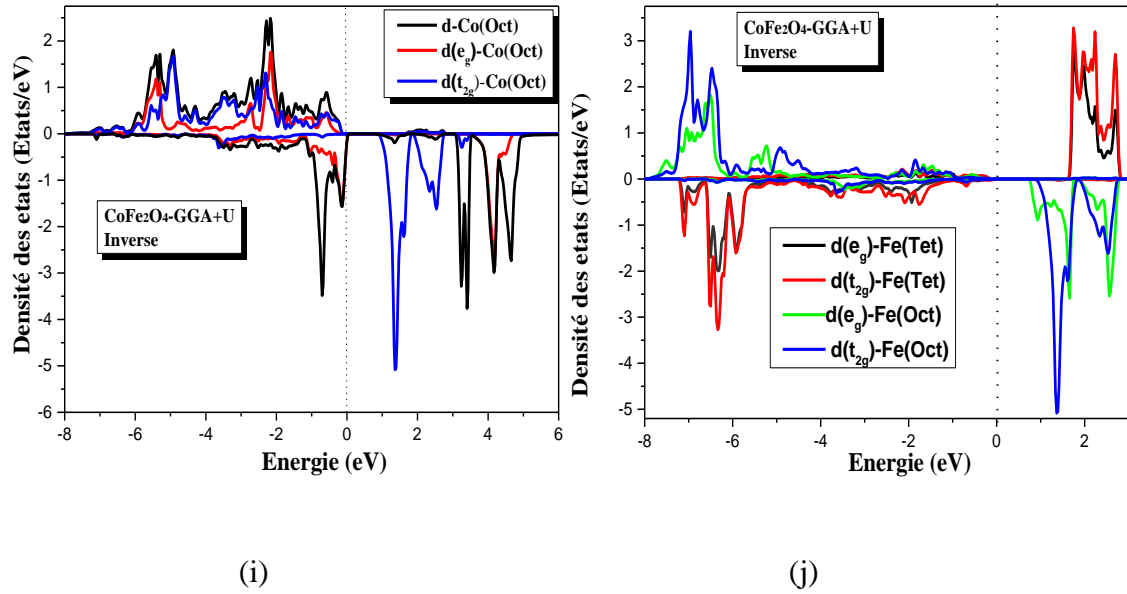


Figure (IV.12) : Les densités d'états totales et partielles du spinelle inverse des composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) en utilisant les approximations GGA et GGA+U.

La comparaison des densités d'état (Dos) de la ferrite de nickel dans la spinelle inverse en utilisant les approximations GGA et GGA+U sur les Figures IV.12 (a, b, e, f, g) indiquent très clairement que les résultats que nous avons calculés correspondent à un haute -spin dans le cas des ions Ni et Fe aux sites tétraédriques et octaédriques, où deux et cinq électrons non couplés sont seulement attendus par Ni^{+2} et Fe^{+3} , respectivement, Les niveaux d'ions Ni (e_g) sont totalement remplis aux sites tétraédriques, les niveaux de t_{2g} à moitié remplis par des électrons non couplés pour les ions Ni^{+2} , les niveaux de t_{2g} et e_g de Fe^{+3} aux sites tétraédriques et octaédriques sont à moitié remplis par les électrons non couplés.

Concernant la spinelle inverse aux Figures (IV.12 (a, b, e, f, g)), le Ni est à un état +2 et le Fe à un état +3 aux sites tétraédriques et octaédriques, le spin aux sites tétraédriques en étant toujours antiparallèle par rapport à celui des sites octaédriques, la contribution totale de Fe^{+3} est éliminée, ce qui laisse seulement la contribution de Ni^{+2} , ce qui donne un moment magnétique total de $2\mu_B$ par la formule $NiFe_2O_4$.

Les Figures (IV.12 (a, b, e, f, g)) présentent aussi que la ferrite de nickel dans la structure spinelle inverse devient métallique avec GGA, et semi-conducteur dans le calcul GGA+U et avec une bande interdite de 2,72 eV pour les spins majoritaires et de 2,55 eV pour les spins minoritaires quand $U = 5,10$ eV de Ni (Tetra) avec $U = 6,96$ eV pour Fe (Octa).

Les configurations de spin de la structure spinelle inverse sont étudiées pour illustrer la nature des propriétés magnétiques des spinelles CoFe_2O_4 . Les ions Fe et les ions Co possèdent des symétries locales différentes à différents sites.

Selon la théorie du champ cristallin (CF) : Les niveaux e_g sont inférieurs aux niveaux t_{2g} dans un CF tétraédrique en raison de la répulsion électrostatique directe entre les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} et les orbitales anioniques environnantes, tandis que l'ordre est inversé dans l'octaédrique environnement, car les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont repoussées directement.

La configuration électronique dépend de la force relative du CF et du champ d'échange intra-atomique (FE), ce qui donne lieu à des configurations possibles de haut-spin élevé ($\text{CF} < \text{FE}$) ou de bas-spin $\text{CF} > \text{FE}$ [58].

Dans le cas du spinelle inverse PDOS les Figures (IV.12(c, d, h, i, j)) indiquent que Co est à l'état $2+$, et Fe est à l'état $3+$ aux sites tétraédriques et octaédriques. Comme le spin dans les sites tétraédriques est toujours antiparallèle à celui des sites octaédriques, les moments magnétiques de Fe^{+3} sont annulés, laissant la seule contribution nette de Co^{+2} , ce qui donne un moment magnétique final de $3\mu_B$ par formule de CoFe_2O_4 . La Figure (IV.12(e)) compare le DOS de la ferrite de cobalt inverse donné par les calculs GGA et GGA+U. que la ferrite de cobalt dans la structure inverse du spinelle est un demi-métal dans le calcul GGA.

Les calculs que nous avons effectués Figure (IV.12(d)) donnent une vision correcte de la nature des semi-conducteurs du CoFe_2O_4 . et gap est beaucoup plus important dans le spin majoritaire (1,83 eV) que dans le spin minoritaire (0,77 eV). Nous avons également vérifié que les sites octaédriques préfèrent fortement l'alignement antiferromagnétique avec les sites tétraédriques.

IV.1.3. Les propriétés magnétiques des composés XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) :

Les oxydes de fer XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) sont des oxydes ferrimagnétiques à température ambiante, en raison de leurs températures de Curie élevées. Dans ces ferrites, l'ordre magnétique est dû à différentes interactions d'échange entre les différents cations. On distingue principalement deux couplages un par super-échange et un par double échange.

Les super-échanges sont effectués via les anions. O^{2-} , par chevauchement entre les orbitales 3d de ces deux cations avec les orbitales 2p des oxygènes intermédiaires sous un angle α supérieur à 90° , le super-échange d'interaction produit un accouplement antiferromagnétique augmentant en fonction de l'angle.

La plus forte interaction est celle entre les sites A et B qui font un angle A-O-B de 125° . Il en résulte un fort couplage antiferromagnétique. Il existe également un couplage antiferromagnétique plus faible entre les sites A, et un couplage ferromagnétique plus faible entre les sites B par interaction de super échange. Cette interaction de super échange est difficilement dissociable du faible couplage de double échange entre les sites B. La deuxième interaction est basée sur le transfert direct d'un électron entre les deux cations du site B.

IV.1.3.1. Moment magnétique des composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) :

Les valeurs du moment magnétique calculé dans ce travail dans les approximations GGA, GGA+U ont été rassemblées dans le Tableau IV.5. On constate que pour le composé $NiFe_2O_4$, le moment magnétique total est égal à $2 \mu_B$, excepté dans l'approximation GGA où il est égal à $1,91 \mu_B$. Pour le composé $CoFe_2O_4$, à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U nous constatons que le moment magnétique total est égal à $3\mu_B$. On peut voir dans le Tableau IV.5 : la contribution de l'atome de Fe est bien plus élevée que celle du Co.

Tableau IV.5 : Le moment magnétique théorique des composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) dans la structure spinelle inverse est calculé avec les approximations GGA, GGA+U.

Les composés	Moment magnétique	GGA	GGA+U
NiFe ₂ O ₄	Fe (Tetra)	-2.981	-3.877
	Ni (Octa)	1.322	1.683
	Fe (Octa)	3.278	3.990
	M _{Total}	1.914	2.00
CoFe ₂ O ₄	Fe (Tetra)	-3.33	-3.88
			-3.97 [30]
			-3.51 [47]
			-4.11 [48]
			-3.93 [56]
Co (Octa)	2.44	2.63	
		2.61 [30]	
		2.58 [48]	
		2.58 [56]	
Fe (Octa)	3.56	4.03	
		4.10 [30]	
		4.05 [47]	
		4.10 [48]	
		4.08 [56]	
M _{Total}	3	3	
		3 [30]	
		3 [48]	
		3 [56]	

IV.1.4. Propriétés optiques des composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$)

Les paramètres optiques des composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) de spinelle inverse peuvent être déterminés à partir de la fonction diélectrique complexe, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, les deux paramètres sont calculés à l'aide de [59]

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{m'} \int_{BZ} |P_{m'}(k)|^2 \frac{dS_k}{|\nabla_k \omega_{m'}(k)|} \quad (IV .1)$$

L'expression ci-dessus est exprimée en unités atomiques de Rydberg avec $e^2=1/m=2$ et $\hbar=1$. $\omega_{m'}(k)$, est l'énergie des photons (Ry). L'élément de la matrice dipolaire $P_{m'}(k)$ est définie à partir de la $|nk\rangle$ et états finaux $|n'k\rangle$ avec des valeurs propres $E_n(k)$ et $E_{n'}(k)$, la différence d'énergie est donnée par $\omega_{m'}(k) = E_n(k) - E_{n'}(k)$ et S_k est une surface d'énergie constante, $S_k = \{k; \omega_{m'}(k) = \omega\}$

$$\alpha_1(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \alpha_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (IV .2)$$

$$\alpha_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \alpha_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (IV .3)$$

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ peut être estimée à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant les expressions Kramers-Kronig et données par [60],

$$\varepsilon_1(\omega) = \text{Re } \varepsilon(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (IV .4)$$

$$P = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-\alpha} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+\alpha}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (IV .5)$$

La réflectivité $R(\omega)$, le coefficient d'absorption $I(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$, et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ dans le cristal sont liées à la réflectivité à l'incidence normale par,

$$R(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \quad (IV .6)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2} \omega \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{IV .7})$$

$$k(\omega) = I(\omega)/2\omega \quad (\text{IV .8})$$

$$n(\omega) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{IV .9})$$

La Figure (IV. 13 (a)) présente l'évolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon_2(\omega)$, dans le domaine de l'énergie [0-40] eV pour le composé NiFe_2O_4 du spinelle inverse. L'analyse des densités d'états et des structures de bandes d'énergie nous permet d'identifier les origines des pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. De plus, en utilisant la structure de bandes, la densité d'états et les spectres d'absorption du composé, différentes transitions inter bandes peuvent être interprétées. Comme la transition dipolaire électrique conserve le spin (les transitions se font entre électrons de même spin, nous avons tracé les réponses optiques correspondant aux électrons de spins \uparrow (majoritaires) et \downarrow (minoritaires).

La Figure ((IV.13) (a)) présente l'évolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon_2(\omega)$, dans la gamme d'énergie [0-40] eV pour le composé d'inverse spinelle NiFe_2O_4 . L'analyse des densités d'états et des structures de bandes d'énergie nous permet d'identifier les origines des pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. De plus, en utilisant la structure de bandes, la densité d'états et les spectres d'absorption du composé, différentes transitions inter bandes peuvent être interprétées. Comme la transition dipolaire électrique conserve le spin (les transitions se font entre électrons de même spin), nous avons tracé les réponses optiques correspondant aux électrons de spin \uparrow (majoritaires) et aux spins \downarrow (minoritaires). L'analyse de ce spectre montre l'existence des pics d'absorption. Nous avons identifié deux pics d'absorption, indiqués par b1 et b2, situés aux énergies 6,29 et 16,09 eV, ces pics (b1 et b2) se trouvent dans la région ultraviolette ; l'origine de ces pics peut être attribuée aux transitions électroniques de l'état minoritaire de b1 et aux transitions électroniques de l'état majoritaire de b2. Le seuil d'absorption (premier point critique) de la fonction diélectrique dans l'état minoritaire de ce composé se produit à l'énergie 2,38 eV. Ce point représente les transitions optiques indirectes entre le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM). Le seuil d'absorption de la fonction diélectrique à l'état majoritaire se

produit à l'énergie 4,55 eV. Ce point représente les transitions optiques directes entre le (VBM) et le (CBM).

La Figure ((IV.13) (b)) rapporte l'évolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour la structure spinelle inverse CoFe_2O_4 : Nous avons identifié quatre pics d'absorption, indiqués par b1, b2, b3 et b4, situés aux énergies : 3,60 eV, 5,51 eV, 18,08 eV et 54,38 eV. Ces pics se trouvent dans la région de l'ultraviolet proche et lointain, l'origine de ces pics est les transitions électroniques pour l'état majoritaire pour b1, b2, b4 et les transitions électroniques pour l'état minoritaire pour b3. Le seuil d'absorption (premier point critique) de la fonction diélectrique dans l'état minoritaire.

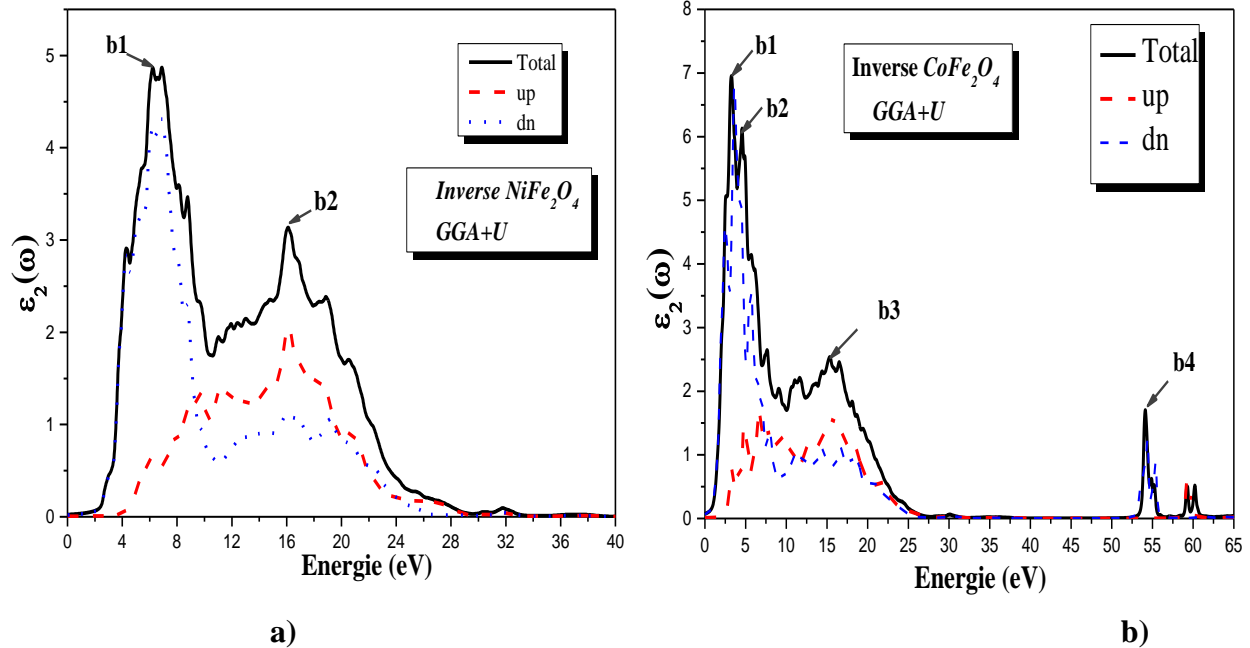


Figure (IV.13) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour XFe_2O_4 ($\text{X}=\text{Co}, \text{Ni}$) avec la GGA+U.

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de de l'énergie pour le composé spinelle inverse NiFe_2O_4 est présentée dans la Figure (IV.14 (a)). La valeur maximale du coefficient d'extinction observée correspond à l'énergie 7,25 eV, qui appartient au domaine de l'ultraviolet, et vient principalement des transitions interbandes des états minoritaires. Cette valeur correspond au zéro de $\epsilon_1(\omega)$. La Figure (IV. 14 (b)) du composé CoFe_2O_4 : La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur le spectre total et qui correspond à l'énergie 5,02 eV au domaine de l'ultraviolet.

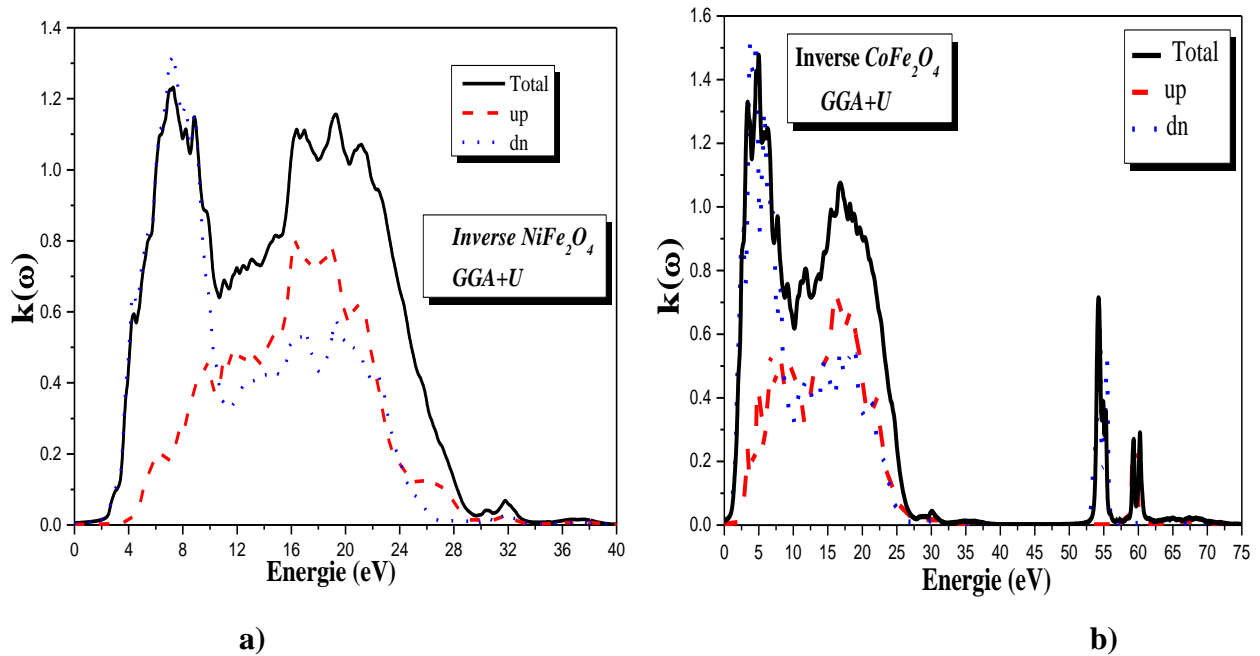


Figure (IV.14) : Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés XFe_2O_4 (X=Co, Ni) avec la GGA+U.

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ au moyen de transformations Kramers-Kronig [61]. La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du composé spinelle inverse NiFe_2O_4 est montrée sur la Figure (IV. 15 (a)). La partie réelle augmente à mesure que l'énergie des photons augmente, atteint le pic majeur et devient nulle à 18.73 eV. Après avoir franchi un minimum, il augmente à nouveau pour atteindre un deuxième pic, et il redevient nul à une énergie de 26,10 eV. L'origine du pic intense dans le spectre optique calculé est formée par les excitations électroniques dans les bandes minoritaires. Le passage par zéro des spectres signifie l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que la fonction disparaît pour les valeurs d'énergie pour lesquelles la dispersion est nulle.

La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ est obtenue, car la limite de la partie réelle de la fonction diélectrique s'approche de l'énergie zéro. On constate que le faible gap énergétique donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$. Cela peut s'expliquer par le modèle de Penn [62] ,

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{IV} .10)$$

Il est clair que $\varepsilon_1(0)$ est inversement proportionnel à E_g .

La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé spinelle CoFe_2O_4 est montrée dans la Figure IV.15 (b)), d'après les résultats de nos calculs, la Figure montre que d'après la valeur $\varepsilon_1(0)$ la partie réelle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteint le pic majeur et devient nulle à 18,32 énergies eV pour le spinelle inverse CoFe_2O_4 . Après avoir franchi un minimum, il augmente à nouveau pour atteindre un deuxième pic, et il s'annule pour la 2ème fois à l'énergie 24,69 eV puis le spectre redevient positif. L'origine du pic intense dans le spectre optique calculé est formée par des bandes minoritaires d'excitations électroniques pour CoFe_2O_4 . La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ est obtenue comme la limite de la partie réelle de la fonction diélectrique proche de l'énergie zéro.

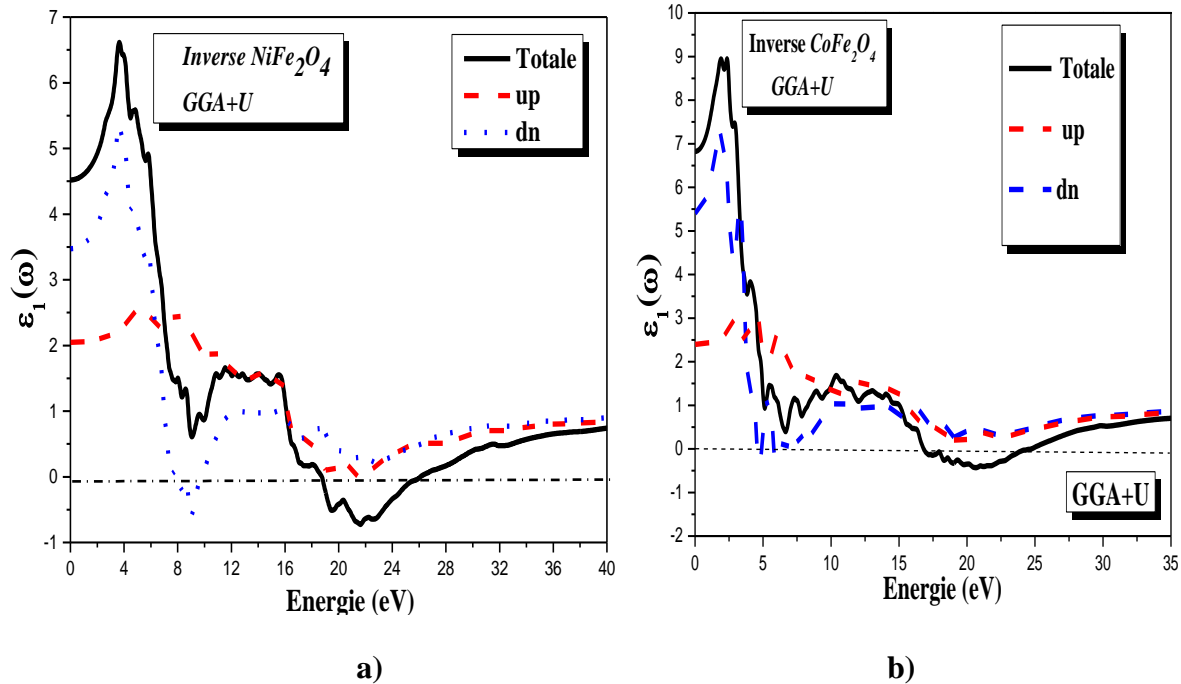


Figure (IV.15) : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) avec La GGA+U.

L'indice de réfraction qui décrit le comportement d'une onde électromagnétique dans un milieu a été calculé. On peut observer que l'indice de réfraction ne suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par la partie réelle de la fonction diélectrique

La Figure (IV. 16 (a)) montre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le composé spinelle inverse $NiFe_2O_4$ la courbe de variation de l'indice de réfraction dans la gamme d'énergie [0-6] eV a un maximum à une énergie de 3,95. Ce maximum provient de l'état minoritaire.

La Figure (IV. 16 (b)) représente la variation de l'indice de réfraction : Dans la gamme d'énergie [1.5-3.5] eV l'indice de réfraction à un maximum à une énergie de 2.38 eV, ce maximum provient respectivement de l'état majoritaire et de l'état minoritaire.

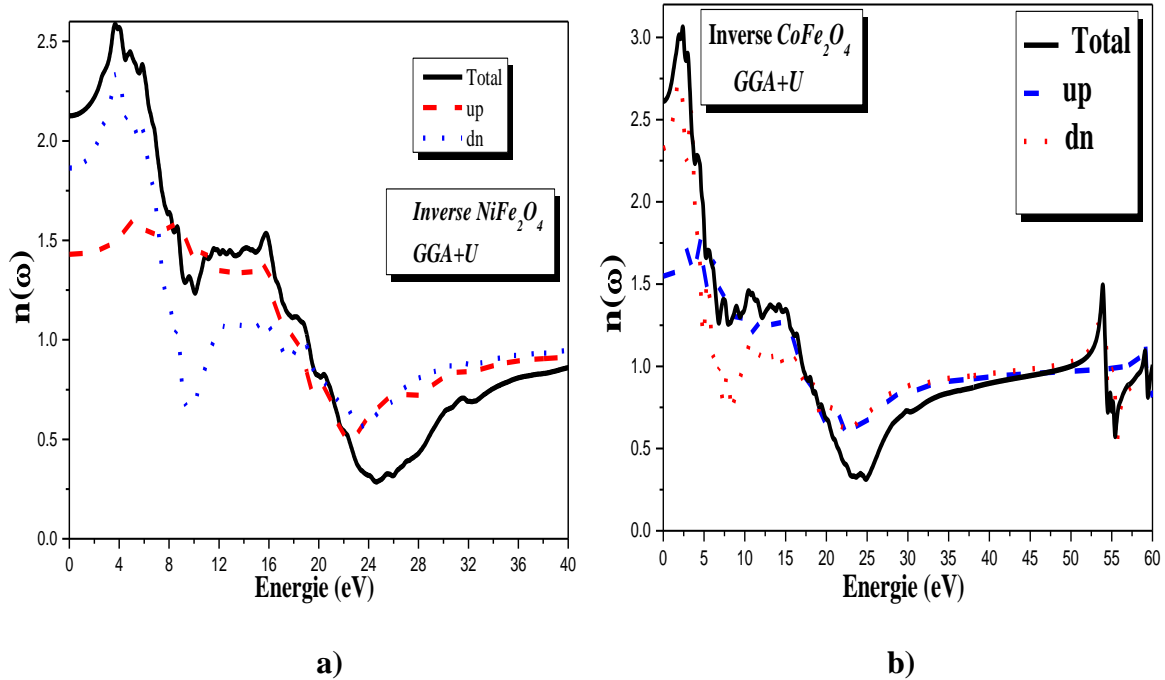


Figure (IV.16) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés XFe_2O_4 (X=Co, Ni) avec la GGA+U.

En utilisant les parties imaginaires et réelles obtenues à partir de la fonction diélectrique en fonction de la fréquence, nous pouvons estimer d'autres propriétés optiques telles que le coefficient d'absorption $I(\omega)$ et les spectres de réflectivité $R(\omega)$.

La Figure (IV. 17 (a)) montre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le composé NiFe_2O_4 . La courbe de variation de l'indice de réfraction dans la gamme d'énergie [0-6] eV présente un maximum à une énergie de 3,95 eV. Ce maximum provient de l'état minoritaire. Nous constatons également que la valeur de l'indice de réfraction diminue lorsque la fréquence augmente dans la gamme d'énergie (10-18 eV) et présente un comportement non linéaire. Cette augmentation correspond aux états minoritaires. Elle augmente à nouveau pour atteindre le pic principal à une énergie de 23,30 eV. Ce maximum de réflectivité résulte des transitions interbandes correspondant aux états majoritaires. Au-delà de ce pic, le spectre de réflectivité diminue. D'après la Figure (IV. 17(b)) et pour le composé CoFe_2O_4 on voit bien que le spectre de la réflectivité totale augmente à basse d'énergie atteindre un pic à une énergie

3.15 eV puis diminué par la suite. Cette augmentation correspond aux états minoritaires. Elle augmente à nouveau pour atteindre un pic principal à une énergie de 22.95 eV. Cette réflectivité maximale (36,78 %) résulte des transitions interbandes correspondant aux états majoritaires et minoritaires. Après ce pic, le spectre de réflectivité diminue aux hautes énergies puis augmente pour atteindre un petit pic à une énergie de 55,57 eV, 54,35 eV pour NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 respectivement.

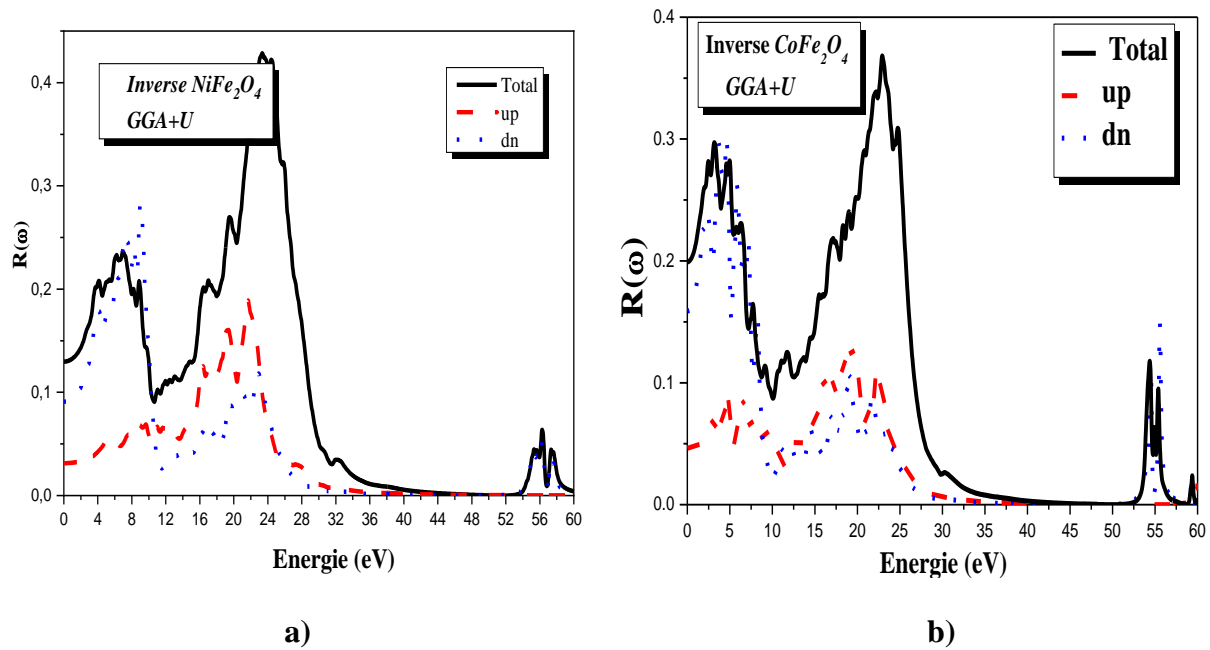


Figure (IV.17) : Spectres de réflectivité des composés XFe_2O_4 ($\text{X}=\text{Co}, \text{Ni}$) avec la GGA+U.

La Figure (IV. 18 (a)) montre la variation du coefficient d'absorption total du composé spinelle inverse NiFe_2O_4 pour les états majoritaires et minoritaires en fonction de l'énergie photonique en utilisant la GGA+U méthode. Nous notons que dans les basses énergies, le coefficient d'absorption augmente pour atteindre sa valeur maximale à des énergies plus élevées. Le pic fort est égal à 21,45 eV. Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ est large (10^4cm^{-1}) et augmente rapidement. Les spectres d'absorption présentent des pics dans la gamme d'énergie 16-23 eV.

Nous avons tracé le coefficient d'absorption total pour les états majoritaires et minoritaires en fonction de l'énergie des photons pour le composé spinelle inverse CoFe_2O_4 avec la GGA+U.

Le coefficient d'absorption est présenté dans la Figure (IV. 18 (b)) nous notons que dans les basses énergies, le coefficient d'absorption augmente considérablement pour atteindre sa valeur maximale dans la région proche de l'ultraviolet puis il diminue. Après cela, le coefficient d'absorption devient zéro entre 30-50 eV. Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ est supérieur à (10^4 cm^{-1}) et augmente rapidement pour atteindre sa valeur maximale dans la région de l'ultraviolet lointain. Le pic est observé à 54 eV Il se situe dans la gamme d'énergie la plus considérée car on le trouve dans le régime de l'ultraviolet. On peut donc considérer que les matériaux CoFe_2O_4 peuvent être utilisés comme dispositifs optoélectroniques, car ils ont une large bande d'absorption avec une forte intensité d'absorption.

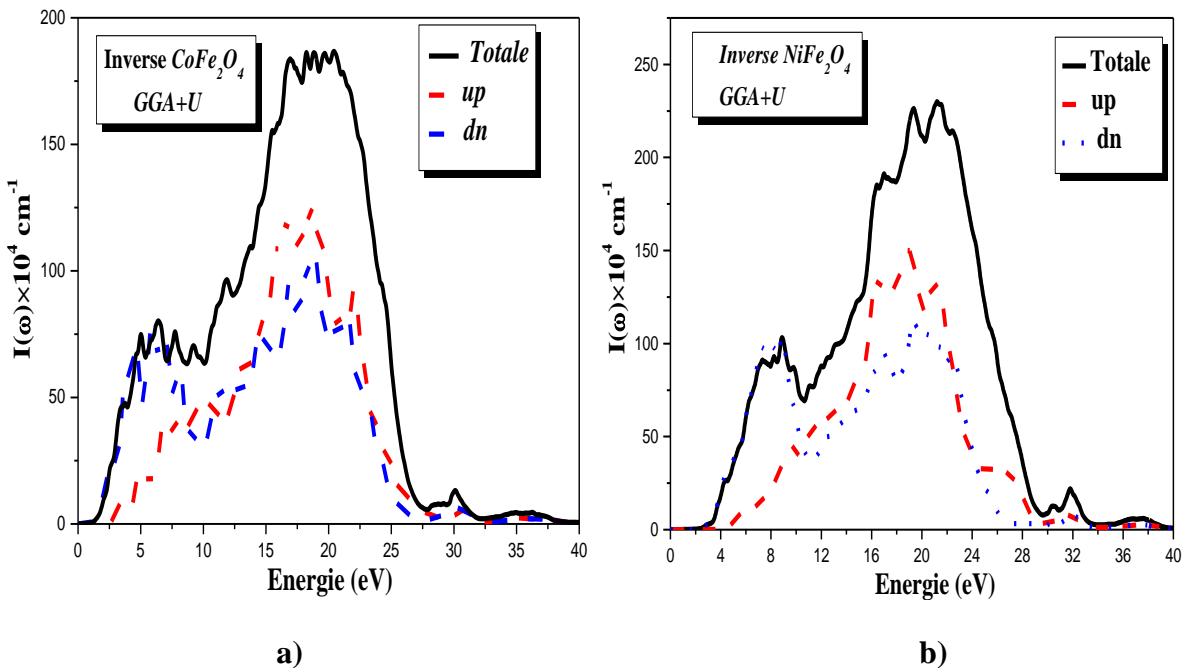


Figure (IV.18) : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés XFe_2O_4 ($\text{X}=\text{Co}, \text{Ni}$) avec la GGA+U.

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ met en relation le champ électrique oscillant $E(\omega)$ avec la densité de courant $j(\omega)$ [63],

$$j(\omega) = E(\omega)\sigma(\omega) \quad (\text{IV .11})$$

Et comme $\omega \rightarrow 0$, il se transforme en conductivité électrique. Elle est en relation directe avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Sa partie réelle peut être exprimée comme [64],

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 \quad (\text{IV .12})$$

Plusieurs pics correspondant à des transitions interbandes sont présents dans le spectre de conductivité optique comme le montre la Figure (IV. 19 (a)). Des pics se produisent dans la gamme d'énergie de 15 à 17 eV dans la région ultraviolette. Plusieurs pics correspondant à des transitions interbandes sont présents dans le spectre de conductivité optique illustré en Figure (IV. 14 (g)). Des pics se produisent à 52-61 eV dans la région ultraviolette.

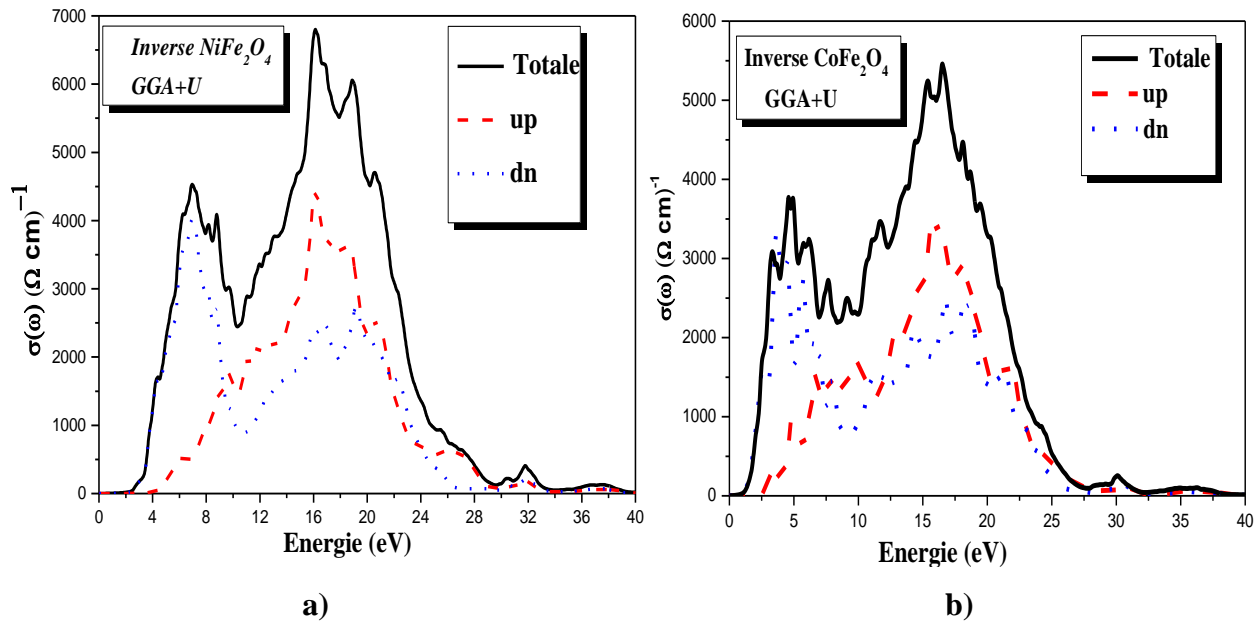


Figure (IV.19) : Variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie :
 (a) pour le composé NiFe_2O_4 et (b) pour le composé CoFe_2O_4
 en utilisant l'approximation GGA + U.

Enfin, la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ peut être déduit de la fonction diélectrique. Il peut être décrit par,

$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{IV .13})$$

Cela peut également être réorganisé comme suit :

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{IV .14})$$

La Figure (IV. 20 (a)) montre $L(\omega)$ du composé NiFe_2O_4 . L'intervalle d'énergie 24,46-28,53 eV est caractérisé par une perte d'énergie importante. Le pic le plus élevé de $L(\omega)$ est de 26,40 eV. Le pic principal se produit lorsque $\varepsilon_2(\omega)$ est très petit et que $\varepsilon_1(\omega)$ se rapproche à nouveau de zéro. La fréquence du plasma ω_p est le pic moyen de la fonction de perte d'énergie. Par conséquent, l'énergie du plasma $\hbar\omega_p$ est calculée comme étant de 26,40 eV.

En ce qui concerne CoFe_2O_4 la Figure (IV. 20 (b)) son intervalle d'énergie de 23 à 26 eV se caractérise par une perte d'énergie importante. Le pic le plus élevé est 25,02 eV. La fréquence plasma ω_p est le pic moyen de la fonction de perte d'énergie. Par conséquent, l'énergie du plasma $\hbar\omega_p$ est 25.02 eV.

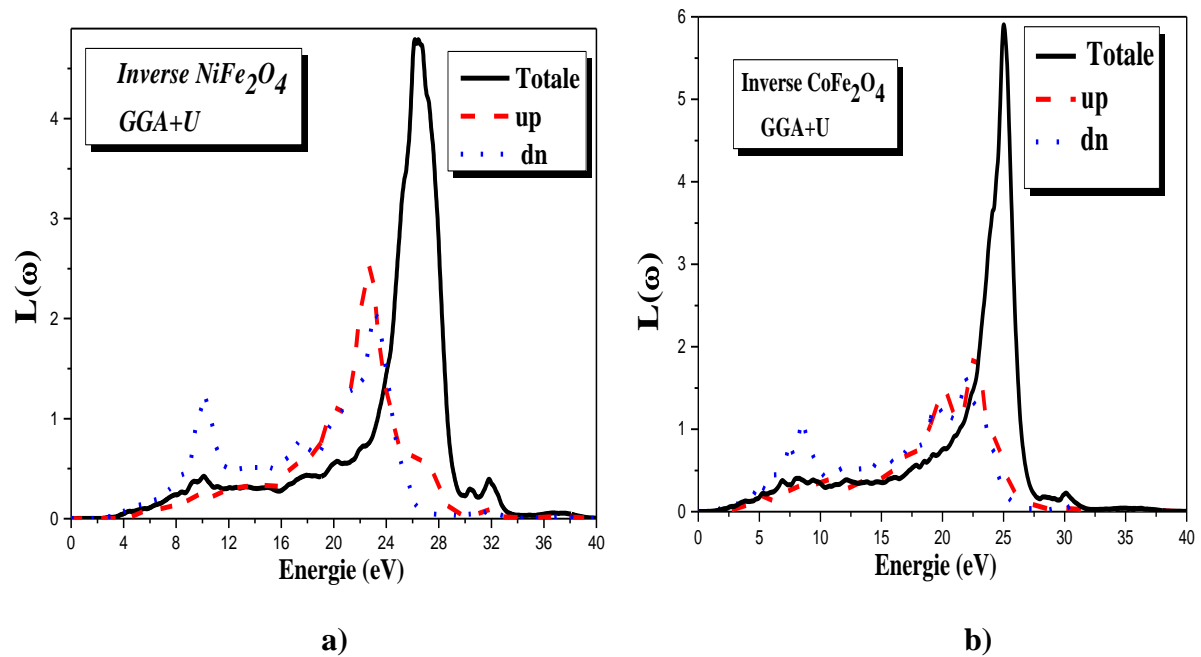


Figure (IV.20) : Variation de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les composés des spinelles inverses a) NiFe_2O_4 b) CoFe_2O_4 en utilisant l'approximation GGA + U.

Partie 2

IV. 2. Effet de la distribution cationique sur la structure électronique, magnétique et les propriétés optiques des ferrites de cobalt $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ pour la structure spinelle désordonnée.

Introduction :

L'objectif de nos travaux dans cette partie est d'établir la relation entre le paramètre d'inversion et les propriétés magnétiques, structurales, électroniques et optiques de la ferrite de cobalt $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$, la ferrite de cobalt est une classe des matériaux de ferrites ayant une phase spinelle partiellement inversée où les positions tétraédriques et octaédriques sont occupées par des cations Co et Fe. La disposition adéquate des cations dans les sous-réseaux est affectée par le paramètre y d'inversion cationique.

L'une des caractéristiques déterminantes de CoFe_2O_4 est sa capacité à tolérer un degré important d'inversion entre les sous-réseaux de cations : c'est-à-dire les ions de cobalt, occupant les sites tétraédriques (T_d) échangés avec des ions de fer trouvés dans les sites octaédriques (O_h). Afin de former les composés $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$. Cette modification apparemment simple a de forts effets sur les propriétés des composés étudiés. L'étude de l'occupation des sites cationiques est essentielle pour comprendre les propriétés de ces composés spinelles.

Le paramètre d'inversion y dépend fortement du traitement thermique ainsi que de la méthode de préparation du composé MnFeO_4 . Un recuit de très longue durée à des températures inférieures à 300°C permet une croissance presque normale. Lors du recuit à haute température (800°C) atteint une distribution aléatoire de cations correspondants à un paramètre d'inversion $y = 1/3$. En cristaux purs, y est compris entre 0,05 et 0,30 [65,66], alors que, $y = 0.52$ développés expérimentalement à basse température [67]. Les ferrites de cobalt et de nickel se cristallisent dans la phase inverse du spinelle, même si pour le CoFe_2O_4 l'inversion n'est généralement pas complète, il y a toujours une petite fraction Co^{+2} (2%-24%) occupant le site A dépendant fortement de l'histoire thermique du composé.

Ils ont constaté que la bande interdite optique des couches minces de CoFe_2O_4 passait de 1,58 à 1,41 eV et que l'aimantation à saturation passait de 4 à 46 emu/g lorsque la température de récession augmentait de 500°C à 700°C [68]. Cette variation de ces deux propriétés est attribuée au remplacement des Co^{+2} dans le site (O_h) par les atomes de site (T_d) avec l'augmentation de la température de recuit [68]. Ainsi, les conditions de préparation affectent fortement le degré

exact d'inversion [69–75]. Comme elle joue un rôle important dans les propriétés des spinelles, la détermination de la distribution des cations est un problème crucial. Récemment, un intérêt important a été porté au développement des techniques de modélisation capables de prédire l'ordre des cations dans les spinelles. En particulier, il a été démontré que le modèle thermodynamique présenté dans [76], le degré d'inversion cationique a été largement étudié et dépend des effets du champ cristallin et degré d'oxydation et de la taille de l'ion. Malheureusement, à notre connaissance, seules quelques tentatives partielles ont été faites jusqu'à présent [30,77] à propos de l'effet du degré de préférence de site octaédrique / tétraédrique pour les ions B et A sur l'électronique et le magnétisme et également l'optique dans les ferrites de cobalt. L'effet de la contrainte épitaxiale sur la distribution des cations dans les ferrites de spinelles NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 ont été étudiés dans [44] où il est montré que la préférence pour la structure inverse du spinelle est diminuée par la tension épitaxiale.

Ces travaux ont néanmoins fourni des informations précieuses sur les rôles que jouent les corrélations électrons-électrons et les paramètres d'inversion sur les propriétés physiques des composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$.

IV. 2.1. La structure cristalline des spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ et les méthodes de calculs

Les spinelles sont une grande famille des composés dont la formule générale AB_2X_4 , où A et B sont des métaux, et X est un anion oxygène ou fluor. Les oxydes AB_2O_4 sont des composés chimiques contenant de l'oxygène et deux autres éléments (généralement des métaux de transition A et B). Leur structure est un réseau cubique contenant 8 molécules dans la cellule primitive, pour un total de 56 atomes et les cations Y et X occupent respectivement 16 B sites octaédriques et 8 A sites tétraédriques, il appartient au groupe spatial $\text{Fd}\bar{3}m(\text{O}_h^7)$. Une unité octaédrique se compose d'un cation entouré de six atomes d'oxygène, deux le long de chaque axe dimensionnel, pour former un octaèdre BO_6 . L'unité tétraédrique, AO_4 est composé du cation au centre d'un cube et de quatre atomes d'oxygène dans les coins non adjacents. Les spinelles inverses ont une structure étroitement liée (avec la même grande cellule unitaire) dans laquelle les ions du site A et la moitié des ions du site B changent de place (Figure (IV. 21(b))). Les spinelles inverses sont

ainsi formulés $B(AB)O_4$, où les ions AB entre parenthèses occupent les sites (O_h), et les ions B sur les sites (T_d). L'inversion du réseau de spinelles conduit à l'existence tétraèdre BO_4 et octaèdre AO_6 . L'inversion qui se produit dans des spinelles normaux est souvent appelée inversion cationique. Il existe une structure intermédiaire, qui se situe entre la structure des spinelles normales ($y=0$) (voir Figure (IV.21-a)) et celle des spinelles inverses ($y=1$) (voir Figure (IV.21-b)); c'est la structure des spinelles mixtes.

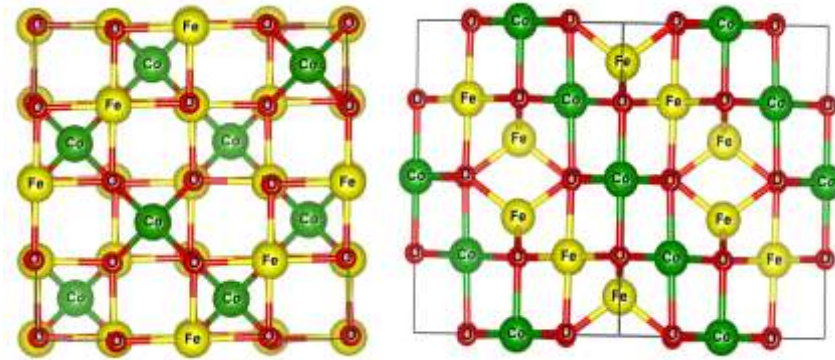
a) Spinnelle normale ($y=0$)b) Spinnelle inverse ($y=1$)

Figure (IV.21) : Structure cristalline des composés $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ pour le spinnelle normale $y=0$ et le spinnelle inverse $y=1$.

On peut donc décrire trois types de structure des spinelles : Spinnelle normale, $A_{Tet}(B_2)_{Oct}O_4$, spinnelle inverse $B_{Tet}(AB)_{Oct}O_4$ et spinnelle mixte $A_{1-y}B_y(A_yB_{2-y})O_4$. Les systèmes spinelles peuvent exister dans un état intermédiaire entre normale et inverse, et ainsi un paramètre d'inversion y qui indique la fraction des cations A^{+2} occupant les sites (O_h). Les paramètres d'inversion sont généralement déterminés à partir de la diffraction des neutrons ou de mesures magnétiques. Sur la Figure (IV. 22 (b)), nous montrons la structure polyédrique du spinnelle mixte $A_{0.5}B_{0.5}(A_{0.5}B_{1.5})O_4$.

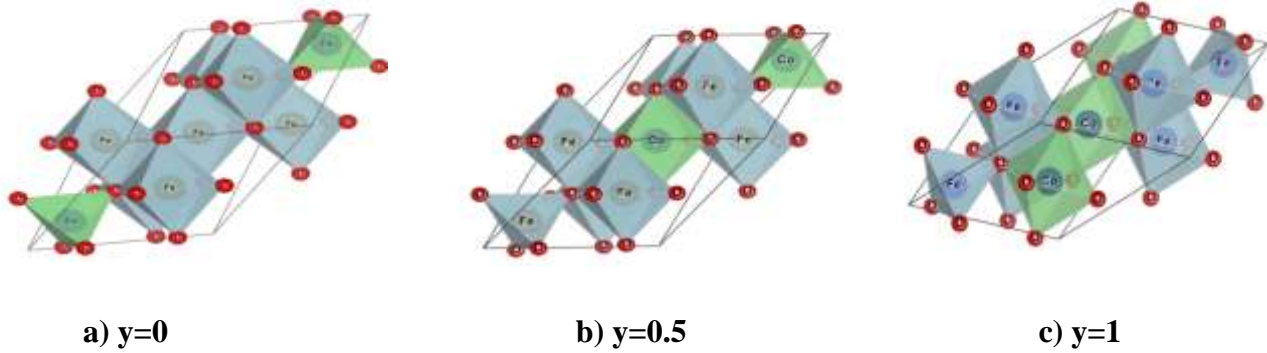


Figure (IV. 22) : Représentation polyédrique de la structure cristalline des composés spinelles (cellule primitive) $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet} (Co_yFe_{2-y})_{Oct} O_4$:

a) normale ($y=0$) et b) structure mixte ($y=0,5$) et c) inverse ($y=1$).

La structure électronique de $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet} (Co_yFe_{2-y})_{Oct} O_4$ a été calculée par la méthode des ondes planes plus orbitale local APW+lo. APW+lo est l'une des méthodes les plus exactes pour obtenir l'énergie totale, la densité de l'état fondamental, ainsi que la densité des états. Les calculs de polarisation de spin des supercellules ont été effectués pour traiter le désordre cationique. Tous les termes d'équations de Cohen-Sham, sauf E_{xc} peut être bien décrit. Cependant, pour traiter le terme d'échange-corrélation E_{xc} , nous utilisons des différentes approximations : l'approximation du gradient généralisé (GGA) [78] et l'approximation GGA+U pour les systèmes fortement corrélés, en particulier les électrons localisés qui sont implémentés dans le code WIEN 2 [79]. Nous avons utilisé le schéma introduit par Anisimov et ses collaborateurs [80] avec les états 3d de Fe et Co traités avec correction sur site pour les interactions coulombiennes (DFT +U). Dans l'expansion des ondes planes, $R_{MT} * K_{max}$ était égal à 9, pour tous $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet} (Co_yFe_{2-y})_{Oct} O_4$ où R_{MT} est le rayon des sphères MT. Les rayons de la sphère atomique R_{MT} sont 1.92, 2.06 et 1.66 a.u pour Co, Fe et O, respectivement. Pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin, nous avons utilisé 1000 k et 350 K points pour la structure normale, inverse et partiellement inverse ($y= 0,125, 0,25, 0,375, 0,625, 0,75, 0,875$) respectivement. Les positions de tous les atomes dans les cellules ont été complètement relaxées, les paramètres du réseau étant optimisés. Nous avons effectué des calculs auto consistants pour obtenir la convergence nécessaire, qui étaient de 0,1 mRy pour l'énergie totale et de $0,001|e|$ pour la charge électronique totale.

IV. 2.2. Propriétés structurales et magnétiques du spinelle $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$

IV. 2.2. 1. Études des paramètres structurales et la stabilité des phases magnétiques

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales du matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, magnétique et optiques,). Les composés $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ appartiennent aux ferrites et ont une structure de spinelle mixte où les deux sous-réseaux de cations sont occupés en partie par le cobalt et en partie par le fer. Pour étudier les structures partiellement inversées, les composés $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ sont modélisés par des structures ordonnées, basées sur les supercellules représentées sur les Figures (IV. 24 (b-h)) : en fonction de la répartition des atomes sur les positions A ou B, nous avons étudié toutes les configurations possibles. Afin d'étudier l'effet d'inversion cationique sur les propriétés optiques, magnétiques, électroniques, une supercellule $1 \times 1 \times 1$ a été construite avec 56 atomes. Après qu'un ion de cobalt ait été échangé avec un ion de fer, de sorte que le spinelle prend la forme $(\text{Co}_7\text{Fe})[\text{Fe}_{15}\text{Co}]\text{O}_{32}$, correspondant à un facteur d'inversion $y = 0.125$ (voir Figure (IV. 24.b)). Nous suivons la même procédure pour construire les supercellules correspondant à $y = 0.25$ jusqu'à 1. Nous avons optimisé les structures pour trouver la phase la plus stable (voir Figure IV. 25). Pour $y = 0.125$ deux configurations ont été trouvées (Cm et R3m) par exemple : Pour la configuration (Cm) (voir Figure (IV. 23-a)), l'atome de fer occupe le site tétraédrique en position Fe (0,125,0,125,0,125) et le cobalt se déplace vers le site octaédrique en position Co (0,0,0,5). Dans la configuration avec une symétrie R3m Figure (IV. 23-b), il y a un échange de position tel que l'atome du fer prend le position au site tétraédrique Fe (0.125,0.125,0.125) et l'atome de cobalt occupe le position dans le site octaédrique Co (0.875,0.375,0.375).

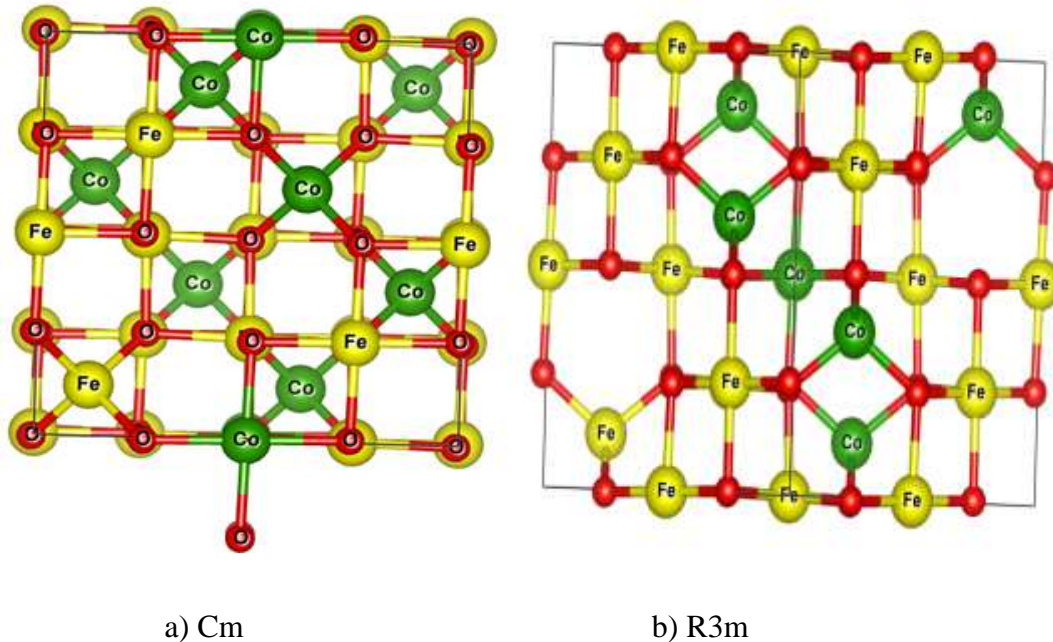


Figure (IV. 23) : Représentation de la structure cristalline pour $y=0.125$ du composé spinelle $(\text{Co}_{0.875}\text{Fe}_{0.125})_{\text{Tet}}(\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{1.875})_{\text{Oct}}\text{O}_4$

On a constaté que la symétrie (Cm) la plus énergétiquement stable, comme indiqué dans la Figure (IV. 25-a). De même pour $y=0.25$ on a également trouvé 5 configurations après le remplacement de deux atomes de cobalt dans les positions tétraédriques par deux atomes de fer dans les positions octaédriques. On obtient parmi toutes les configurations possibles (C2/M, C2, Cmm, Cm, P2). La symétrie (P2) est la plus stable sur le plan énergétique, (voir Figure (IV. 25-b)). La figure suivante représente les structures les plus stables pour chaque paramètre d'inversion allant de 0 jusqu'à 1.

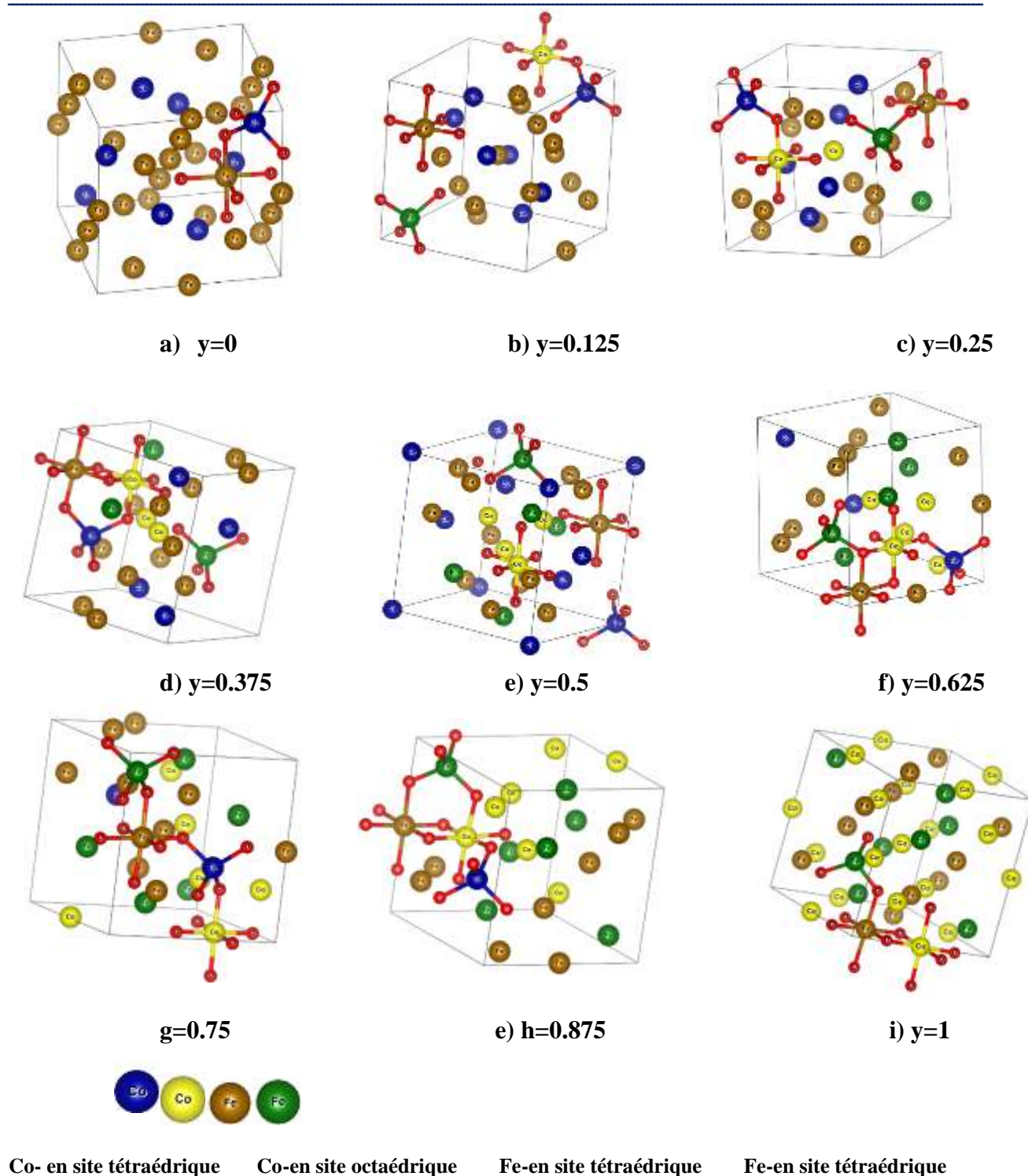
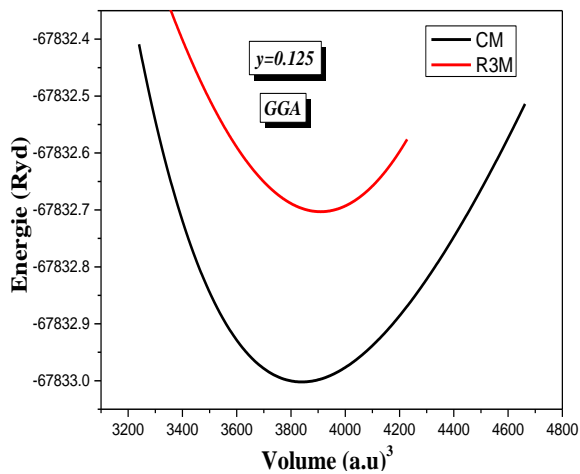


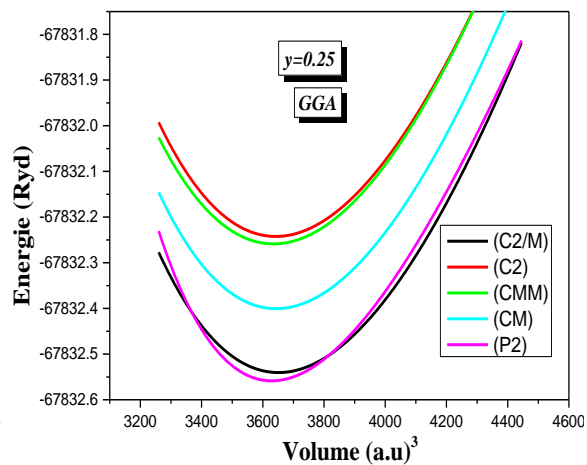
Figure (IV. 24) :Les cellules unitaires schématiquement dessinées des supercellules $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$.

De la même manière, pour ($y = 0.375$) nous avons trouvés deux configurations notés (Cm, P1) et la configuration (Cm) est la plus stable énergétiquement comme indiqué dans la Figure (IV. 25.c). Pour $y=0.5$ nous avons trouvés trois configurations possibles (P2, Cm, Cmm2) où la configuration (P2) est la plus stable, comme le montre la Figure (IV. 25.d).

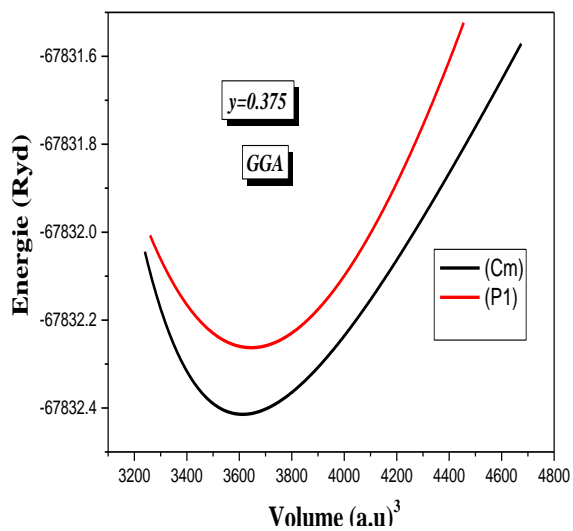
Dans le cas où le paramètre d'inversion est égal à la valeur ($y=0.625$) les deux configurations possibles sont (Cm,P1) où la configuration (Cm) est la plus stable (voir la Figure (IV. 25.e)). Pour $y=0.75$ on a trouvé quatre configurations possibles (P2 ,Cm,Cmm2,P1), la phase la plus stable énergétiquement est Cm comme présentée dans la Figure (IV. 24.g), et finalement pour $y=0.875$, nous avons trouvé deux configurations (Cm,P1), où la configuration (Cm) est la plus stable, comme le montre la Figure Figure (IV. 25.g).



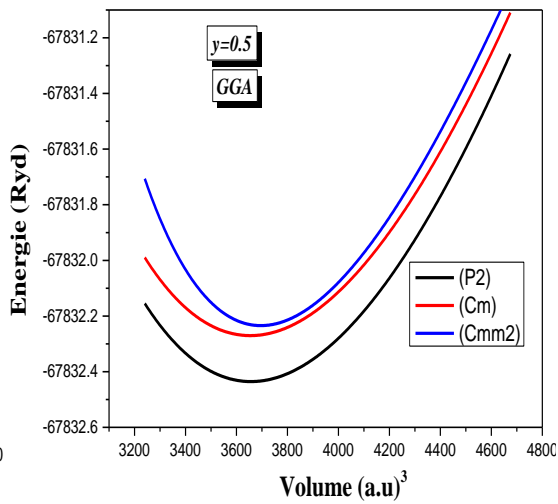
(a)



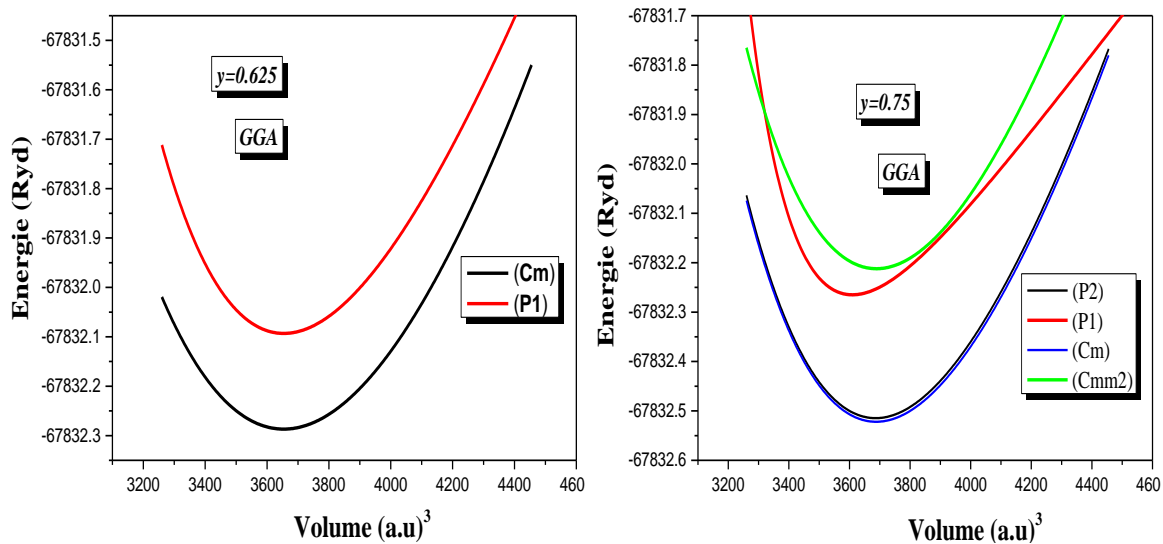
(b)



(c)

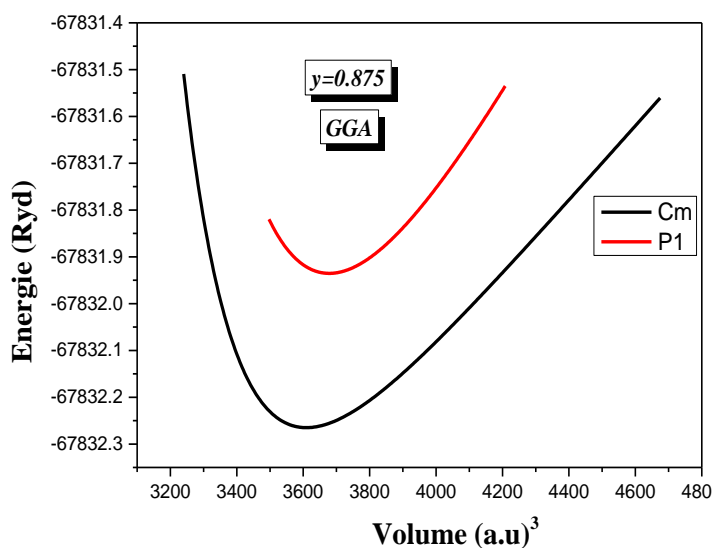


(d)



(e)

(f)



(g)

Figure (IV. 25). Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Td}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oh}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$, calculée par l'approximation GGA.

De nombreuses propriétés dépendent des configurations atomiques, comme la dépendance solide de la magnétostriction en configuration atomique du Co [80] dans CoFe_2O_4 . Les moments magnétiques des structures obtenues ont été alignés parallèlement à tous les spins du site A, antiparallèlement aux spins du site B, conformément à nos résultats (énergie-volume). La distribution exacte des cations dans les sous-réseaux est affectée par le paramètre d'inversion y , qui décrit l'échange de cations de cobalt et de fer entre les sous-réseaux. Pour l'oxyde de spinelle CoFe_2O_4 , l'existence de cations Fe et Co dans les sous-réseaux aux sites (T_d) peuvent être décrits par la formule $\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}$ et en sites B (O_h) par la formule $\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y$. Alors qu'une simple image de la configuration de la valence (Co^{+2}) $[\text{Fe}^{+3}]_2\text{O}^{-4}_4$ pour la ferrite de cobalt avec une structure spinelle normal permettrait de tenir avec $y=0$. La structure cristalline de CoFe_2O_4 dans le spinelle normal, qui a une structure cubique appartenant au groupe spatial $\bar{3}m$. La cellule unitaire est constituée de 32 ions d'oxyde dans un arrangement cubique dans lequel les sites A et B sont entourés par d'ions d'oxyde des configurations tétraédriques et octaédriques respectivement.

Cependant, dans un spinelle inverse ($y=1$), les sites de coordonnées tétraédriques sont occupés par les cations trivalents et le reste du trivalent ainsi que les cations divalents sont situés dans les sites octaédriques (Figure IV. 15(c)). 56 atomes sont contenus dans les sites octaédriques dans la structure primitive de la ferrite de cobalt. Afin de déterminer la phase magnétique stable de $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$, nous avons calculé les énergies totales pour quatre configurations magnétiques colinéaires différentes : la configuration ferromagnétique, la configuration ferrimagnétique de Néel, la configuration antiferromagnétique et la configuration paramagnétique, et nous les comparons. Nous supposons différents modèles pour l'état antiferromagnétique, AFM1, AFM2 par exemple pour le spinelle normal, comme l'illustrée dans la Figure IV.4 (b-d) (Parti1). Nous avons utilisé le schéma de double comptage des champs à moyenne approximative comme GGA+U [80]. Le Tableau (IV.6) présente le paramètre U_{eff} de Hubbard calculé pour traiter les électrons d'orbital d corrélé. Nous avons noté que nos paramètres sont optimisés au cours des calculs de sorte que nous trouvons un paramètre U pour Co et Fe pour chaque site (O_h) et (T_d) (et $J = 0$ eV), différents paramètres utilisés dans [25,39,81–83] qui ont supposé la même valeur de U sans tenir compte de la nature du site. Hou et ses collaborateurs

utilisé un paramètre $U = 4,08$ eV et $J = 0,79$ eV pour Co, $U = 4,22$ eV et $J = 0,80$ eV pour Fe [30].

Tableau IV.6. Comparaison du paramètre U_{eff} de Hubbard calculé avec les résultats théoriques disponibles

CoFe₂O₄	Hubbard parameter U_{eff} (eV)=U-J
Co (T _d)	3.29 3.29 [30,39],3.94 [81],3 [25],5 [82],3.61 [83], 4.5 [84]
Fe (T _d)	2.82 3.42 [30,39],3.94 [81], 3 [25], 5 [82], 3.61 [83], 4.00 [84]
Co (O _h)	3.97 3.29 [30,39],3.94 [81],3 [25],5 [82],3.61 [83],6.5 [84]
Fe (O _h)	3.37 3.42 [30,39],3.94 [81],3 [25],5 [82],3.61 [83],3.50 [84]

Nous avons calculé l'énergie totale E des structures des composés $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en fonction du volumes V en utilisant les approximations GGA et GGA+U et nous avons ajusté les données obtenues à l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [40], nous avons obtenu les paramètres d'état d'équilibre, tels que le paramètre du réseau et le module de compressibilité, qui sont présentés dans le Tableau IV.7 et comparés aux données expérimentales et théoriques [30,43,45–50,69,85].

Les paramètres structuraux internes (u , u , u) et les constantes de réseau obtenues à partir de la minimisation des positions internes et de l'optimisation du volume ont été comparés aux résultats précédents disponibles et ils sont en excellent accord avec les données rapportées. [30,47,48]. Il est à noter que le paramètre de position u calculé le long de l'axe x est légèrement différent de celui le long des axes y et z .

La Figure (IV.26) présente la variation de l'énergie totale par rapport au volume des composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ ($y = 0$ et $y = 1$), on peut voir que l'état

ferrimagnétique est le plus stable. Ceci est en excellent accord avec les résultats obtenus à partir des données de diffraction du composé CoFe_2O_4 . Le CoFe_2O_4 est un composé ferromagnétique sous la température de Curie 860 K. On retrouve la même situation dans les ferrites de manganèse où l'interaction d'échange est dominée par le super-échange A-B antiferromagnétique [86].

Dans les ferrites de cobalt, les cations métalliques sont séparés par un anion d'oxygène et comme la distance entre les ions métalliques est trop grande, il a été suggéré qu'il y a un super échange entre les cations métalliques par l'ion d'oxygène [87,88].

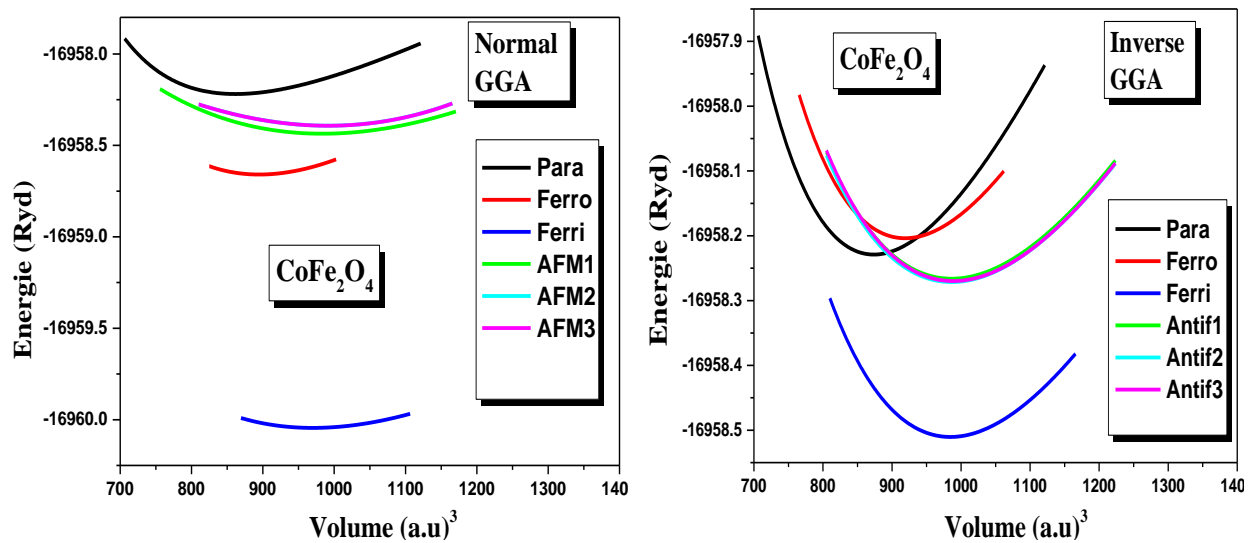


Tableau IV.7: Constantes du réseau calculées a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa), et les paramètres structuraux internes u et le volume V_0 de la cellule conventionnelle des composés spinelles $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en utilisant GGA et GGA+U comparés par rapport aux données théoriques et expérimentales disponibles

y		$a(\text{Å})$	(u, u, u) oxygen	$V_0((a.u)^3)$	$B(\text{GPa})$
0	GGA	8.315 8.308 [30]	(0.256,0.256,0.256) (0.25,0.25,0.25) [85]	3880.02	135.9
	GGA+U	8.486	(0.256,0.256,0.256)	4124.97	171.8
0.125	GGA	8.317	(0.267,0.267,0.242)	3882.69	142.8
	GGA+U	8.505	(0.267,0.267,0.242)	4152.08	189.3
0.25	GGA	8.322 8.334 [30]	(0.255, 0.255, 0.261)	3883.38	114.7
	GGA+U	8.485	(0.255, 0.255, 0.261)	4122.98	155.2
0.375	GGA	8.327	(0.269,0.254,0.254)	3885.53	144.1
	GGA+U	8.514	(0.269,0.254,0.254)	4165.13	160.1
0.5	GGA	8.332 8.336 [30]	(0.261,0.253, 0.255)	3888.05	115.0
	GGA+U	8.482	(0.261,0.253, 0.255)	4118.76	207.2
0.625	GGA	8.333	(0.258,0.258,0.252)	3906.11	145.3
	GGA+U	8.501	(0.258,0.258,0.252)	4145.90	157.1
0.75	GGA	8.343 8.355 [30] 8.381 [69]exp 8.294 [49]exp	(0.265,0.267,0.250)	3935.25	154.2
	GGA+U	8.462	(0.265,0.267,0.250)	4088.98	215.3
0.875	GGA	8.347	(0.256,0.253,0.272)	3937.23	160.9
	GGA+U	8.466	(0.256,0.253,0.272)	4094.74	172.6
1	GGA	8.351 8.385 [43]exp 8.384 [30] 8.40 [47] 8.379 [48]	(0.252,0.255,0.255)	3938.74	169.1 211.0
	GGA+U	8.4517 8.463 [45] 8.463 [49] 8.390 [50]exp	(0.252,0.255,0.255)	4074.04	174.01 172.3 [45] 171.4 [46]

IV. 2.2.2. Moments magnétiques des composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ calculés à l'aide des approximations GGA et GGA + U

Les moments magnétiques calculés des ions Co et Fe, ainsi que leurs moments magnétiques totaux sont indiqués dans le Tableau IV.8. Il montre que le moment magnétique total diminue avec l'augmentation de y , conformément à l'observation expérimentale de Nlebedim et ses collaborateurs [32], qui a montré que la magnétisation de saturation augmente avec l'augmentation de la température, ce qui implique qu'il y a un échange d'ions Co sur les sites octaédriques avec les ions Fe sur les sites tétraédriques.

Les cations sur les sites A et leurs moments magnétiques sont alignés antiparallèle à l'aimantation du sous-réseau B telle qu'elle est calculée et représentée dans le Tableau IV.8. Ce qui est en excellent accord avec les études de Mossbauer [89]. Comme les cations de la structure du spinelle sont séparés les uns des autres par des anions d'oxygène, empêchant ainsi efficacement le chevauchement direct entre les orbitales cationiques, l'interaction d'échange direct semble faible.

Le moment magnétique total du spin diminue de façon linéaire avec y de $7,00 \mu_B$ pour $y = 0$ jusqu'à $3,00 \mu_B$ pour $y = 1$ par unité de formule. La redistribution des Co^{+2} entre les sites octaédriques et tétraédriques conduit à une amélioration des moments magnétiques. Expérimentalement, les matériaux considérés ne présentent pas d'inversion complète, alors que le degré exact d'inversion dépend du traitement thermique effectué lors de la préparation de l'échantillon et peut varier entre $y=0,76-0,93$ [90,91].

Dans la configuration de Néel, les moments magnétiques des atomes sur les sites tétraédriques Fe (T_d) et Co (T_d) et les atomes aux sites octaédriques Fe (O_h) et Co(O_h) sont antiparallèles. D'après le Tableau IV.8, ces résultats que nous avons obtenus se concordent bien avec les résultats obtenus par Hou et ses collaborateurs [30].

Tableau IV.8: Moments magnétiques calculés des composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}$
 O_4 avec $0 \leq y \leq 1$ en utilisant les approximations GGA et GGA + U.

y	Approximations	Co (Td)	Co (Oh)	Fe (Td)	Fe (Oh)	M _{total}
0	GGA	-2.34			3.45	5.01
	GGA+U	-2.40 -2.42 [30] -2.45 [47] -2.58 [48]			4.11 4.12 [30] 4.06 [47] 4.13 [48]	7 7 [30]
0.125	GGA	-2.1	0.02	-3.22	3.28	2.7
	GGA+U	-3.86	2.79	-2.4	4.07	6.50
0.25	GGA	-2.31	0.23	-3.4	3.47	4.51
	GGA+U	-2.4 -2.44 [30]	2.63 2.67 [30]	-3.8 -3.96 [30]	4.05 4.13 [30]	5.92 6 [30]
0.375	GGA	-2.22	0.03	-3.4	3.57	2.42
	GGA+U	-2.4	2.5	-3.8	4.0	5.25
0.5	GGA	-2.28	2.05	-3.45	3.53	2.81
	GGA+U	-2.4 -2.44 [30]	2.8 2.64 [30]	-3.8 -3.96 [30]	4.01 4.12 [30]	4.84 5 [30]
0.625	GGA	-2.21	0.223	-3.30	3.38	2.18
	GGA+U	-2.4	2.4	-3.8	3.99	4.25
0.75	GGA	-2.24	2.17	-3.40	3.53	2.005
	GGA+U	-2.50 -2.43 [30]	2.5 2.62 [30]	-3.85 -3.97 [30]	4 4.11 [30]	3.70 4 [30]
0.875	GGA	-2.28	2.15	-3.47	3.51	1.09
	GGA+U	-2.5	2.57	-3.8	4.0	3.00
1	GGA		2.44	-3.33	3.56	3
	GGA+U		2.63	-3.88	4.03	3
			2.61 [30]	-3.97 [30]	4.10 [30]	3 [30]
			2.58 [48]	-3.51 [47]	4.05 [47]	3 [48]
		2.58 [56]	-4.11 [48]	4.10 [48]	3 [56]	
			-3.93 [56]	4.08 [56]		
0.69	Experimental	-3.08 [92]	3.21 [92]	-3.08 [92]	3.21 [92]	
0.79	Experimental					3.4 [71]
0.96	Experimental					3.9 [71]

IV. 2.2.3. Les distances et les angles interatomiques et les paramètres cristallins des composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$

L'interaction entre les ions Fe^{3+} - Co^{2+} est fortement antiferromagnétique (A)-O-(B) dans le spinelle normal, les liaisons des structures ont un angle $(\text{T}_d)\text{-O-Fe}(\text{O}_h) \sim (123,07^\circ)$, cette valeur est perturbée par la présence d'inversion cationique. Les angles $\text{Co}(\text{T}_d)\text{-O-Fe}(\text{O}_h)$ et $\text{Co}(\text{T}_d)\text{-O-Co}(\text{O}_h)$ sont balancées de 120° à 130° , tandis que le couplage entre deux ions octaédriques voisins est ferromagnétique. Les angles $\text{Fe}(\text{O}_h)\text{-O-Fe}(\text{O}_h)$ et $\text{Co}(\text{O}_h)\text{-O-Fe}(\text{O}_h)$ sont dans l'intervalle de 88° - 98° et beaucoup plus faible. L'angle (B)-O-(B) est ~ 93.0506 et varie avec y . Les interactions A-A sont plus faibles. Le Tableau IV.9 montre les détails des différents longueurs et angles de liaison, ce qui permet de voir de près les structures autour du tétraèdre et de l'octaèdre en $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$. Nous avons analysé les angles de liaison et les distances de liaison calculée à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U et présentés dans le Tableau IV.9. En effet, les angles OBO et AOB s'écartent considérablement de leurs valeurs idéales de 90° et 125° pour les spinelles. Ceci est expliqué par l'écart de l'atome d'oxygène par rapport à sa position idéale de 0,25.

Tableau IV.9 : Distances interatomiques (Å) et les angles sélectionnés des composés(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet} (Co_yFe_{2-y})_{Oct} O₄ avec 0 ≤ y ≤ 1 en utilisant GGA et GGA+U.

Interatomique (Å) Y		Fe (Oh)-O	Co (Ta)-O	Co (Ta)-Fe (Oh)	Fe (Oh)-Fe (Oh)
0	GGA	2.02	1.9	3.4	2.9
	GGA+U	2.06 2.04 [93]	1.9 1.86 [94]	3.5	3
0.125	GGA	2.1	1.9	3.1	3
	GGA+U	2	1.9	3.4	2.9
0.25	GGA	2	1.9	3.5	2.9
	GGA+U	2	1.9	3.4	2.9
0.375	GGA	2.1	1.9	3.5	2.9
	GGA+U	2	1.9	3.4	2.9
0.5	GGA	2	1.9	3.4	2.9
	GGA+U	2	1.9	3.4	2.9
0.625	GGA	2.1	2.1	3.5	2.9
	GGA+U	2	1.9	3.4	2.9
0.75	GGA	2	1.9	3.5	2.9
	GGA+U	2	1.9	3.4	2.9
0.875	GGA	2.1	1.9	3.4	2.9
	GGA+U	2	1.9	3.4	2.8
1	GGA	2	/	/	2.9
	GGA+U	2.06 2.05 [94] 2.04 [93,95] 2.02 [94]	/	/	2.9 2.09 [94]
Angles ⁰		Co (Ta)-O-Co (Oh)	Co (Oh)-O-Fe (Oh)	Fe (Oh)-O-Fe (Oh)	Co (Ta)-O-Fe (Oh)
0	GGA	/	/	93	123
	GGA+U	/	/	93	123
0.125	GGA	127.4	94.4	94.6	121.5
	GGA+U	127.4	94.4	94.6	121.6
0.25	GGA	122.8	94.5	93.5	121.6
	GGA+U	122.8	94.7	93.5	121.6
0.375	GGA	120.2	95.3	93.5	120.2
	GGA+U	121.5	95.4	93.5	122.6
0.5	GGA	120.5	95.1	96.4	119.4
	GGA+U	120.5	95.1	96.4	119.4
0.625	GGA	120.5	95.2	91.3	121.1
	GGA+U	120.5	95.4	91.6	123.3
0.75	GGA	121.1	95.2	92.1	121.8
	GGA+U	121.1	95	92.1	123.4
0.875	GGA	120.9	97.1	88.6	120.7
	GGA+U	120.9	96.4	89.1	120.7
1	GGA	/	92.1	92.6	/
	GGA+U	/	92.119	92.6	/

Les constantes du réseau calculées dans la GGA correspondent aux valeurs théoriques [78] presque parfaitement et bien en accord avec la littérature disponible ($y = 0$ et $y = 1$) et augmenter de façon monotone à mesure que le paramètre d'inversion augmente. Cette augmentation du paramètre du réseau, représentée sur la Figure (IV.27), s'écarte légèrement de la loi de Vegard (linéarité).

En désaccord avec l'étude de dépendance de la température de l'inversion cationique du composé MgFe_2O_4 , montre que la valeur du paramètre de réseau diminue avec l'augmentation d'inversion cationique y [96].

La variation des paramètres de position de l'oxygène u en fonction de paramètre d'inversion y a également été déterminée lors du calcul. Un fort écart par rapport à la linéarité est obtenu. Au fur et à mesure que le degré d'inversion augmente, on s'attend à ce que la liaison locale autour des sites des cations soit perturbée. Nous avons observé une oscillation de la distance moyenne de la liaison Fe-O autour du site octaèdre et la distance moyenne de la liaison Co-O autour du site tétraèdre, ce qui est cohérent avec la variation du paramètre u (voir Tableau IV.9).

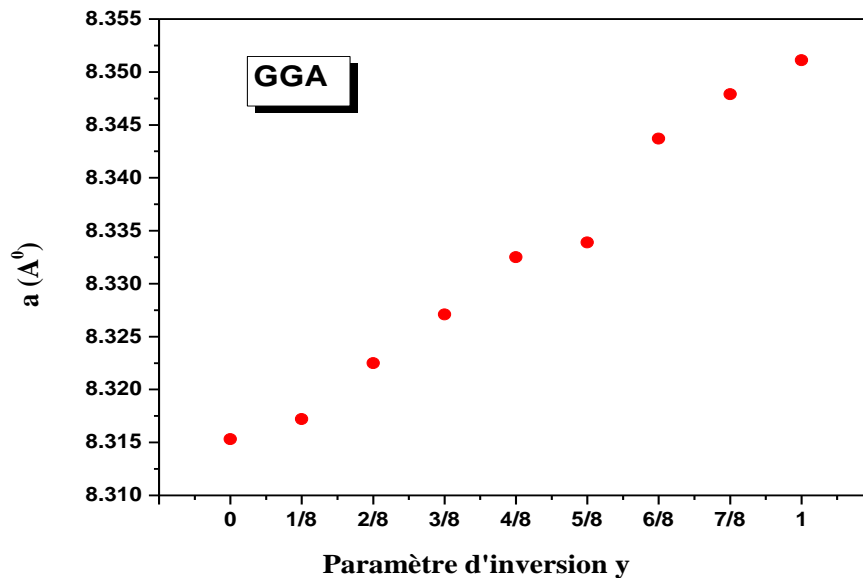


Figure (IV. 27) : Variation des constantes du réseau calculées en utilisant l'approximation GGA des composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en fonction du paramètre d'inversion y .

IV. 2.3. Propriétés électroniques et l'interaction magnétique des composés $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$:

Dans cette partie, nous étudierons l'effet du paramètre d'inversion sur la structure des bandes des composés $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$. Nous avons effectué les calculs de la structure électronique dans la phase ferrimagnétique. Le calcul de la structure de bande à l'aide de la GGA révèle une structure de bande métallique ou demi-métallique, respectivement dans la structure spinelle normale de ferrite de cobalt ($y=0$), la structure partiellement inversée ($y=0,125-0,875$) et pour le spinelle inverse ($y=1$)

Le caractère métallique du DOS persiste après l'introduction d'un désordre cationique dans la structure. Cela est dû au fait que les électrons d du cobalt et du fer dans les composés $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ sont fortement corrélés et ne peuvent pas être décrits de manière adéquate dans le cadre des approximations GGA et GGA+U, a correctement décrit le composé spinelle .

IV. 2.3.1. Structure de bandes des composés $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$

Le calcul de la structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques des composés spinelles et, en particulier, dans la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique. En utilisant des calculs de la structure électronique, on peut concevoir des matériaux pour des applications spintroniques spécifiques.

Pour cela, nous étudions les structures de bandes des alliages quaternaires $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$. Les calculs de la structure de bandes ont été effectués dans la base de DFT dans les approximations GGA et GGA+U. Par conséquent, les calculs de la structure de bandes doivent être effectués très soigneusement, les propriétés magnétiques ne peuvent pas être expliquées correctement. La raison a été trouvée dans une sous-estimation de la corrélation électron-site. Nous avons également utilisé les calculs GGA + U dans le but d'améliorer les valeurs des gaps et pour confirmer la demi-métallicité de certaines valeurs de paramètre d'inversion nous avons besoin de calculer le gap qui est la différence entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs, le spectre

est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction qui sont séparées par une bande interdite ou gap. Nous avons donc calculé la structure de bande (BS) pour les spins majoritaires et minoritaires

Pour la structure spinelle normale ($y=0$) la structure de bandes montre un gap indirect de valeur 2.42 eV pour les spins majoritaires, on a un gap direct de valeur 0.93 eV pour les spins minoritaires (voir Figure (IV. 29-b₀)). Dans la structure spinelle mixte $y=0.125$ la structure de bandes montre un gap indirect de valeur 0.7 eV pour les spins majoritaires et gap indirect de valeur 0.2 eV pour les spins minoritaires (voir Figure (IV. 29-b₁)). Pour $y=0.875$ la structure de bandes montre un gap indirect de valeur 0.56 eV pour les spins majoritaires et gap indirect de valeur 0.43 eV pour les spins minoritaires (voir Figure (IV. 29-b₇)). Dans la structure spinelle inverse ($y=1$) à un gap indirect de valeur 1.83 eV pour les spins majoritaires et un gap direct de valeur 0.77 eV (voir Figure (IV. 29-b₈)). Donc pour $y=0, 0.125, 0.875$ et 1 les composés sont des semi-conducteurs.

Pour $y=0.25$ la structure de bandes des électrons montre un caractère demi-métallique car la structure de bandes montre un gap indirect de valeur 0.31 eV pour les spins majoritaires et un métal pour les spins minoritaires (voir Figure (IV. 29-b₂)).

Pour $y=0.375, 0.5, 0.625, 0.75$: Pour la bande de spins majoritaires et la bande de spins minoritaires on a ce qu'on appelle un semi-conducteur avec un intervalle nul ou gapless (Voir Figure (IV. 28)). Cette structure de bandes particulière suggère qu'il existe une forte différence de conductivité pour les électrons de spins minoritaires et majoritaires. Suivant la classification de Wang et ses collaborateurs [97], le comportement à bande interdite nulle des électrons minoritaires convertit le caractère semi-conducteur avec un intervalle nul, en un ferromagnétique demi-métallique sans intervalle (voir Figure (IV. 28)). Les valeurs obtenues pour le gap énergétique sont présentées dans le Tableau IV.10 avec les données disponibles.

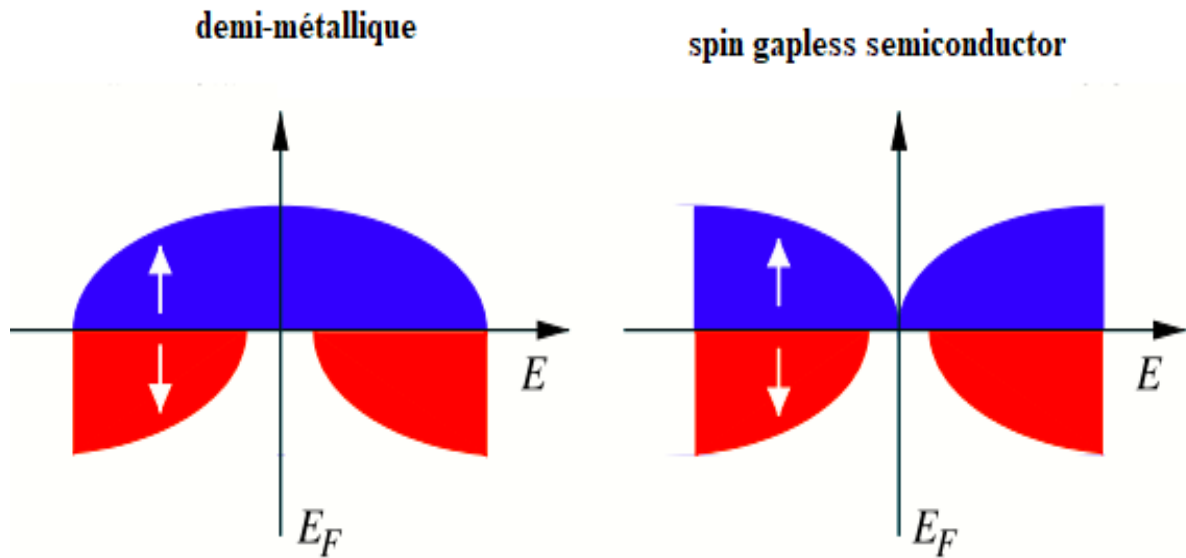
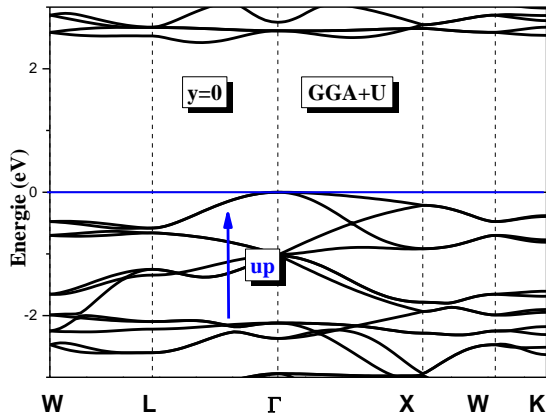
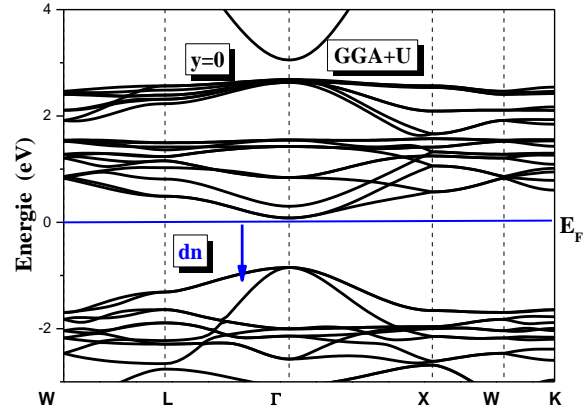


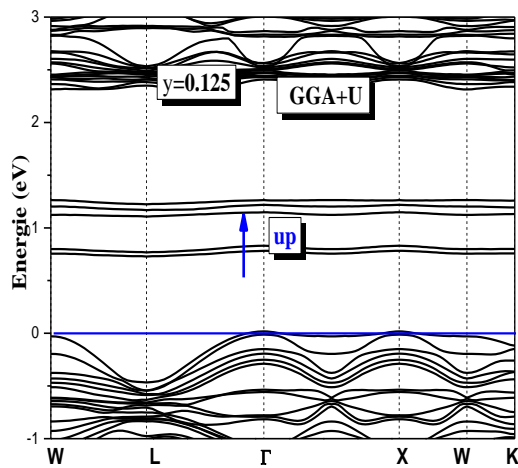
Figure (IV. 28): Représentation schématique de la densité d'états d'un système demi-métallique (panneau de gauche) et semi-conducteur avec un intervalle nul (gapless semiconductor) (panneau de droite). En bleu indique les états des spins majoritaires, en rouge indique les états de spins minoritaires [98].



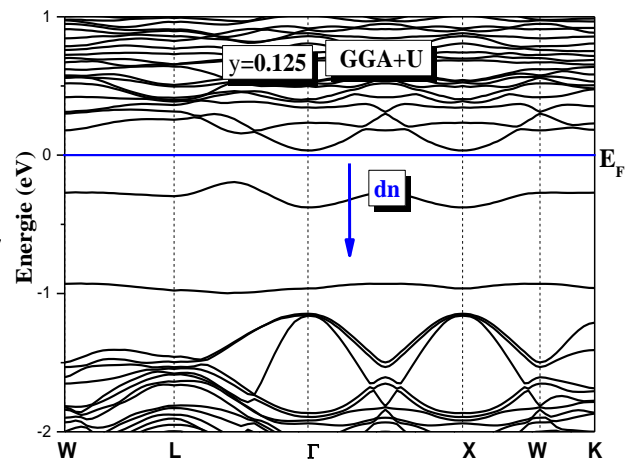
a₀) $y=0$ états de spins majoritaires



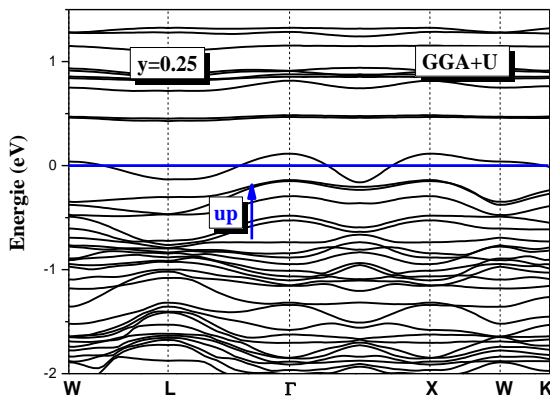
b₀) $y=0$ états de spins minoritaires



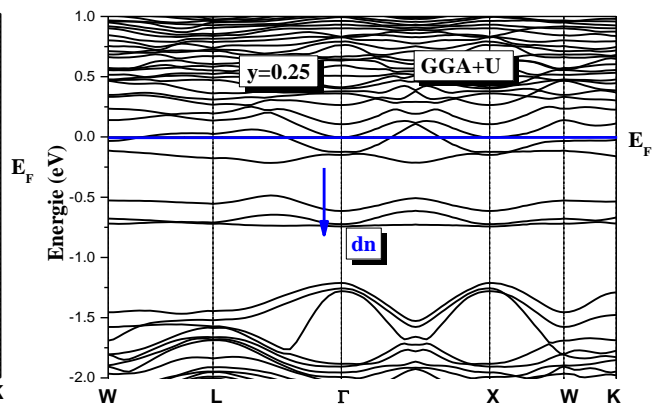
a₁) $y=0.125$ états de spins majoritaires



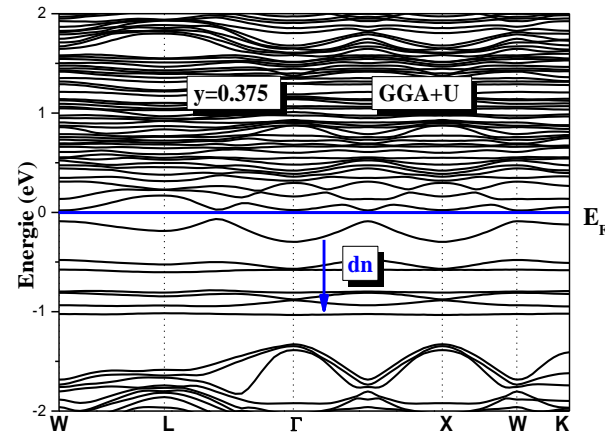
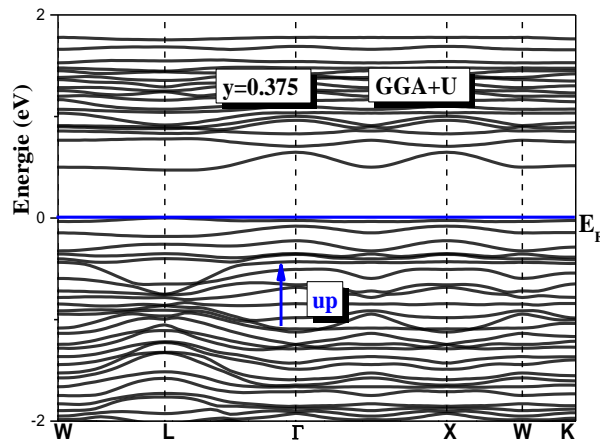
b₁) $y=0.125$ états de spins minoritaires



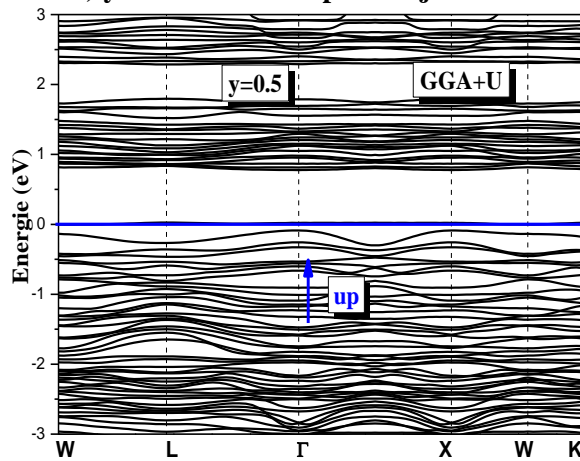
a₂) $y=0.25$ états de spins majoritaires



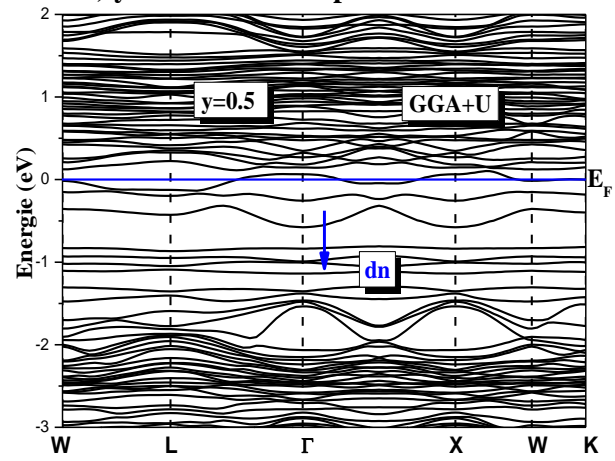
b₂) $y=0.25$ états de spins minoritaires



a₃) $y=0.325$ états de spins majoritaires

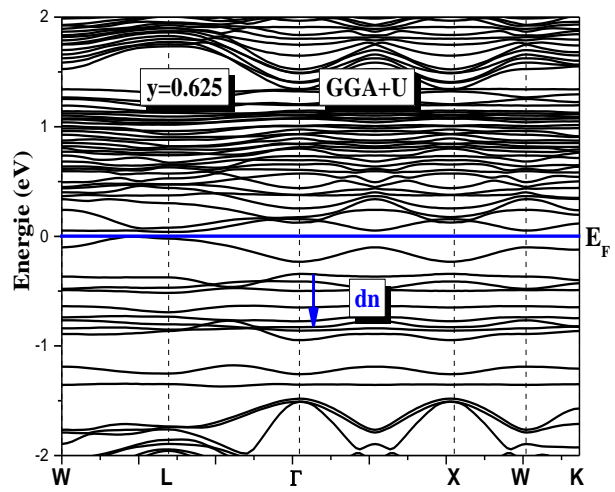
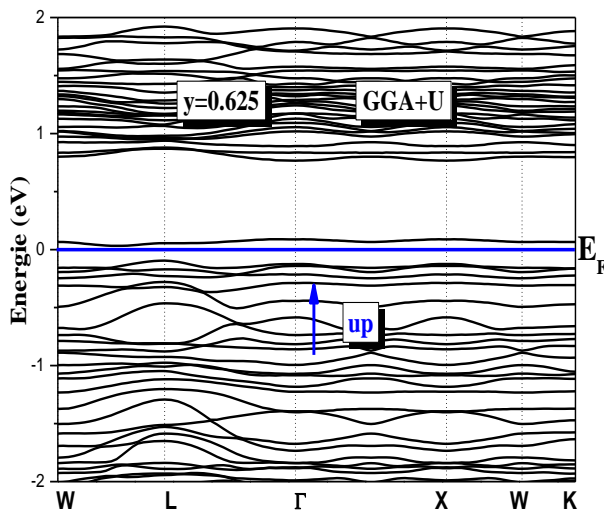


b₃) $y=0.325$ états de spins minoritaires



a₄) $y=0.5$ états de spins majoritaires

b₄) $y=0.5$ états de spins minoritaires



a₅) $y=0.625$ états de spins majoritaires

b₅) $y=0.625$ états de spins minoritaires

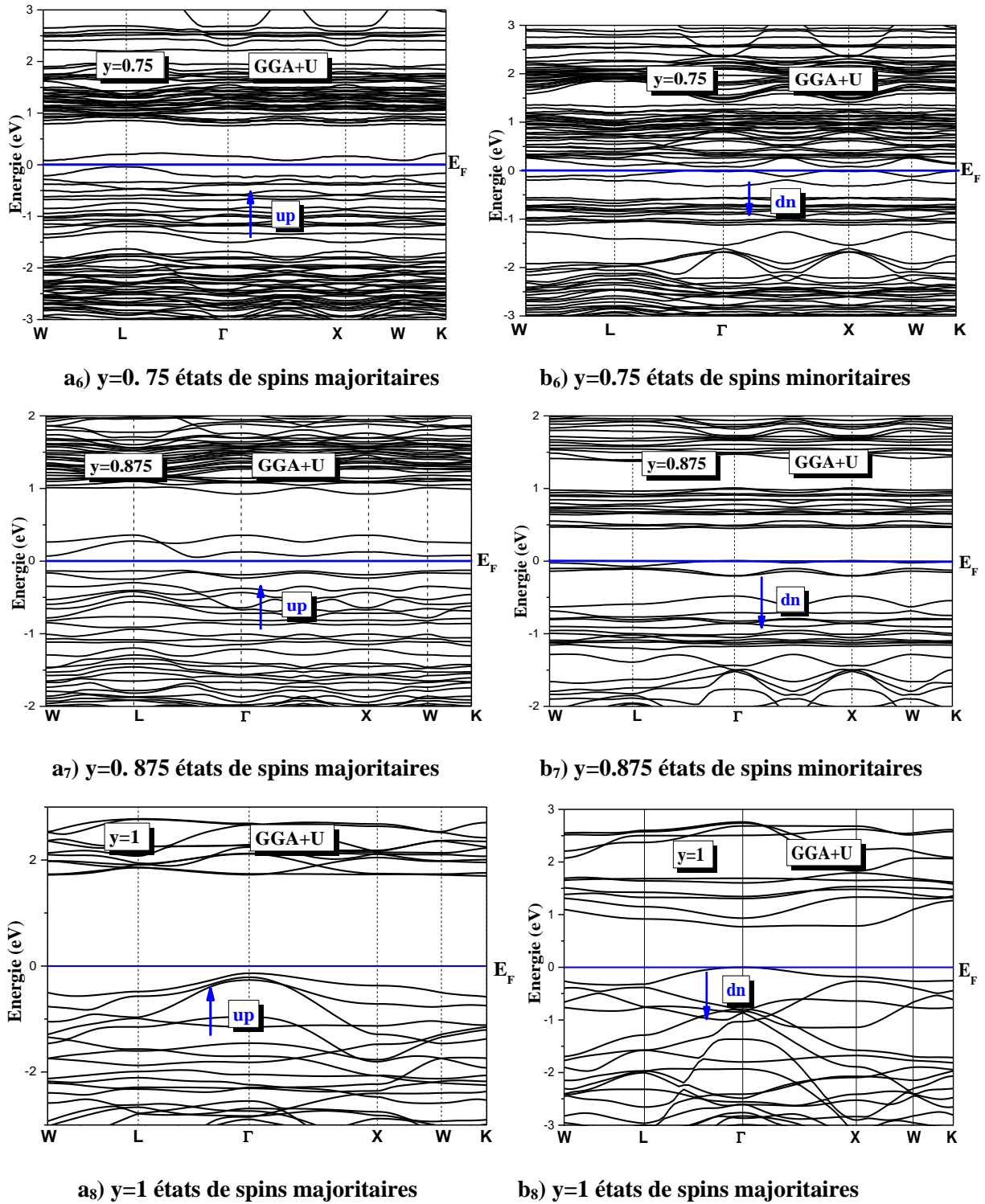


Figure (IV. 29) : Structure de bandes pour les composés spinelles

$(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ calculée par GGA+U.

Tableau IV.10: Gap d'énergie E_g (eV) des composés spinelle $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en utilisant l'approximation GGA + U.

Paramètre d'inversion y	Gap énergétique (eV) Spins majoritaires	Gap énergétique (eV) Spins minoritaires
y=0 (normal)	2.42	0.93
y=0.125	0.709	0.207
y=0.25	0.313	/ 0.08 [30]
y=0.375	0.461	0.14
y=0.5	0.75	0.04 0.16 [30]
y=0.625	0.67	0.02
y=0.75	0.50	0.07 0.30 [30]
y=0.875	0.56	0.43
y=1(Inverse)	1.83 1.2 [54] 1.42 [55]	0.77 0.72 [30] 0.52 [47] 0.80 [48] 0.63 [56]

On constate que le gap d'énergie pour les spins majoritaires est supérieur à la valeur des spins minoritaires et qu'il varie de 2,42 eV pour $y=0$ à 1,83 eV pour $y=1$ suivant l'équation : $E_g = 6.17 \cdot 10^{-4}y^5 - 0.001y^4 - 0.14y^3$ (voir Figure (IV. 30)).

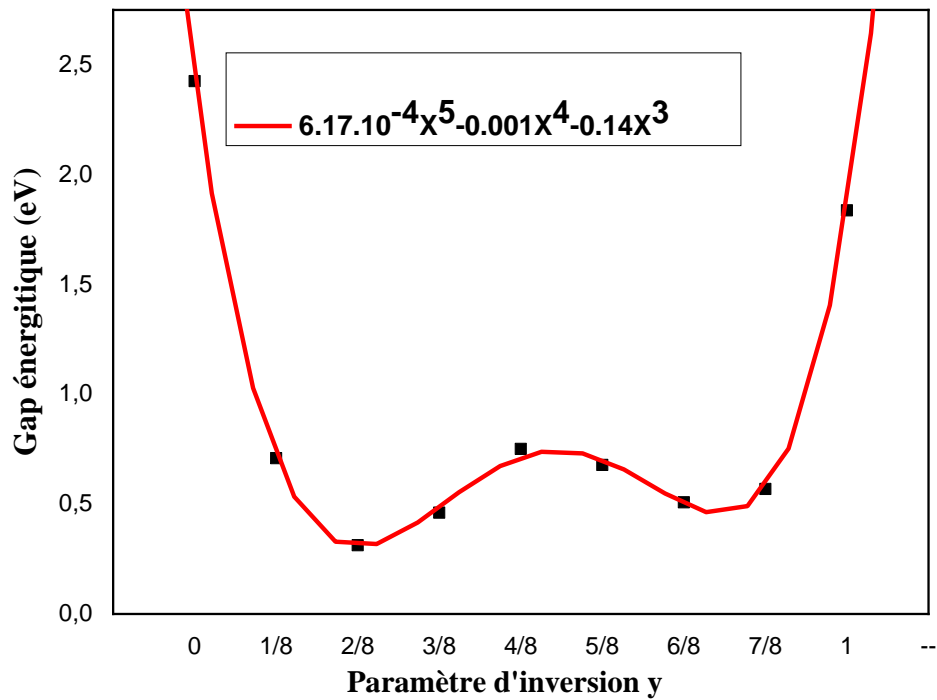


Figure (IV. 30). Variation du gap énergétique en fonction du paramètre d'inversion y en utilisant GGA des composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$

IV. 2.3.2. Densité d'états électroniques des composés $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$

La densité d'états (DOS) totale pour $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ dans la phase ferrimagnétique avec les DOS projetés des atomes de cobalt et de fer dans les sites O_h et T_d sont montrés dans la figure (IV.29). La présence d'ions de métaux de transition entraîne l'apparition de bandes étroites supplémentaires, généralement situées dans le gap énergétique.

Les densités d'états (DOS) projetée de la ferrite de cobalt données par GGA+U sont comparées dans la Figure (IV. 31). D'après le Tableau IV.10 et la Figure (IV.2) (Partie I), il est clair que nos résultats calculés correspondent à une configuration typique à haut-spin (séparation d'échange relativement forte) pour les ions Co et Fe sur les sites tétraédriques et octaédriques, où trois et cinq électrons non appariés sont attendus par Co^{+2} et Fe^{+3} , respectivement, conduisant à un moment magnétique final de $7\mu\text{B}$ par formule CoFe_2O_4 pour la structure spinelle normale idéale. Les niveaux e_g de l'ion Co sont complètement remplis sur les sites tétraédriques, tandis que les niveaux t_{2g} sont à moitié remplis par les électrons non appariés de l'ion Co^{+2} . Pendant ce temps, les niveaux t_{2g} et e_g de Fe^{+3} sur les sites tétraédriques et octaédriques sont à moitié occupés par les électrons non appariés, comme le montre schématiquement la Figure (IV.2) (Partie I) et la Figure (IV. 31).

La Figure (IV. 31) montre également que la ferrite de cobalt dans la structure spinelle normale est métallique dans le calcul GGA et devient semi-conducteur avec une bande interdite de 2.42 eV lorsque U est appliqué. Pour $x = 0,25$, il y a trois ions tétraédriques et un ion octaédrique Co^{+2} , et un ion tétraédrique et sept ions octaédriques Fe^{+3} dans la cellule unitaire. Les spins des sites tétraédriques sont antiparallèles à ceux des sites octaédriques dans la structure spinelle. La configuration électronique préférée est calculée comme suit. Chaque ion Co^{+2} tétraédrique contient trois électrons non appariés aux niveaux t_{2g} , tandis que l'ion Co^{+2} octaédrique contient un électron non apparié aux niveaux t_{2g} et deux électrons non appariés aux niveaux e_g , respectivement. Chaque ion Fe^{+3} tétraédrique ou octaédrique contient cinq électrons non appariés aux niveaux e_g et t_{2g} , comme le montre schématiquement la Figure (IV.2) (Partie I), ce qui donne une configuration de spin finale de $6\mu\text{B}$ par unité de CoFe_2O_4 . La même explication peut être appliquée au spinelle avec $y = 0.5$ et $y = 0.75$, présentant une configuration de spin finale de $5\mu\text{B}$ et $4\mu\text{B}$ par unité de CoFe_2O_4 , respectivement.

Une situation similaire se retrouve dans les spinelles à $y = 0.50$ et à $y = 0.75$. Dans le cas de $y = 0.5$, il montre que $y=0.5$ est semi-conducteur avec intervalle nul avec une bande interdite de 0.75 eV. Dans le cas de $y= 0.75$, il montre que la structure de 0.75 est semi-conductrice avec intervalle nul avec une bande interdite de 0.5 eV. Il convient de noter que les systèmes sont toujours semi-conducteurs avec intervalle nul pour les configurations de spins minoritaires pour un y donné. Dans le cas du spinelle inverse idéal à $y = 1$, le PDOS (Figure (IV. 31)) indique que le Co est dans l'état $+2$ et que le Fe est dans l'état $+3$ sur les sites tétraédriques et octaédriques. Puisque le spin dans les sites tétraédriques est toujours antiparallèle à celui des sites octaédriques, le moment magnétique de Fe^{+3} est annulé, laissant la seule contribution nette de Co^{+2} , ce qui donne un moment magnétique final de $3\mu_B$ par formule $CoFe_2O_4$.

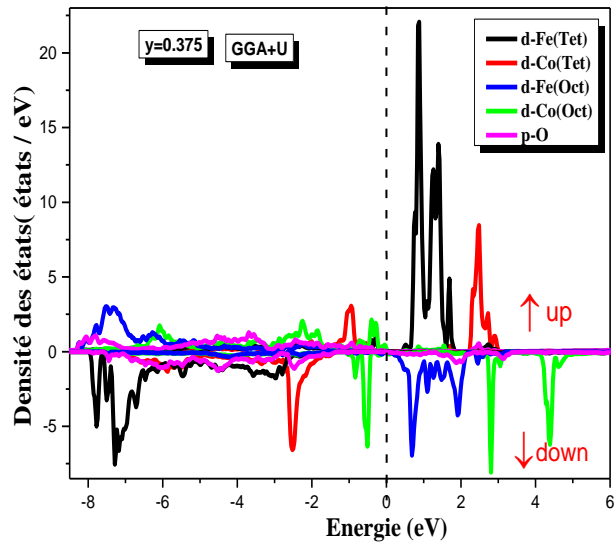
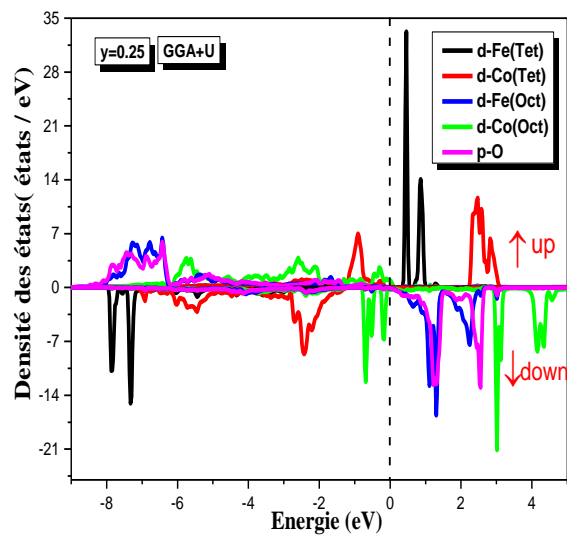
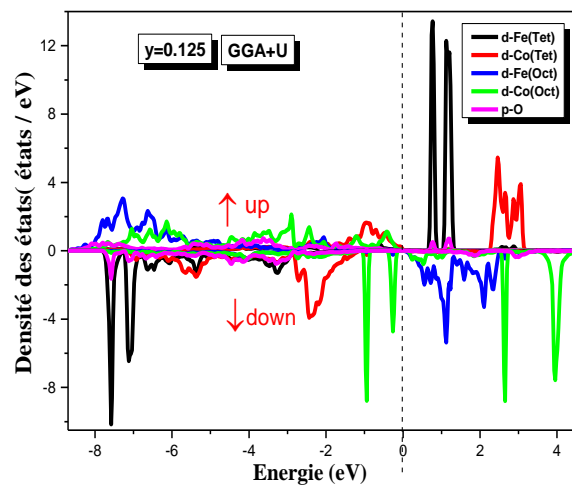
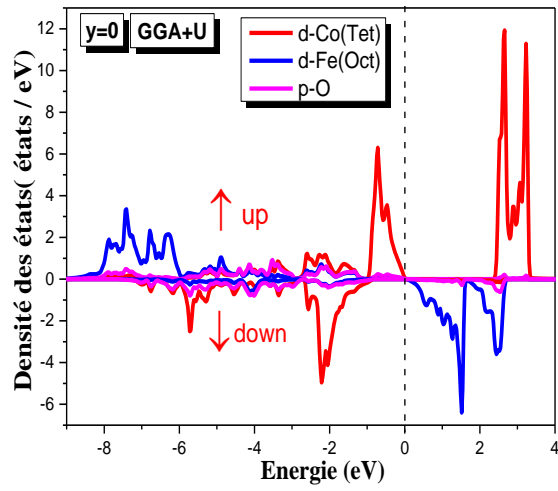
La structure électronique calculée pour $(Co_{1-y} Fe_y)_{Tet} (Co_y Fe_{2-y})_{Oct} O_4$ montre que les composés ($y=0.5, 0.625$ et $y=0.75$) ont un caractère semi-conducteur avec un intervalle nul (spin gapless semiconductors) (voir Figure (IV. 28)). Cependant ($y=0.25$) est un demi-métal. Le $CoFe_2O_4$ stœchiométrique présente un gap énergétique d'environ $0,5-0,6$ eV lors des mesures de conductivité [99]. Les estimations des bandes interdites des ferrites de spinelle sont rares et varient sur une large gamme de $0,11$ à $1,5$ eV pour $CoFe_2O_4$ [100]. Nous notons qu'un gap d'énergie de $0,47$ eV a été obtenu pour $CoFe_2O_4$ dans des études précédentes en utilisant l'approximation GGA+U. Nous avons trouvé un gap d'énergie de spins minoritaires égal à $0,77$ eV dans la spinelle inverse de $CoFe_2O_4$ est en bon accord avec les mesures électroniques et en accord raisonnable avec des valeurs théorique de 0.8 eV [48] et 0.63 eV [47]. J. A. Moyer est prouvé que les changements de la contrainte épitaxiale de $CoFe_2O_4$ [101] entraînent une variation du paramètre de désordre cationique, et donc que ces changements affectent la valeur de la bande interdite [98].

La Figure (IV.29) montre le DOS dans la phase ferrimagnétique des composés $(Co_{1-y} Fe_y)_{Tet} (Co_y Fe_{2-y})_{Oct} O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$. Aucune différence substantielle dans la structure électronique pour les différentes distributions cationiques n'a été observée, sauf la disparition de la bande interdite dans la chaîne des spins minoritaires ($E_g=0$) pour $y=0.5, 0.625$ et $y=0.75$ de sorte que les spinelles se comportent comme des gapless -semi-conducteurs ou comme un demi-métal pour $y=0.25$. Ce gap se produit entre les états du Fe et les bandes de valence supérieures du

Co-d et de l'oxygène p. L'échange progressif des cations Co^{2+} du site A avec les cations Fe^{3+} du site B avec une inversion croissante est reflété dans le DOS par une intensité décroissante des pics $\text{Co}(\text{T}_d)\text{-d}$ et $\text{Fe}(\text{O}_h)\text{-d}$ et une intensité croissante correspondante des pics $\text{Co}(\text{O}_h)\text{-d}$ et $\text{Fe}(\text{T}_d)\text{-d}$. Plusieurs des bandes d de Fe sur le site A et de Co sur le site B sont bien séparées et visibles.

Nos résultats ont montré que le sommet de la bande de valence pour le spinelle étudié $y=1$ est contribué principalement du Co-d dans le site octaédrique alors que pour le spinelle normal $y=0$ la contribution principale provient du Co-d dans le site tétraédrique. Pour $y=0.75$ et $y=0.875$, il y a une compétition entre les Co-d dans les deux sites. Cependant le minimum des bandes de conductivité est composé de Fe-d dans les sites tétraédriques sauf pour $y=0$, la contribution provient du site tétraédrique de Co-d.

Les moments magnétiques totaux et locaux calculés des ions Co et Fe, sont donnés dans le Tableau IV.8, pour les composés spinelles étudiés. Il est montré que le moment magnétique total diminue lorsque le paramètre d'inversion y augmente. L'interprétation de nos résultats indique que le moment magnétique total net diminue, et que les cations Co^{2+} et Fe^{3+} présentent toujours l'état de configuration de haut-spin, ce qui est observé expérimentalement avec l'augmentation de y . Nous notons que la correction de Hubbard a fortement influencé la distribution spatiale de la densité de magnétisation. Nous avons également observé une augmentation des moments magnétiques correspondant aux différentes positions des cations lors de l'utilisation de GGA+U, ce qui s'explique par la forte localisation des moments magnétiques par rapport à l'approximation GGA.



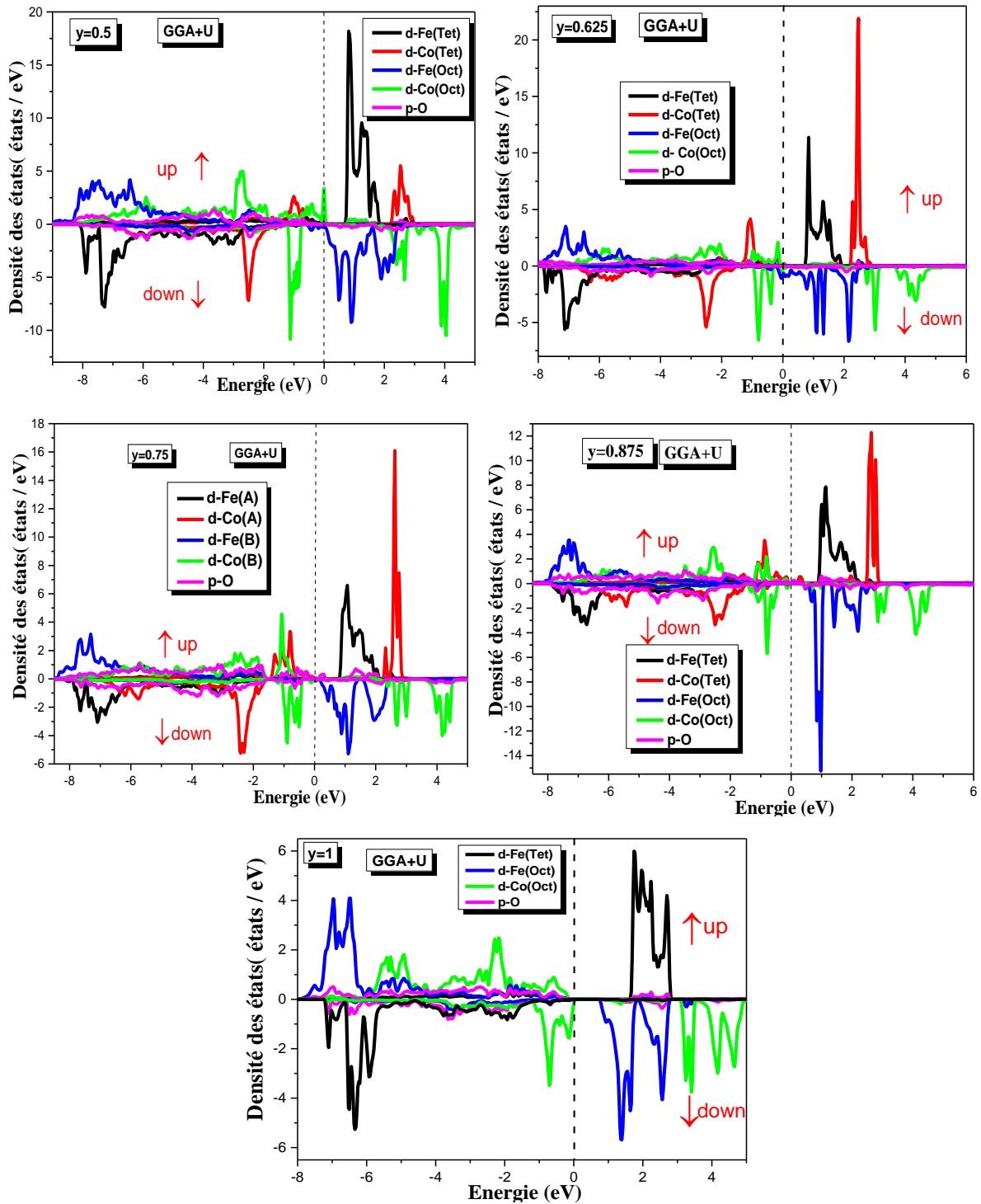


Figure (IV. 31) : Densités partielles des états obtenues avec GGA +U pour les spins up (majoritaires) et Down (minoritaires) des composés spinelles

$$(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4 \text{ avec } 0 \leq y \leq 1$$

IV. 2.4. Propriétés optiques des composés $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$

Afin de comprendre la corrélation entre les propriétés optiques des composés $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ ainsi que la distribution des cations dans les sites (O_h) et les sites (T_d), nous avons calculés la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ qui permet de déterminer les propriétés optiques avec $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont la partie réelle et la partie imaginaire de cette fonction, Ces parties sont calculées à l'aide des équations rapportés dans la référence [59].

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons des composés du spinelle $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ est présentée sur les Figures (IV.32 (a-d, f, h)).

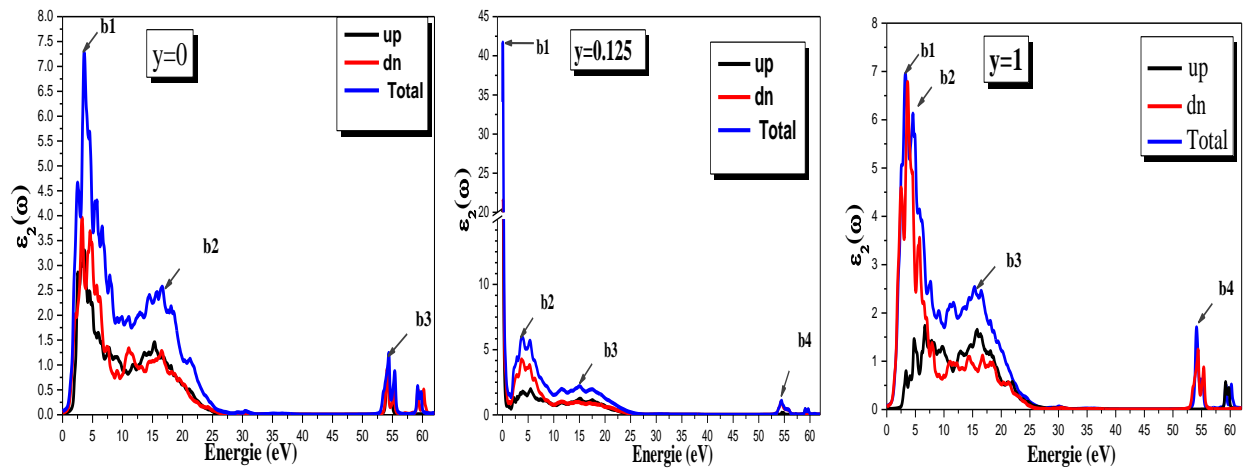
À partir de ces courbes, qui reflètent l'absorption de ces matériaux, on peut obtenir les différentes transitions interbandes. Comme les transitions sont faites entre des électrons de même spin, la transition entre les dipôles électriques est préservée. Cela nous a conduits à tracer les réponses optiques correspondant aux électrons de spins \uparrow (majoritaires) et spins \downarrow (minoritaires). Le spectre nous montre l'existence de pics d'absorption.

Pour $y=0$: trois pics d'absorption ont été identifiés, indiqués par b1, b2 et b3 qui sont situés aux énergies : 3.60 eV, 16.58 eV et 54.38 eV respectivement appartenant à la région de l'ultraviolet proche et lointain. Ces pics sont dus aux transitions électroniques de l'état minoritaire pour b1 et b3 et aux transitions électroniques de l'état majoritaire pour b2. Dans l'état majoritaire, le seuil d'absorption de la fonction diélectrique se situe à l'énergie 1.37 eV, ce point représente les transitions optiques directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Par identification avec la structure de la bande, cette énergie est supérieure à l'énergie directe minoritaire de la bande ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) (0.93eV). Quatre pics d'absorption, indiqués par b1, b2, b3 et b4, situés aux énergies : 3.60 eV et 5.51 eV et 18.08 eV et 54.38 eV respectivement, ont été identifiés pour le spinelle inverse ($y = 1$). Ces pics se trouvent dans la région de l'ultraviolet proche et lointain, l'origine de ces pics est toujours les transitions électroniques pour l'état majoritaire pour b1, b2, b4 et les transitions électroniques pour l'état minoritaire pour b3. Le seuil d'absorption (premier point critique) de la fonction diélectrique dans l'état minoritaire pour $y = 1$ se produit à une énergie de 2.40 eV ; ce point représente les transitions optiques directes entre

le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. En s'identifiant à la structure de la bande, ces énergies correspondent au gap optique direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$).

Pour $y = 0.125$: l'apparition d'un nouveau pic dans la région du proche ultraviolet. Ainsi, nous avons identifié quatre pics d'absorption voir (la Figure (IV.32.b)) situés aux énergies : 0.06 eV, 3.79 eV, 14.97 eV et 54.46 eV respectivement. Pour tous les paramètres d'inversion ($y=0.25-0.875$), on voit clairement sur les courbes que quatre pics d'absorption sont apparus, sauf pour $y = 0$, b1 est à 3.6 eV, pour $y = 0.375$ un pic apparaît à 0.1 eV, mais le reste du paramètre d'inversion, le pic b1, est dans la même position à environ 0.06 eV, le pic b2 est absent dans le spectre pour $y = 0$ (spinnelle normal), et apparaît à la position 3,79 eV pour $y=0,79$ et se décale pour $y = 1$ à 5.51 eV (spinnelle inverse). Alors que les deux pics b3 et b4 sont positionnés respectivement autour de 16 eV et 54 eV. La Figure (IV.32(e, g, k)) montre l'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons des composés du spinelle $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en utilisant l'approximation GGA+U.

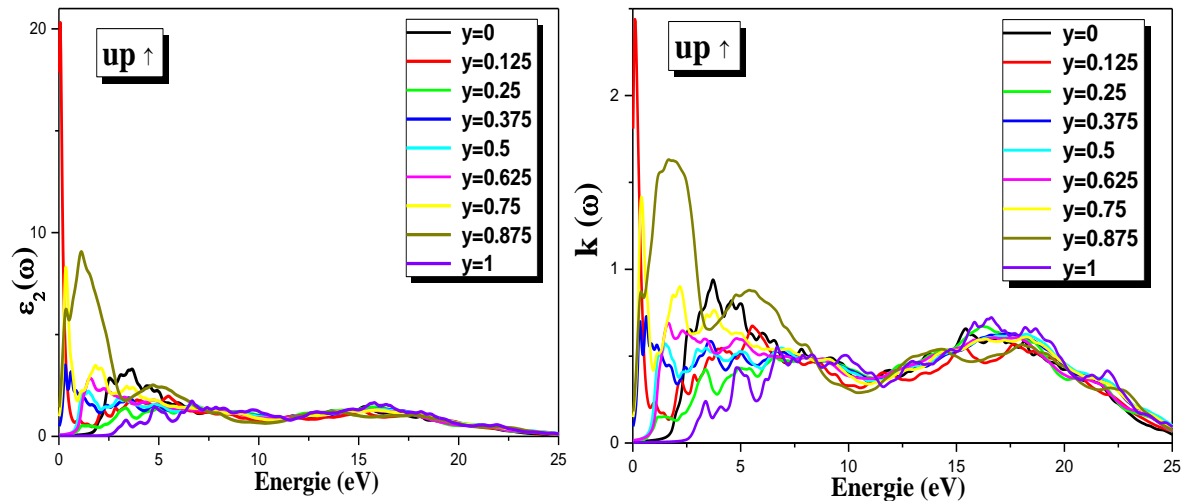
Pour $y = 0$: La valeur maximale est de 3.74 eV, ce qui permet principalement d'éviter les transitions interbandes en provenance des états minoritaires. Ce maximum appartient à la région proche de l'ultraviolet. Cette valeur de la position énergétique se déplace jusqu'à 5.02 eV pour $y=1$. Cependant, la même valeur est observée à 0.12 eV (pour $y=0.125, 0.25, 0.625$), 0.2 eV (pour $y=0.375$), 0.09 eV (pour $y=0.5, 0.625, 0.75$), qui appartient à la région infrarouge, provient principalement des transitions interbandes des états majoritaires. Ces énergies appartiennent à la région infrarouge, qui sont principalement dues aux transitions interbandes des états majoritaires. Ces valeurs correspondent à une valeur nulle de $\epsilon_1(\omega)$



a)

b)

c)



d)

e)

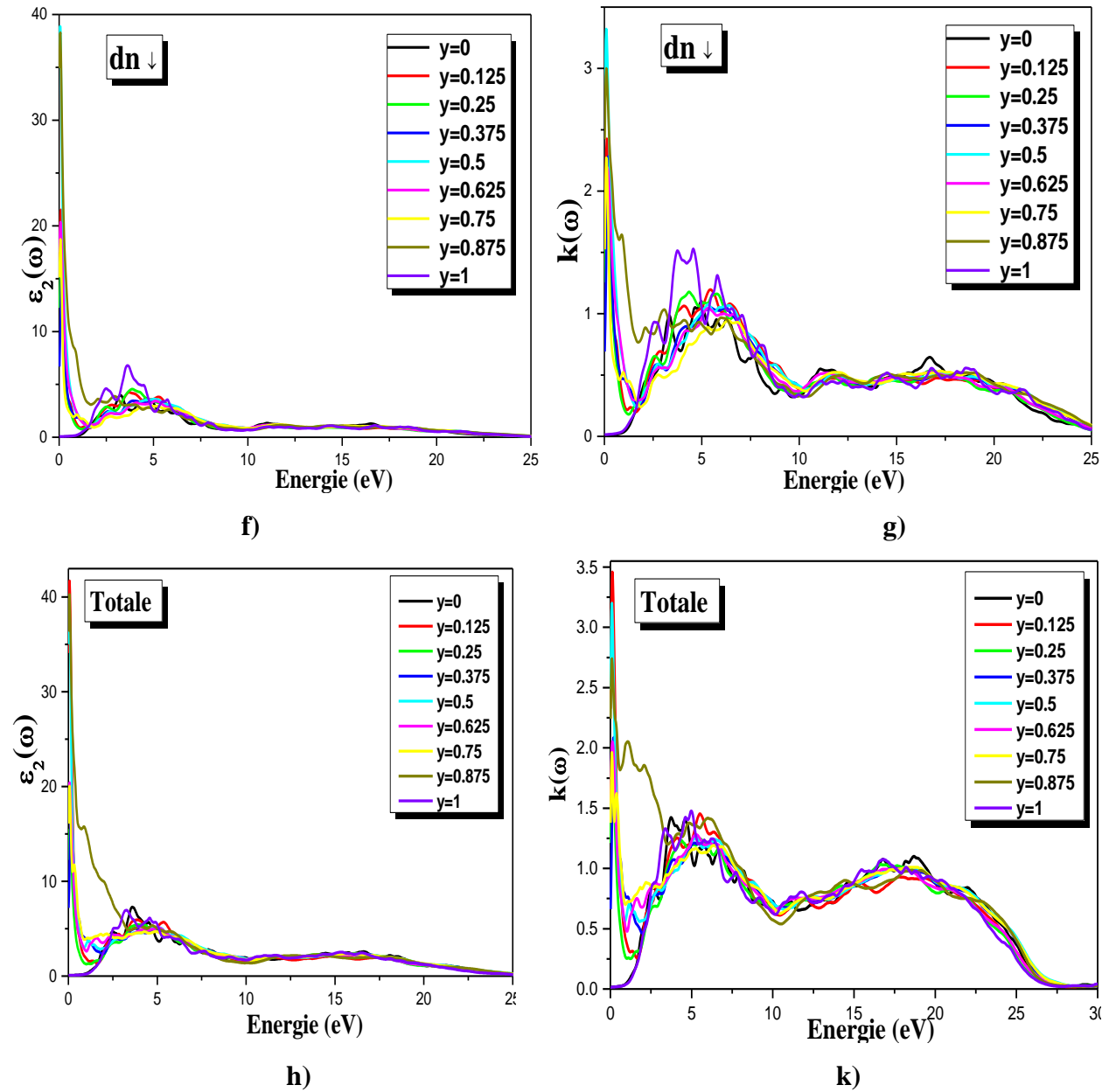


Figure (IV.32) : Variation de $\varepsilon_2(\omega)$ et $k(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons pour les composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en utilisant GGA+U.

L'utilisation de la transformation Kramers-Kronig signifie [61], nous pouvons obtenir la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$.

Figure (IV.33 (a, c, e)), représente l'évolution de la partie réelle en fonction de l'énergie photonique des composés $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en utilisant l'approximation GGA+U.

Selon les résultats de nos calculs, la Figure (IV.33) montre qu'à partir de la valeur $\epsilon_1(\omega)$ la partie réelle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteint le pic principal et devient nulle à environ 18 eV pour $y=0-1$. Après être passé par un minimum, il augmente à nouveau jusqu'à atteindre un second pic, et il s'annule pour la 2ème fois à environ 25 eV puis le spectre devient positif. Les excitations électroniques dans les bandes majoritaires sont à l'origine du pic intense pour $y=0, 0.5$ et les bandes minoritaires pour $y=0-0.375$ et $0.625-1$. L'inexistence de la diffusion est démontrée par le passage par zéro des spectres. La fonction est annulée, lorsque la dispersion à ces valeurs d'énergie est nulle. $\epsilon_1(\omega)$ prend des valeurs négatives qui reflètent la lumière tombant sur la surface d'un matériau et montre la nature métallique des matériaux, ce qui suggère que l'irradiation électromagnétique se comportera comme dans un environnement métallique.

La limite de $\epsilon_1(\omega)$ une énergie proche de zéro représente la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ basé sur le modèle Penn [85] un petit gap énergétique donne une grande valeur de $\epsilon_1(0)$.

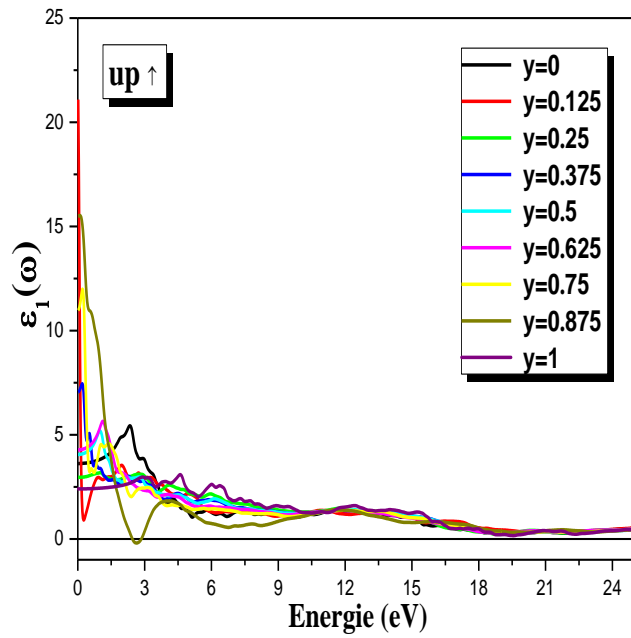
Ce modèle est donné par l'expression suivante :

$$\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2,$$

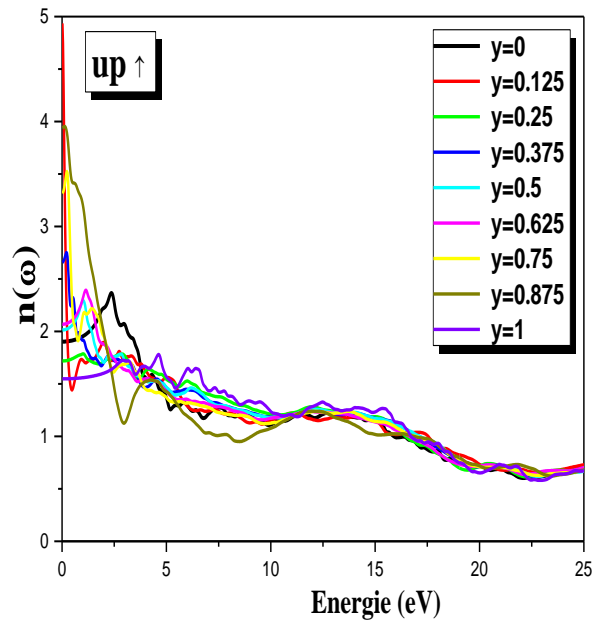
$\epsilon_1(0)$ et E_g sont inversement proportionnels, ainsi, en utilisant les valeurs de $\epsilon_1(0)$ et l'énergie du plasma ω_p nous pouvons calculer le gap.

La quantité de lumière qui sera réfléchiée en atteignant l'interface est calculée par l'indice de réfraction qui représente une propriété optique très importante ainsi que l'angle critique de la réflexion interne totale dans les dispositifs optiques. Le comportement d'une onde électromagnétique dans un milieu a été calculé est décrit par l'indice de réfraction. Les spectres

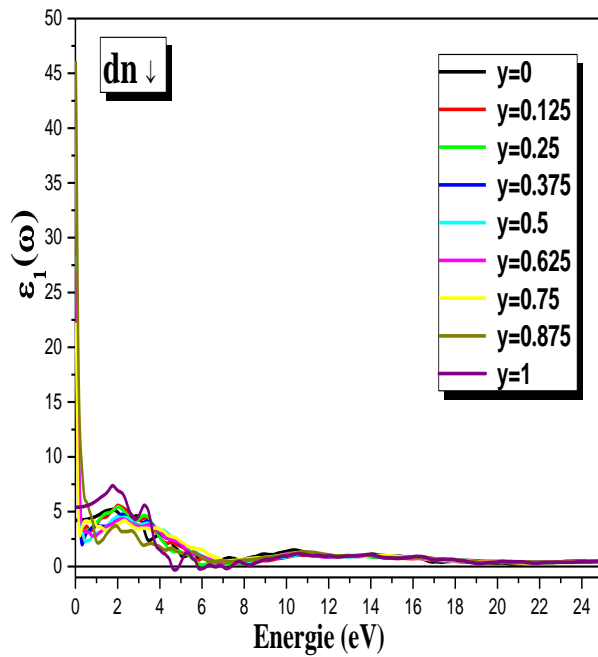
sont représentés sur les Figures (IV.33 (b, d, f)) où l'on peut observer que l'indice de réfraction $n(\omega)$ a la même forme que la partie réelle. Cela est dû au fait qu'ils sont liés les uns aux autres. Les constantes diélectriques statiques $\epsilon_1(0)$ de la limite de fréquence zéro et $n(0)$ ont été calculés et sont indiqués dans le Tableau IV.11. On voit clairement que les $\epsilon_1(0)$ varie fortement entre $y=0$ et $y=1$. Nous en concluons donc que l'inversion cationique a un grand effet sur la fonction diélectrique à fréquence zéro. L'évolution de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons pour $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ pour différentes valeurs de paramètres d'inversion est représentée sur les Figures (IV.33 (b, d, f)), le spectre $n(\omega)$ dans le domaine de l'énergie [1.5-3.5] eV, atteindre le maximum à une énergie de 1.78 eV et 2.38 eV pour $y=0$ et $y=1$ respectivement, l'origine de ce maximum est due à l'état majoritaire et à l'état minoritaire respectivement, $n(\omega)$ diminue avec l'augmentation de la fréquence puis augmente dans la gamme d'énergie (5-25 eV) présentant un comportement non linéaire. L'indice de réfraction dans les limites $y=0$ et $y=1$ est plus petite lorsque on applique l'inversion cationique.



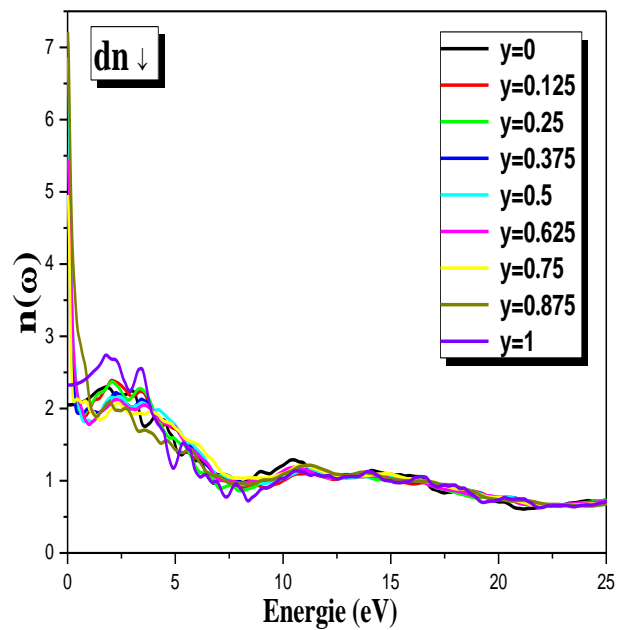
a)



b)



c)



d)

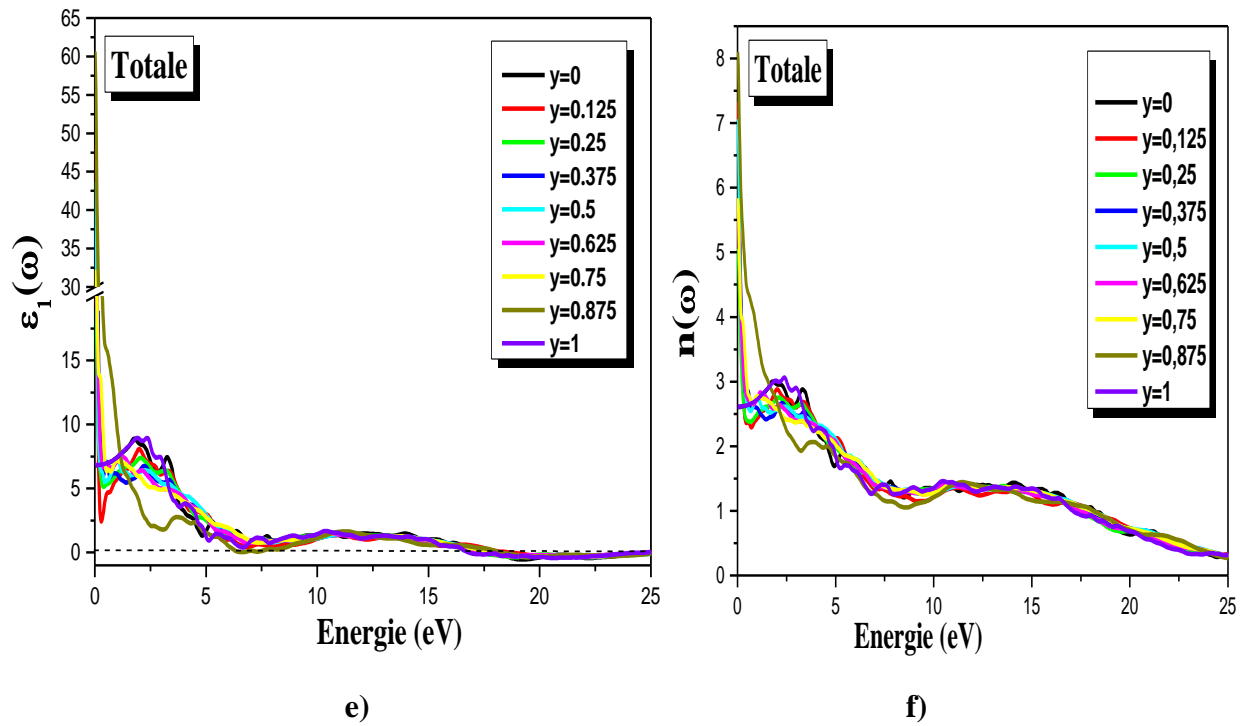


Figure (IV.33) : Variation de $\epsilon_1(\omega)$ et $n(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons pour les composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en utilisant GGA+U.

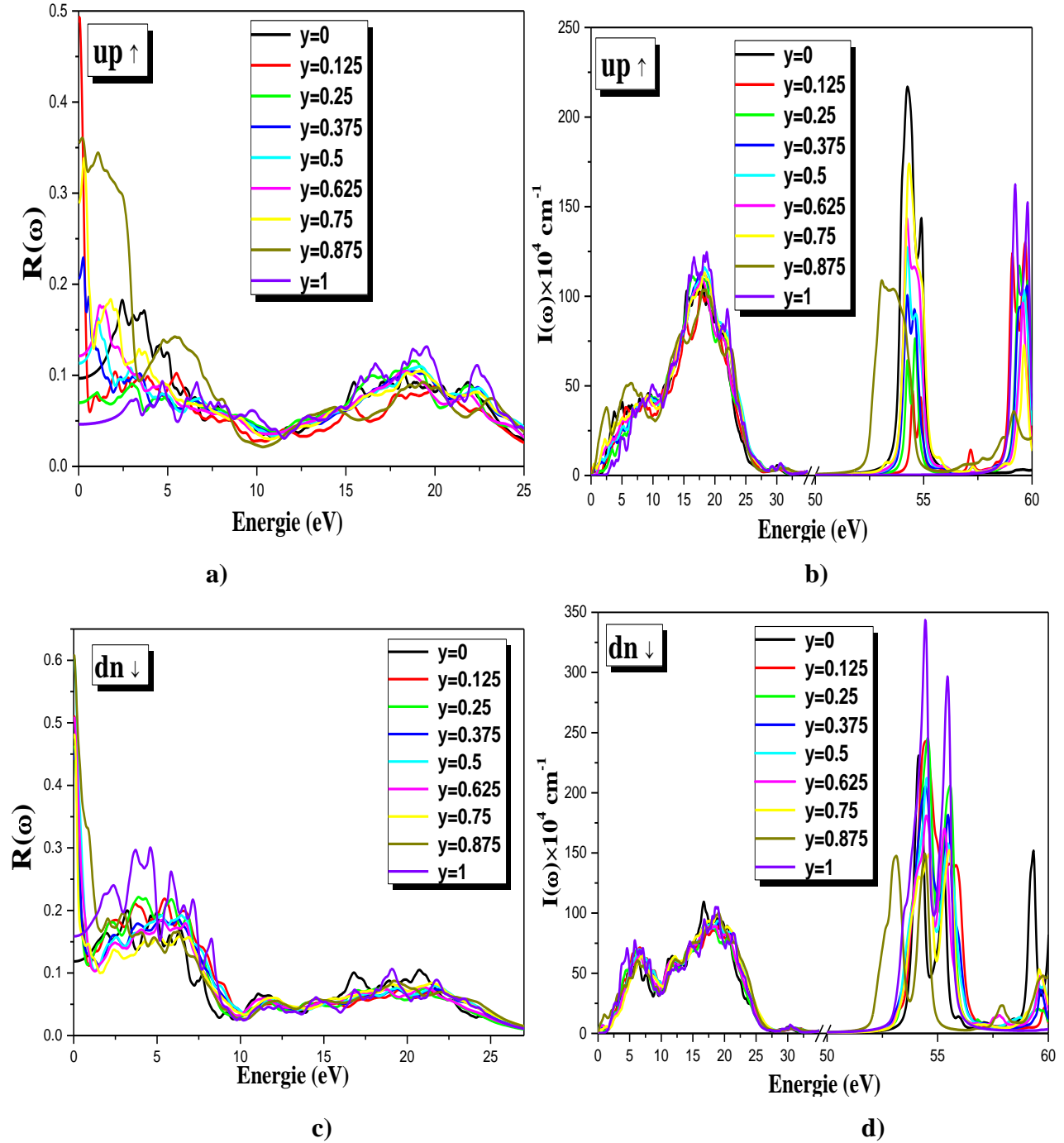
Tableau IV.11: $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ des composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$

y	0	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	0.875	1
$\epsilon_{1\text{up}}(0)$	3.61	21.08	2.95	7.05	4.05	4.27	10.97	15.48	2.39
$\epsilon_{1\text{dn}}(0)$	4.2	28.27	4.06	22.97	40.64	26.94	22.24	46.13	5.4
$\epsilon_{1(\text{Total})}(0)$	6.79	48.35	24.12	29.02	43.7	30.22	32.22	60.62	6.82
$n_{\text{up}}(0)$	1.90	4.93	1.71	2.65	2.01	2.06	3.31	3.93	1.54
$n_{\text{dn}}(0)$	2.05	5.51	4.87	4.84	6.86	5.43	4.95	7.21	2.32
$n_{(\text{Total})}(0)$	2.6	7.33	5.05	5.42	7.06	5.7	5.84	8.1	2.61

Le calcul des parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique permet de déterminer les autres propriétés optiques telles que le coefficient d'absorption $I(\omega)$ et les spectres de réflectivité $R(\omega)$. La réflectivité $R(\omega)$ commence à 11,85 %, 15,86 % pour les états spins minoritaires et à 9,66 %, 4,62 % pour les états majoritaires, ce qui donne une réflectivité totale de 19,85 %, 19,92 % dans la région infrarouge pour $y=0$, $y=1$ respectivement. La Figure (IV.34(a-c-e)) montre clairement qu'à basse énergie, la réflectivité augmente ; cette augmentation correspond aux états minoritaires puis elle diminue ; ensuite, elle augmente à nouveau pour atteindre un pic principal à une énergie de 24,36 eV, 22,95 eV pour $y=0$, $y=1$ respectivement. La réflectivité maximale (38,57 %, 36,78 %) résulte des transitions interbandes correspondant aux états majoritaires et minoritaires. Après ce pic, la réflectivité diminue à des énergies élevées puis augmente pour atteindre un petit pic à une énergie de 55,57 eV, 54,35 eV lorsque l'inversion cationique s'effectue, la réflectivité augmente jusqu'à 48,72% pour $y=0,125$ pour l'état de spins minoritaires est 60,64% pour $y=0,875$ pour l'état de spins majoritaires. Nous avons noté que l'inversion cationique affecte fortement à la réflectivité totale. Il passe de 19,85 % pour spinelle normale à environ 60 %. Cette réflectivité maximale d'environ 35 % résulte des transitions interbandes correspondant aux états majoritaires et minoritaires. On peut alors voir que dans les limites $y=0$ et $y=1$, le matériau a une faible réflectivité alors que lorsque les atomes de Co sont partagés dans les sites octaédriques et tétraédriques, la réflectivité augmente jusqu'à 63% pour $y=0,875$, lorsque l'énergie augmente jusqu'à 25 eV, la réflectivité des composés étudiés pour toutes les valeurs des paramètres d'inversion est comprise entre 32% et 39%.

Le coefficient d'absorption totale $I(\omega)$ en fonction de l'énergie des ferrites de cobalt étudiées est présentée à la Figure (IV.34(b-d-f)). A basses énergies, $I(\omega)$ augmente considérablement pour atteindre sa valeur maximale près de la région ultraviolette puis elle diminue. Ensuite, elle devient nulle entre 30 et 50 eV. Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ est plus grand que (10^4 cm^{-1}) est augmenté rapidement pour atteindre leur valeur maximale dans la région de l'ultraviolet lointain. Le pic fort est obtenu à 54 eV. Le maximum de l'absorption optique se trouve pour les limites $y=1$ et après $y=0$ dans la région ultraviolette. On peut donc considérer que les matériaux $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ peuvent être utilisés comme dispositifs optoélectroniques, car ils ont une large bande d'absorption avec une forte

intensité d'absorption. Ainsi, les spectres d'absorption optique calculés suggèrent que pour obtenir une absorption optique élevée, il est préférable de ne pas permettre le désordre cationique.



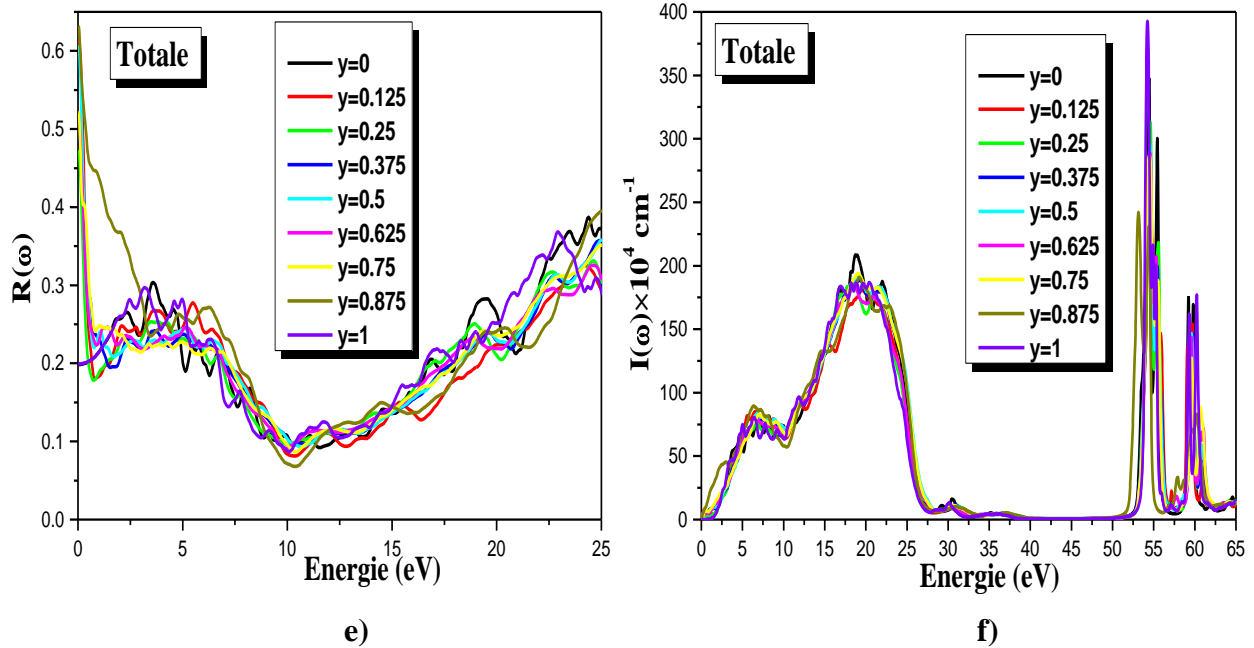
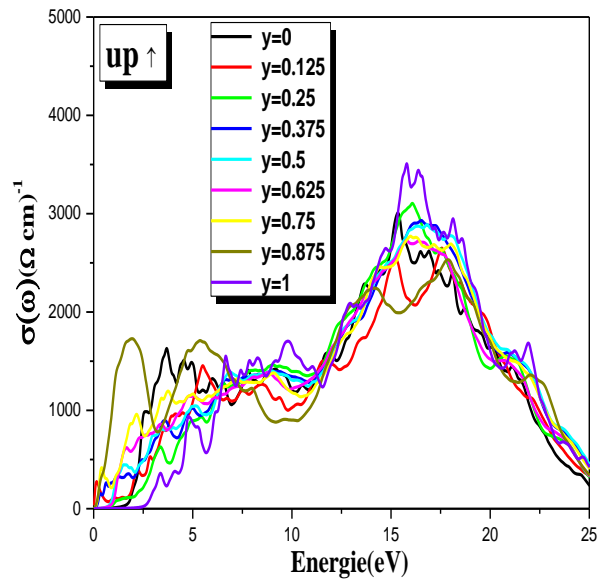


Figure (IV.34) : Spectres de réflectivité $R(\omega)$ et coefficient d'absorption $I(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons des composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en utilisant GGA+U.

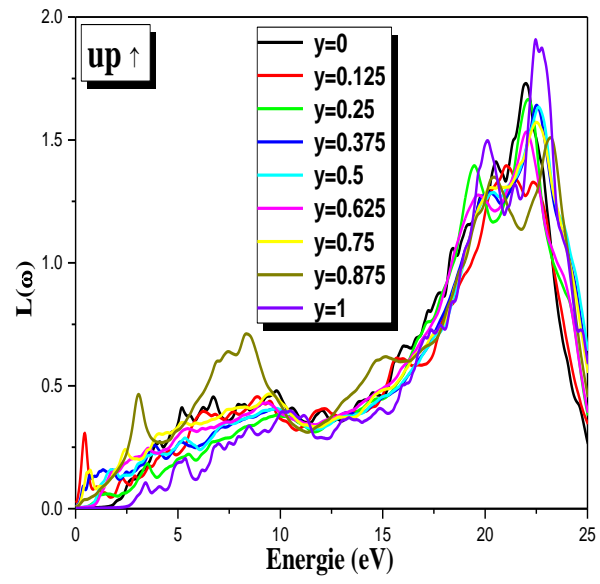
La relation entre le champ électrique oscillant $E(\omega)$ et la densité de courant $J(\omega)$ est présentée par la conductivité optique $\sigma(\omega)$. Quand $\omega \rightarrow 0$ il se transforme en conductivité électrique. Il est directement relié à la partie imaginaire de la fonction diélectrique, de sorte que la partie réelle peut être calculée à partir de l'équation suivante : $\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2$

La Figure (IV.35(a-c-e)) représente le spectre de la conductivité optique. À partir de ce spectre, nous observons plusieurs pics qui correspondent à des transitions interbandes. Les pics apparaissent dans l'intervalle d'énergie 15-20 eV (région de l'ultraviolet). Le maximum de la conductivité optique est observé pour la limite $y = 0$.

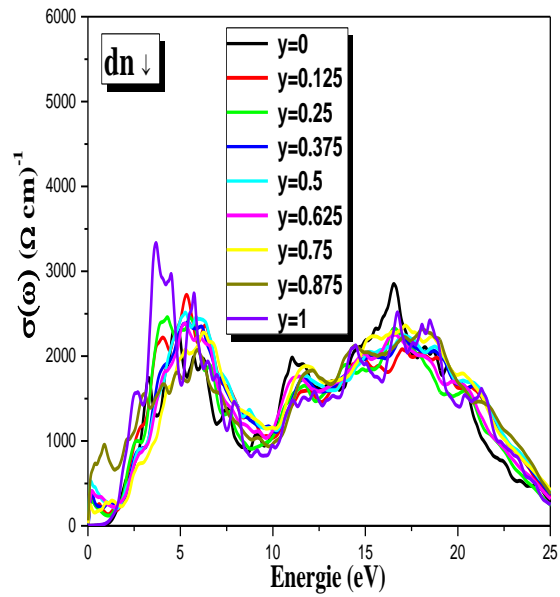
Enfin, la fonction de perte d'énergie peut être calculée à partir de la fonction diélectrique. Elle peut être décrite par l'expression citée dans nos travaux précédents [102]. En ce qui concerne CoFe_2O_4 (Figure (IV.35(b-d-f))), son intervalle d'énergie est de 23-26 eV est caractérisé par une perte d'énergie importante. Le pic le plus élevé se situe autour de 25 eV, pour $y = 0-1$. Le pic principal se produit lorsque $\varepsilon_2(\omega)$ est très petit et $\varepsilon_1(\omega)$ atteint à nouveau zéro. Le maximum de la perte d'énergie est observé pour le paramètre d'inversion $y = 0,875$.



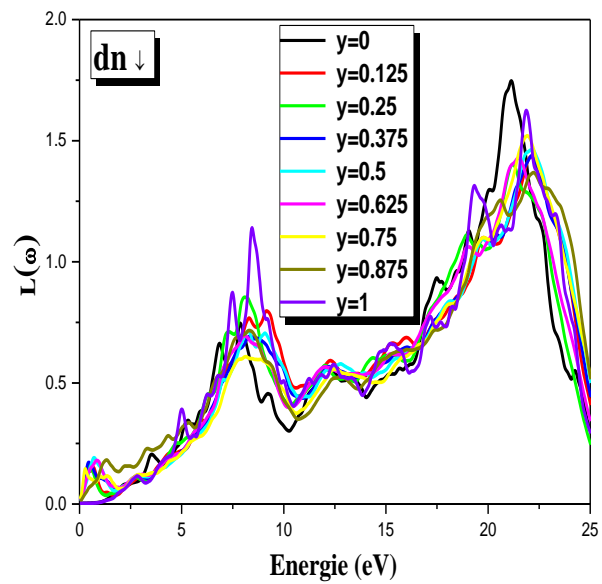
a)



b)



c)



d)

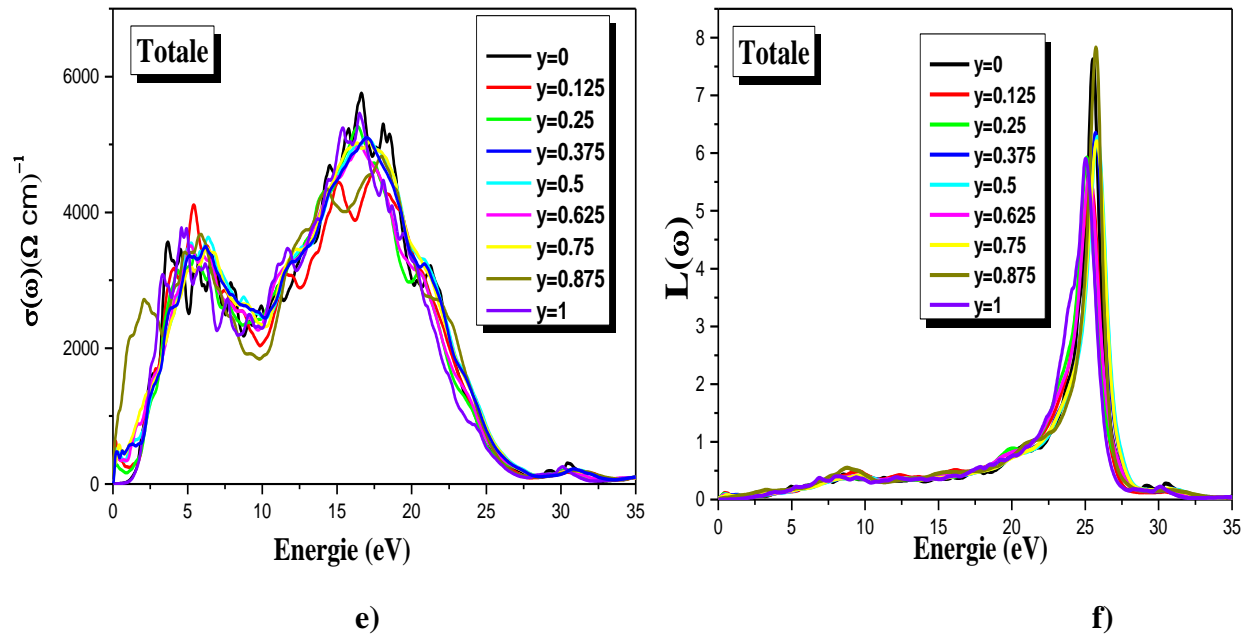


Figure (IV.35) : Variation de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ et la perte d'énergie $L(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons pour les composés spinelles $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ en utilisant GGA+U.

Références

- [1] A. Hossain, M. S. I. Sarker, M. K. R. Khan, F. A. Khan, M. Kamruzzaman, and M. M. Rahman, *Structural, Magnetic, and Electrical Properties of Sol–Gel Derived Cobalt Ferrite Nanoparticles*, Appl. Phys. A **124**, 608 (2018).
- [2] P. R. Varma, R. S. Manna, D. Banerjee, M. R. Varma, K. G. Suresh, and A. K. Nigam, *Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Synthesized by Solid State, Citrate Precursor and Polymerized Complex Methods: A Comparative Study*, J. Alloys Compd. **453**, 298 (2008).
- [3] I. H. Gul, A. Z. Abbasi, F. Amin, M. Anis-ur-Rehman, and A. Maqsood, *Structural, Magnetic and Electrical Properties of Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ Synthesized by Co-Precipitation Method*, J. Magn. Magn. Mater. **311**, 494 (2007).
- [4] M. S. Khandekar, R. C. Kambale, J. Y. Patil, Y. D. Kolekar, and S. S. Suryavanshi, *Effect of Calcination Temperature on the Structural and Electrical Properties of Cobalt Ferrite Synthesized by Combustion Method*, J. Alloys Compd. **509**, 1861 (2011).
- [5] N. M. Deraz, *Glycine-Assisted Fabrication of Nanocrystalline Cobalt Ferrite System*, J. Anal. Appl. Pyrolysis **88**, 103 (2010).
- [6] A. Gatelytė, D. Jasaitis, A. Beganskienė, and A. Kareiva, *Sol-Gel Synthesis and Characterization of Selected Transition Metal Nano-Ferrites*, Mater. Sci. **17**, 302 (2011).
- [7] Y. F. Chen, D. Spoddig, and M. Ziese, *Epitaxial Thin Film ZnFe₂O₄: A Semi-Transparent Magnetic Semiconductor with High Curie Temperature*, J. Phys. Appl. Phys. **41**, 205004 (2008).
- [8] Y. Köseoğlu, A. Baykal, F. Gözüak, and H. Kavas, *Structural and Magnetic Properties of Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ Nanocrystals Synthesized by Microwave Method*, Polyhedron **28**, 2887 (2009).
- [9] A. Hossain, M. S. I. Sarker, M. K. R. Khan, and M. M. Rahman, *Spin Effect on Electronic, Magnetic and Optical Properties of Spinel CoFe₂O₄: A DFT Study*, Mater. Sci. Eng. B **253**, 114496 (2020).
- [10] P. Laokul, S. Arthan, S. Maensiri, and E. Swatsitang, *Magnetic and Optical Properties of CoFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized by Reverse Micelle Microemulsion Method*, J. Supercond. Nov. Magn. **28**, 2483 (2015).
- [11] Y. Qu, H. Yang, N. Yang, Y. Fan, H. Zhu, and G. Zou, *The Effect of Reaction Temperature on the Particle Size, Structure and Magnetic Properties of Coprecipitated CoFe₂O₄ Nanoparticles*, Mater. Lett. **60**, 3548 (2006).
- [12] S. B. Shelke, *Studies on the Structural, Electrical and Magnetic Properties of Some Substituted Spinel Ferrites* (Insta Publishing, n.d.).
- [13] T. Kodama, H. Kato, S. G. Chang, N. Hasegawa, M. Tsuji, and Y. Tamaura, *Decomposition of CO₂ to Carbon by H₂-Reduced Ni (II)-and Co (II)-Bearing Ferrites at 300° C*, J. Mater. Res. **9**, 462 (1994).
- [14] J. F. Marco, J. R. Gancedo, M. Gracia, J. L. Gautier, E. I. Ríos, H. M. Palmer, C. Greaves, and F. J. Berry, *Cation Distribution and Magnetic Structure of the Ferrimagnetic Spinel NiCo₂O₄*, J. Mater. Chem. **11**, 3087 (2001).
- [15] R. M. Anderson, *Christy. R. Vestal, ACS Samia and ZJ Zhang*, Appl Phys Lett **84**, 3115 (2004).

-
- [16] H. J. Kim, I. C. Song, J. H. Sim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, and W. K. Choo, *Electrical and Magnetic Properties of Spinel-Type Magnetic Semiconductor ZnCo₂O₄ Grown by Reactive Magnetron Sputtering*, J. Appl. Phys. **95**, 7387 (2004).
- [17] A. F. Bakuzis, K. Skeff Neto, P. P. Gravina, L. C. Figueiredo, P. C. Morais, L. P. Silva, R. B. Azevedo, and O. Silva, *Magneto-Optical Properties of a Highly Transparent Cadmium Ferrite-Based Magnetic Fluid*, Appl. Phys. Lett. **84**, 2355 (2004).
- [18] M. Tanihara, Y. Suzuki, E. Yamamoto, A. Noguchi, and Y. Mizushima, *Sustained Release of Basic Fibroblast Growth Factor and Angiogenesis in a Novel Covalently Crosslinked Gel of Heparin and Alginate*, J. Biomed. Mater. Res. Off. J. Soc. Biomater. Jpn. Soc. Biomater. Aust. Soc. Biomater. Korean Soc. Biomater. **56**, 216 (2001).
- [19] W. Jiang, H.-C. Yang, S.-Y. Yang, H.-E. Horng, J. C. Hung, Y. C. Chen, and C.-Y. Hong, *Preparation and Properties of Superparamagnetic Nanoparticles with Narrow Size Distribution and Biocompatible*, J. Magn. Magn. Mater. **283**, 210 (2004).
- [20] G. Hu, J. H. Choi, C. B. Eom, V. G. Harris, and Y. Suzuki, *Structural Tuning of the Magnetic Behavior in Spinel-Structure Ferrite Thin Films*, Phys. Rev. B **62**, R779 (2000).
- [21] J.-S. Kang, G. Kim, H. J. Lee, D. H. Kim, H. S. Kim, J. H. Shim, S. Lee, H. Lee, J.-Y. Kim, and B. H. Kim, *Soft X-Ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Circular Dichroism Study of the Valence and Spin States in Spinel MnFe₂O₄*, Phys. Rev. B **77**, 035121 (2008).
- [22] K. Schwarz, P. Blaha, and G. K. Madsen, *Electronic Structure Calculations of Solids Using the WIEN2k Package for Material Sciences*, Comput. Phys. Commun. **147**, 71 (2002).
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [24] R. M. Anderson, C. R. Vestal, A. C. Samia, and Z. J. Zhang, *Faraday Rotation in Co_{0.85}Zn_{0.15}Fe₂O₄ Spinel Ferrite Nanoparticulate Films under Low Applied Fields*, Appl. Phys. Lett. **84**, 3115 (2004).
- [25] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+ U Study*, Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
- [26] D. E. Sands, *Crystal Structures. Vol. 3.: By Ralph WG Wyckoff. Wiley (Interscience), New York, 1965. 981 Pp. \$27.50 (Elsevier, 1967).*
- [27] A. R. West, *Basic Solid State Chemistry* (John Wiley & Sons Incorporated, 1999).
- [28] A. G. Bhosale and B. K. Chougule, *X-Ray, Infrared and Magnetic Studies of Al-Substituted Ni Ferrites*, Mater. Chem. Phys. **97**, 273 (2006).
- [29] U. Lüders, M. Bibes, J.-F. Bobo, M. Cantoni, R. Bertacco, and J. Fontcuberta, *Enhanced Magnetic Moment and Conductive Behavior in NiFe₂O₄ Spinel Ultrathin Films*, Phys. Rev. B **71**, 134419 (2005).
- [30] Y. H. Hou, Y. J. Zhao, Z. W. Liu, H. Y. Yu, X. C. Zhong, W. Q. Qiu, D. C. Zeng, and L. S. Wen, *Structural, Electronic and Magnetic Properties of Partially Inverse Spinel CoFe₂O₄: A First-Principles Study*, J. Phys. Appl. Phys. **43**, 445003 (2010).
- [31] T. A. S. Ferreira, J. C. Waerenborgh, M. Mendonça, M. R. Nunes, and F. M. Costa, *Structural and Morphological Characterization of FeCo₂O₄ and CoFe₂O₄ Spinels Prepared by a Coprecipitation Method*, Solid State Sci. **5**, 383 (2003).
-

-
- [32] I. C. Nlebedim, N. Ranvah, P. I. Williams, Y. Melikhov, J. E. Snyder, A. J. Moses, and D. C. Jiles, *Effect of Heat Treatment on the Magnetic and Magnetoelastic Properties of Cobalt Ferrite*, J. Magn. Magn. Mater. **322**, 1929 (2010).
- [33] H. Perron, T. Mellier, C. Domain, J. Roques, E. Simoni, R. Drot, and H. Catalette, *Structural Investigation and Electronic Properties of the Nickel Ferrite NiFe₂O₄: A Periodic Density Functional Theory Approach*, J. Phys. Condens. Matter **19**, 346219 (2007).
- [34] M. Sylvia, Films Ultraminces Épitaxiés de MnFe₂O₄, CoFe₂O₄ et NiFe₂O₄ Pour Le Filtrage de Spin à Température Ambiante, PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2011.
- [35] G. K. H. Madsen and P. Novák, *Charge Order in Magnetite. An LDA+ U Study*, EPL Europhys. Lett. **69**, 777 (2005).
- [36] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson, *Density-Functional Calculation of Effective Coulomb Interactions in Metals*, Phys. Rev. B **43**, 7570 (1991).
- [37] C. J. O'Brien and D. W. Brenner, *Using First Principles Thermodynamics to Predict the Shape Surface Structure and Reactivity of Solvated Nanoparticles at High Temperatures and Pressures.*, MRS Online Proc. Libr. Arch. **1546**, (2013).
- [38] A. Jain, G. Hautier, S. P. Ong, C. J. Moore, C. C. Fischer, K. A. Persson, and G. Ceder, *Formation Enthalpies by Mixing GGA and GGA+ U Calculations*, Phys. Rev. B **84**, 045115 (2011).
- [39] I. V. Solovyev, P. H. Dederichs, and V. I. Anisimov, *Corrected Atomic Limit in the Local-Density Approximation and the Electronic Structure of d Impurities in Rb*, Phys. Rev. B **50**, 16861 (1994).
- [40] F. D. Murnaghan, *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **30**, 244 (1944).
- [41] M. Pénicaud, B. Siberchicot, C. B. Sommers, and J. Kübler, *Calculated Electronic Band Structure and Magnetic Moments of Ferrites*, J. Magn. Magn. Mater. **103**, 1–2 (1992).
- [42] J. Smit and J. HP, *WIJN,» Ferrites «*, NV Philips Gloeilampenfabrieken Eindh. (1959).
- [43] L. B. Tahar, L. S. Smiri, M. Artus, A.-L. Joudrier, F. Herbst, M. J. Vaulay, S. Ammar, and F. Fiévet, *Characterization and Magnetic Properties of Sm-and Gd-Substituted CoFe₂O₄ Nanoparticles Prepared by Forced Hydrolysis in Polyol*, Mater. Res. Bull. **42**, 1888 (2007).
- [44] J. M. Recio, R. Franco, A. M. Pendás, M. A. Blanco, L. Pueyo, and R. Pandey, *Theoretical Explanation of the Uniform Compressibility Behavior Observed in Oxide Spinel*, Phys. Rev. B **63**, 184101 (2001).
- [45] D. Fritsch and C. Ederer, *Epitaxial Strain Effects in the Spinel Ferrites CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄ from First Principles*, Phys. Rev. B **82**, 104117 (2010).
- [46] C. J. O'Brien, Z. Rák, and D. W. Brenner, *Free Energies of (Co, Fe, Ni, Zn) Fe₂O₄ Spinels and Oxides in Water at High Temperatures and Pressure from Density Functional Theory: Results for Stoichiometric NiO and NiFe₂O₄ Surfaces*, J. Phys. Condens. Matter **25**, 445008 (2013).
- [47] A. Walsh, S.-H. Wei, Y. Yan, M. M. Al-Jassim, J. A. Turner, M. Woodhouse, and B. A. Parkinson, *Structural, Magnetic, and Electronic Properties of the Co-Fe-Al Oxide Spinel System: Density-Functional Theory Calculations*, Phys. Rev. B **76**, 165119 (2007).
-

-
- [48] Z. Szotek, W. M. Temmerman, D. Ködderitzsch, A. Svane, L. Petit, and H. Winter, *Electronic Structures of Normal and Inverse Spinel Ferrites from First Principles*, Phys. Rev. B **74**, 174431 (2006).
- [49] O. M. Hemedat and M. M. Barakat, *Effect of Hopping Rate and Jump Length of Hopping Electrons on the Conductivity and Dielectric Properties of Co–Cd Ferrite*, J. Magn. Magn. Mater. **223**, 127 (2001).
- [50] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures, 2nd Edn., II*, Intersci. Publ (1964).
- [51] G. H. Jaffari, A. K. Rumaiz, J. C. Woicik, and S. I. Shah, *Influence of Oxygen Vacancies on the Electronic Structure and Magnetic Properties of NiFe₂O₄ Thin Films*, J. Appl. Phys. **111**, 093906 (2012).
- [52] Z. Nedelkoski, D. Kepaptsoglou, L. Lari, T. Wen, R. A. Booth, S. D. Oberdick, P. L. Galindo, Q. M. Ramasse, R. F. Evans, and S. Majetich, *Origin of Reduced Magnetization and Domain Formation in Small Magnetite Nanoparticles*, Sci. Rep. **7**, 1 (2017).
- [53] D. W. Robinson, *Magnetism and the Chemical Bond. John B. Goodenough. Interscience (Wiley), New York, 1963. Xvi+ 394 Pp. Illus. \$12.50* (American Association for the Advancement of Science, 1964).
- [54] B. S. Holinsworth, D. Mazumdar, H. Sims, Q.-C. Sun, M. K. Yurtisigi, S. K. Sarker, A. Gupta, W. H. Butler, and J. L. Musfeldt, *Chemical Tuning of the Optical Band Gap in Spinel Ferrites: CoFe₂O₄ vs NiFe₂O₄*, Appl. Phys. Lett. **103**, 082406 (2013).
- [55] C. Himcinschi, I. Vrejoiu, G. Salvan, M. Fronk, A. Talkenberger, D. R. Zahn, D. Rafaja, and J. Kortus, *Optical and Magneto-Optical Study of Nickel and Cobalt Ferrite Epitaxial Thin Films and Submicron Structures*, J. Appl. Phys. **113**, 084101 (2013).
- [56] V. N. Antonov, B. N. Harmon, and A. N. Yaresko, *Electronic Structure and X-Ray Magnetic Circular Dichroism in Fe₃O₄ and Mn-, Co-, or Ni-Substituted Fe₃O₄*, Phys. Rev. B **67**, 024417 (2003).
- [57] I. B. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*, Vol. 33 (Wiley Online Library, 1996).
- [58] A. M. Abdeen, *Dielectric Behaviour in Ni–Zn Ferrites*, J. Magn. Magn. Mater. **192**, 121 (1999).
- [59] M. A. Khan, A. Kashyap, A. K. Solanki, T. Nautiyal, and S. Auluck, *Interband Optical Properties of Ni₃Al*, Phys. Rev. B **48**, 16974 (1993).
- [60] H. Tributsch, *Solar Energy-Assisted Electrochemical Splitting of Water. Some Energetical, Kinetic and Catalytic Considerations Verified on MoS₂ Layer Crystal Surfaces*, Z. Für Naturforschung A **32**, 972 (1977).
- [61] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, *Band Anticrossing in GaInNAs Alloys*, Phys. Rev. Lett. **82**, 1221 (1999).
- [62] D. R. Penn, *Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors*, Phys. Rev. **128**, 2093 (1962).
- [63] J. M. Khoshman, P. Jakkala, D. C. Ingram, and M. E. Kordesch, *Optical Conductivity Tuning and Electrical Properties of A-BexZnyO Thin Films*, J. Non-Cryst. Solids **440**, 31 (2016).
-

- [64] C. Ambrosch-Draxl and J. O. Sofo, *Linear Optical Properties of Solids within the Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method*, Comput. Phys. Commun. **175**, 1 (2006).
- [65] H. Štěpánková, B. Sedlák, V. Chlan, P. Novák, and Z. Šimša, *Fe 57 NMR and Spin Structure of Manganese Ferrite*, Phys. Rev. B **77**, 092416 (2008).
- [66] V. Procházka, B. Sedlák, H. Štěpánková, M. Pfeiffer, R. Řezníček, V. Chlan., *Proceedings of the 16th Conference of Czech and Slovak Physicists 2008, 212-221, Hradec Královec, 2009* (n.d.).
- [67] H. Yasuoka, A. Hirai, T. Shinjo, M. Kiyama, Y. Bando, and T. Takada, *NMR Determination of Metal Ion Distribution in Manganese Ferrite Prepared from Aqueous Solution*, J. Phys. Soc. Jpn. **22**, 174 (1967).
- [68] D. Sharma and N. Khare, *Tuning of Optical Bandgap and Magnetization of CoFe₂O₄ Thin Films*, Appl. Phys. Lett. **105**, 032404 (2014).
- [69] T. A. S. Ferreira, J. C. Waerenborgh, M. H. R. M. Mendonça, M. R. Nunes, and F. M. Costa, *Structural and Morphological Characterization of FeCo₂O₄ and CoFe₂O₄ Spinel Prepared by a Coprecipitation Method*, Solid State Sci. **5**, 383 (2003).
- [70] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, and A. H. Morrish, *Mössbauer Study of Several Ferrimagnetic Spinel*, Phys. Rev. **187**, 747 (1969).
- [71] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, and A. H. Morrish, *Cation Distributions in Octahedral and Tetrahedral Sites of the Ferrimagnetic Spinel CoFe₂O₄*, J. Appl. Phys. **39**, 1204 (1968).
- [72] P. J. Murray and J. W. Linnett, *Cation Distribution in the Spinel Co_xFe_{3-x}O₄*, J. Phys. Chem. Solids **37**, 1041 (1976).
- [73] P. J. Murray and J. W. Linnett, *Mössbauer Studies in the Spinel System Co_xFe_{3-x}O₄*, J. Phys. Chem. Solids **37**, 619 (1976).
- [74] E. L. Uzunova, I. G. Mitov, and D. G. Klissurski, *Synthesis of Nano-Dimensional Iron–Cobalt Spinel Mixed Oxides from Layered-Type Carbonate Hydroxide Precursors*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **70**, 1985 (1997).
- [75] Y. Waseda, K. Shinoda, and K. Sugiyama, *Cation Distribution of ZnFe₂O₄ and CoFe₂O₄ Spinel from Anomalous X-Ray Scattering*, Z. Für Naturforschung A **50**, 1199 (1995).
- [76] H. S. C. O'Neill and A. Navrotsky, *Simple Spinel; Crystallographic Parameters, Cation Radii, Lattice Energies, and Cation Distribution*, Am. Mineral. **68**, 181 (1983).
- [77] D. Fritsch and C. Ederer, *Effect of Epitaxial Strain on the Cation Distribution in Spinel Ferrites CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄: A Density Functional Theory Study*, Appl. Phys. Lett. **99**, 081916 (2011).
- [78] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [79] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K, Techn. Universität, Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-1-2, 2001.
- [80] V. I. Anisimov, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov, I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, J. W. Allen, S.-K. Mo, H.-D. Kim, P. Metcalf, and S. Suga, *Full Orbital Calculation Scheme for Materials with Strongly Correlated Electrons*, Phys. Rev. B **71**, 125119 (2005).
- [81] R. Arras and L. Calmels, *Fully Spin-Polarized Two-Dimensional Electron Gas at the CoFe₂O₄/MgAl₂O₄ (001) Polar Interface*, Phys. Rev. B **90**, 045411 (2014).

- [82] D. Das and S. Ghosh, *Density Functional Theory Based Comparative Study of Electronic Structures and Magnetic Properties of Spinel ACr_2O_4 ($A= Mn, Fe, Co, Ni$) Compounds*, J. Phys. Appl. Phys. **48**, 425001 (2015).
- [83] A. Hallal, F. Ibrahim, H. Yang, S. Roche, and M. Chshiev, *Tailoring Magnetic Insulator Proximity Effects in Graphene: First-Principles Calculations*, 2D Mater. **4**, 025074 (2017).
- [84] F. Zasada, J. Grybos, P. Indyka, W. Piskorz, J. Kaczmarczyk, and Z. Sojka, *Surface Structure and Morphology of $M [CoM']O_4$ ($M= Mg, Zn, Fe, Co$ and $M'= Ni, Al, Mn, Co$) Spinel Nanocrystals DFT+ U and TEM Screening Investigations*, J. Phys. Chem. C **118**, 19085 (2014).
- [85] R. J. Hill, J. R. Craig, and G. V. Gibbs, *Systematics of the Spinel Structure Type*, Phys. Chem. Miner. **4**, 317 (1979).
- [86] J. B. Goodenough, *Magnetism and Chemical Bond*, Vol. 1 (Interscience Publ., 1963).
- [87] M. L. Néel, *Propriétés Magnétiques Des Ferrites; Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme*, in *Annales de Physique*, Vol. 12 (1948), pp. 137–198.
- [88] L. Néel, *Antiferromagnetism and Ferrimagnetism*, Proc. Phys. Soc. Sect. A **65**, 869 (1952).
- [89] S. J. Kim, S. W. Lee, and C. S. Kim, *Mössbauer Studies on Exchange Interactions in $CoFe_2O_4$* , Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 4897 (2001).
- [90] V. A. M. Brabers, V.A. M. Brabers, in *Handbook of Magnetic Materials*, Edited by K. H. J. Buschow (Elsevier, New York, 1995), Vol. 8, Chap. 3, Pp. 189-324. (n.d.).
- [91] J. A. Moyer, C. A. F. Vaz, E. Negusse, D. A. Arena, and V. E. Henrich, *Controlling the Electronic Structure of $Co_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ Thin Films through Iron Doping*, Phys. Rev. B **83**, 035121 (2011).
- [92] C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, and Z. J. Zhang, *Chemical Control of Superparamagnetic Properties of Magnesium and Cobalt Spinel Ferrite Nanoparticles through Atomic Level Magnetic Couplings*, J. Am. Chem. Soc. **122**, 6263 (2000).
- [93] Y. H. Hou, X. T. Yan, Y. L. Huang, S. H. Zheng, S. J. Hou, and Y. F. Ouyang, *Structural, Electronic and Magnetic Properties of Manganese Substituted $CoFe_2O_4$: A First-Principles Study*, J. Magn. Magn. Mater. **495**, 165862 (2020).
- [94] D. Das, R. Biswas, and S. Ghosh, *Systematic Analysis of Structural and Magnetic Properties of Spinel CoB_2O_4 ($B= Cr, Mn$ and Fe) Compounds from Their Electronic Structures*, J. Phys. Condens. Matter **28**, 446001 (2016).
- [95] Y. H. Hou, Y. L. Huang, S. J. Hou, S. C. Ma, Z. W. Liu, and Y. F. Ouyang, *Structural, Electronic and Magnetic Properties of RE^{3+} -Doping in $CoFe_2O_4$: A First-Principles Study*, J. Magn. Magn. Mater. **421**, 300 (2017).
- [96] H. S. C. O'Neill, H. Annersten, and D. Virgo, *The Temperature Dependence of the Cation Distribution in Magnesioferrite ($MgFe_2O_4$) from Powder XRD Structural Refinements and Mössbauer Spectroscopy*, Am. Mineral. **77**, 725 (1992).
- [97] X. L. Wang, *Proposal for a New Class of Materials: Spin Gapless Semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **100**, 156404 (2008).
- [98] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, and I. Galanakis, *Search for Spin Gapless Semiconductors: The Case of Inverse Heusler Compounds*, Appl. Phys. Lett. **102**, 022402 (2013).
- [99] G. H. Jonker, *Analysis of the Semiconducting Properties of Cobalt Ferrite*, J. Phys. Chem. Solids **9**, 165 (1959).

- [100] R. D. Waldron, *Infrared Spectra of Ferrites*, Phys. Rev. **99**, 1727 (1955).
- [101] J. A. Moyer, D. P. Kumah, C. A. F. Vaz, D. A. Arena, and V. E. Henrich, *Epitaxial Strain-Induced Changes in the Cation Distribution and Resistivity of Fe-Doped CoFe₂O₄*, Appl. Phys. Lett. **101**, 021907 (2012).
- [102] K. Bouferrache, Z. Charifi, H. Baaziz, A. M. Alsaad, and A. Telfah, *Electronic Structure, Magnetic and Optic Properties of Spinel Compound NiFe₂O₄*, Semicond. Sci. Technol. (2020).

Conclusion générale

Conclusion Générale

Des calculs ab initio auto-consistants sont effectués dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées plus orbitale locale avec un potentiel total (FP-APW + l_0).

- ❖ Dans la première partie nous avons étudié les différentes propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des spinelles XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) afin de savoir l'effet des atomes de cobalt et de nickel sur ces spinelles.

L'approche de minimisation de l'énergie totale est mise en œuvre pour étudier la stabilité de phase des composés XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) de spinelle inverse. L'énergie totale en fonction du volume pour les phases paramagnétiques, ferromagnétiques, ferrimagnétiques et antiferromagnétiques possibles est tracée en utilisant l'approximation GGA. L'application de l'approximation GGA, l'état le plus stable pour le spinelle normal et inverse est l'état ferrimagnétique. Nos résultats sont en bon accord avec les études précédentes.

Nous avons aussi étudié toutes les configurations structurales et magnétiques possibles du composé $CoFe_2O_4$ et nous avons trouvé que le spinelle $CoFe_2O_4$ est un spinelle inverse ferrimagnétique. Nos résultats sont en bon accord avec les études précédentes. En appliquant l'approximation GGA, les paramètres structurels du réseau, les paramètres magnétiques et le module apparent de la ferrite de nickel et de cobalt calculés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Les valeurs du moment magnétique atomique augmentent à mesure que la valeur du paramètre d'inversion diminue et que le moment magnétique total du XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) diminue.

Les valeurs typiques du module de compressibilité des composés de spinelle se situent dans la gamme de 180 à 200 GPa. Nos calculs indiquent que le GGA est une bonne approximation pour l'étude des propriétés de liaison pour ce type de spinelle. Le module de compressibilité du spinelle inverse $NiFe_2O_4$ est de 189,18 (208,15) GPa et le volume d'équilibre

de la cellule unitaire $V_0 = 145,72$ ($151,56$) \AA^3 en utilisant les approximations GGA et (GGA+U), respectivement.

Les approximations GGA, GGA+U sont utilisées pour calculer les différentes propriétés électroniques des spinelles inverses XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$).

En utilisant l'approximation GGA, on constate que le composé $NiFe_2O_4$ présente un caractère métallique pour les spins majoritaires et minoritaires. En utilisant les approximations GGA+U, le composé démontre un caractère semi-conducteur pour les configurations de spin majoritaire et minoritaire.

En appliquant l'approximation GGA, on constate que le composé $CoFe_2O_4$ présente un caractère demi-métalliques. En utilisant l'approximation GGA+U, le composé présente un caractère semi-conducteur dans les configurations des spins majoritaires et minoritaires.

Le nickel et le cobalt de ferrite favorisent la phase spinelle inverse avec des cations de fer et de nickel (cobalt) dans les sites octaédriques ou tétraédriques prenant la configuration de spin élevé. De plus, les valeurs du moment magnétique atomique augmentent lorsque la valeur du paramètre d'inversion est diminuée et le moment magnétique total de XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) diminue.

L'énergie totale du spinelle normal est supérieure à celle du spinelle inverse, ce qui indique que le composé est plus stable dans la structure de spinelle inverse. Le moment magnétique total des composés $NiFe_2O_4$ et le $CoFe_2O_4$ sont trouvés à $2\mu B$ et $3\mu B$ respectivement en utilisant la méthode GGA+U. Nos calculs indiquent que la contribution de l'atome de Fe au moment magnétique est beaucoup plus importante que celle de l'atome de Ni et Co au niveau de Fermi.

Pour caractériser optiquement les composés spinelles inverses $NiFe_2O_4$ et $CoFe_2O_4$, nous avons calculé la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, les coefficients d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction, la conductivité optique et la perte d'énergie. Les paramètres optiques sont calculés, analysés et interprétés afin d'explorer le potentiel du composé spinelle pour des applications de dispositifs optiques et optoélectroniques.

Nous pensons que notre analyse complète et détaillée des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des nouveaux composés spinelles inverses XFe_2O_4 ($X = Co, Ni$) devrait ouvrir la voie à l'exploration de ces composés pour une large gamme d'applications de dispositifs.

- ❖ Dans la deuxième partie nous avons étudié les différentes propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des alliages $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ afin d'étudier l'effet de la distribution des cations sur la structure électronique et magnétique et sur les propriétés optiques des ferrites de cobalt à structure spinelle désordonnée.

Le désordre cationique dans les spinelles de ferrite de cobalt a des effets significatifs sur son comportement électronique, magnétique et optique.

L'effet de l'inversion des cations entre les sites octaédriques (O_h) et tétraédriques (T_d) sur l'électronique, le magnétisme dans $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ ferrites de cobalt est rapporté.

Il est constaté que les ferrites de cobalt présentent un fort ordonnancement ferrimagnétique entre les deux sites octaédriques (O_h) et tétraédriques (T_d). Ce phénomène est dû aux cations qui sont réciproquement séparés par des anions de l'oxygène (O) de sorte qu'interdisant le chevauchement direct entre les orbitales cationiques du cobalt et du fer, au lieu de cela, les moments magnétiques sont ordonnés par un fort échange indirect via les orbitales p de l'oxygène.

La variation des propriétés magnétiques et structurales a été étudiée dans $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$. Il est conclu que l'arrangement de la paire $Co(O_h) - Fe(T_d)$ est préféré et que l'énergie totale est très sensible à la position du Cobalt et du Fer sur le site A et le site B respectivement.

On observe une augmentation de la constante de réseau, par rapport au désordre cationique. Les simulations ont suggéré que la relation était non linéaire. Nous constatons que les interactions électrons-électrons des cations magnétiques jouent un rôle très important et que sans cette incorporation, il est impossible d'obtenir les structures correctes de l'état de base. Nous

constatons une forte préférence pour la structure totalement inverse utilisant l'approximation *GGA* et une tendance un peu plus faible à l'inversion des cations dans l'approximation *GGA+U*.

Une tendance modérée pour l'inversion des cations dans le composé étudié est obtenue dans l'approximation *GGA+U*. Les résultats montrent également que si le moment magnétique de *Co_{Tet} / Fe-O_{Octa}* ou *Co-Octa/Fe-Tetra* est presque constant, le moment magnétique total du spin diminue linéairement avec y de 7.00 μB pour $y = 0$ jusqu'à 3.00 μB pour $y = 1$.

Il est conclu qu'une petite variation de y entraîne des variations considérables de la magnétisation. Il est noté que les paramètres de la cellule semblent être sensibles au degré d'ordre. Les structures optimisées montrent qu'avec le paramètre d'inversion y , le paramètre de maille augmente de 3.5%.

La corrélation électron-électron s'avère très importante pour obtenir la structure magnétique et électronique correcte, afin de traiter les effets de corrélation électron-électron qui sont nécessaires pour les systèmes d'oxydes. La structure électronique obtenue par l'approximation *GGA+U* montre que les composés sont des semi-conducteurs magnétiques ou des demi-métaux ($y=0.25$) et un semi-conducteur sans gap pour ($y=0.5, 0.625$ et $y=0.75$) selon le degré d'inversion de la nature ionique prédominante.

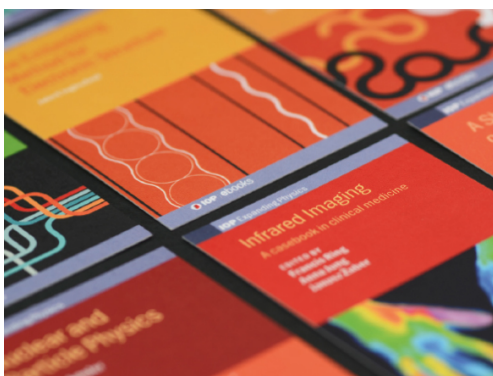
Parallèlement, la bande interdite de spin pour le canal de spin majoritaire varie avec l'augmentation de y , de 2.42 eV pour $y=0$ à 1.83 eV pour $y=1$. De plus, la fonction diélectrique, la réflectivité et les coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente sont calculés et interprétés. Il est intéressant de noter que les coefficients de réflectivité et d'absorption présentent une forte variation avec le paramètre d'inversion.

PAPER

Electronic structure, magnetic and optic properties of spinel compound $NiFe_2O_4$

To cite this article: K Bouferrache *et al* 2020 *Semicond. Sci. Technol.* **35** 095013

View the [article online](#) for updates and enhancements.






IOP | ebooks™

Bringing together innovative digital publishing with leading authors from the global scientific community.

Start exploring the collection—download the first chapter of every title for free.

Electronic structure, magnetic and optic properties of spinel compound $NiFe_2O_4$

K Bouferrache¹, Z Charifi^{1,2,6} , H Baaziz^{1,2} , A M Alsaad³  and Ahmad Telfah^{4,5}

¹ Department of Physics, Faculty of Science, University of M'sila, 28000, M'sila, Algeria

² Laboratory of Physics and Chemistry of Materials, University of M'sila, M'sila, Algeria

³ Department of Physical Sciences, Jordan University of Science & Technology, P.O. Box 3030, Irbid 22110, Jordan

⁴ Leibniz Institut für Analytische Wissenschaften-ISAS-e.V., Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, 44139, Dortmund, Germany

⁵ Hamdi Mango Center for Scientific Research (HMCSR), The University of Jordan (UJ), Amman 11942, Jordan

E-mail: charifzoulikha@gmail.com and zoulikha.charifi@univ-msila.dz

Received 3 April 2020, revised 19 May 2020

Accepted for publication 1 June 2020

Published 27 July 2020



Abstract

We report *ab initio* investigation of structural, electronic, magnetic and optical properties of the $NiFe_2O_4$ compound. Hubbard parameters are computed for both Ni and Fe atoms. Employing generalized gradient approximation (GGA) and GGA + U approximations and taking into consideration four possible types of atomic arrangements, we identify the most stable structural–magnetic configuration of the system. Interestingly, the inverse spinel $NiFe_2O_4$ compound is found to exhibit a ferrimagnetic structure. The ground state structural lattice parameters and the interatomic distances of spinel $NiFe_2O_4$ compound are computed. Furthermore, band structure calculations demonstrate that $NiFe_2O_4$ compound exhibits large band gaps in both spin configurations with a large magnetic moment. Energetically, ferrite nickel favors the inverse spinel phase in which Fe and Ni cations in either octahedral or tetrahedral sites adopt the high-spin configuration. We found that the energy of the normal spinel is higher than that of the inverse spinel, confirming that inverse spinel is the most stable structure of the $NiFe_2O_4$ compound. The optical behavior of the $NiFe_2O_4$ compound is characterized by calculating the real and imaginary part of the dielectric function, the absorption coefficients, the refractive index, the optical conductivity and the energy loss. Optimizing structural, electronic, magnetic and optical properties of this novel compound is crucial for exploring and utilizing it for modern device applications.

Keywords: spinel, Hubbard, ferrites, high spin configuration, magnetic moment, structural, optical properties

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

For the past three decades, advanced functional materials have attracted a great deal of interest. In particular, transition metal oxides have played a critical role in revolutionizing a new generation of advanced devices. At the microscopic scale, the interactions between the transition metals and the oxygen

anions are very sensitive to the bonds' length and their angles. Therefore, a diversity of physical, chemical, electronic, magnetic and optical properties within the same structural family is expected.

The spinel oxides are peculiar due to the fact that they can be half-metallic, such as Fe_3O_4 , ferrimagnetic insulators like most of the spinel ferrites, transparent conductors such as Cd_2SnO_4 superconductors such as ($LiTi_2O_4$), or heavy fermion compounds like LiV_2O_4 . Consequently, they exhibit a variety

⁶ Author to whom any correspondence should be addressed.

of physical and electronic properties, enabling them to be potential candidates for modern technological magnetic and optoelectronic devices. They have been employed for a wide range of applications such as catalysts for decomposition of gases [1, 2], high-speed digital tape and disk recording, repulsive suspension for use in levitated systems, catalysis, and magnetic refrigeration systems and magneto-optical storage media [3], flux guides and sensors in thin film recording heads [4], ferromagnetic semiconductors [5], ferro-fluids [6], multi-ferroic composites [7–10], transformer cores and microwave devices/microwave absorbers and waveguides in the gigahertz region [11] and as magnetic nanoparticles in medical applications [12]. This is due to their high resistivity, low dielectric losses, mechanical hardness, high Curie temperature and chemical stability.

Since the ferrites are stable, easy to prepare and relatively inexpensive, they cannot be replaced by other magnetic materials. They have become technologically attractive. Nickel ferrites adopt a spinel structure in which oxygen atoms form a face-centered cubic lattice (FCC). Each atom is surrounded by divalent and trivalent cations A and B , respectively. If the structure is of direct type, i.e. the tetrahedral sites (T_d) are occupied by 1/8 of the cations A^{2+} , on the other side the B^{3+} are in half of the octahedral sites (O_h)

The general formula of this compound can be written as $[A_{T_d}^{2+}] [B_{O_h}^{3+}]_2 [O^{2-}]_4$. The inverse spinel structure is generated when cations A^{2+} are replaced by half of B^{3+} cations that has been observed experimentally. The general formula of inverse spinel can be written as $[B_{T_d}^{3+}] [A_{O_h}^{2+} B_{O_h}^{3+}] [O^{2-}]_4$.

Practically, spinel structures are not perfect. Several studies have revealed a migration of cations X^{2+} between sites A and B [13, 14], leading to ‘mixed’ spinel structures whose magnetic moments and band structures differ significantly from those of an ideal inverse spinel. Our study is geared towards an investigation of the structural, electronic, magnetic and optical properties of the $NiFe_2O_4$ compound. A pioneering study by Nicolau *et al* [15] shows that $NiFe_2O_4$ has a high Curie temperature and a resistivity of $1k\Omega$ cm at room temperature. Furthermore, Cormack *et al* [16] found that $NiFe_2O_4$ has a low probability of cation inversion, and it acts as a model system in the large group of magnetic insulators in the spinel oxide group.

In order to optimize the structural, magnetic and optical properties of the spinel compound $NiFe_2O_4$, we calculate the Hubbard parameter U of both Ni and Fe atoms in both octahedral and tetrahedral sites in normal and inverse phase using the Madsen [16] and Anisimov [17] methods, and identify the stable magnetic phase of the $NiFe_2O_4$ compound. We calculate its electronic behavior by calculating its band structure and the density of the states. In addition, we calculate its total magnetic moment in its ground state. Having calculated the structural and electronic properties, we then focus our attention on calculating its optical properties. The remaining parts of this paper are organized as follows: section 2 contains the details of the calculations. In section 3, we present, analyze and interpret the results and findings of the work. In section 4, we conclude our work.

2. Computational details

Self-consistent *ab initio* calculations using augmented plane wave plus local orbital APW + lo method with total full potential (FP-LAPW) implemented in the Wien2k code are performed [18]. In calculating the structural, magnetic and optical properties, we employed the exchange-correlation potential treated using the generalized gradient approximation (GGA) parameterized by Perdew, Burke and Ernzerhof [19]. The modified Becke–Johnson approach (mBJ) [20] was used to calculate electronic properties. The oxide systems are characterized by a strong electron–electron correlation; therefore, DFT+U approximation [17] is applied. In this approximation, the effects of the on-site Coulomb correlation ‘ U ’ and the Hund coupling ‘ J ’ (in our case $J = 0$ eV) with U (eff) = $U - J$, are used as proposed by Dudarev *et al* [21]. In order to implement the FP-LAPW approach effectively, we divide the unit cell into two regions, mainly, inside the non-overlapping sphere, we use spherical harmonic expansion to express the charge density and the potentials are expressed via spherical harmonic expansion with angular momentums up to $l_{max} = 10$. $R_{M,T}$ radius of Fe , Ni , and O atoms equals 1.7, 1.6 and 1.4 a.u. respectively. Outside the atomic spheres, we use the plane wave basis with cutoff of $R_{M,T} * K_{max}$ equals 9.0. For the Brillouin zone integration, we use a mesh of 1000 k-points to ensure convergence and total energy minimization of the compound. The electronic configurations of the valence electrons of the constituents’ ions are, $[Ni]: 3p^6 3d^8 4s^2$, $[Fe]: 3p^6 3d^6 4s^2$, $[O]: 2s^2 2p^4$. The energy separation between valence and core states was set to -8 Ry. The charge convergence was set to $0.001e$.

3. Results and discussions

3.1. Structural properties

The general formula of spinel structure is AB_2O_4 where the O^{2-} anions are constructed from a face-centered cubic cell (FCC). These atoms are surrounded by the cations (A^{2+}) and (B^{3+}) respectively. For the normal spinel structure, the FCC sites of the tetrahedron (T_d) are occupied by 1/8 of the cations A^{2+} and on the other side 16/32 of the octahedral sites (O_h) are occupied by the cations B^{3+} (figures 1(a)–(c)). Another possible structure that is observed experimentally is the inverse spinel structure (figures 1(f)–(h)). In this structure, the octahedral sites are distributed between the cations B^{3+} and A^{2+} , while the other half of the cations B^{3+} occupy the tetrahedral sites. The primitive cell of the normal spinel is 8 times smaller than that of the inverse spinel. The two structures can be written in the form $[A]_X [B]_Y O_4$ and $[B]_X [A]_Y O_4$, where X and Y denote the (T_d) and (O_h) sites, respectively for the normal and inverse spinel structure.

The cubic system of the inverse $NiFe_2O_4$ spinel (see figures 1(g), (h)) with a space group $n 227$ with iron atoms occupy $8a$ tetrahedral (T_d) sites, and nickel and iron atoms that occupy (O_h) sites are distributed on positions 16d (Wyckoff notation) [22]. X-ray diffraction (XRD) measurements performed by Lee [14] and West [23] reported that

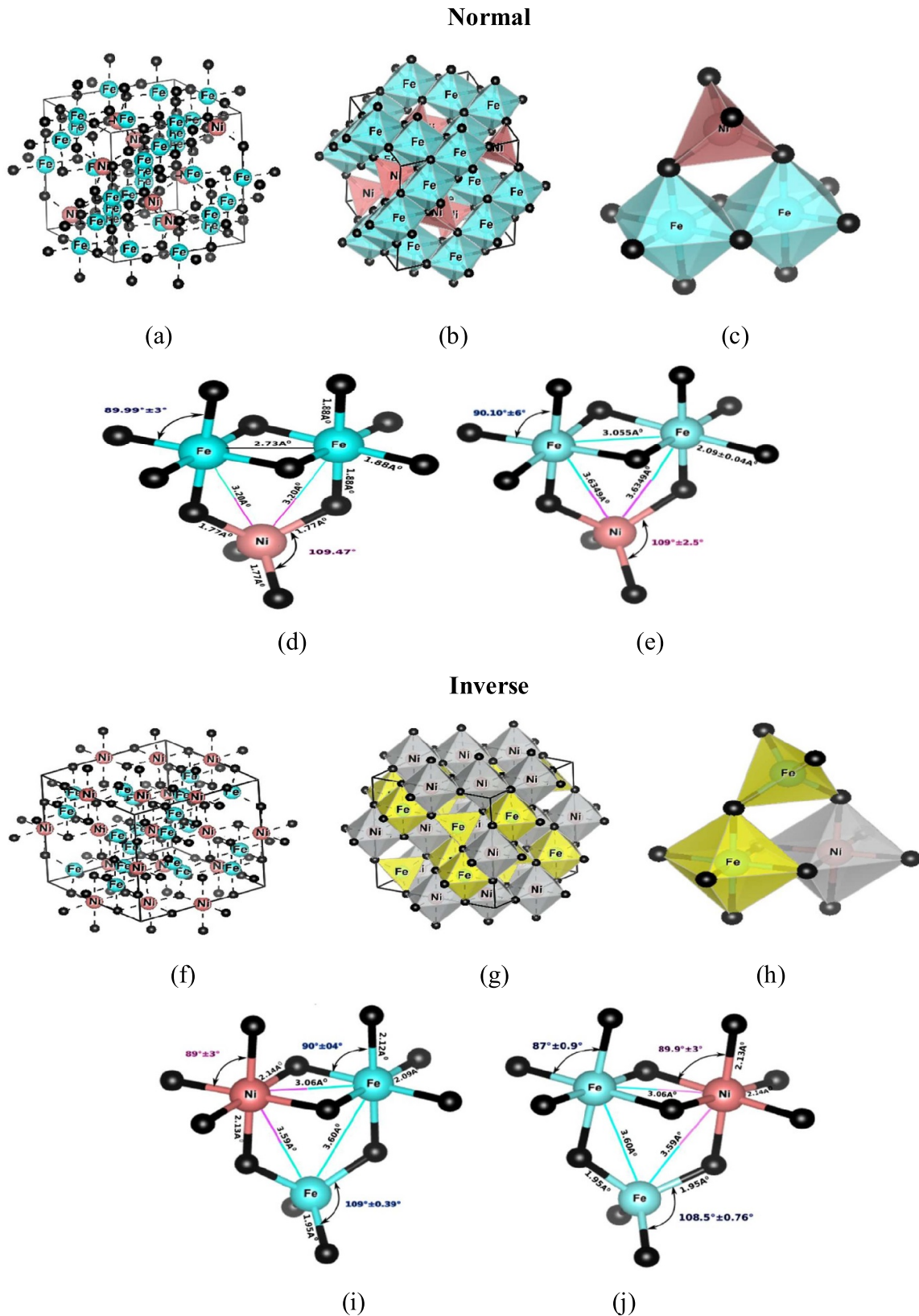


Figure 1. The crystal lattice structure of the $NiFe_2O_4$ compound; the octahedral and tetrahedral sites in normal (a)–(c) and inverse spinel (f)–(h) structures. The bond length and bond angles around the tetrahedral and octahedral sites of the normal spinel with the approximations (d) GGA and (e) GGA + U and inverse spinel of $NiFe_2O_4$ compound with the approximations (i) GGA and (j) GGA + U. *Ni*: pink, *Fe*: blue green, *O*: black.

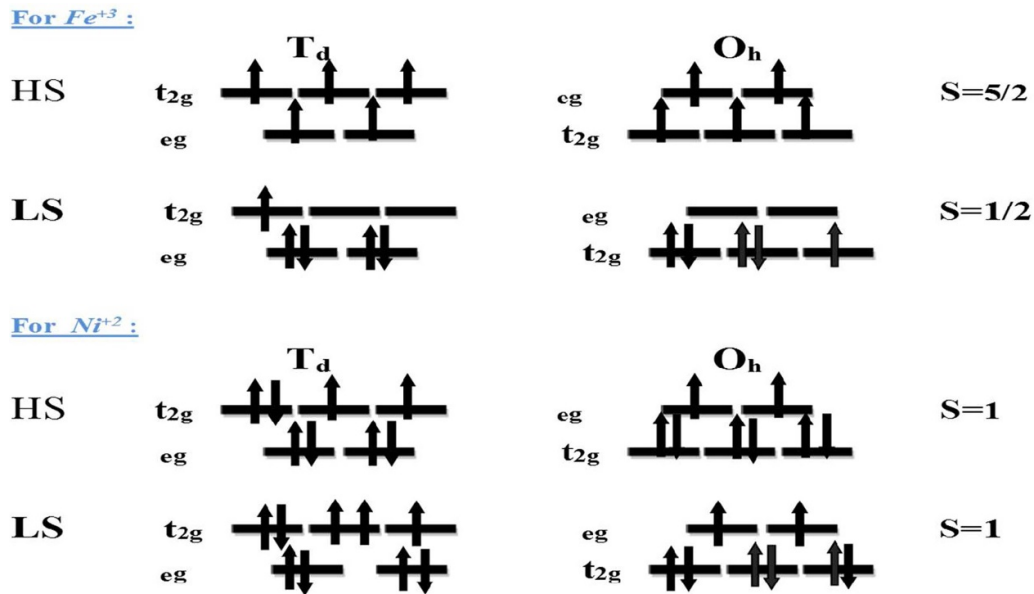


Figure 2. The d block of Fe^{3+} and Ni^{2+} cations in T_d and O_h environments with low-spin/high-spin (LS/HS) configurations of crystal field theory.

the lattice parameter of the cubic inverse spinel structure is 8.35 Å and the internal relaxation parameter u is 0.255. Examination of the elementary cell reveals a total of 56 atoms, 24 of which are the magnetic transition metals of iron and nickel. Consequently, several magnetic states are expected depending on the direction of rotation of the iron and nickel atoms (up or down) and the value of the magnetic moment of each atom. The magnetic moment measured is between 1.5 and 2.4 μ_B [24] and the compound is ferrimagnetic. Several factors can affect the magnetic moment of the compound. The most important factor is the atomic environment of the iron and nickel atoms. Moreover, oxygen atoms are surrounded by four metallic cations in a pseudo-tetrahedral structure. There are two species of oxygen that exist; namely, the oxygen d, denoted by O_{Fe} , is surrounded by three Fe atoms (two (O_h) sites and one (T_d) site) and one Ni atom, the second, denoted O_{Ni} , is surrounded by two Fe atoms (one on (O_h) site and one on (T_d) site) and two Ni . All oxygen atoms are bonded to three metal cations on (O_h) sites and one on a (T_d) site.

Several calculations have been carried out considering the GGA formalisms to determine the correctness of density functional theory (DFT) in describing the structure. The normal and inverse spinel structures with all possible initial spin arrangements have been studied [25]. The determination of the disposition of the spin of each metallic atom is achieved within the framework of the crystal field theory. The iron ions Fe^{3+} (formally d^5) in the octahedral and tetrahedral environments exhibit two configurations, the first is the high-spin HS and the second is low-spin LS as shown in figure 2. However, for the Ni^{2+} ions, this difference disappears. The nickel atoms have a partially filled d^8 level with two unpaired electrons for octahedral and tetrahedral symmetry at the level e_g or at the level t_{2g} . As a result, crystals exhibiting this configuration have two magnetic sub-lattices [25]. To obtain a better understanding of this configuration, we analyzed the ferromagnetic

arrangements of the octahedral cations of iron (O_h) and nickel Ni (O_h) and found that they form the first lattice with magnetic moments of 5 μ_B (d^5) and 2 μ_B (d^8), respectively. The iron atoms (T_d) that have a parallel magnetic moment of 5 μ_B (d^5), constituting the second lattice. Since the two sub-lattices are antiparallel, the total magnetic moment of the structure is 2 μ_B , in good agreement with experimental findings. Taking into account only the arrangement of the total atomic spin, the local magnetic moment indicates either spin up (\uparrow) or down (\downarrow) states. Three initial spin configurations can be considered for the normal spinel structure, namely a ferromagnetic arrangement (Ferro) in which all the magnetic moments of the atoms are parallel (\uparrow and \uparrow for Ni (T_d) and Fe (O_h), respectively), a ferrimagnetic arrangement (Ferri) in which the magnetic moments of Fe^{3+} and Ni^{2+} are antiparallel (\downarrow and \uparrow for Ni (T_d) and Fe (O_h), respectively) and an antiferromagnetic configuration (AntiF). For AntiF, three possible configurations (AntiF1, AntiF2 and AntiF3) are possible as presented in table 1. Furthermore, more initial total spin arrangements are taken into account because iron atoms have different octahedral and tetrahedral environments in the inverse phase. The above different spin configurations of the inverse spinel structure are summarized in table 1. Experimentally, the arrangements of the magnetic moment are $\uparrow\downarrow\uparrow$ for Ni (O_h), Fe (T_d) and Fe (O_h), respectively. The iron atoms are antiparallel in octahedral and tetrahedral sites results in a total magnetic moment of zero. The total magnetic moment of $NiFe_2O_4$ is therefore mainly due to nickel atoms Ni (O_h). Non-polarized spin calculations are also performed to assess the effects of spin on the structure.

3.1.1. Total energy calculations, magnetic phase stability. Previous attempts to use local density approximation (LSDA) [26] have failed to describe the magnetic properties of this structure adequately. For instance, a lattice parameter equal

Table 1. Spin arrangements of the normal spinel structure ($Ni(T_d)/Fe(O_h)$) and inverse structure ($Ni(O_h)/Fe(T_d)/Fe(O_h)$).

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

Table 2. Calculated atomic positions (fractional coordinates) of the spinel $NiFe_2O_4$ compound using the GGA and GGA + U approximations.

The compound		GGA		GGA + U
$NiFe_2O_4$ 227_ $Fd\bar{3}m$	Normal (Ferri)	Ni (Tetra): 0.125,0.125, 0.125 Fe (Octa): 0.5, 0.5, 0.5 O (Octa): 0.2570, 0.2570, 0.2570 O (Octa): (0.25, 0.25, 0.25) [14] DFT O (Octa): (0.25, 0.25, 0.25) [25, 29, 30] Exp	Normal (Antif2)	Ni : 0.125,0.125, 0.125 Fe : 0.5, 0.5, 0.5 O : 0.2570, 0.2570, 0.2570 O (Octa): (0.25, 0.25, 0.25) [14] DFT O (Octa): (0.25, 0.25, 0.25) [25, 29, 30] Exp
	Inverse (Ferri)	Fe (Tetra): 0.125, 0.122,0.125 Ni (Octa): 0.5, 0,0 Fe (Octa): 0.75,0.25, 0 O (Octa): 0.2554, 0.2523, 0.2554 O (Octa): (0.25, 0.25, 0.25) [14] DFT O (Octa): (0.25, 0.25, 0.25) [25, 29, 30] Exp	Inverse (Ferri)	Fe (Tetra): 0.125, 0.122,0.125 Ni (Octa): 0.5, 0,0 Fe (Octa): 0.75,0.25, 0 O (Octa): 0.2554, 0.2523, 0.2554 O (Octa): (0.25, 0.25, 0.25) [14] DFT O (Octa): (0.25, 0.25, 0.25) [25, 29, 30] Exp

to 7.92 Å and total magnetic moment of 4 μ_B in the ferromagnetic case and that the normal spinel structure is more stable than the inverse one have been reported using the LSDA method. Consequently, we use the GGA approximation to describe the structural properties as well as the electronic and magnetic properties of inverse spinel structure instead of LSDA.

We performed self-consistent calculations within the framework of DFT for the properties of the inverse spinel $NiFe_2O_4$ compound. Although our results were in good agreement with some available experimental results, we seek to increase the accuracy of our calculations by implementing the DFT + U method, which includes the Hubbard parameter to account for the presence of 'd' orbitals of both Ni and Fe atoms. The theoretical method proposed by Madsen [16] and Anisimov [17] allows the direct calculation of the Hubbard parameter U for both Ni and Fe atoms in both octahedral and tetrahedral sites. We found that U exhibits the following values: $U(Fe_{Tetra}) = 6.569$ eV, $U(Fe_{Octa}) = 6.961$ eV, $U(Ni_{Octa}) = 5.469$ eV, $U(Ni_{Tetra}) = 5.107$ eV. The LDA values for U of iron and nickel are 4.5 eV and 4 eV, respectively. Our

results strongly disagree with the values obtained by San *et al* using the LDA approximation [27]. The study of Christopher J *et al* work reported U_{eff} of 4.5 eV for all Fe and 6.0 eV for all Ni atoms [28]. Another study performed by Anubhav Jain *et al* [29] reported U values equal to 4.0 eV and 6.0 eV for Fe and Ni , respectively.

The major part of this work is geared towards exploring the extraordinary features of crystal structure of the spinel compound $NiFe_2O_4$. In order to optimize the structural parameters, the total energy minimization approach is used to fully relax the face-centered cubic phase (FCC). The atomic positions are followed by minimizing the total energy of the unit cell and the Hellmann–Feynman forces on each atom. Table 2 lists the atomic positions of all atoms calculated using the GGA and GGA + U approximations for the most stable phases of the normal and inverse structure. The numbers within the brackets represent the DFT and the experimental references [14, 25, 29, 30]. The calculated data are in good agreement with previous experimental and theoretical findings [14, 25, 29, 30]. In order to obtain the ground state of the $NiFe_2O_4$ compound and to find the most favorable magnetic state, we compute the

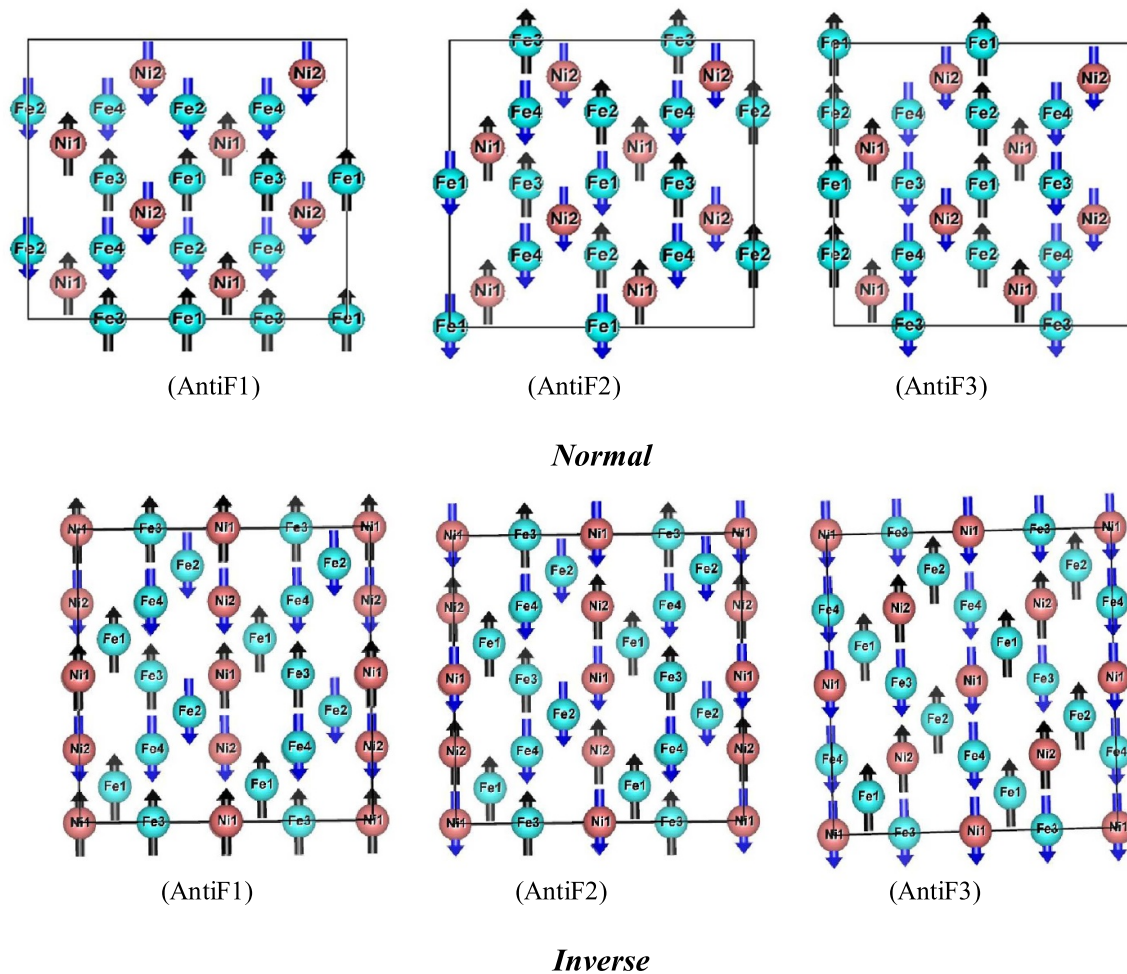


Figure 3. The possible antiferromagnetic configurations of *Fe* and *Ni* in a face-centered cubic phase $NiFe_2O_4$ cell.

total energy E of the unit cell at different volumes V and fit the data with the Murnaghan equation of state (EOS) [31] for six different magnetic configurations (one configuration for each ferromagnetic (Ferro), Ferrimagnetic (Ferri) and paramagnetic (PM) and three configurations for antiferromagnetic arrangement (AntiF1, AntiF2, AntiF3) using GGA and GGA + U approximations (see figure 3).

Using the GGA approximation, we found that normal and inverse spinels adopt the ferrimagnetic structure as the most stable magnetic structure as shown by figures 4(a) and (b). However, by using the GGA + U approximation, the normal spinel exhibits the second antiferromagnetic configuration (AntiF2) as the most stable magnetic structure as shown in figure 4(d), whereas the ferrimagnetic structure is found to be the most stable for the inverse spinel as shown in figure 4(e). In addition, figure 4(f) shows that the inverse ferrimagnetic phase is the most stable phase and that the total energy of nickel ferrite decreases as the degree of inversion increases.

Table 3 lists the calculated optimized quantities such as the lattice constant, the compressibility module and the minimum total energy and the volume, calculated using GGA and GGA + U methods. The values of the lattice parameters, magnetic parameters and the compressibility modulus of

nickel ferrite equilibrium parameters obtained using GGA approximation agree well with the corresponding experimental values. To the best of our knowledge, the experimental value of bulk modulus has not been reported yet. However, previous experimental tests reported that spinel compounds have a global modulus of around 180 to 200 GPa [13]. Our calculations yield the bulk modulus $B = 189.18$ GPa (see table 3) in excellent agreement with previously reported experimental values.

The Coulomb attraction between the oxygen ions and the iron ions Fe^{3+} at the octahedral site is stronger than that at the tetrahedral site, since the tetrahedral site has a smaller space than that of the octahedral site. Therefore, Ni^{2+} ions prefer the octahedral site from the point of view of the size effect. The radius of Fe^{3+} ions equals 0.64 \AA [32], smaller than that of Ni^{2+} that has a radius of 0.69 \AA . Total energy calculations show that the energy of the normal spinel is much larger than that of the ideal inverse spinel. The values obtained are 0.72 eV (2.34 eV) using GGA (GGA + U), respectively. Thus, the contribution from size effect is dominant over that of the Coulomb effect.

Table 3 lists the obtained optimized parameters as well as the available theoretical and experimental data. As presented by table 3, the GGA values of $a = 8.3534 \text{ \AA}$ and $u = 0.2554$

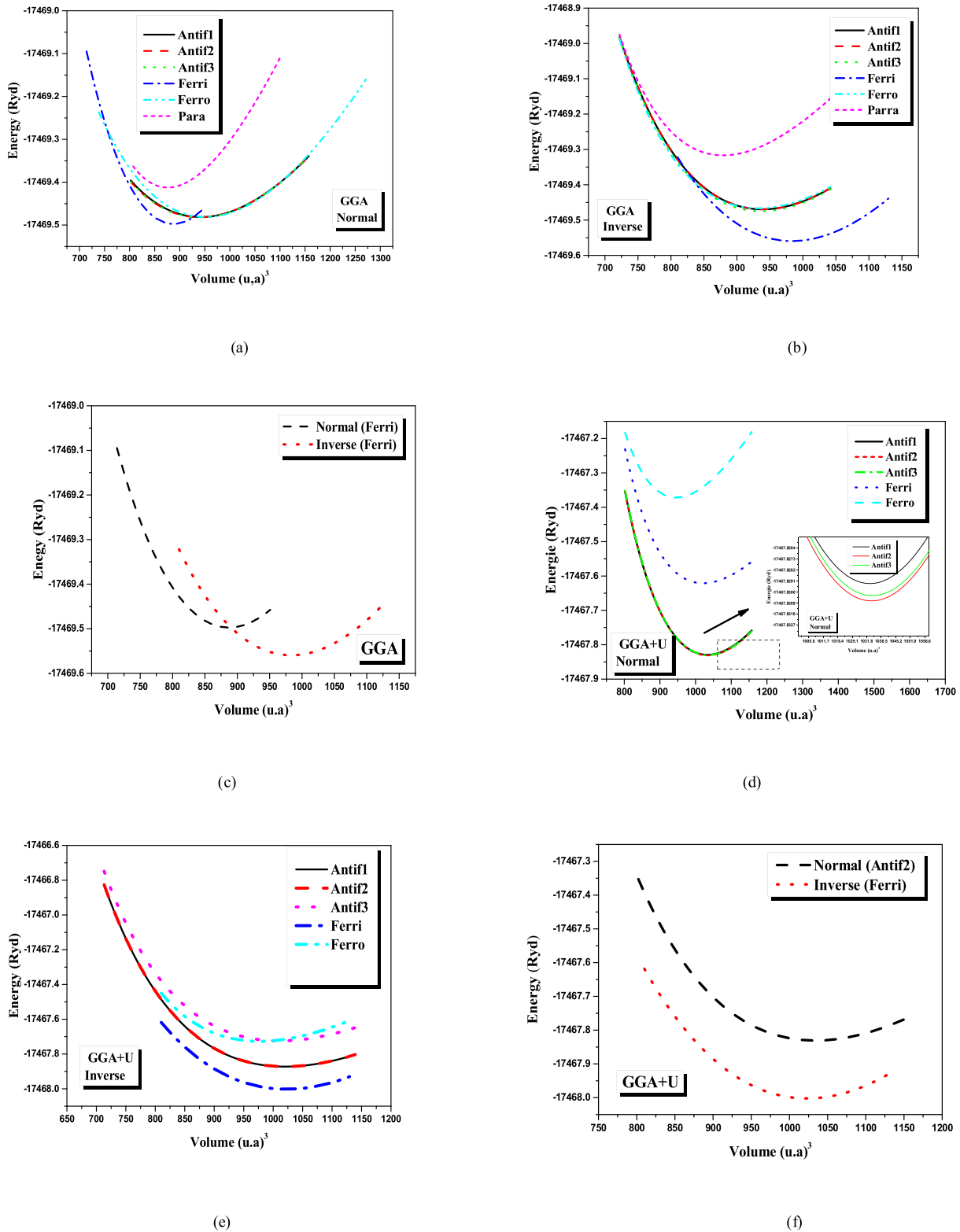


Figure 4. Comparison between the total energies as a function of the volume in antiferromagnetic, ferromagnetic, ferrimagnetic and paramagnetic states of the spinel $NiFe_2O_4$ compound in the normal and inverse cases with the GGA and GGA + U approximations.

of the inverse spinel phase are in excellent agreement with the experimental values ($a = 8.350 \text{ \AA}$ and $u = 0.25$) [25, 29, 30]. For the normal spinel phase, the lattice parameter calculated using GGA + U is 1% higher than experimental value,

whereas the value calculated using GGA approximation, 3% less than the experimental one.

The various details of the lengths and angles of bonds of the structures in the tetrahedral and octahedral sites are shown

Table 3. The lattice parameter values a (\AA), bulk modulus B (GPa) and its derivative B' , the minimum energy E_{min} (Ry) and the volume V_0 .

The compound	Parameters	GGA		GGA + U	
		Normal	Inverse	Normal	Inverse
$NiFe_2O_4$ 227_Fd $\bar{3}m$	a (our work)	8.07	8.35	8.49	8.46
	a (exp)	8.35 \AA [25, 29, 30]	8.35 \AA [25, 29, 30]	8.35 \AA [25, 29, 30]	8.35 \AA [25, 29, 30]
	$\frac{\Delta a}{a} _{Exp}$	-3.31	3.61	1.81	4.87
	B (GPa)	272.92	189.18 179–182 [14] DFT	170.49	208.15
	B'	2.68	2.13	4.46	1.96
	V_0 (\AA^3)	131.44	145.72	153.17	151.56
	E_{min} (Ry)	-17 469.49	-17 469.55	-17 467.83	-17 468.00

in figures 1(d), (e), (i) and (j). As figures 1(d), (e) show, no local distortion at the tetrahedral site of the normal structure is observed, as confirmed by the ideal spinel value of 109.47° (106.74° – 111.90°) for the angle O – Ni – O calculated using GGA (GGA + U) approximations. Furthermore, our calculations indicate a slight local distortion on the octahedral site. The angle of the O – Fe – O bond is found between 86.64° and 93.35° (83.90° and 96.31°) using GGA (GGA + U), deviates from the ideal value of 90° . The results show that the O – Ni – O atoms tetrahedral coordination angles (109.47°) remain approximately constant [33].

The angle of the Ni – O – Fe bond is found to be 122.92° (126.42°) using GGA (GGA + U) slightly deviates from the ideal value of 125° . Moreover, the bond length of Ni – O is found to be $2.03 \pm 0.03 \text{\AA}$, and the bond length of Fe – O is found to be $2.0132 \pm 0.14 \text{\AA}$ using GGA + U method. Using GGA approximation yields a bond length of Ni – O (1.77\AA) for the tetrahedron and Fe – O (1.88\AA) for the octahedron indicating a slight deviation from the ideal values for octahedral and tetrahedral bonds calculated using GGA + U approximation.

For the inverse spinel structure, our calculations indicate (See figures 1(i), (j)) a small tetragonality confirmed by the slight elongations of the Ni – O bonds along the z direction and Fe – O bonds contraction, along the same direction with respect to the same bonds in the (xy) planes.

Moreover, bond angles values shown in figures 1(i), (j) indicate a distortion associated with Ni atoms in the octahedral sites. The angle of the O – Ni (O_h)– O bond is found to be $89^\circ \pm 3^\circ$ and the angle of the O – Fe (O_h)– O bond is found to $90.4^\circ \pm 2^\circ$, deviating slightly from the ideal spinel bond angle of 90° . On the other hand, the angle of Fe (O_h)– O – Fe (T_d) bond is found to 124.06° and that of the Ni (O_h)– O – Fe (T_d) bond is found to be 123° . Both deviate considerably from the ideal spinel value of 125° . Other bond lengths and angles are listed in table 4.

Table 5 summarizes the values of lattice parameters a , internal oxygen parameter $u(O_h)$, energy variation, as well as the total and local magnetic moments of the normal and inverse spinel structures using the GGA and GGA + U methods. Table 5 also lists the experimental data ($a = 8.35 \text{\AA}$), $u(O_h) = 0.255$, $1.5 < \mu_{tot} < 2.4 \mu_B$) [25, 29, 30].

In addition, table 5 clearly demonstrates that when using GGA approximation, the normal spinel structure exhibits a ferromagnetic structure with atoms characterized by low magnetic spin moments of values ($\mu(Ni(T_d)) = -0.61 \mu_B$ et $\mu(Fe$

(O_h)) = $+1.22 \mu_B$). The magnetic moment of oxygen is vanishingly small (approximately $+0.03 \mu_B$). For the normal ferromagnetic spinel, a low-spin structure was also obtained with local magnetic moments of $\approx -0.96 \mu_B$ and $\approx +1.19 \mu_B$ for $Ni(T_d)$ and $Fe(O_h)$, respectively.

Careful examination of table 5 indicates that the inverse ferromagnetic phase using GGA approximation exhibits lattice parameters that are very close to previous DFT values. For other spin configurations, the difference between the value of lattice parameter obtained from our work and previous DFT values is about 0.15\AA . We found that local magnetic moments on the atoms are respectively $+1.42/-3.31/+3.51/+0.03 \mu_B$ for $nickel(O_h)$, $iron(T_d)$, $iron(O_h)$ and O . The non-magnetic structure and the fact that energy of the normal spinel is $-17 469.41$ Ryd and that of the inverse spinel is $-17 469.31$ Ryd confirms that normal phase is more stable than the inverse. Finally, our results indicate that the lattice parameters of non-magnetic structure are smaller than those of the magnetic structure.

3.2. Electronic and magnetic properties

To obtain a deeper insight into the electronic and magnetic behaviors of a material, it is necessary to calculate the dispersion equation. In other words, the electronic band structure using points and directions of high symmetries in the first Brillouin zone are required. The energy bandgap can then be extracted from the electronic and structure by measuring the difference between the valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM).

The band structure of the inverse spinel $NiFe_2O_4$ compound along the directions of highest symmetries in the first Brillouin zone is obtained using the GGA and mBJ, GGA + U and mBJ + U approximations. The Fermi E_F level is represented by a horizontal dotted line set to zero. The values of bandgap energies obtained from band structures are listed in table 6. As can be clearly seen from figures 5(a)–(b) using the GGA approximation, the $NiFe_2O_4$ compound exhibits a metallic character in both majority and minority spin configurations. Conversely, as can be seen from figures 5(c)–(d), by using the GGA + U approximation, the $NiFe_2O_4$ compound adopts a semiconductor character for the majority spin configurations with a bandgap along the direction Λ – Γ → W – L . For the minority spins, the VBM is located in the direction Λ – Γ and the CBM is located in the direction Λ – Γ , indicating that

Table 4. Selected interatomic distances (Å) and angles (deg) in the $NiFe_2O_4$ compound.

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

the compound has an indirect bandgap. Employing the mBJ approximation, we can obviously see that for the majority spin configurations, the compound has a semiconductor character with direct gap at Γ point, while for minority spins, the compound exhibits a semiconductor character with VBM located along the Δ -X direction and the CBM is located at the Γ point, indicating an indirect bandgap as can be seen from (see figures 5(e)–(f)). Furthermore, by implementing the mBJ + U approximation, the inverse spinel $NiFe_2O_4$ compound in the majority spins has a semiconductor character with the VBM located along the direction Λ - Γ and the CBM situated along the direction W-L, while for the minority spins the compound also has a semiconductor character, with VBM located at point Γ and CBM placed along the direction Λ - Γ as shown in figures 5(e)–(f).

Figure 6 shows the spin-polarized total density of states (TDOS) and partial spin density of states (PDOS) for face-centered cubic phase of the spinel compound $NiFe_2O_4$, using approximations GGA, GGA + U. Obviously, TDOS of up and down spins are not symmetrical. To determine the orbital nature (*s*, *p* or *d*) of the main peaks of TDOS, PDOS are analyzed to determine the contribution of each atomic orbit to a given energy band.

In spinel oxide systems, the determination of electronic and magnetic properties is based on the configuration of *d*

electrons at different cation sites. This electronic configuration depends on the intra-atomic exchange field (EF) and the relative forces of the crystal field (CF) proposed by the theory of the crystal field [34]. For tetrahedral crystal field, levels t_{2g} are higher than e_g levels due to the direct repulsive electrostatic force between the d_{xy} , d_{yz} and d_z environmental anionic orbitals. However, if the environment order is inverted, orbitals d_z and $d_{x^2-y^2}$ are repelled directly. Thus, there are two possible electronic configurations, namely the high-spin (CF < EF) or low-spin (CF > EF) [33]. Levels e_g associated with octahedral sites, for instance, splits into two levels with the orbit $d_{x^2-y^2}$ at energy greater than d_z and the level t_{2g} splits into a higher-level d_{xy} and a doubly degenerate lower level (d_{zx}). The spacing of these energy levels depend on the forces of the crystal and the exchange fields.

In inverse spinel, the PDOSs shown in figures 6(a), (b) indicate that in the tetrahedral and octahedral sites, Ni is in the Ni^{2+} , and that iron is in Fe^{3+} state. The magnetic moment of iron Fe^{3+} is canceled since the spin in octahedral sites is always antiparallel to that of the tetrahedral sites. Thus, the net contribution to the magnetic moment comes from Ni^{2+} yielding a net magnetic moment of $2 \mu_B$ per $NiFe_2O_4$ formula. The calculated magnetic moments (μ_B) of Ni and Fe atoms and the total magnetic moment of the compound are listed in table 5. The GGA calculation of the band structure of the

Table 5. The lattice parameter values a (\AA), internal oxygen parameter $u(O_h)$ and the energy variation, as well as the total and local magnetic moments.

Magnetic States		a (\AA)	$u(O_h)$	ΔE (eV)	μ_{Total}	μ_{local}
GGA	Normal Ferri	Our work DFT [14] 8.07	Our work DFT [14] 0.2570	The stable structure 0.26	3.99 3.2 [14]	0.96/1.19 ($\text{Ni}_{\text{Ir}}/\text{Fe}_0$) - 0.69/ + 1.92 ($\text{Ni}_{\text{Ir}}/\text{Fe}_0$) [14]
	Ferro	8.26	0.2570	0.207 + 0.05 [14]	1.91 4.0 [14]	-0.61/1.22 ($\text{Ni}_{\text{Ir}}/\text{Fe}_0$) + 1.08/ + 1.31($\text{Ni}_{\text{Ir}}/\text{Fe}_0$) [14]
	Parra	8.03	0.2570	1.15	/	/
	Antif 1	8.23	0.2561	0.213	0	0
	2	8.23	0.2693	0.203	0	0
	3	8.23	0.2570	0.204	0	0
	Inverse Ferri	8.35	0.2554	The stable structure 0.25	2 2.0 [14]	- 3.31/1.42/3.51($\text{Fe}_{\text{T}}/\text{Ni}_{\text{O}}/\text{Fe}_0$) + 1.33/ - 3.40/3 + .70 ($\text{Fe}_{\text{T}}/\text{Ni}_{\text{O}}/\text{Fe}_0$) [14]
	Ferro	8.20	0.2554	-0.109 + 0.04 [14]	-0.96 4.0 [14]	2.95/-1.32/3.25 ($\text{Fe}_{\text{T}}/\text{Ni}_{\text{O}}/\text{Fe}_0$) - 1.11/3 + .51/ + 1.37 ($\text{Fe}_{\text{T}}/\text{Ni}_{\text{O}}/\text{Fe}_0$) [14]
	Parra	8.04	0.2554	3.29	/	/
GGA + U	Antif 1	8.22	0.2610	1.221	0	0
	2	8.22	0.2612	1.221	0	0
	3	8.21	0.2652	1.146	0	0
	Normal Ferri	8.45	0.2570	2.850	3.99	- 1.90/3.24($\text{Ni}_{\text{Ir}}/\text{Fe}_0$)
	Ferro	8.24	0.2570	6.241	4.00	1.64/1.014($\text{Ni}_{\text{Ir}}/\text{Fe}_0$)
	Antif 1	8.49	0.2561	0.0014	0	0
	2	8.49	0.2693	The stable structure 0.0058	0	0
	3	8.49	0.2570	0	0	0
	Inverse Ferri	8.46	0.2554	The stable structure 3.747	2	-3.88/1.69/3.98($\text{Fe}_{\text{T}}/\text{Ni}_{\text{O}}/\text{Fe}_0$)
Ferro	8.33	0.2554	1.768	2	3.87/-1.67/0.87($\text{Fe}_{\text{T}}/\text{Ni}_{\text{O}}/\text{Fe}_0$)	
Antif 1	8.45	0.2610	1.770	0	0	
2	8.45	0.2612	3.784	0	0	
3	8.42	0.2652		0	0	

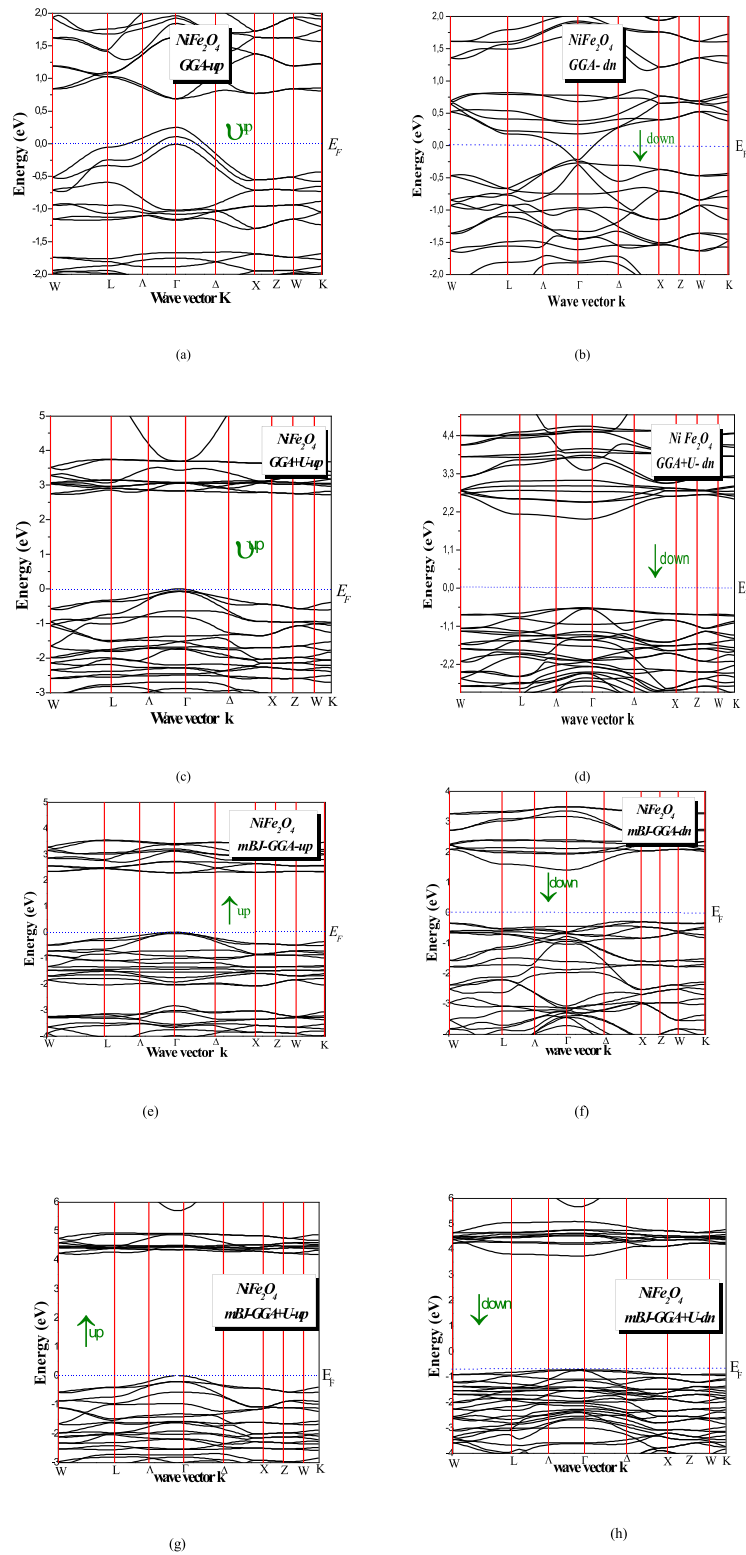


Figure 5. The band structure of inverse spinel $NiFe_2O_4$ compound calculated using the GGA, GGA + U, mBJ-GGA, and mBJ-GGA + U approximations.

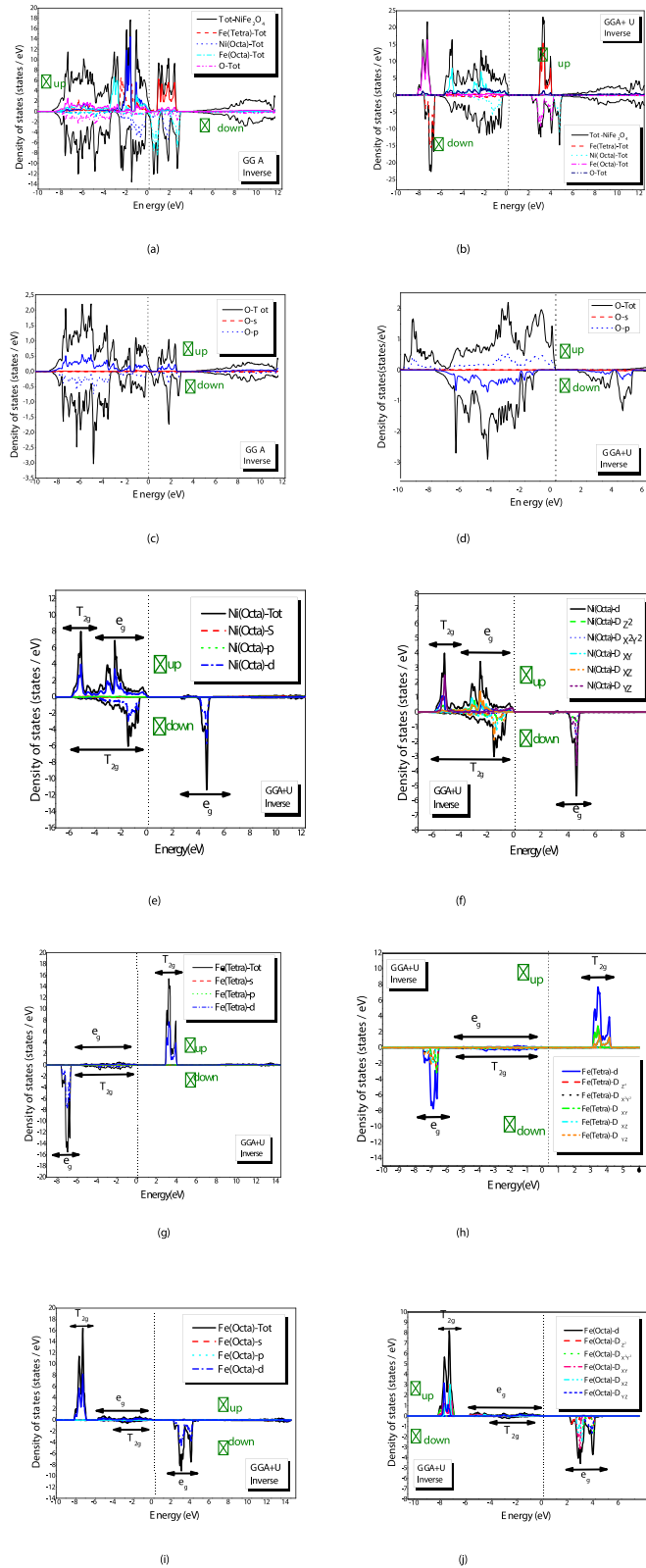


Figure 6. The total and partial densities of states of the inverse spinel $NiFe_2O_4$ compound in CFC structure using the GGA and GGA + U approximations.

Table 6. The values of energy gaps (eV), $\varepsilon_1(0)$ and $n(0)$ for the $NiFe_2O_4$ compound in the CFC structure using GGA, GGA + U and mBJ and mBJ + U approximations.

Spinel	The Hubbard parameter (eV)	Spins	GGA	Eg (eV)			$\varepsilon_1(0)$		n(0)	
				GGA + U	mBJ	mBJ + U	GGA + U	GGA + U		
$NiFe_2O_4Fd\bar{3}m$	$U(Fe_{Tetra}) = 6.56901$	Up	0	2.718	2.289	4.172	Up	2.046	Up	1.43
	$U(Fe_{Octa}) = 6.96148$	Down	0	2.550	1.566	4.455	Down	3.48	Down	1.86
	$U(Ni_{Tetra}) = 5.10715$						Total	4.53	Total	2.12
	$U(Ni_{Octa}) = 5.46954$									

inverse spinel $NiFe_2O_4$ reveals that it is a metal. Employing GGA + U with $U = 5.10$ eV for Ni (Tetra) and $U = 6.96$ eV for Fe (Octa), inverse spinel $NiFe_2O_4$ is found to exhibit a semiconducting character with a bandgap of 2.718 eV for the majority spins and 2.550 eV for the minority spins. To the best of our knowledge, no experimental studies addressing band structures of $NiFe_2O_4$ have yet been reported. The conductivity measurements [35] have been done in the interval of 0.45 eV for the $NiFe_2O_4$ compound. Based on the available experimental data, they concluded that the GGA + U approximation is sufficiently precise to determine the effects of the degree of inversion and stoichiometry and the distribution of cations on the magnetostrictive properties of spinel ferrites [36].

To obtain a deeper insight into the electronic structure of the inverse spinel $NiFe_2O_4$, we analyze the PDOS of each atomic orbital, and to show the role of the effect of strong correlation on the insulating behavior, we plotted the partial densities of states using GGA and GGA + U.

The oxygen atoms in figures 6(c), (d) show that the up and down spin states are almost symmetrical, leading to a weak local magnetic moment of $+0.03 \mu_B$ (see table 5). Since $O-p$ states occupy the E_F , it confirms the charge-transfer mechanism [37]. It is anticipated that for inverse spinel $NiFe_2O_4$ compound, the d orbitals will contribute the major part of the TPDOS around E_F . Thus, it is important to analyze the PDOS of the three constituent atoms, namely, nickel (O_h), iron (T_d) and iron (O_h).

The major contribution to TPDOS in the vicinity of the Fermi level comes from d orbital band of metallic atoms. It has been found that there is a correlation between the d block structures and the crystal field theory of Ni (O_h), Fe (T_d) et Fe (O_h) as demonstrated from their PDOS shown in figures 6(e)–(h). Figures 6(e), (f) show the PDOS of Ni (O_h). They indicate that all DOS (up) are located before the Fermi level and completely and for the DOS (down), the band T_{2g} is filled, yielding a local magnetic moment of $+1.7 \mu_B$ (see table 5) consistent with the expected d^8 configuration of the crystal field theory. So, they are not affected by the on-site repulsion U [37]. Figures 6(g), (h) show PDOS of Fe (T_d). We found that all DOS (down) and e_g (up) are filled. The magnetic moment obtained equals $-3.87 \mu_B$ (see table 5), consistent with the expected d^5 spin configuration of crystal field theory. The Fe (T_d) states are away from the E_F both in GGA and GGA + U and hence have a negligible role in determining the insulating mechanism in this system [37]. Furthermore, figures 6(i), (j) show the PDOSs of Fe (O_h). We found that

all the DOS (up) and the lower band of T_{2g} (down) are filled. The obtained total magnetic moment is found to be $+3.99 \mu_B$ (see table 5), indicating that these atoms exhibit high-spin configuration.

In summary, $NiFe_2O_4$ is a ferrimagnetic oxide at room temperature and has a high Curie temperature (850 K); the critical temperature of $NiFe_2O_4$ compound is 844 K [38], which is in good agreement with the experimental value. The magnetic order in this ferrite comes from several exchange interactions between different cations. There are mainly two couplings of super-exchange and one of double exchange. Super-exchange interactions take place via anions O^{2-} , by overlap between the $3d$ orbitals of the two cations and the $2p$ orbitals of intermediate oxygen. For an angle α greater than 90° , the super-exchange interaction gives an antiferromagnetic coupling. The strongest interaction is between sites A and B, which forms A-O-B angle of 125° . This interaction gives a strong antiferromagnetic coupling and, furthermore, a weaker antiferromagnetic coupling between the sites A and a weak ferromagnetic coupling between the sites B interacting by super-exchange. This super-exchange interaction is difficult to separate from the weak interaction by double exchange between the B sites. This last interaction is based on the direct transfer of an electron between the two cations at site B. For the ferrites $NiFe_2O_4$, the net magnetic moment (μ) comes from the sum of the contributions of all the magnetic interactions between different cations. The values of the magnetic moment calculated by the GGA + U, mBJ, and mBJ + U approximations are summarized in table 8. As table 7 indicates, the total magnetic moment of inverse spinel $NiFe_2O_4$ compound is $2 \mu_B$. The value obtained using the GGA approximation is found to be $1.91 \mu_B$. Table 7 indicates that the contribution of the Fe atom is much greater than that of the Ni atom at the Fermi level.

3.3. Optical properties

The optical parameters of inverse spinel $NiFe_2O_4$ compound can be determined from the complex dielectric function, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, where $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ are the real and the imaginary part of the dielectric function. The two parameters are calculated using [41]

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{nn'} \int_{BZ} |P_{nn'}(\mathbf{k})|^2 \frac{dS_k}{|\nabla_k \omega_{nn'}(k)|}. \quad (1)$$

The above expression is expressed in Rydberg atomic units with $e^2 = 1/m = 2$ and $\hbar = 1$.

Table 7. Theoretical values of magnetic moments (m_0) calculated for the spinel $NiFe_2O_4$ compound using GGA, GGA + U, mBJ and mBJ + U approximations.

Spinel	The moment m_0 ($\mu_B/f.u$)	Approximation			
		GGA	GGA + U	mBJ	mBJ + U
$NiFe_2O_4$ 227_Fd $\bar{3}m$	Interstitial	-0.013	0.024	-0.207	-0.099
	Fe (Tetra)	-2.981 -3.46 [39]	-3.877 -3.97 [39] -3.98 [40]	-3.707	-4.152
	Ni (Octa)	1.322 1.36 [39]	1.683 1.58 [39] 1.55 [40]	1.690	1.832
	Fe (Octa)	3.278 3.71 [39]	3.990 4.11 [39] 4.01 [40]	3.864	4.215
	O	0.15	0.095	0.129	0.077
	Total	1.914 2.0 [14] DFT 1.5 < μ_{tot} < 2.4 [30–32] Exp	2.00	2.00	2.00

$\omega_{nn'}(k)$ is the photon energy (Ry). The element of the dipolar matrix $P_{nn'}(k)$ is defined from the initial $|nk\rangle$ and final $|n'k\rangle$ states with eigenvalues $E_n(k)$ and $E_{n'}(k)$. The difference of energy is given by $\omega_{nn'}(k) = E_n(k) - E_{n'}(k)$ and S_k is a constant energy surface, $S_k = \{k; \omega_{nn'}(k) = \omega\}$.

In the case of polarizability, $\alpha = \alpha_1 + i\alpha_2$, the above conditions are satisfied. Kramers–Kronig relations yield [42]

$$\alpha_1(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \alpha_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2)$$

$$\alpha_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \alpha_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (3)$$

Where ω is the frequency and P is the main part of the Cauchy integral, defined by

$$P = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega - a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega + a}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (4)$$

The real part $\varepsilon_1(\omega)$ can be estimated from $\varepsilon_2(\omega)$ using the Kramers–Kronig expressions and given by [42]

$$\varepsilon_1(\omega) = \text{Re} \varepsilon(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (5)$$

The reflectivity $R(\omega)$, the absorption coefficient $I(\omega)$, refractive index $n(\omega)$, and extinction coefficient $k(\omega)$ in the crystal are related to the reflectivity at normal incidence by

$$R(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1}, \quad (6)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2} \omega \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (7)$$

$$k(\omega) = I(\omega) / 2\omega, \quad (8)$$

$$n(\omega) = \left(1/\sqrt{2}\right) \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}. \quad (9)$$

Figure 7(a) reports the evolution of the imaginary part of the complex dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$, in the energy range [0–40] eV for the inverse spinel $NiFe_2O_4$ compound. The analysis of the densities of states and structures of energy bands allows us to identify the origins of the peaks of the imaginary part of the dielectric function. Furthermore, using the band structure, density of states and absorption spectra of the compound, different inter-band transitions can be interpreted. As the electric dipole transition retains the spin (the transitions are between electrons of the same spin), we have traced the optical responses corresponding to the spin electrons \uparrow (majority) and spins \downarrow (minority).

Analysis of this spectrum shows the existence of absorption peaks. We have identified two absorption peaks, indicated by b1 and b2, located at the energies 6.29 and 16.09 eV. These peaks (b1 and b2) are found in the ultraviolet region; the origin of these peaks can be attributed to the electronic transitions of the minority state of b1 and the electronic transitions of the majority state of b2. The absorption threshold (first critical point) of the dielectric function in the minority state of this compound occurs at energy 2.38 eV. This point represents the indirect optical transitions between VBM and CBM. The absorption threshold of the dielectric function in the majority state occurs at energy 4.55 eV. This point represents the optical indirect transitions between the VBM and CBM. Experimentally, $NiFe_2O_4$ shows indirect/direct optical band gaps around 1.52 eV/2.74 and 2.3 eV, for the ideal inverse spinel configuration [43].

The evolution of the extinction coefficient as a function of energy for the inverse spinel compound $NiFe_2O_4$ using GGA + U is shown in figure 7(b). The maximum value of the extinction coefficient observed corresponds to the energy 7.25 eV, which belongs to the ultraviolet region, and comes mainly from the interband transitions of minority states. This value corresponds to the zero of $\varepsilon_1(\omega)$

The real part of the dielectric function is obtained from the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ by means of Kramers–Kronig transformations [44]. The variation of the real part of the dielectric function as a function of the energy of the inverse spinel compound $NiFe_2O_4$ using GGA + U is shown in figure 7(c). It shows that the real part increases as the photon

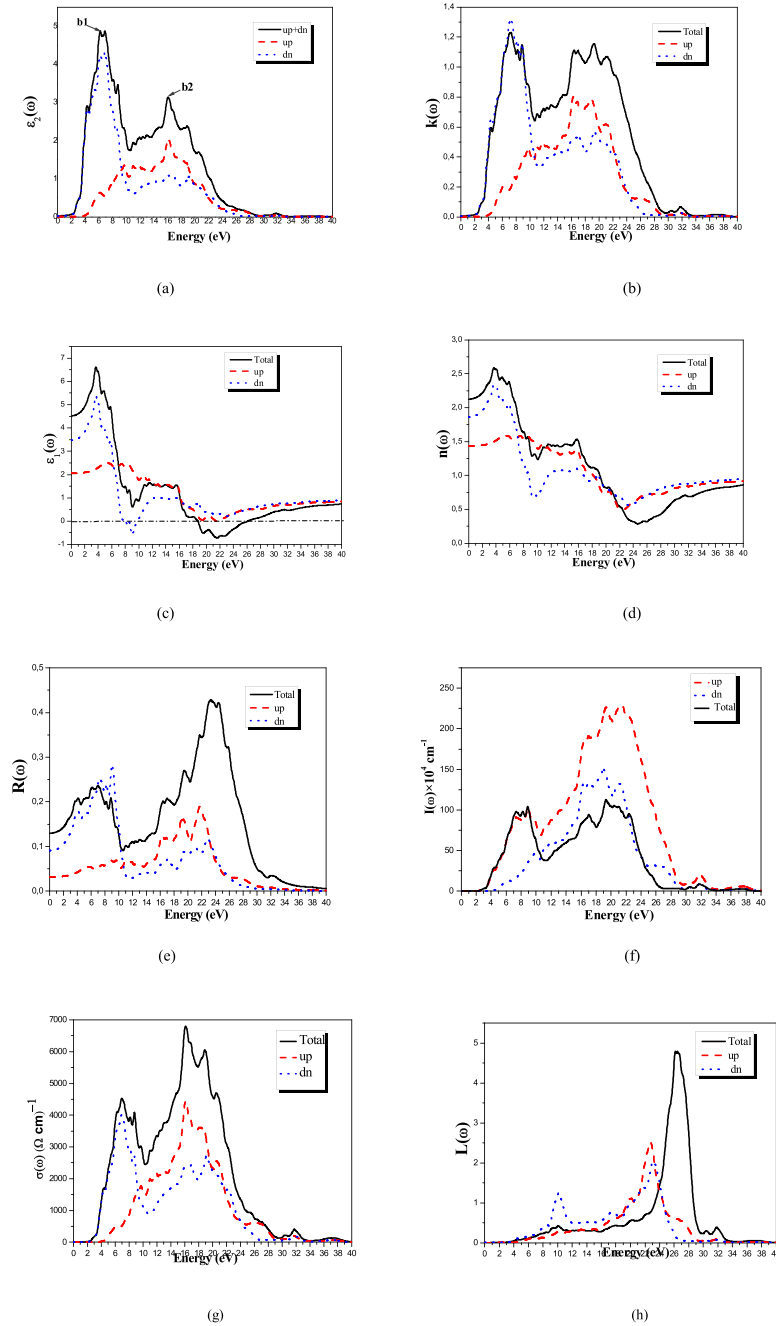


Figure 7. (a) Variation of the imaginary part of the dielectric function, (b) the extinction coefficient, (c) variation of the real part of the dielectric function, (d) the refractive index, (e) reflectivity spectra, (f) the absorption coefficient, (g) variation of the optical conductivity and (h) the energy loss function as a function of energy for the inverse spinel $NiFe_2O_4$ compound using the GGA + U approximation.

energy is increased, reaches the major peak and becomes zero at 18.73 eV. After crossing a minimum, it increases again reaching a second peak, and it becomes zero again at energy 26.10 eV. The origin of the intense peak in the calculated optical spectrum is formed by electronic excitations in the minority bands. The zero crossing of the spectra signifies the inexistence of the scattering. We note that the function vanishes for energy values at which dispersion is zero.

The static dielectric constant $\varepsilon_1(0)$ is obtained as the limit of the real part of the dielectric function approaches zero energy. We note that the small energy gap gives a large value of $\varepsilon_1(0)$. This can be explained by the Penn model [45]

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2. \quad (10)$$

It is clear that $\varepsilon_1(0)$ is inversely proportional to E_g . We can determine the gap from this expression using the values of $\varepsilon_1(0)$ and plasma frequency ω_p . As far as optical applications are concerned, the refractive index is a very important optical property. This value determines the amount of light that will be reflected upon reaching the interface, as well as the critical angle of the total internal reflection in optical devices such as photonic crystals, waveguides and solar cells.

The refractive index that describes the behavior of an electromagnetic wave in a medium has been calculated. The spectra are shown in figure 7(d). It shows that the refractive index generally follows the shape of the real part. The zero frequency, static dielectric constants $\varepsilon_1(0)$ and $n(0)$ are calculated and listed in table 6.

Figure 7(e) shows the evolution of the refractive index as a function of energy for the inverse spinel compound $NiFe_2O_4$ using the GGA + U method. The curve of variation of the refractive index in the energy range [0–6] eV has a maximum at an energy of 3.95 eV. This maximum comes from the minority state. We also note that the value of the refractive index decreases as the frequency increases in the energy range (10–18 eV) and exhibits non-linear behavior.

By using the imaginary and real parts obtained from the frequency-dependent dielectric function, we can estimate other optical properties such as the absorption coefficient $I(\omega)$ and the reflectivity spectra $R(\omega)$.

For the minority states, this spinel has a small reflectivity starting at 9.09%. For the majority states, a small reflectivity starts at 3.13%, and the total reflectivity of this spinel is found to be 12.97% as can clearly be seen from figure 7(e). Figure 7(e) shows that total reflectivity increases at low energy and then decreases thereafter. This increase corresponds to the minority states. It increases again to reach the main peak at an energy of 23.30 eV. This maximum reflectivity results from the interband transitions corresponding to the majority states. Beyond this peak, the reflectivity spectrum decreases at high energies.

Figure 7(f) shows the total absorption coefficient of the inverse spinel compound $NiFe_2O_4$ for both majority and minority states as a function of photon energy using GGA + U method. We note that at low energies, the absorption coefficient increases considerably to reach its maximum value at higher energies. The strong peak is observed at 21.45 eV. The absorption coefficient $I(\omega)$ is large (10^4 cm^{-1}) and increases rapidly. The absorption spectra exhibit peaks in the energy range 162–163 eV.

The optical conductivity $\sigma(\omega)$ relates the oscillating electric field $E(\omega)$ with current density $j(\omega)$ [46]

$$j(\omega) = E(\omega)\sigma(\omega), \quad (11)$$

and as $\omega \rightarrow 0$, it converts to electrical conductivity. It has a direct relation to the imaginary part of the dielectric function. Its real part can be expressed as [47]

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi}\varepsilon_2. \quad (12)$$

Several peaks corresponding to interband transitions are present in the optical conductivity spectrum as shown in figure 7(g). Sharp edges occur in the energy range 15–17 eV in the ultraviolet region.

Finally, energy loss function $L(\omega)$ can be deduced from the dielectric function. It can be described by

$$L(\omega) = \text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)}\right). \quad (13)$$

This can also be rearranged as

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}\right). \quad (14)$$

Figure 7(h) shows $L(\omega)$ of the inverse spinel $NiFe_2O_4$ compound. The energy interval 24.462–28.53 eV is characterized by a significant energy loss. The highest peak of $L(\omega)$ is 26.40 eV. The main peak occurs when $\varepsilon_2(\omega)$ is very small and $\varepsilon_1(\omega)$ approaches zero again. The plasma frequency ω_p is the average peak of the energy loss function. Therefore, the plasma energy $\hbar\omega_p$ is calculated to be 26.40 eV.

4. Conclusion

In conclusion, self-consistent *ab initio* calculations are carried out within the framework of density functional theory (DFT) using the method of augmented plane waves plus the local orbital with the total potential (FP-APW + lo). The total energy minimization approach is implemented to investigate the phase stability of the inverse spinel $NiFe_2O_4$ compound. The total energy as a function of the volume for paramagnetic, ferromagnetic, ferrimagnetic and antiferromagnetic possible phases are plotted using the GGA and GGA + U approximations. Using the GGA approximation, the most stable state for the normal and inverse spinel compound is found to be the ferrimagnetic state, whereas the most stable state using the GGA + U approximation is found to be antiferromagnetic (configuration 2) for the normal and ferrimagnetic spinel of the inverse spinel. Our results are found to be in good agreement with previous studies. Implementing the GGA approximation, the calculated structural lattice parameters, magnetic parameters and the bulk modulus of nickel ferrite are found to be in good agreement with experimental values. The typical values of elastic modulus of spinel compounds lie in the range 180 to 200 GPa. We found the bulk modulus of inverse spinel to be B 189.18 GPa, in good agreement with previously reported results. Our calculations indicate that GGA is a good approximation for the study of bonding properties for this type of spinel. The bulk modulus of the inverse spinel $NiFe_2O_4$ compound is found to be 189.18 (208.15) GPa and the equilibrium volume of the unit cell $V_0 = 145.72$ (151.56) \AA^3 using GGA and (GGA + U) approximations, respectively.

GGA, GGA + U, mBJ and mBJ + U approximations are employed to calculate the electronic properties of the inverse spinel $NiFe_2O_4$ compound. Using the GGA approximation, the compound is found to exhibit metallic character for both majority and minority spins. Using the GGA + U, mBJ and mBJ + U approximations, the compound demonstrates a semiconductor character for majority and minority spin configurations.




Ferrite nickel favors the inverse spinel phase with iron and nickel cations in either octahedral or tetrahedral sites taking the high-spin configuration. Furthermore, the values of atomic magnetic moment increase as the value of inversion parameter is decreased and the total magnetic moment of $NiFe_2O_4$ decreases. The total energy of the normal spinel is found to be

greater than that of the inverse spinel, indicating that the compound is more stable in the inverse spinel structure. The total magnetic moment of the compound is found to be $2 \mu_B$ using the GGA + U method. The GGA approximation yields a magnetic moment of $1.91 \mu_B$. Our calculations indicate that contribution of the Fe atom to the magnetic moment is much greater than that of the Ni atom at the Fermi level. To characterize the inverse spinel $NiFe_2O_4$ compound optically, we calculate the real and imaginary part of the dielectric function, the absorption coefficients, reflectivity, the refractive index, the optical conductivity and the energy loss. The optical parameters are calculated, analyzed and interpreted to explore the potential of the spinel compound for optical and optoelectronic device applications. We believe that our comprehensive detailed analysis of structural, electronic, magnetic and optical properties of the novel inverse spinel $NiFe_2O_4$ compound should pave the way to explore this compound for a wide range of device applications.

Acknowledgments

This work is supported by the Algerian University research project (PRFU) under No. B00L02UN280120180002 and the General Directorate for Scientific Research and Technological Development (DGRSDT), Algeria.

ORCID iDs

Z Charifi  <https://orcid.org/0000-0003-3875-4716>
 H Baaziz  <https://orcid.org/0000-0003-4860-2740>
 A M Alsaad  <https://orcid.org/0000-0003-1721-1878>

References

- [1] Kodama T, Kato H, Chang S G, Hasegawa N, Tsuji M and Tamaura Y 1994 *J. Mater. Res.* **9** 462
- [2] Marco J F, Gancedo J R, Gracia M, Gautier J L, Ríos E I, Palmer H M, Greaves C and Berry F J 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 3087
- [3] Anderson R M, Vestal C R, Samia A C and Zhang Z J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3115
- [4] Van Der Zaag P J, Ruigrok J J M and Gillies M F 1998 *Philips J. Res.* **51** 173
- [5] Kim H J, Song I C, Sim J H, Kim H, Kim D, Ihm Y E and Choo W K 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 7387
- [6] Bakuzis A F, Skeff Neto K, Gravina P P, Figueiredo L C, Morais P C, Silva L P, Azevedo R B and Silva O 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2355
- [7] Chen X M, Tang Y H, Chen I-W, Xu Z C and Wu S Y 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 6520
- [8] Dai Y R, Bao P, Zhu J S, Wan J G, Shen H M and Liu J M 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 5687
- [9] Bichurin M I, Filippov D A, Petrov V M, Laletsin V M, Paddubnaya N and Srinivasan G 2003 *Phys. Rev. B* **68** 132408
- [10] Zheng H, Wang J, Lofland S E, Ma Z, Mohaddes-Ardabili L, Zhao T, Salamanca-Riba L, Shinde S R, Ogale S B and Bai F 2004 *Science* **303** 661
- [11] Tanihara M, Suzuki Y, Yamamoto E, Noguchi A and Mizushima Y 2001 *J. Biomed. Mater. Res.* **56** 216
- [12] Jiang W, Yang H-C, Yang S-Y, Horng H-E, Hung J C, Chen Y C and Hong C-Y 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **283** 210
- [13] Hu G, Choi J H, Eom C B, Harris V G and Suzuki Y 2000 *Phys. Rev. B* **62** R779
- [14] Kang J-S, Kim G, Lee H J, Kim D H, Kim H S, Shim J H, Lee S, Lee H, Kim J-Y and Kim B H 2008 *Phys. Rev. B* **77** 035121
- [15] Nicolau P, Bunget I, Rosenberg M and Belciu I 1970 *IBM J. Res. Dev.* **14** 248
- [16] Madsen G K H and Novák P 2005 *EPL Europhys. Lett.* **69** 777
- [17] Anisimov V I and Gunnarsson O 1991 *Phys. Rev. B* **43** 7570
- [18] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K, Kvasnicka D and Luitz J 2001 Augment. Plane Wave Local Orbitals Program Calc. Cryst. Prop..
- [19] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [20] Becke A D and Johnson E R 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 221101
- [21] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J and Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
- [22] Sands D E 1967 *Microchem. J.* **12** 134
- [23] West A R 1999 *Basic Solid State Chemistry* (New York: Wiley)
- [24] Bhosale A G and Chougule B K 2006 *Mater. Chem. Phys.* **97** 273
- [25] Lüders U, Bibes M, Bobo J-F, Cantoni M, Bertacco R and Fontcuberta J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 134419
- [26] Perron H, Mellier T, Domain C, Roques J, Simoni E, Drot R and Catalette H 2007 *J. Phys. Condens. Matter* **19** 346219
- [27] Sun Q-C, Sims H, Mazumdar D, Ma J X, Holinsworth B S, O'Neal K R, Kim G, Butler W H, Gupta A and Musfeldt J L 2012 *Phys. Rev. B* **86** 205106
- [28] O'Brien C J, Rák Z and Brenner D W 2013 *J. Phys. Condens. Matter* **25** 445008
- [29] Blöchl P E, Jepsen O and Andersen O K 1994 *Phys. Rev. B* **49** 16223
- [30] Wyckoff R W G 1964 *Crystal Structures* (New York: Wiley)
- [31] Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **30** 244
- [32] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogr. A* **32** 751
- [33] Jong U-G, Yu C-J, Park Y-S and Ri C-S 2016 *Phys. Lett. A* **380** 3302
- [34] Bersuker I B 2010 *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds: Introduction to the Theory* (New York: Wiley)
- [35] Abdeen A M 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **192** 121
- [36] Fritsch D and Ederer C 2012 *Phys. Rev. B* **86** 014406
- [37] Ugendar K, Samanta S, Rayaprol S, Siruguri V, Markandeyulu G and Nanda B R K 2017 *Phys. Rev. B* **96** 035138
- [38] Idrissi L, Tahiri N, El Bounagui O and Ez-Zahraouy H 2020 *J. Supercond. Nov. Magn.* **33** 1369
- [39] Panwar K, Tiwari S, Bapna K, Kumar K, Heda N L, Phase D M and Ahuja B L 2020 *J. Alloys Compd.* **154835**
- [40] Tamer M A, Abraime B, Lahmar A, El Marssi M, Hamedoun M, Benyoussef A and El Kenz A 2020 *Superlattices Microstruct.* **139** 106401
- [41] Khan M A, Kashyap A, Solanki A K, Nautiyal T and Auluck S 1993 *Phys. Rev. B* **48** 16974
- [42] Tributsch H 1977 *Z. Für Naturforschung A* **32** 972
- [43] Dileep K, Loukya B, Pachauri N, Gupta A and Datta R 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 103505
- [44] Shan W, Walukiewicz W, Ager J W III, Haller E E, Geisz J F, Friedman D J, Olson J M and Kurtz S R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 1221
- [45] Penn D R 1962 *Phys. Rev.* **128** 2093
- [46] Khoshman J M, Jakkala P, Ingram D C and Kordes M E 2016 *J. Non-Cryst. Solids* **440** 31
- [47] Ambrosch-Draxl C and Sofo J O 2006 *Comput. Phys. Commun.* **175** 1

PAPER

Cation distribution effect on electronic, magnetic structure and optic properties in cobalt ferrites $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ with disordered spinel structure

To cite this article: K Bouferrache *et al* 2020 *Phys. Scr.* **95** 105801

View the [article online](#) for updates and enhancements.

Recent citations

- [Coercivity dependence of cation distribution in Co-based spinel: correlating theory and experiments](#)
R. M. Freire *et al*

Cation distribution effect on electronic, magnetic structure and optic properties in cobalt ferrites $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ with disordered spinel structure

K Bouferrache^{1,2}, Z Charifi^{1,2} , H Baaziz^{1,2} , G Uğur³, Ş Uğur³, B Boyacıoğlu⁴ and H Ünver⁵

¹ Department of Physics, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

² Laboratory of Physics and Chemistry of Materials, University of M'sila, Algeria

³ Department of Physics, Faculty of Science, Gazi University 06500 Ankara, Turkey

⁴ Vocational School of Health Services, Ankara University, 06290 Ankara, Turkey

⁵ Department of Physics, Faculty of Science, Ankara University, 06100, Beşevler, Ankara, Turkey

E-mail: charifi_zoulikha@gmail.com and zoulikha.charifi@univ-msila.dz

Received 16 June 2020, revised 16 August 2020

Accepted for publication 20 August 2020

Published 7 September 2020



CrossMark

Abstract

Cation disorder in cobalt ferrite spinels have significant effects on its electronic, magnetic and optic behavior. The cations inversion effect between tetrahedral (T_d) and the octahedral (O_h) positions on electronic and magnetism in $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ cobalt ferrites is reported. It is found that cobalt ferrites exhibit strong ferrimagnetic ordering between both sites (O_h) and (T_d). In addition, It is concluded that the arrangement of the $Co(O_h)$ - $Fe(T_d)$ pair is preferred and total energy depends strongly on the occupation of Co and Fe on (T_d) and (O_h) positions respectively. A moderate tendency for cation inversion in the compound under study is obtained within GGA + U. The results also show while the magnetic moment of Co_{tet}/Fe_{octa} or Co_{octa}/Fe_{tetra} almost is constant, the total spin magnetic moment decreases linearly with y from $7.00 \mu_B$ for $y = 0$ up to $3.00 \mu_B$ for $y = 1$. It is noted that the cell parameters appear to be sensitive to the degree of order. The optimized structures show that with inversion parameter y , the lattice parameter increases by 3.5%. The obtained electronic structure (GGA + U) shows that the compounds are magnetic semiconductors or half metals ($y = 0.25$) and a gapless semiconductor for ($y = 0.5, 0.625$ and $y = 0.75$) according to the degree of inversion of predominantly ionic nature. Meanwhile, the spin bandgap for the majority spin channel varies with increasing y from 2.42 eV for $y = 0$ to 1.83 eV for $y = 1$. Moreover, dielectric function, reflectivity and absorption coefficients as functions of wavelength of incident light are calculated and interpreted. Interestingly, reflectivity and absorption coefficients are found to exhibit strong variation with the inversion parameter.

Keywords: spinless semiconductor, exchange interactions, site preference, magnetic structure, sublattice disorder, optic properties

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Oxide compounds XY_2O with spinel structure are part of a class of materials with high technological applications. They

have played a decisive role in the magnetic materials group, but innovations and improvements continue to take place. Recently, various investigations have been carried out in the nanocrystalline compounds domain for the remarkable

properties and potential applications in catalytic and magnetic devices or microwave technology. MgCr_2O_4 and MgAl_2O_4 are minerals of the Earth's crust, have small expansion coefficients and stable at high temperatures, making them effective refractory compounds, very useful in copper industries, cement [1–3]. Recently, much interest on the LiMn_2O_4 compound as a safer cathode for lithium batteries [4–6]. In addition to magnetite, zinc and nickel ferrites have been investigated for use as components in radiofrequency coils [7]. Nano particles of ZnFe_2O_4 possess larger magnetism than bulk ZnFe_2O_4 [8]. In addition, metal oxides are considered potential candidates for splitting water to produce hydrogen [9].

Ferrites with spinel structure have been investigated many times because of their important magnetic and structural properties. MnFe_2O_4 has been widely used in magnetic recording and microwave applications, and also $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ lithium ferrite is a principal material for microwave frequencies applications [10]. $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ has been used as a cheap cathodic material for the decrease of NO_x gases [11]. It is also used to investigate the ferrimagnetism effects and to compare between the magnetic properties of ferrites and chromites [12]. Ferrites present strong ferrimagnetic interactions between the (O_h) and (T_d) sites, but incorporation of chromium leads to antiferromagnetic ordering [13]. The (Mn , Co) $_3\text{O}_4$ spinel compounds, in turn, have gained increasing interest for their magnetization process and their strange hysteresis [14–17]. They are used as materials for sensors [18], catalysts [19–22], and solid oxide fuel cells [23–25].

The spinel oxide (CoFe_2O_4) has been widely examined because it has good mechanical hardness and good chemical stability [26]. For its high magnetic coercivity magnitude and excellent chemical and physical stability, cobalt ferrite (CoFe_2O_4) has been employed in different domain of applications [26] in medical diagnosis, ferrofluids, high density magnetic storage materials, and sensors. Spinel compounds can be in a state between totally inverse and normal, and thereby a cation disorder coefficient is specified, y , which defines the fraction of A^{2+} cations locating (O_h) positions. NiFe_2O_4 and Fe_3O_4 are completely inverse spinels [27]. MgFe_2O_4 has a disorder coefficient of $y = 0.90$ [28, 29]. At ambient temperature and pressure, CoFe_2O_4 has a cation disorder parameter of $y = 0.95$ [30]. The occupations of cations at (O_h) and (T_d) positions affect strongly the spinels properties, as it is observed that Raman spectra of inverse spinels exhibit supplementary Raman-modes over those found using group theory. Cation disorder has been reported to cause contradiction in the vibrational spectra of spinels. Many of the additional peaks in the inverse spinel NiAl_2O_4 are reported to be a consequence of the random allocation of the divalent Ni atoms within the (O_h) position, where each cation configuration participates locally to the extra peaks [31]. MgGa_2O_4 exhibits an inversion $y = 0.66$; effectively a random distribution of cations over both (O_h) and (T_d) positions. One of the defining characteristics of CoFe_2O_4 is its ability to tolerate a significant degree of inversion between the cation sublattices: that is, cobalt ions, allocated to the (T_d) sublattice can become exchanged with iron ions that it assigned to the (O_h)

sublattice to form $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Oct}}\text{O}_4$. This apparently simple modification has strong effects on the properties of the compounds under study. Investigation of cationic sites occupancy is then essential for understanding the properties of these spinel compounds.

The objective of our paper is to establish the relationship between the inversion parameter, the magnetic, structural and, electronic and optic properties of Cobalt ferrite oxide $(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{\text{Tet}}(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ with $y = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ and 1 compounds with spinel structure. Cobalt ferrite is a class of materials having partially inverse spinel phase where both tetrahedrally and octahedrally positions are occupied by Co and Fe cations. The adequate cations arrangement in sublattices is affected by the cation disorder parameter y . The cation disorder parameter y depends strongly on the thermal treatment as well as the preparation method. Annealing for a very long time at temperatures below 300°C permit to grow almost normal MnFe_2O_4 while annealing at high temperatures (800°C) reaches a random distribution of cations corresponding to an inversion parameter $y = 1/3$. In pure crystals y is about 0.05 up to 0.30 [31, 32], While, $y = 0.52$ in the polycrystals grown experimentally at low temperatures [33]. Both cobalt ferrites and nickel ferrites crystallize in the inverse spinel phase, even though for CoFe_2O_4 the inversion is typically not fully complete, there is always a small fraction Co^{2+} (2%–24%) occupying the A site depending highly on the compound thermal history. The optical bandgap of CoFe_2O_4 thin films have been found to decrease and saturation magnetization to increase when the annealing temperature increased until 700°C . This variation in both properties is attributed to the displacement of Co^{+2} from the (O_h) to the (T_d) site when the heating temperature is increased [34]. Thereby, the preparation conditions affect strongly the exact degree of inversion [35–41]. From the moment that, it plays a significant role in spinels characteristics, The determination of the distribution of cations is a critical problem. Recently, there is growing interest in developing modeling techniques capable of predicting cation ordering in spinels. In particular, it has been demonstrated that the thermodynamic model reported in [42] is very effective at describing ordering in end-member spinels. The degree of cation disorder, has been largely investigated and it is found to be attributed to crystal field effects, oxidation state and ion size. regrettably, to our knowledge, only few works have been reported [43, 44] about the degree effect of the kind site preference for the B and A ions on electronic and magnetism and also optic in cobalt Ferrites. Where Hou *et al* [43] adjusted their Hubbard parameter $U_{\text{eff}} = U - J$ to theoretical gap values and the reported magnetic moments in previous works by employing $U = 4.22$ (4.08) eV and $J = 0.80$ (0.79) eV for Fe (Co) respectively. The epitaxial strain effect on the arrangement of cations in NiFe_2O_4 and CoFe_2O_4 ferrite compounds is studied in [44] where it is shown that the preference for the inverse spinel phase is diminished by tensile epitaxial strain. However the dependency of the optical properties of $\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y(\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y})\text{O}_4$ with $0 \leq y \leq 1$ on the structure and the cationic disorder has not been yet well understood. This

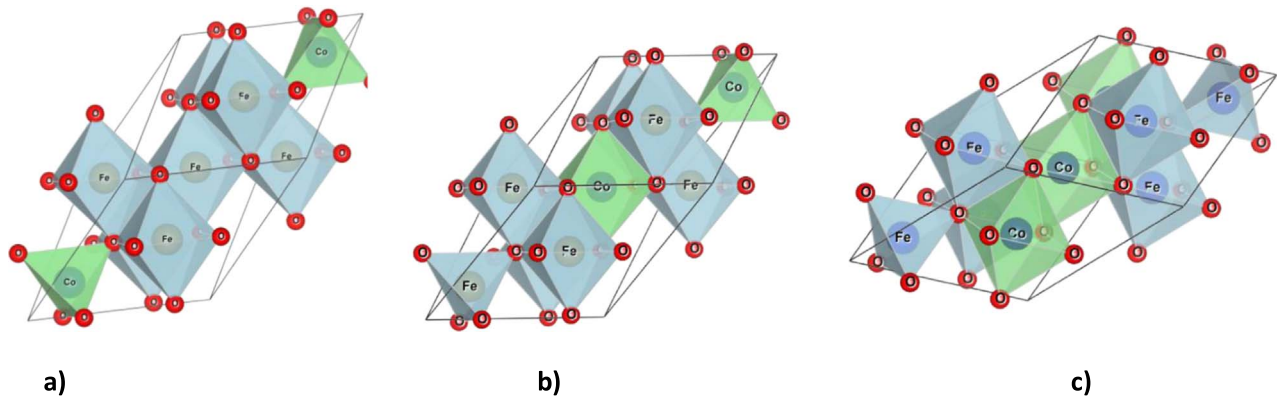


Figure 1. Polyhedral representation of the crystal structure of spinel (primitive cell) compound $(Co_{1-y}Fe_y)_{tet}(Co_yFe_{2-y})_{oct}O_4$ a-normal ($y = 0$) and b- mixed structure ($y = 0.5$) c-inverse ($y = 1$).

work, nevertheless, provided valuable information on the roles electron-electron correlations effects and the inversion parameters on physical properties of $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ spinel compounds. The paper is organized as follows: spinel crystalline structure, computational method is presented in section 2. The calculated ground state parameters will be shown in section 3.1, while the inversion parameter effect on electronic structure and magnetic interaction are analyzed in section 3.2. The optical properties are interpreted in section 3.3. in the end, in section 4 a conclusion of our main findings is shown.

2. The crystalline structure of spinel and the method of calculations

Spinel is a large family of materials within NN'_2X_4 formula, where N and N' are metals, and X is an oxygen or fluor anion. Oxides XY_2O_4 are chemical compounds containing oxygen and two other (typically transition metal A and B) elements. Their structure is a cubic lattice containing totally 56 atoms and 8 molecules per the unit cell, and the cations Y and X occupy 16B octahedral sites and 8A tetrahedral sites respectively, it belongs to space group $Fd\bar{3}m(O_h^7)$. An octahedral unit consists of a cation surrounded by six oxygen atoms, two along each dimensional axis, to form a BO_6 octahedron. The tetrahedral unit, AO_4 is comprised of the cation at the center of a cube and four oxygen atoms in the nonadjacent corners. The tetrahedra within the spinel lattice are isolated from one another. The octahedral units, on the other hand, do share a single edge. Two oxygen atoms are shared between adjacent octahedra (see figure 1(a)). Inverse spinels have a closely related structure in which the A-site ions and half of the B-site ions switch places (figure 1(c)). Inverse spinels are thus formulated $B(AB)O_4$, where the AB ions in parentheses occupy (O_h) sites, and the other B ions are on (T_d) sites. Inversion of the spinel lattice leads to the existence of BO_4 tetrahedra and AO_6 octahedra. Inversion occurring in usually normal spinels is often referred to as cation disorder. There is an intermediate structure, which is

between the normal and inverse spinel structure, mixed spinel. Therefore, it can be described three spinel structure arrangements: Normal spinel, $A^{tet}(B_2)^{oct}O_4$, inverse spinel $B^{tet}(AB)^{oct}O_4$ and mixed spinel $A_{1-y}B_y(A_yB_{2-y})O_4$. Spinel compounds may exist in a state between completely normal and inverse, therefore a cation disorder coefficient is defined, y . The inversion parameters are generally determined from neutron diffraction or from magnetic measurements. In figure 1(b) we show the polyhedral structure of the mixed spinel $A_{0.5}B_{0.5}(A_{0.5}B_{1.5})O_4$.

The electronic structure of $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ was computed by linearized augmented plane wave (LAPW) approach. This later is one among the most exact methods for obtaining total energy, ground state density, as well as density of states. The supercell spin-polarized calculations within the scalar relativistic approximation were performed to treat the cationic disorder. All terms in the Cohen-Sham equation except E_{xc} can be well described, however, to treat the exchange-correlation term E_{xc} , we employ a different approximation: Generalized Gradient Approximation (GGA) [45] or Local Spin Density Approximation (LSDA) [46]. Different forms of LDA + U and GGA + U to handle strongly correlated systems particularly localized particles are implemented in WIEN 2k program package [47]. Best suited for strongly correlated electrons, we used the scheme introduced by Anisimov *et al* [48] with the Fe and 3d Co states treated with on-site correction for Coulomb interactions (DFT +U).

In the plane-wave expansion, $R_{MT}^*K_{max}$ was equal to 9, for all $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ bulk materials, where R_{MT} is the radius of the MT spheres. The atomic sphere radius R_{MT} were 1.92, 2.06 and 1.66, a.u. for Co, Fe and O, respectively. For sampling the first Brillouin zone, we used 1000 k and 350 K points for the normal, inverse and partial inverse structure ($y = 0.125, 0.25, 0.375, 0.625, 0.75, 0.875$) respectively. The atomic positions in the cells were totally relaxed with both the lattice vectors fixed and optimized. The convergence criteria was reached by iterating the self-consistent calculations, and it is found to be 0.1 mRy for the total energy and 0.001e for the electronic charge.

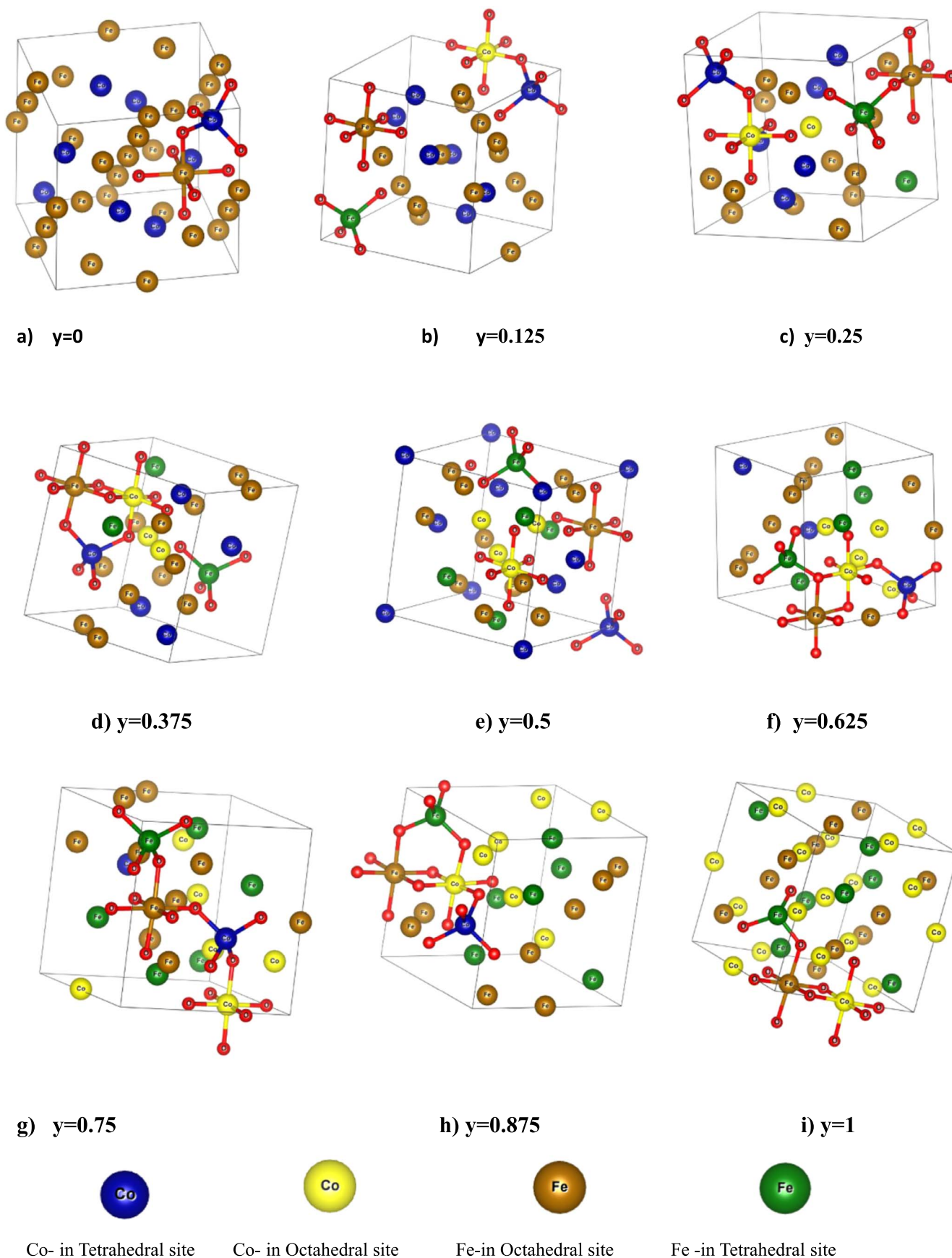


Figure 2. Schematically drawn unit cells of the calculated supercells for modelling $(Co_{1-y}Fe_y)(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$. Green and brown spheres denote Fe atoms in tetrahedral and octahedral sites, Blue and yellow spheres represent Co atoms in tetrahedral and octahedral sites respectively.

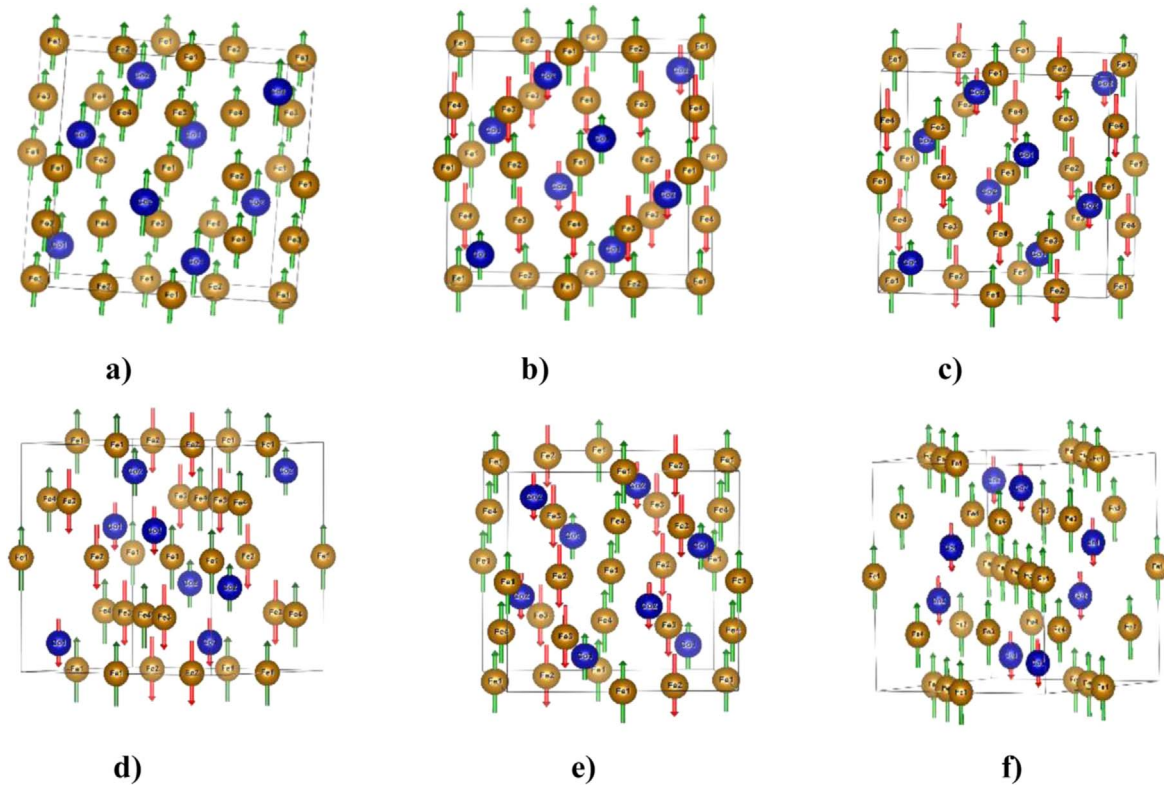


Figure 3. Ferromagnetic (FM) and possible Antiferromagnetic configurations (AFM) of Co and Fe atoms and Ferrimagnetic in normal spinel structure of $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $y = 0$.

Table 1. The calculated Hubbard parameter U compared with the available theoretical results.

Compound ($CoFe_2O_4$)	Hubbard parameter U_{eff} (eV) = $U - J$
Co (T_d)	3.29 3.29 [43, 50], 3.94 [51], 3 [52], 5 [53], 3.61 [54], 4.5 [55]
Fe (T_d)	2.82 3.42 [43, 50], 3.94 [51], 3 [52], 5 [53], 3.61 [54], 4.00 [55]
Co (O_h)	3.97 3.29 [43, 50], 3.94 [51], 3 [52], 5 [53], 3.61 [54], 6.5 [55]
Fe (O_h)	3.37 3.42 [43, 50], 3.94 [51], 3 [52], 5 [53], 3.61 [54], 3.50 [55]

3. Results and discussion

3.1. Structural properties and magnetism

Ferrite spinels have different magnetic ordering, they can be antiferromagnetic ferrimagnetic relating to the cations kind and the structure type. The spinel structure with the general formula XY_2O_4 where each sublattice accommodates just one type of cations, all cations Y enter B positions and each cations X enter A positions. This is the normal spinel structure (figure 2(a)). otherwise, if of two ions existing in the same sublattice, the symmetry is reduced and supplementary

parameter characterizing the deviation from normal spinel is required. The cations arrangement between B and A positions in XY_2O_4 may be described by the formula $X_{1-y}Y_y(X_yY_{2-y})O_4$, where y indicate the degree of inversion. For 'inverse' spinel structure, $y = 1$, while, for normal spinel, $y = 0$ (figure 2(i)), all cations X occupy B positions and cations Y enter all A positions and also half of B positions. The disorder parameter (degree of inversion) y is describing the exchange of Co and Fe cations in (O_h) and (T_d) locations.

$Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ compounds belong to ferrites and have a mixed spinel structure where both cation sublattices are occupied partially by cobalt and partially by iron. To study the partially inverted structures, the $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$, are modeled by supercells (ordered structures), as they are represented in figures 2(b)–(h): according to the distribution of atoms on A or B positions, we studied all the possible configurations. In order to study the effect of cationic disorder on the electronic, magnetic and optic properties, a supercell $1 \times 1 \times 1$ was built with 56 atoms. After one cobalt ion was exchanged with iron ion, so that the spinel takes the form $(Co_7Fe)[Fe_{15}Co]O_{32}$, corresponding to an inversion factor $y = 0.125$ see figure 2(b). We follow the same procedure to construct the supercells corresponding to $y = 0.25$ up to 1. Within the supercells there were many possible positions from two up to five for such Co(B)-Fe(A) pair, thereby various supercells were formed: We presented just the supercell which deals with the most stable phase (see figure 2). It is found that many properties are dependent on the atomic

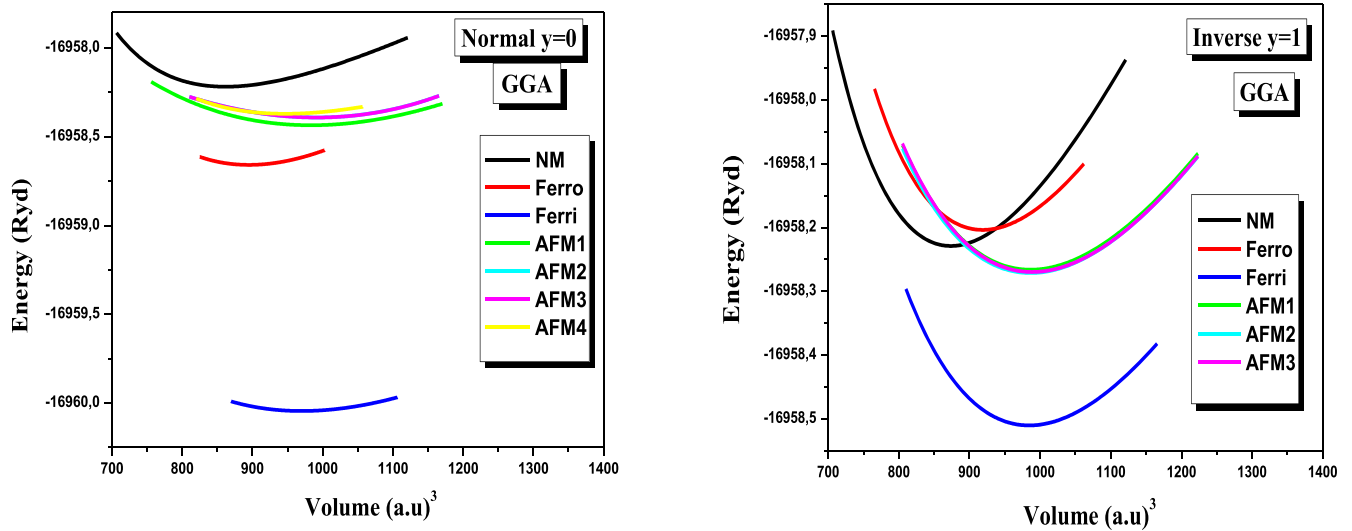


Figure 4. Optimization plots of total energy for Nonmagnetic (NM) and Ferrimagnetic (Ferri) and Ferromagnetic (Ferro) and Antiferromagnetic (AFM) phases of $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $y = 0$ and 1.

Table 2. Calculated lattice constants a (Å), bulk modulus B (GPa), and Internal structural parameters u and V_0 (Conventional unit cell) using GGA and GGA + U compared with the available theoretical and experimental data of $(Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$) spinel compounds.

y		a (Å)	(u, u, u) oxygen	V_0 ((a.u) ³)	B (GPa)
0	GGA	8.315	(0.256,0.256,0.256)	3880.02	135.9
		8.308 [43]	(0.25,0.25,0.25) [57]		
	GGA + U	8.486	(0.256,0.256,0.256)	4124.97	171.8
		0.125	GGA	8.317	(0.267,0.267,0.242)
	GGA + U	8.505	(0.267,0.267,0.242)	4152.08	189.3
		0.25	GGA	8.322	(0.255, 0.255, 0.261)
	GGA + U	8.334 [43]			
		8.485	(0.255, 0.255, 0.261)	4122.98	155.2
0.375	GGA	8.327	(0.269,0.254,0.254)	3885.53	144.1
		GGA + U	8.514	(0.269,0.254,0.254)	4165.13
0.5	GGA	8.332	(0.261,0.253, 0.255)	3888.05	115.0
		8.336 [43]			
	GGA + U	8.482	(0.261,0.253, 0.255)	4118.76	207.2
		0.625	GGA	8.333	(0.258,0.258,0.252)
	GGA + U	8.501	(0.258,0.258,0.252)	4145.90	157.1
		0.75	GGA	8.343	(0.265,0.267,0.250)
	GGA + U	8.355 [43]			
		8.381 [35]exp			
	GGA + U	8.294 [58]exp			
		8.462	(0.265,0.267,0.250)	4088.98	215.3
0.875	GGA	8.347	(0.256,0.253,0.272)	3937.23	160.9
		GGA + U	8.466	(0.256,0.253,0.272)	4094.74
1	GGA	8.351		3938.74	169.1
		8.385 [59]exp			211.0
	GGA + U	8.384 [43]	(0.252,0.255,0.255)		
		8.40 [60]			
	GGA + U	8.379 [61]			
		8.4517	(0.252,0.255,0.255)	4074.04	174.01
	GGA + U	8.463 [62]			172.3 [62]
		8.463 [58]			171.4 [63]
	GGA + U	8.390 [64]exp			

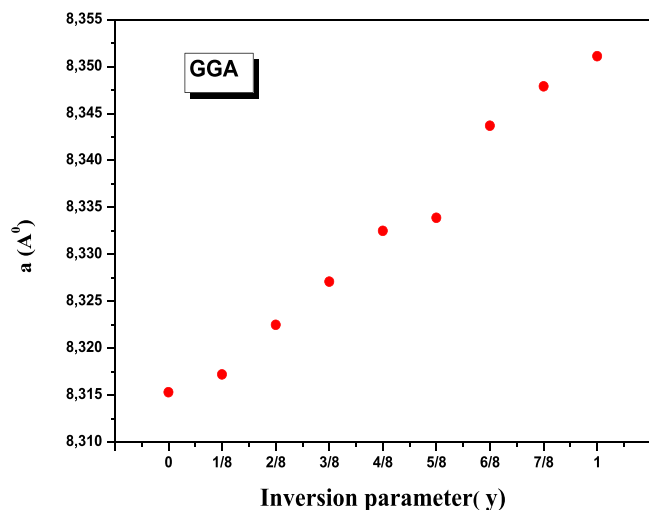


Figure 5. The variation of the calculated lattice constants (a) using GGA of $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ as function of the inversion parameter y .

configurations such as the magnetostriction dependence on the Co atomic configuration [49] in $CoFe_2O_4$.

The magnetic moments of the obtained superstructures was aligned parallel with all spins on the A site antiparallel to the spins on B site in accordance with our results (energy-volume). The exact cations distribution in the sublattices is affected by the inversion parameter y , describing the exchange of cobalt and iron cations between the sublattices. For $CoFe_2O_4$ spinel oxide the existence of Fe and Co cations in (T_d) A positions can be described by Fe_yCo_{1-y} formula and in (O_h) B positions by $Fe_{2-y}Co_y$ formula. While a simple picture of valence configuration $(Co^{2+})[Fe^{3+}]_2O_4$ for cobalt ferrite with normal spinel structure would hold, with y equals zero. The crystal structure of $CoFe_2O_4$ in the normal spinel is cubic having $Fd\bar{3}m$ as a space group. The unconventional cell contains 32 oxide anion in a cubic arrangement in which the A and B sites are surrounded by tetrahedral and octahedral configurations of oxide ions, respectively. A is divalent and B is trivalent, a normal spinel structure would locate (see figure 1(a)). However, an inverse spinel ($y = 1$), the tetrahedrally coordinated sites are occupied by the trivalent cations and the rest of the trivalent along with the divalent cations are located in the octahedral sites (figure 1(c)). 56 atoms are contained in the primitive structure of cobalt ferrite. Such a unit cell consists of eight formula units. In order to determine the magnetic stable phase of $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ compounds, total energies for ferromagnetic, ferrimagnetic, antiferromagnetic and the paramagnetic configuration are computed. We assume different models for the antiferromagnetic state, AFM1, AFM2 up to AFM4 for example for normal spinel as it is illustrated in figures 3(b)–(e). We have to note that the configurations with the lowest total energy are reported here in this work. The structure was submitted to the minimization procedure of free internal parameters and optimization of the ground state parameters with GGA method (PBE [46]) implemented in

WIEN2k code. we used the around-mean field double-counting scheme as a GGA +U [48].

The calculated Hubbard parameter U used to handle the correlated d electrons are shown in table 1. We noted that our parameters are optimized during the calculations so that we find a U parameter for Co and Fe for each (O_h) and (T_d) site (and $J = 0$ eV), different from the parameters used in [50–54] who assumed the same value of U without considering the nature of the site. They employed parameters U and J of about 4.08 eV, 0.79 eV for Cobalt, and 4.22 eV and 0.80 eV for Iron respectively [43]. It is reported in previous works such that in [53] on ACr_2O_4 ($A = Mn, Fe, Co, Ni$) chromite series, that estimating U at a octahedral position to be smaller than that at a tetrahedral one. So, the Hubbard parameter should be chosen attentively.

We have calculated for each cell volume V the total energy E using GGA with and without Hubbard U parameter For $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ compounds and we have fitted the obtained data with Murnaghan equation of state (EOS) [56], we obtained the equilibrium ground state parameters such as the lattice parameter and bulk modulus which are presented in table 2 and compared with the experimental and theoretical data [35, 43, 57–64]. Internal structural parameters (u, u, u) and lattice constants obtained from the minimization of internal positions and volume optimization, were compared with the available previous results and they look in excellent accordance with the reported data (see [43, 60, 61]). It is noted that the calculated positional parameter u along x -axis is different slightly from that along y and z -axis. Which are different from that minimized in [43] using the U without considering the (O_h) and (T_d) sites. Figure 4 presents the variation of the total energy versus the volume of $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ ($y = 0$ and $y = 1$) spinel compounds. It can be seen that the ferrimagnetic state is the magnetic ground state. This is confirmed by the obtained finding from neutron diffraction data [65] that $CoFe_2O_4$ compound is ferromagnetic compound under the Curie temperature 860 K. The same situation is found in Manganese ferrites where the exchange interaction is dominated by the antiferromagnetic A-B superexchange [66]. In cobalt ferrites, the metallic cations are separated by an oxygen anion and since the distance between the metallic ions is too large, it was suggested that there is a superexchange between the metallic cations through the oxygen ion [67, 68]. Generally, Iron is stable as Fe^{3+} and Cobalt as Co^{2+} on (O_h) and (T_d) sites.

Co^{2+} and Fe^{3+} occupy the A sites and their magnetic moments are aligned in the same direction, antiparallel to the magnetization of B sublattice as it is calculated and represented in table 3. Which is in excellent agreement with Mossbauer studies [69] on $CoFe_2O_4$ compound. The spinel $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ are system having ferrimagnetic configuration. As the cations in the spinel structure are mutually separated by large oxygen anions effectively preventing direct overlap between the cationic orbitals, the direct exchange interaction appears to be weak. Instead, indirect exchange via oxygen p orbitals plays an important role and is strong enough to create the ordering of magnetic moments.

Table 3. Calculated magnetic moments of $(Co_{1-y}Fe_y)(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ spinels compounds using both GGA and GGA + U approximations.

y	Approximations	Co (T _d)	Co (O _h)	Fe (T _d)	Fe (O _h)	M _{total}
0	GGA	-2.34			3.45	5.01
	GGA + U	-2.40			4.11	7
		-2.42 [43]			4.12 [43]	7 [43]
		-2.45 [60]			4.06 [60]	
		-2.58 [61]			4.13 [61]	
0.125	GGA	-2.1	0.02	-3.22	3.28	2.7
	GGA + U	-3.86	2.79	-2.4	4.07	6.50
0.25	GGA	-2.31	0.23	-3.4	3.47	4.51
	GGA + U	-2.4	2.63	-3.8	4.05	5.92
		-2.44 [43]	2.67 [43]	-3.96 [43]	4.13 [43]	6 [43]
0.375	GGA	-2.22	0.03	-3.4	3.57	2.42
	GGA + U	-2.4	2.5	-3.8	4.0	5.25
0.5	GGA	-2.28	2.05	-3.45	3.53	2.81
	GGA + U	-2.4	2.8	-3.8	4.01	4.84
		-2.44 [43]	2.64 [43]	-3.96 [43]	4.12 [43]	5 [43]
		-2.21	0.223	-3.30	3.38	2.18
0.625	GGA + U	-2.4	2.4	-3.8	3.99	4.25
	0.75	GGA	-2.24	2.17	-3.40	3.53
GGA + U		-2.50	2.5	-3.85	4	3.70
		-2.43 [43]	2.62 [43]	-3.97 [43]	4.11 [43]	4 [43]
0.875	GGA	-2.28	2.15	-3.47	3.51	1.09
	GGA + U	-2.5	2.57	-3.8	4.0	3.00
1	GGA + U	2.44	2.44	-3.33	3.56	3
		2.63	2.63	-3.88	4.03	3
		2.61 [43]	2.61 [43]	-3.97 [43]	4.10 [43]	3 [43]
		2.58 [61]	2.58 [61]	-3.51 [60]	4.05 [60]	3 [61]
		2.58 [70]	2.58 [70]	-4.11 [61]	4.10 [61]	3 [70]
0.69	Experimental	-3.08 [71]	3.21 [71]	-3.08 [71]	3.21 [71]	
0.79	Experimental					3.4 [37]
0.96	Experimental					3.9 [37]

The Co^{2+} and Fe^{3+} which occupy the A sites corresponding to 2.4 and 3.8 μ_B per formula unit respectively for all inversion parameter y except $y = 0.125$. Co and Fe on B positions possess a magnetic moment of 2.4 up to 2.8 μ_B and 4 μ_B respectively. Consequently, the total magnetic moment decrease linearly with y from 7.00 μ_B for $y = 0.0$ up to 3.00 μ_B for $y = 1.0$ per formula unit. The rearrangement of Co^{2+} on octahedral and the tetrahedral positions leads to an enhancement in the magnetic moments.

It has been found that the total energy calculated using GGA decreases with increasing inversion, causing that the inverse spinel structure ($y = 1$) is energetically most preferable in agreement with similar findings of Hou *et al* [43]. However using GGA + U, the total energy for $y = 0.625$, 0.75 and 0.875 is greater than that of the normal spinel, showing that the most unstable structure is that which corresponds to $y = 0.875$. Experimentally the materials under consideration does not exhibit a complete inversion, whereas, the exact degree of inversion is found to depends on the heat treatment during sample preparation and can vary between 0.76–0.93 [72, 73].

The interaction between Fe^{3+} - Co^{2+} ions is strongly antiferromagnetic ((A)-O-(B) in spinel normal structure bonds

form angle $\sim 123,07^\circ$), this value is perturbed by the presence of the cationic disorder. The bond $Co(T_d)$ -O- $Fe(O_h)$ and $Co(T_d)$ -O- $Co(O_h)$ are oscillated from 120° to 130° , while the coupling between two neighboring octahedral ions is ferromagnetic, $Fe(O_h)$ -O- $Fe(O_h)$ and $Co(O_h)$ -O- $Fe(O_h)$ are widely weaker varying from 88° up to 98° . The bond angle (B)-O-(B) is $\sim 93.0506^\circ$ and changes with increasing y . The A-A interactions are generally weaker. Table 4 presents the various bond lengths and bond angles, thereby giving an exact vision of the structures around both T_d and O_h positions in $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ spinel compounds. We have analysed the bond angles and the bond distances calculated using both approximations GGA and GGA + U and presented in table 4, we have found that there are local deformations correlated with the B positions. This is obvious since both OBO and AOB angles deviate significantly from their ideal spinel magnitudes of 90° and 125° . This can be explained by the deviation of oxygen atom from its ideal position of 0.25. It is also noted that Co ions at T_d sites and Fe at O_h sites favor being far away from each other in the partial inverse spinels, which also show spinless gap semiconductors at certain inversion degrees which will be discussed in next section.

Table 4. Bond lengths (\AA) and bond angles of $(Co_{1-y}Fe_y)(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ spinels compounds using both GGA and GGA + U approximations.

Interatomic (\AA) y		Fe (O_h)-O	Co (T_d)-O	Co (T_d)-Fe (O_h)	Fe (O_h)-Fe (O_h)		
0	GGA	(6)2.02	(4)1.89	3.447	2.939		
	GGA + U	(6)2.06 2.04 [74]	(4)1.934 1.86 [75]	3.518	3		
0.125	GGA	2.107	1.988	3.159	3.009		
	GGA + U	2.060	1.944	3.442	2.942		
0.25	GGA	2.077	1.958	3.516	2.999		
	GGA + U	2.030	1.929	3.436	2.942		
0.375	GGA	2.101	1.973	3.510	2.998		
	GGA + U	2.054	1.930	3.458	2.936		
0.5	GGA	2.094	1.965	3.492	2.993		
	GGA + U	2.036	1.930	3.431	2.934		
0.625	GGA	2.101	2.101	3.560	2.978		
	GGA + U	2.060	1.936	3.490	2.920		
0.75	GGA	2.077	1.960	3.543	2.988		
	GGA + U	2.047	1.941	3.485	2.949		
0.875	GGA	2.107	1.981	3.493	2.895		
	GGA + U	2.078	1.954	3.445	2.854		
1	GGA	(4) 2.0413 (2) 2.0422	/	/	2.952		
	GGA + U	(4) 2.065 (4) 2.05 [75] 2.04 [74, 76] (2)2.066 (2) 2.02 [75]	/	/	2.988 2.09 [75]		
		Angles ⁰ y	Co (T_d)-O-Co (O_h)	Co (O_h)-O-Fe (O_h)	Fe (O_h)-O-Fe (O_h)	Co (T_d)-O-Fe (O_h)	
		0	GGA	/	/	93.050	123.076
			GGA + U	/	/	93.050	123.076
	0.125	GGA	127.459	94.498	94.674	121.599	
GGA + U		127.459	94.498	94.674	121.619		
0.25	GGA	122.807	94.593	93.575	121.636		
	GGA + U	122.807	94.760	93.575	121.636		
0.375	GGA	120.290	95.320	93.503	120.291		
	GGA + U	121.508	95.427	93.503	122.627		
0.5	GGA	120.523	95.1870	96.469	119.485		
	GGA + U	120.523	95.1870	96.469	119.485		
0.625	GGA	120.534	95.289	91.392	121.151		
	GGA + U	120.523	95.445	91.692	123.334		
0.75	GGA	121.122	95.261	92.195	121.839		
	GGA + U	121.122	95.050	92.1953	123.400		
0.875	GGA	120.925	97.184	88.643	120.766		
	GGA + U	120.925	96.453	89.100	120.766		
1	GGA	/	92.119 90.24 [75]	92.637	/		
	GGA + U	/	92.119	92.637	/		

The calculated lattice parameters of $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ spinels is shown in table 2. Interestingly, the lattice constants calculated within pure GGA match the theoretical values [46] almost perfectly and agree well with the available literature ($y = 0$ and $y = 1$) and increase monotonically as the inversion parameter increases. This increase in the lattice parameter, shown in figure 5, deviates slightly from Vegard's law (linearity). Which is in disagreement with the

temperature dependence study on cation inversion of $MgFe_2O_4$ compound, shows that the lattice parameter decreased with increasing the cationic disorder y [28]. This could be a result of tetrahedrally coordinated Fe^{3+} having a smaller ionic radius (0.485 \AA) than either octahedrally coordinated Co^{2+} (0.72 \AA). It is also found that the equilibrium lattice constants decrease slightly with increasing y in thin films under tensile strain structures of $CoFe_2O_4$ [44].

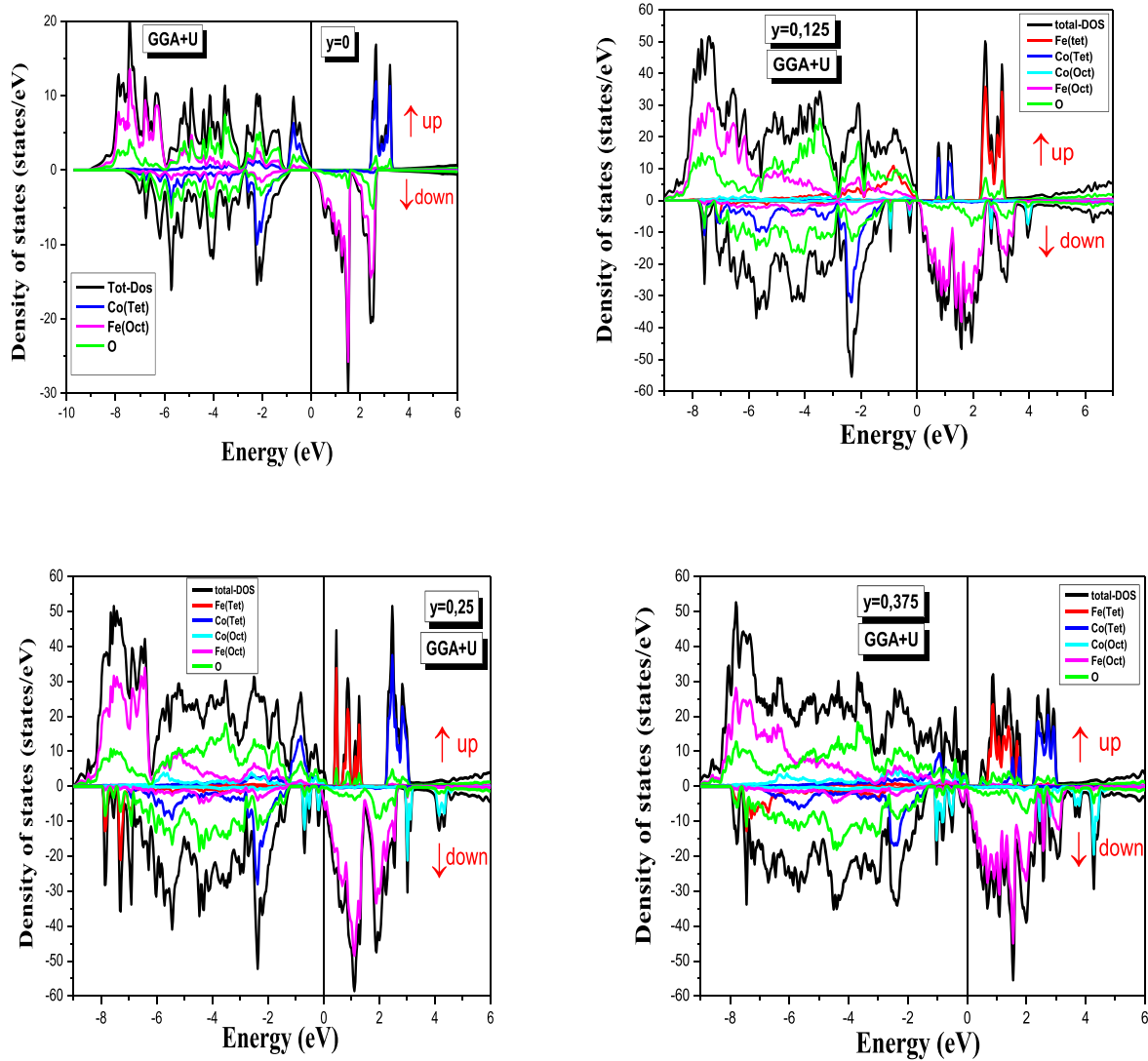


Figure 6. The total and local densities of states obtained with GGA +U for spins up (majority) and down (minority) near the Fermi level for spinel compounds $(Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4)$ with $0 \leq y \leq 1$.

The variation in the oxygen positional parameters, u , versus inversion y was also determined during the calculation. A strong deviation from linearity is obtained. As the degree of inversion is increased, it is expected that the local bonding around the cations sites will be disturbed. We observed (see table 4) an oscillation of the average Fe-oxygen bond distance around the O_h site and the average Co-oxygen bond distance around the T_d site, which is consistent with the variation of u parameter. It is also seen, the discrepancy between the GGA calculated and the measured value of the bulk modulus for $y = 1$. It will become clear in the following, that the '+U' correction is necessary in order to obtain a good description of the electronic structure for $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ spinel compounds.

3.2. Electronic structure and magnetic interaction

In this part, we will study the cation disorder effect on the band structure of $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ compounds. We carried out the electronic structure

calculations in the ferrimagnetic phase. Calculated band structure using GGA reveals metal or half-metallic band structure (not shown here), for a normal cell of cobalt ferrite ($y = 0$), partially inverted structure ($y = 0.125-0.875$) and for the inverse spinel ($y = 1$) respectively which does not conform with cobalt ferrite being a magnetic semiconductor. The LSDA approximation generally shows that these spinels are metals or half-metals, if no deformations are included.

The metallic character of the DOS persists after the introduction of cationic disorder into the structure. This is because cobalt and iron d electrons in $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ solids are strongly correlated and it is difficult to be exactly qualified within the LSDA or GGA approximations, GGA + U approximation, has exactly described the spinel compounds under study as semiconductors or some time half metals.

GGA +U approach gives the exact ground states by introducing suitable localization of states, it lowers the valence energy states, while increases the conduction energy states or partially occupied one. Thus the states in the

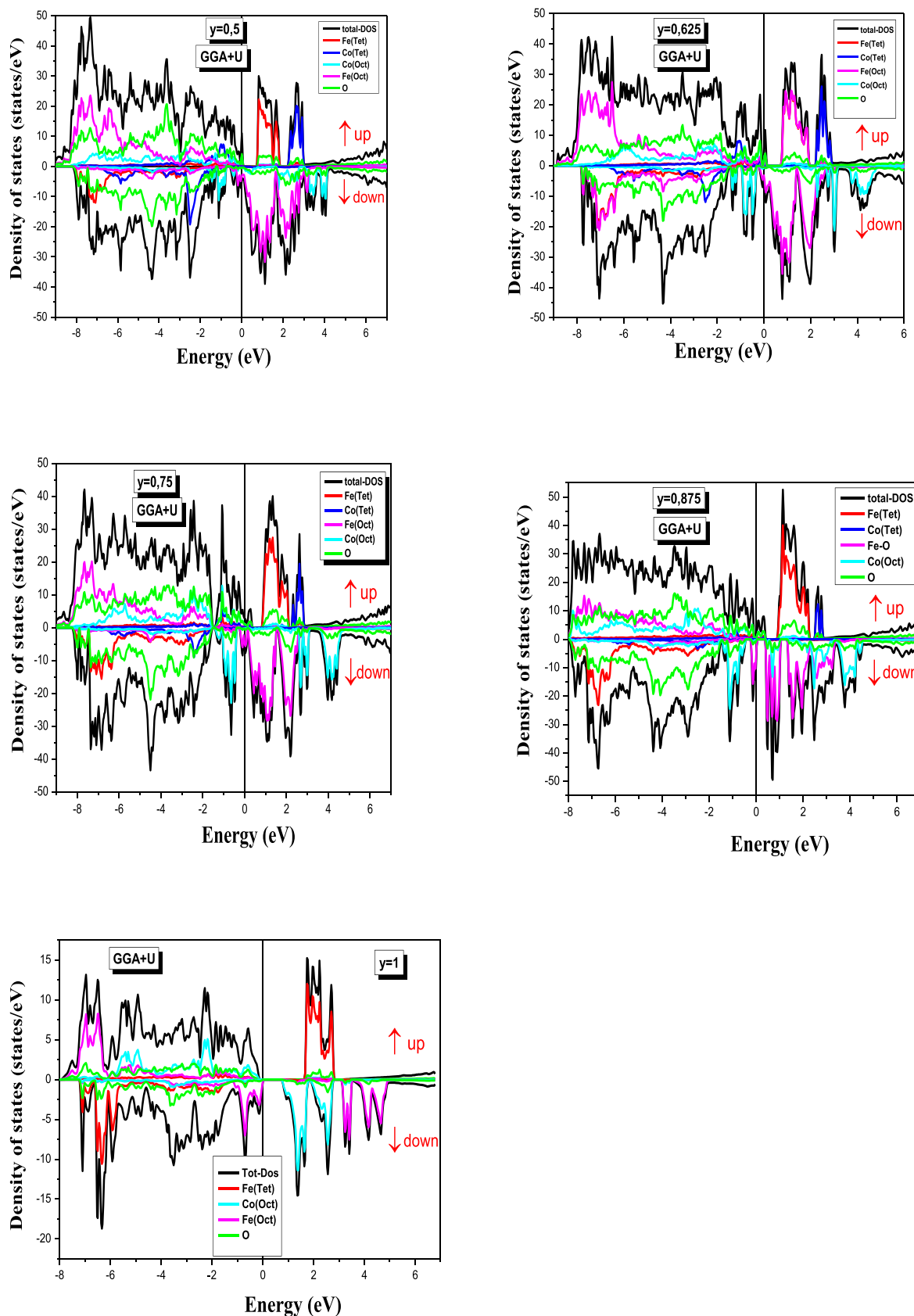


Figure 6. (Continued.)

Table 5. Obtained energy gap E_g (eV) of $(Co_{1-y}Fe_y)(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ spinel compound using GGA + U approximation.

Inversion parameter y	Energy gap(eV)	
	Majority Spin	Minority Spin
y = 0(normal)	2.42	0.93
y = 0.125	0.709	0.207
y = 0.25	0.313	/
		0.08 [43]
y = 0.375	0.461	0.14
y = 0.5	0.75	0.04
		0.16 [43]
y = 0.625	0.67	0.02
y = 0.75	0.50	0.07
		0.30 [43]
y = 0.875	0.56	0.43
y = 1(Inverse)	1.83	0.77
	1.2 [81]	0.72 [43]
	1.42 [82]	0.52 [60]
		0.80 [61]
		0.63 [70]

minority (down) spin and majority (up) spin channel become clearly separated, and thus a true gap is appeared.

It should be noted that varying the magnitude of U change the complete magnitude of the bandgap, For example, $U = 2$ eV used for Co_3O_4 generate a direct bandgap of 1.67 eV with an indirect transition of 1.51 eV, while $U = 2.5$ eV leads to a direct gap = 1.99 eV and indirect gap = 1.79 eV [60].

The total density of states (DOS) for $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ compounds in the ferrimagnetic phase with the projected DOSs of the cobalt and iron atoms in the O_h and T_d positions are shown in figure 6. In our case, $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ spinel ferrites has not a simple image of insulating compounds with the ionic character of bonds and with large energy gap. The presence of transition metal ions causes additional narrow bands, usually lying in the energy gap. The electronic structure calculated for $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ shows that the compounds ($y = 0.5, 0.625$ and $y = 0.75$) are gapless semiconductors within the gap region for the majority, however ($y = 0.25$) is half metal. It is noted that the Fermi level shifts for low energy for both spin minority and majority. The values obtained for the energy gap are presented in table 5 with the available data. For all inversion parameter y, the conduction band maximum (CBM) (not shown here) is lower in energy for the minority channel states than for spin-up ones, in accordance with the GGA + U results reported in [77]. For $y = 0, 0.125, 1$, the compounds behave like a magnetic semiconductor of predominantly ionic nature. It is seen that the energy gap for spin-up is greater than the value of spin down and it is varying from 2.42 eV for $y = 0$ to 1.83 eV for $y = 1$ following the equation: $E_g = -0.14 y^3 - 0.001 y^4 + 6.1684 \cdot 10^{-4} y^5$. The stoichiometric Fe_2CoO_4 shows an energy gap of about 0.5–0.6 eV during Conductivity measurements [78]. Experimental

estimates for the band gaps of spinel ferrites are sparse and vary over a broad range from 0.11 to 1.5 eV for $CoFe_2O_4$ [79]. We note, that an energy gap of 0.47 eV has been obtained for $CoFe_2O_4$ in previous GGA + U studies at the relaxed GGA + U volume. The calculated lowest spin energy gap of 0.77 eV in the inverse Fe_2CoO_4 spinel is in good agreement with electronic measurements and in reasonable agreement with the previously reported self-interaction corrected DFT value of 0.8 eV [61] and 0.63 eV [60]. It is proved that changes in the epitaxial strain of $CoFe_2O_4$ [80] lead in variation in the cationic disorder parameter, and thus, that these changes affect the value of the bandgap [44].

Figure 6 exhibits the DOS in the ferrimagnetic phase of $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ compounds at the theoretical equilibrium lattice constant with energy reference equal to the Fermi energy. No substantial differences in electronic structure for different cationic distribution have been observed except the disappear of the band gap in the minority spin channel ($E_g = 0$) for $y = 0.5, 0.625$ and $y = 0.75$, so that the spinels behave like a gapless semiconductors or as a half metal for $y = 0.25$. This gap results between the Fe states and the higher-lying Co d and oxygen p valence bands. The gradual exchange of Co^{2+} cations from the A site with Fe^{3+} cations from the B site with increasing inversion is reflected in the DOS by a decreasing intensity of Co T_d and Fe O_h peaks, and a corresponding increasing intensity of Co O_h and Fe T_d peaks. Several of the d bands of Fe in site A and Co in site B are well separated and visible. Our results have shown that the top of the valence band for almost inversion parameter for the studied spinel forms primarily of Co d in the octahedral site while for normal spinel $y = 0$ the main contribution comes from Co d in the tetrahedral site. For $y = 0.75$ and $y = 0.875$, there is a competition between Co d in both sites. However the minimum of the conduction bands are composed by Fe d in tetrahedral sites except $y = 0$, the contribution comes from Co d tetrahedral site.

The calculated total and local magnetic moments of Co and Fe ions, are given in table 3 for our studied spinel compounds. It is shown that the total magnetic moment decreases with increasing the inversion parameter y. The interpretation of our finding indicates that the total net magnetic moment diminishes, and Co^{2+} and Fe^{3+} cations present always the high spin configuration state which is observed experimentally with increasing y. We note that the Hubbard correction influenced strongly the spatial distribution of the density of magnetization. We observed also an increase in magnetic moments corresponding to the different cation positions when using GGA + U and this explained by the highly magnetic moments localization compared to GGA approximation.

3.3. Optical properties

It is interest to understand the optical properties and its correlation with the structure of the $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ compounds and cationic distribution among the (O_h) and (T_d) sites (T_d).

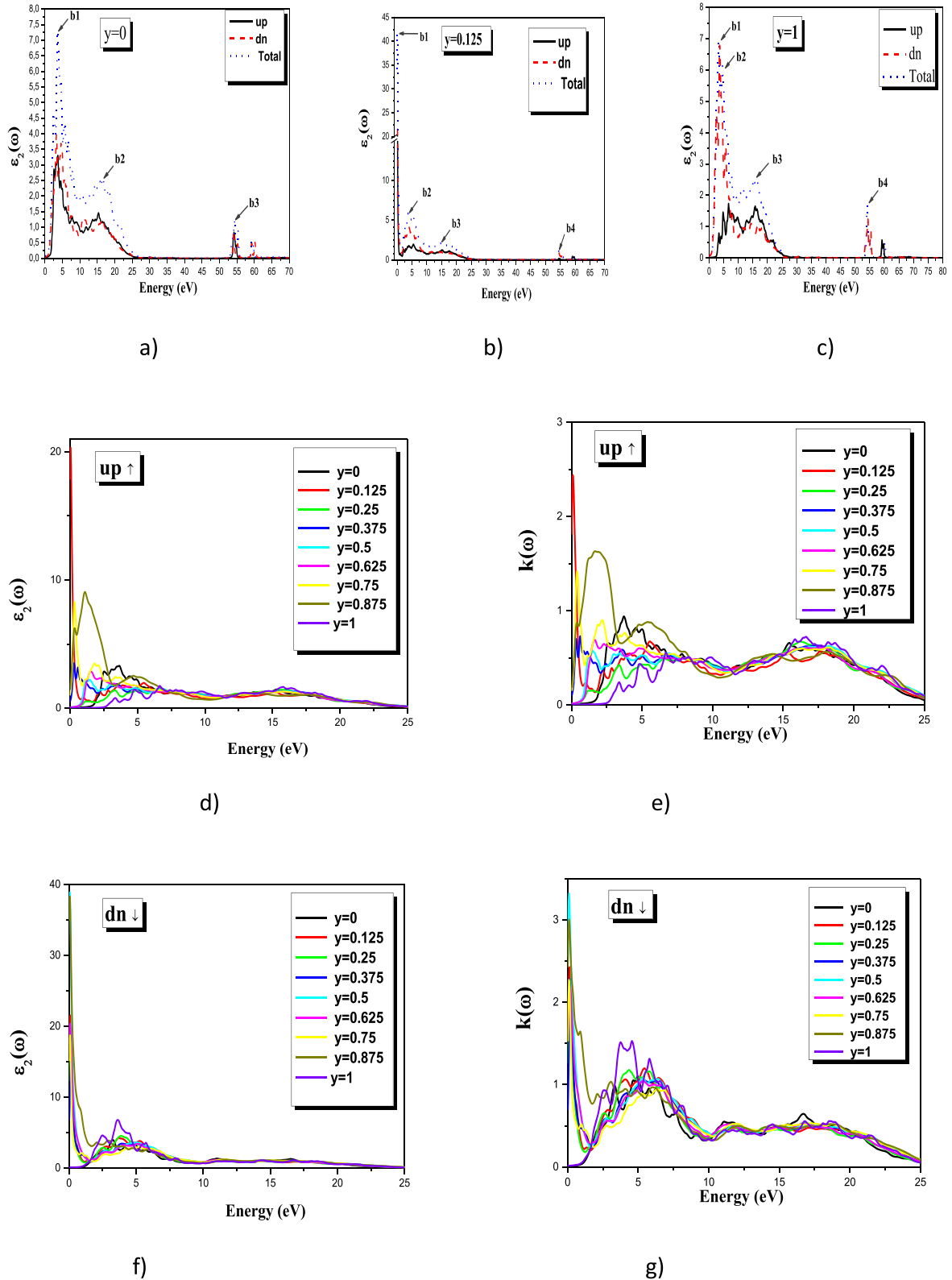


Figure 7. Variation of $\varepsilon_2(\omega)$ and $k(\omega)$ as a function of energy for $(Co_{1-y}Fe_y)(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ spinel compound with GGA + U.

The main optical parameters are obtained from the complex dielectric function $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, where $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ are two parameters calculated using the equations cited in [83]. We have also calculated the polarizability, $\alpha = \alpha_1 + i\alpha_2$, The reflectivity $R(\omega)$, the absorption

coefficient $I(\omega)$, refractive index $n(\omega)$, and extinction coefficient $k(\omega)$ in the crystal which are related to the reflectivity at normal incidence by the relations (see [83]):

Figures 7(a)–(d), (f), (h) shows the variation of the imaginary part function $\varepsilon_2(\omega)$, as a function of frequency for

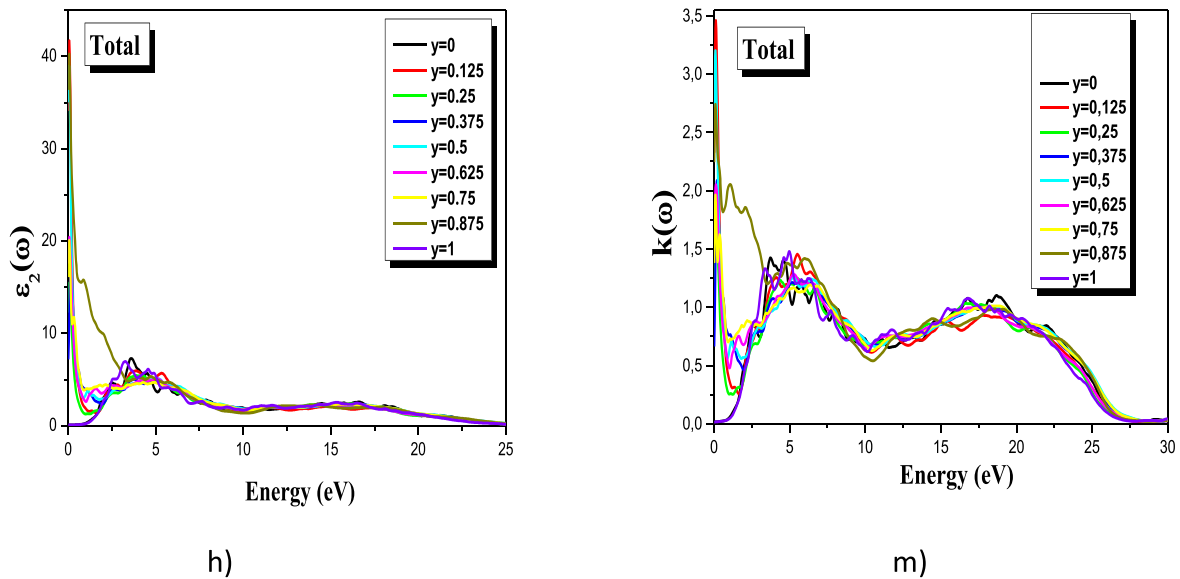


Figure 7. (Continued.)

$Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ compounds. From these curves, which reflect the absorption of those materials; we can obtain the different inter-band transitions. As the electric dipole transition retains the spin (the transitions are between electrons of the same spin), we have traced the optical responses corresponding to the spin electrons \uparrow (majority) and spins \downarrow (minority). Analysis of this spectrum shows the existence of absorption peaks.

For $y = 0$: We have identified three absorption peaks, indicated by b1, b2 and b3, located at the energies: 3.60 eV, 16.58 eV and 54.38 eV. These peaks are obtained in the near and far ultraviolet region, their origin is the electronic transitions for majority state for b2 and minority state for b1 and b3. The absorption threshold of the dielectric function in majority state is at 1.37 eV, this point represents the direct optical transitions between the valence band maximum towards the lowest state of the conduction band. By identification with the band structure, this energy is greater than direct minority band ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) (0, 93 eV). Four peaks of absorption, marked by b1, b2, b3 and b4, appeared at 3.60 eV, 5.51 eV, 18.08 eV and 54.38 eV respectively, have been identified for the inverse spinel ($y = 1$). They are originated from the electronic transitions for majority state for b1, b2, b4 and for minority state for b3. The absorption threshold (first critical point) of the dielectric function in minority state for $y = 1$ occurs at 2.40 eV; which represents the direct optical transitions between the highest of the valence band towards the lowest state of the conduction band. By identification with the band structure, these energies correspond to the direct optical gap ($\Gamma \rightarrow \Gamma$). For $y = 0.125$: Appearance of a new peak in the near ultraviolet region. So, we have identified four absorption peaks see (figure 7(b)) located at the energies: 0.06 eV, 3.79 eV, 14.97 eV and 54.46 eV respectively. For all the inversion parameters ($y = 0.25-0.865$), it is clearly seen from the curves that, four absorption peaks appeared, except $y = 0$, b1 is at 3.6 eV, for $y = 0.375$ a peak appear at

0.1 eV, however the rest of the inversion parameter the peak b1 is in the same position about 0.06 eV, the peak b2 is absent in the spectrum for $y = 0$ (normal spinel), and appear in the position 3.79 eV for $y = 0.79$ and shifts for $y = 1$ at 5.51 eV (inverse spinel). While the two peaks b3 and b4 are found to be positioned around 16 eV and 54 eV respectively.

The dependence on energy of the extinction coefficient $k(\omega)$ of $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ compound with GGA + U is displayed in figures 7(e), (g), (m). For $y = 0$: The maximum value of $k(\omega)$ corresponds to the energy 3.74 eV, which is attributed to the interband transitions of minority states. This energy position shifts until 5.02 eV for $y = 1$. However The same value of $k(\omega)$ is observed at 0.12 eV (for $y = 0.125, 0.25, 0.625$), 0.2 eV (for $y = 0.375$), 0.09 eV (for $y = 0.5, 0.625, 0.75$), which belongs to the infrared region, comes mainly from the interband transitions of majority states. These values correspond to the zero of $\varepsilon_1(\omega)$.

The real part of the dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ is obtained from the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ by means of Kramers-Kronig transformations [84]. The variation of the real part $\varepsilon_1(\omega)$ of the dielectric function as a function of energy for $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ with GGA + U is shown in figures 8(a), (d) and (f). According to our finding results, the figure 8 shows that from the value $\varepsilon_1(0)$, the real part increases with increasing photon energy, reaches the major peak and becomes zero at around 18 eV for $y = 0-1$. After crossing a minimum, it increases again reaching a second peak, and it cancels for the 2nd time at about 25 eV then the spectrum becomes positive. The intense peak in the calculated optical spectrum is originated from electronic excitations in the majority bands for $y = 0, 0.5$ and the minority bands for $y = 0-0.375$ and $0.625-1$. The zero crossing of the spectra signifies the inexistence of the scattering. We have noticed that the function is canceled, where the dispersion at these energy values is zero. $\varepsilon_1(\omega)$ takes

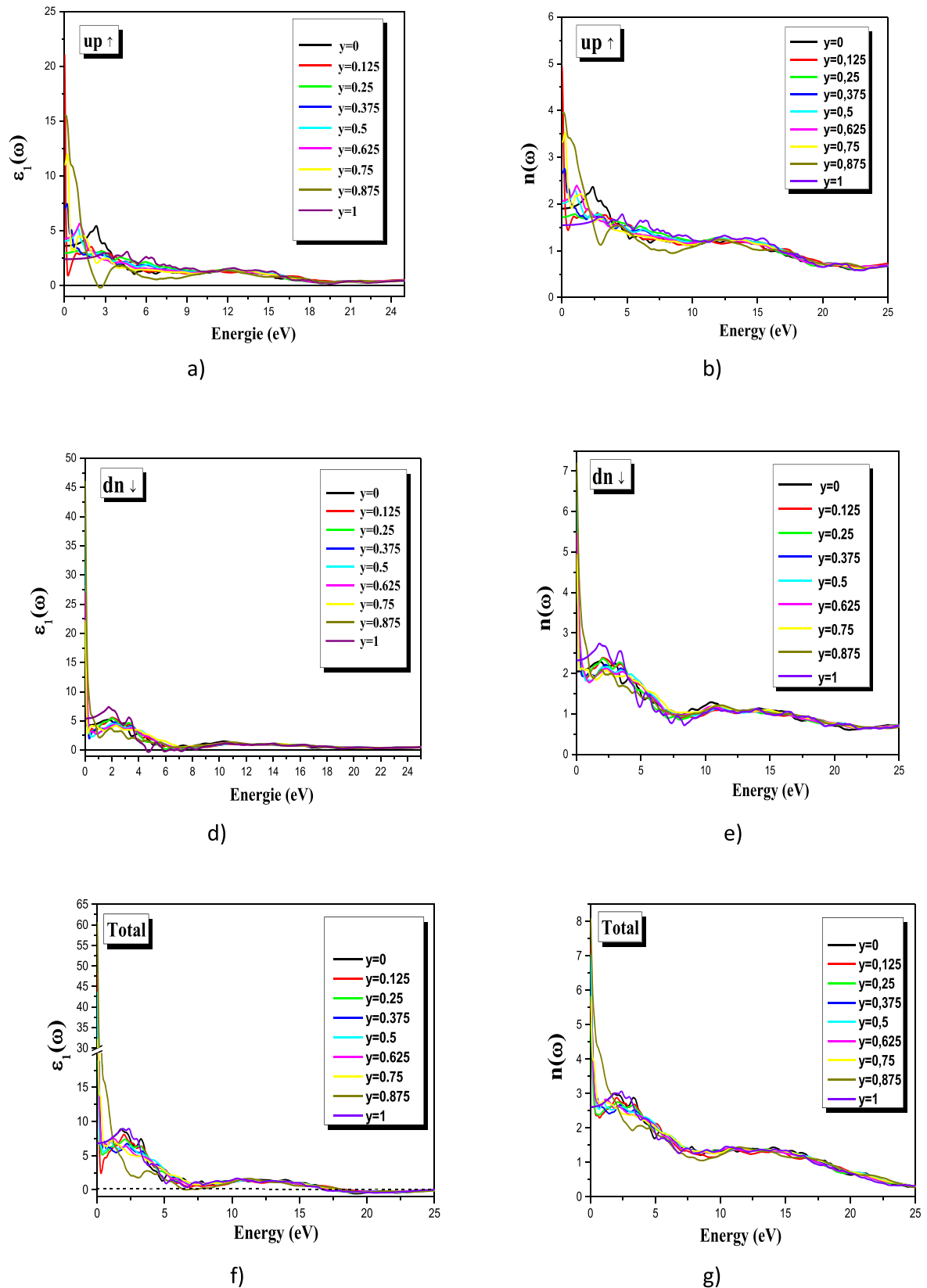


Figure 8. Variation of $\epsilon_1(\omega)$ and $n(\omega)$ as a function of energy for $(Co_{1-y}Fe_y)(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ spinel compound with GGA + U.

negative values which reflect the falling light on the surface of a material and it shows metallic nature of materials suggesting that the electromagnetic irradiation behaves as in a metallic environment.

The limit of $\epsilon_1(\omega)$ near zero energy called the static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ is obtained. It is noted that the small energy gap leads to a large magnitude of $\epsilon_1(0)$, this can be explained by the Penn model [85] given by the expression:

Table 6. $\varepsilon_1(0)$ and $n(0)$ for $(Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4)$ with $0 \leq y \leq 1$ spinel compound.

y	0	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	0.875	1
$\varepsilon_{1up}(0)$	3.61	21.08	2.95	7.050	4.055	4.27	10.97	15.48	2.39
$\varepsilon_{1dn}(0)$	4.20	28.27	4.061	22.97	40.64	26.94	22.24	46.13	5.40
$\varepsilon_{1(Total)}(0)$	6.79	48.35	24.12	29.025	43.70	30.22	32.22	60.62	6.82
$n_{up}(0)$	1.90	4.93	1.71	2.65	2.01	2.06	3.31	3.93	1.54
$n_{dn}(0)$	2.05	5.51	4.87	4.84	6.86	5.43	4.95	7.21	2.32
$n_{(Total)}(0)$	2.60	7.33	5.05	5.42	7.06	5.70	5.84	8.10	2.61

$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2$. It is clear that $\varepsilon_1(0)$ is inversely proportional to E_g . We can determine the gap from this expression using the values of $\varepsilon_1(0)$ and plasma energy ω_p . The refractive index which is a measure of how much a particular substance refracts light has been computed. The spectra are shown in figures 8(b), (e), (g) where we can observe that the refractive index $n(\omega)$ generally follows the shape of the real part to which it is linked by the real part of the dielectric function. Static dielectric constants $\varepsilon_1(0)$ from the zero frequency limit and $n(0)$ have been calculated and they are listed in table 6. It is clearly seen that $\varepsilon_1(0)$ varies strongly between $y = 0$ and $y = 1$. So we conclude that the cationic disorder has a big effect on the dielectric function at zero frequency.

Figures 8(b), (e), (g) illustrates the variation of $n(\omega)$ for $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ for all inversion parameters values. The spectrum $n(\omega)$ in the energy range [1.5–3.5] eV has a maximum at 1.78 eV and 2.38 eV for $y = 0$ and $y = 1$ respectively, this maximum comes from majority and minority state respectively. We also note that $n(\omega)$ decreases with increasing frequency (50–60 eV energy range) (not shown here) and exhibiting non-linear behavior. The refractive index in the limits $y = 0$ and $y = 1$ is lower than that when the cationic disorder is introduced.

The reflectivity spectra $R(\omega)$ and the absorption coefficient $I(\omega)$ are estimated from the real and imaginary part of the dielectric function. The reflectivity $R(\omega)$ started at 11.85%, 15.86% for minority spin channel and at 9.66%, 4.62% for spin up states, which leads to a total reflectivity of 19.85%, 19.92% in the infrared region for $y = 0$, $y = 1$ respectively. From figure 9.3 we can clearly seen that at low energy, the total reflectivity increases corresponding to minority states and then decreases. It increases again to reach a main peak at 24.36 eV, 22.95 eV for $y = 0$, $y = 1$ respectively. The maximum reflectivity (38.57%, 36.78%) is due to the interband transitions for both spin up and spin down states. at high energies, $R(\omega)$ decreases at then increase to reach a small peak at 55.57 eV, 54.35 eV(not shown here) when the cationic disorder takes place.

The reflectivity increases until 48.72% for $y = 0.125$ for spin down and, 60.64% for $y = 0.875$ for the spin channel up. It is noted that the spin down reflectivity is smaller than that for majority spin. We noted that the cationic disorder affect strongly the total reflectivity. It is increases from 19.85% for normal spinel until about 60%. Co and Fe occupied

octahedral and tetrahedral position in the infrared region. From the figure 9, we can clearly seen that at low energy the spectrum of total reflectivity increases and then decreases, this increase corresponds to the minority states. It increases again to reach a main peak around 35% at an energy of about 24 eV resulting from the interband transitions corresponding to the majority and minority states. Then we can see that in the limits $y = 0$ and $y = 1$ the material has a small reflectivity while when the Co atoms are distributed in octahedral and tetrahedral sites, the reflectivity increases until 63% for $y = 7/8$. When the energy of phonon increases up to 25 eV, the reflectivity of the our studied compounds for all values of the inversion parameters is between 32% and 39%.

The dependence of the total absorption coefficient $I(\omega)$ for both majority and minority states on photon energy of the studied cobalt ferrites is depicted in figure 9. We note that in low energies, $I(\omega)$ increases considerably to reach its maximum value near ultraviolet region then it decreases. After that it becomes zero between 30–50 eV. $I(\omega)$ is bigger than (10^4 cm^{-1}) and increase quickly to reach its maximum value at far ultraviolet region (54 eV). The maximum of the optical absorption is found for the limits $y = 1$ and after $y = 0$. They are found in the ultraviolet regime. So we can consider that $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ materials can be used as optoelectronic devices because they have a wide absorption band with a high absorption intensity. Thus, the calculated optical absorption spectra suggest that to get a high optical absorption, it is better to do not allow the cationic disorder.

The optical conductivity $\sigma(\omega)$ relates the oscillating electric field $E(\omega)$ with current density $j(\omega)$ (see [83]). And when $\omega \rightarrow 0$, it converts to electrical conductivity. It has a direct relation to the imaginary part of the dielectric function, and its real part can be calculated by the following relation $\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi}\varepsilon_2$. Several peaks corresponding to interband transitions are present in the optical conductivity spectrum shown in figure 10. Sharp edges occur at 52–61 eV in the (*Extreme ultraviolet region*). the maximum of the optical conductivity is observed for the limit $y = 0$.

Finally, the energy loss function can be calculated from the dielectric function. It can be described by the expression cited in our previous work [83]. In regards to $CoFe_2O_4$ (figure 10), its energy interval is 23–26 eV is marked by an important energy loss. for $y = 0-1$, the main peak is around 25 eV. This later appears when $\varepsilon_2(\omega)$ value approaches zero and $\varepsilon_1(\omega)$ reaches zero. The maximum of the energy loss is

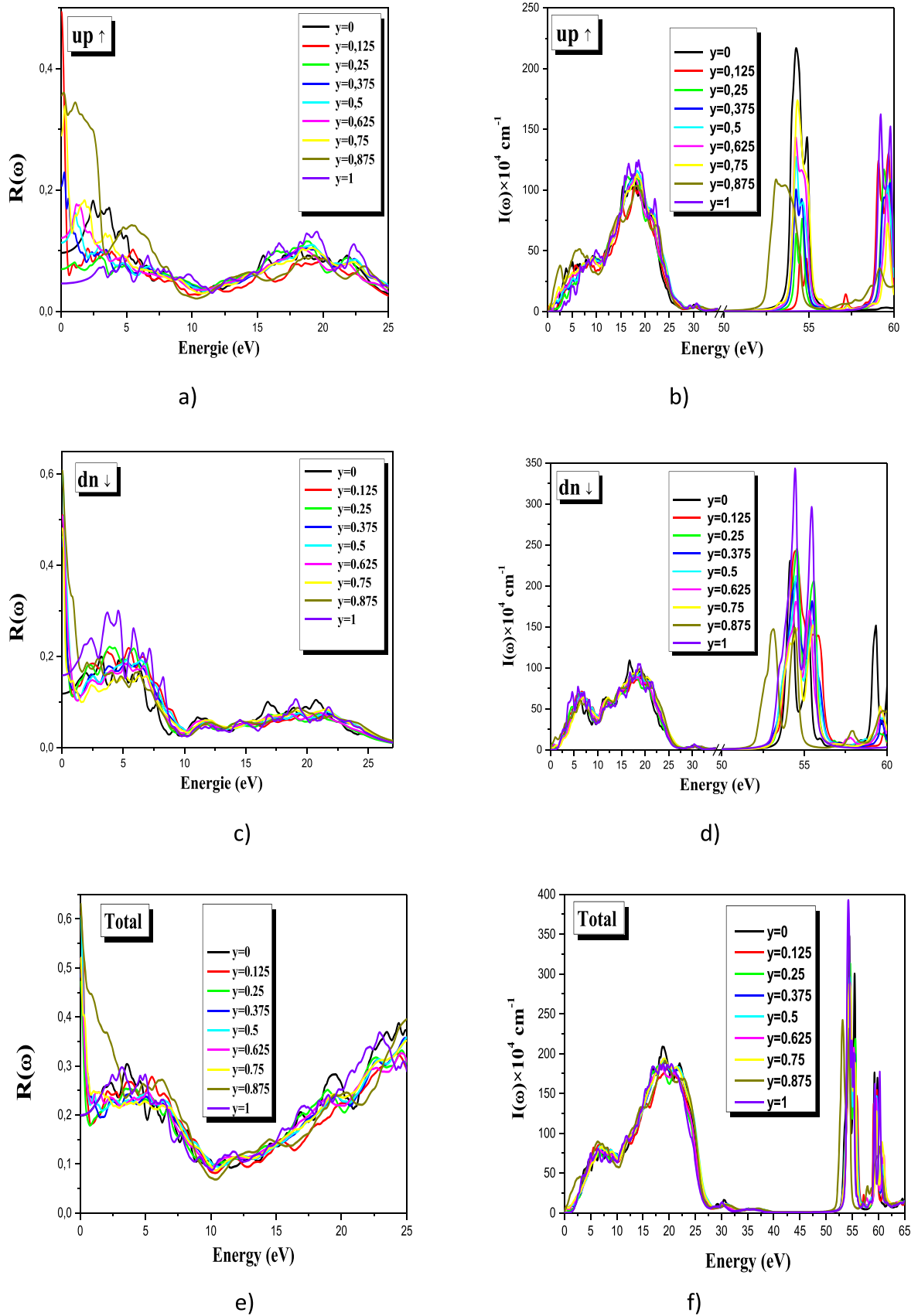


Figure 9. Reflectivity spectra $R(\omega)$ and absorption coefficient $I(\omega)$ as a function of energy for $(Co_{1-y}Fe_y)(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ spinel compound with GGA + U.

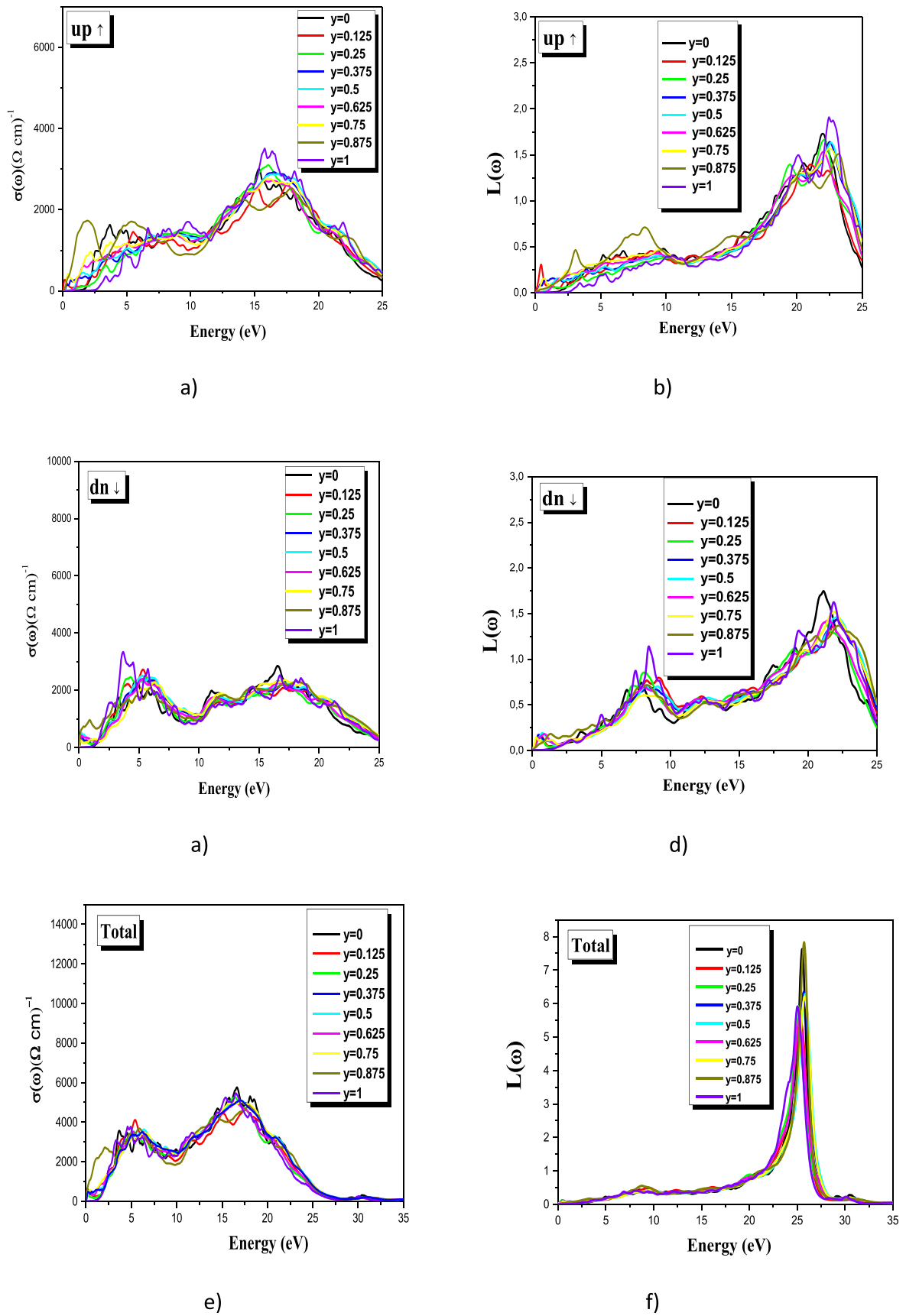


Figure 10. The optical conductivity $\sigma(\omega)$ and the energy loss $L(\omega)$ dependence on energy for $(Co_{1-y}Fe_y)(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ spinel compound with GGA + U.

observed for the inversion parameter $y = 0.875$. The plasma energy $\hbar\omega_p$ is estimated to be about 25.53 eV for $y = 0-1$

4. Conclusions

Investigation of the occupancy of cationic sites is important for understanding the properties of spinel Cobalt Ferrites. The cationic inversion effect on the magnetic and optic characteristics was investigated on Cobalt Ferrites materials having mixed spinel structure $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$. The calculations are performed within the density functional theory plus U approach (DFT +U) in order to take into account the strong electron-electron interaction effects. It is found that cobalt ferrites exhibit strong ferromagnetic ordering between both sites (O_h) and (T_d). This phenomenon is due to cations which are reciprocally separated by O^{2-} anions so that forbidding direct overlap between the Cobalt and Iron cationic orbitals, instead of that, the magnetic moments are ordered by a strong indirect exchange via oxygen p orbitals. It is concluded that small variation in y lead to considerable variations in magnetization. The magnetic moment will decrease with increased mixing of the Co^{2+} cations between the (T_d) and (O_h) sites. It is observed an increase in the lattice constant, versus the cation disorder. The simulations suggested that the relationship was non-linear. It is found that the incorporation of the electron-electron correlation leads to the correct ground state phases. We find a strong preference for the fully inverse structure using GGA approximation and a somewhat weaker tendency towards cation inversion within GGA + U approximation in $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ compounds, consistent with other theoretical findings. From the DOS, one can analyse that the energy gap of cobalt ferrite is opened using GGA + U approximation for some inversion parameters. The studied compounds are magnetic semiconductors or half metals ($y = 0.25$) and a gapless semiconductor for ($y = 0.5, 0.625$ and $y = 0.75$) according to the degree of inversion of predominantly ionic nature. However, ground states of $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ are metallic, a metal for $y = 0$ and half metal for $y = 1$ when the GGA approximation is used. We have also computed and clarified the optical properties of $Co_{1-y}Fe_y(Co_yFe_{2-y})O_4$ with $0 \leq y \leq 1$ compounds in detail. It is interesting to note that reflectivity and absorption coefficients are found to exhibit strong variation with the inversion parameter y .

Acknowledgments

This work is supported by the Algerian University research project (PRFU) under No. B00L02UN280120180002 and the General Directorate for Scientific Research and Technological Development (DGRSDT), Algeria.

ORCID iDs

Z Charifi  <https://orcid.org/0000-0003-3875-4716>

H Baaziz  <https://orcid.org/0000-0003-4860-2740>

References

- [1] Ganesh I, Bhattacharjee S, Saha B P, Johnson R, Rajeshwari K, Sengupta R, Rao M R and Mahajan Y R 2002 An efficient $MgAl_2O_4$ spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high- Al_2O_3 and $MgO-C$ refractories *Ceram. Int.* **28** 245–53
- [2] Deng Y-Y, Wang H-Z and Zhao H-Z 2008 Influence of chrome-bearing sols vacuum impregnation on the properties of magnesia-chrome refractory *Ceram. Int.* **34** 573–80
- [3] Ghosh A, Haldar M K and Das S K 2007 Effect of MgO and ZrO_2 additions on the properties of magnesia-chrome composite refractory *Ceram. Int.* **33** 821–5
- [4] Julien C M and Massot M 2003 Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I. Lithium manganese oxide spinel *Mater. Sci. Eng. B* **97** 217–30
- [5] Wei Y, Nam K W, Kim K B and Chen G 2006 Spectroscopic studies of the structural properties of Ni substituted spinel $LiMn_2O_4$ *Solid State Ion.* **177** 29–35
- [6] Dokko K, Anzue N, Mohamedi M, Itoh T and Uchida I 2004 Raman spectro-electrochemistry of $LiCo_xMn_{2-x}O_4$ thin film electrodes for 5 V lithium batteries *Electrochem. Commun.* **6** 384–8
- [7] Gama L, Hernandez E P, Cornejo D R, Costa A A, Rezende S M, Kiminami R and Costa A 2007 Magnetic and structural properties of nanosize Ni–Zn–Cr ferrite particles synthesized by combustion reaction *J. Magn. Magn. Mater.* **317** 29–33
- [8] Kamiyama T, Haneda K, Sato T, Ikeda S and Asano H 1992 Cation distribution in $ZnFe_2O_4$ fine particles studied by neutron powder diffraction *Solid State Commun.* **81** 563–6
- [9] Feng C, Yin W-J, Nie J, Zu X, Huda M N, Wei S-H, Al-Jassim M M, Turner J A and Yan Y 2012 Electronic and optical properties of CoX_2O_4 ($X = Al, Ga, In$) alloys *Appl. Phys. Lett.* **100** 023901
- [10] von Aulock W H 1965 *Handbook of Microwave Ferrite Materials* (N. Y. London: Academic Press)
- [11] Bræstrup F and Hansen K K 2010 $NiCr_xFe_{2-x}O_4$ as cathode materials for electrochemical reduction of NO_x *J. Solid State Electrochem.* **14** 157
- [12] Tsushima T 1963 Magnetic properties of ferrite-chromite series of nickel and cobalt *J. Phys. Soc. Jpn.* **18** 1162–6
- [13] Robbins M, Wertheim G K, Sherwood R C and Buchanan D N E 1971 Magnetic properties and site distributions in the system $FeCr_2O_4-Fe_3O_4$ ($Fe^{2+}Cr_{2-x}Fe_xO_4$) *J. Phys. Chem. Solids* **32** 717–29
- [14] Ríos E, Peña O, Guizouarn T and Gautier J-L 2004 Thin films of Co_3O_4 , $MnCo_2O_4$ and their solid solution as electrocatalyst: study of their magnetic properties *Phys. Status Solidi C* **1** S108–11
- [15] Bazuev G V and Korolyov A V 2008 Magnetic behavior of $MnCo_2O_4 + \delta$ spinel obtained by thermal decomposition of binary oxalates *J. Magn. Magn. Mater.* **320** 2262–8
- [16] Joy P A and Date S K 2000 Unusual magnetic hysteresis behavior of oxide spinel $MnCo_2O_4$ *J. Magn. Magn. Mater.* **210** 31–4
- [17] Joy P A and Date S K 2000 Comparison of the zero-field-cooled magnetization behavior of some ferromagnetic and ferrimagnetic systems *J. Magn. Magn. Mater.* **218** 229–37
- [18] Umadevi P and Nagendra C L 2002 Preparation and characterisation of transition metal oxide micro-thermistors

- and their application to immersed thermistor bolometer infrared detectors *Sens. Actuators Phys.* **96** 114–24
- [19] Nissinen T, Kiros Y, Gasik M and Lampinen M 2004 Comparison of preparation routes of spinel catalyst for alkaline fuel cells *Mater. Res. Bull.* **39** 1195–208
- [20] Restovic A, Rios E, Barbato S, Ortiz J and Gautier J L 2002 Oxygen reduction in alkaline medium at thin $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) spinel films prepared by spray pyrolysis. Effect of oxide cation composition on the reaction kinetics *J. Electroanal. Chem.* **522** 141–51
- [21] Sugawara M, Ohno M and Matsuki K 1997 Oxygen reduction catalysis of Mn–Co spinel oxides on a graphite electrode in alkaline solution *J. Mater. Chem.* **7** 833–6
- [22] Liang Q, Chen K, Hou W and Yan Q 1998 CO hydrogenation over nanometer spinel-type Co/Mn complex oxides prepared by sol-gel method *Appl. Catal. Gen.* **166** 191–9
- [23] Chen X, Hou P Y, Jacobson C P, Visco S J and De Jonghe L C 2005 Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: oxidation kinetics and electrical properties *Solid State Ion.* **176** 425–33
- [24] Larring Y and Norby T 2000 Spinel and perovskite functional layers between plansee metallic interconnect (Cr-5 wt% Fe-1 wt% Y_2O_3) and ceramic $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.91}\text{MnO}_3$ cathode materials for solid oxide fuel cells *J. Electrochem. Soc.* **147** 3251–6
- [25] Yang Z, Xia G-G, Simner S P, Stevenson J W and Growth T 2005 Performance of manganese cobaltite spinel protection layers on ferritic stainless steel SOFC interconnects *J. Electrochem. Soc.* **152** 1896
- [26] Gul I H, Maqsood A, Naem M and Ashiq M N 2010 Optical, magnetic and electrical investigation of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation route *J. Alloys Compd.* **507** 201–6
- [27] Singhal S and Chandra K 2007 Cation distribution and magnetic properties in chromium-substituted nickel ferrites prepared using aerosol route *J. Solid State Chem.* **180** 296–300
- [28] O'Neill H S C, Annersten H and Virgo D 1992 The temperature dependence of the cation distribution in magnesioferrite (MgFe_2O_4) from powder XRD structural refinements and Mössbauer spectroscopy *Am. Mineral.* **77** 725–40
- [29] Nakagomi F, Da Silva S W, Garg V K, Oliveira A C, Morais P C and Franco A Jr 2009 Influence of the Mg-content on the cation distribution in cubic $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles *J. Solid State Chem.* **182** 2423–9
- [30] Chandramohan P, Srinivasan M P, Velmurugan S and Narasimhan S V 2011 Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe_2O_4 *J. Solid State Chem.* **184** 89–96
- [31] Štěpánková H, Sedlák B, Chlan V, Novák P and Šimša Z 2008 Fe 57 NMR and spin structure of manganese ferrite *Phys. Rev. B* **77** 092416
- [32] Procházka A V, Sedlák B, Štěpánková H, Pfeffer M, Řezníček R and Chlan V 2009 *Proc. of the 16th Conf. of Czech and Slovak Physicists 2008* 212–21(Hradec Královec)
- [33] Yasuoka H, Hirai A, Shinjo T, Kiyama M, Bando Y and Takada T 1967 NMR determination of metal ion distribution in manganese ferrite prepared from aqueous solution *J. Phys. Soc. Jpn.* **22** 174–80
- [34] Sharma D and Khare N 2014 Tuning of optical bandgap and magnetization of CoFe_2O_4 thin films *Appl. Phys. Lett.* **105** 032404
- [35] Ferreira T A S, Waerenborgh J C, Mendonça M H R M, Nunes M R and Costa F M 2003 Structural and morphological characterization of FeCo_2O_4 and CoFe_2O_4 spinels prepared by a coprecipitation method *Solid State Sci.* **5** 383–92
- [36] Sawatzky G A, Van Der Woude F and Morrish A H 1969 Mössbauer study of several ferrimagnetic spinels *Phys. Rev.* **187** 747
- [37] Sawatzky G A, Van Der Woude F and Morrish A H 1968 Cation distributions in octahedral and tetrahedral sites of the ferrimagnetic spinel CoFe_2O_4 *J. Appl. Phys.* **39** 1204–5
- [38] Murray P J and Linnett J W 1976 Cation distribution in the spinels $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ *J. Phys. Chem. Solids* **37** 1041–2
- [39] Murray P J and Linnett J W 1976 Mössbauer studies in the spinel system $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ *J. Phys. Chem. Solids* **37** 619–24
- [40] Uzunova E L, Mitov I G and Klissurski D G 1997 Synthesis of nano-dimensional iron–cobalt spinel mixed oxides from layered-type carbonate hydroxide precursors *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70** 1985–93
- [41] Waseda Y, Shinoda K and Sugiyama K 1995 Cation distribution of ZnFe_2O_4 and CoFe_2O_4 spinels from anomalous x-ray scattering *Z. Für Naturforschung A* **50** 1199–204
- [42] O'Neill H S C and Navrotsky A 1983 Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution *Am. Mineral.* **68** 181–94
- [43] Hou Y H, Zhao Y J, Liu Z W, Yu H Y, Zhong X C, Qiu W Q, Zeng D C and Wen L S 2010 Structural, electronic and magnetic properties of partially inverse spinel CoFe_2O_4 : a first-principles study *J. Phys. Appl. Phys.* **43** 445003
- [44] Fritsch D and Ederer C 2011 Effect of epitaxial strain on the cation distribution in spinel ferrites CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 : a density functional theory study *Appl. Phys. Lett.* **99** 081916
- [45] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 Generalized gradient approximation made simple *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [46] Perdew J P and Zunger A 1981 Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [47] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 *WIEN2K* (Wien, Austria: Techn. Universitat)
- [48] Anisimov V I, Kondakov D E, Kozhevnikov A V, Nekrasov I A, Pchelkina Z V, Allen J W, Mo S-K, Kim H-D, Metcalf P and Suga S 2005 Full orbital calculation scheme for materials with strongly correlated electrons *Phys. Rev. B* **71** 125119
- [49] Odkhuu D, Taivansaikhan P, Yun W S and Hong S C 2014 A first-principles study of magnetostrictions of Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 *J. Appl. Phys.* **115** 17A916
- [50] Solovyev I V, Dederichs P H and Anisimov V I 1994 Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb *Phys. Rev. B* **50** 16861
- [51] Arras R and Calmels L 2014 Fully spin-polarized two-dimensional electron gas at the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (001) polar interface *Phys. Rev. B* **90** 045411
- [52] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J and Sutton A P 1998 Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA + U study *Phys. Rev. B* **57** 1505
- [53] Das D and Ghosh S 2015 Density functional theory based comparative study of electronic structures and magnetic properties of spinel ACr_2O_4 (A = Mn, Fe, Co, Ni) compounds *J. Phys. Appl. Phys.* **48** 425001
- [54] Hallal A, Ibrahim F, Yang H, Roche S and Chshiev M 2017 Tailoring magnetic insulator proximity effects in graphene: first-principles calculations *2D Mater.* **4** 025074
- [55] Zasada F, Grybos J, Indyka P, Piskorz W, Kaczmarczyk J and Sojka Z 2014 Surface structure and morphology of M [CoM'] O4 (M = Mg, Zn, Fe, Co and M' = Ni, Al, Mn, Co) spinel nanocrystals- DFT + U and TEM screening investigations *J. Phys. Chem. C* **118** 19085–97

- [56] Murnaghan F D 1944 The compressibility of media under extreme pressures *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **30** 244
- [57] Hill R J, Craig J R and Gibbs G V 1979 Systematics of the spinel structure type *Phys. Chem. Miner.* **4** 317–39
- [58] Hemeda O M and Barakat M M 2001 Effect of hopping rate and jump length of hopping electrons on the conductivity and dielectric properties of Co–Cd ferrite *J. Magn. Magn. Mater.* **223** 127–32
- [59] Tahar L B, Smiri L S, Artus M, Joudrier A-L, Herbst F, Vaulay M J, Ammar S and Fiévet F 2007 Characterization and magnetic properties of Sm- and Gd-substituted CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by forced hydrolysis in polyol *Mater. Res. Bull.* **42** 1888–96
- [60] Walsh A, Wei S-H, Yan Y, Al-Jassim M M, Turner J A, Woodhouse M and Parkinson B A 2007 Structural, magnetic, and electronic properties of the Co-Fe-Al oxide spinel system: density-functional theory calculations *Phys. Rev. B* **76** 165119
- [61] Szotek Z, Temmerman W M, Ködderitzsch D, Svane A, Petit L and Winter H 2006 Electronic structures of normal and inverse spinel ferrites from first principles *Phys. Rev. B* **74** 174431
- [62] Fritsch D and Ederer C 2010 Epitaxial strain effects in the spinel ferrites CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 from first principles *Phys. Rev. B* **82** 104117
- [63] O'Brien C J, Rák Z and Brenner D W 2013 Free energies of (Co, Fe, Ni, Zn) Fe_2O_4 spinels and oxides in water at high temperatures and pressure from density functional theory: results for stoichiometric NiO and NiFe_2O_4 surfaces *J. Phys. Condens. Matter* **25** 445008
- [64] Wyckoff R W G 1964 *Crystal Structures* 2nd edn (New York: Wiley) II
- [65] Prince E 1956 Neutron diffraction observation of heat treatment in cobalt ferrite *Phys. Rev.* **102** 674
- [66] Goodenough J B 1963 *Magnetism and the Chemical Bond (Interscience Monographs on Chemistry: Inorganic Chemistry Section)* ed F A Cotton vol 1 (New York, London, Sydney: Interscience Publishers, John Wiley & Sons)
- [67] Néel M L 1948 Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme *Ann. Phys., Paris* **12** 137–98
- [68] Néel L 1952 Antiferromagnetism and ferrimagnetism *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **65** 869
- [69] Kim S J, Lee S W and Kim C S 2001 Mössbauer studies on exchange interactions in CoFe_2O_4 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 4897
- [70] Antonov V N, Harmon B N and Yaresko A N 2003 Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism in Fe_3O_4 and Mn-, Co-, or Ni-substituted Fe_3O_4 *Phys. Rev. B* **67** 024417
- [71] Liu C, Zou B, Rondinone A J and Zhang Z J 2000 Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic couplings *J. Am. Chem. Soc.* **122** 6263–7
- [72] Brabers V A M 1995 V A M Brabers *Handbook of Magnetic Materials* vol 8 ed K H J Buschow (New York: Elsevier) Chap. 3 pp 189–324
- [73] Moyer J A, Vaz C A F, Negusse E, Arena D A and Henrich V E 2011 Controlling the electronic structure of $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ thin films through iron doping *Phys. Rev. B* **83** 035121
- [74] Hou Y H, Yan X T, Huang Y L, Zheng S H, Hou S J and Ouyang Y F 2020 Structural, electronic and magnetic properties of manganese substituted CoFe_2O_4 : a first-principles study *J. Magn. Magn. Mater.* **495** 165862
- [75] Das D, Biswas R and Ghosh S 2016 Systematic analysis of structural and magnetic properties of spinel CoB_2O_4 (B = Cr, Mn and Fe) compounds from their electronic structures *J. Phys. Condens. Matter* **28** 446001
- [76] Hou Y H, Huang Y L, Hou S J, Ma S C, Liu Z W and Ouyang Y F 2017 Structural, electronic and magnetic properties of RE $^{3+}$ -doping in CoFe_2O_4 : a first-principles study *J. Magn. Magn. Mater.* **421** 300–5
- [77] Caffrey N M, Fritsch D, Archer T, Sanvito S and Ederer C 2013 Spin-filtering efficiency of ferrimagnetic spinels CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 *Phys. Rev. B* **87** 024419
- [78] Jonker G H 1959 Analysis of the semiconducting properties of cobalt ferrite *J. Phys. Chem. Solids* **9** 165–75
- [79] Waldron R D 1955 Infrared spectra of ferrites *Phys. Rev.* **99** 1727
- [80] Moyer J A, Kumah D P, Vaz C A F, Arena D A and Henrich V E 2012 Epitaxial strain-induced changes in the cation distribution and resistivity of Fe-doped CoFe_2O_4 *Appl. Phys. Lett.* **101** 021907
- [81] Holinsworth B S, Mazumdar D, Sims H, Sun Q-C, Yurtisigi M K, Sarker S K, Gupta A, Butler W H and Musfeldt J L 2013 Chemical tuning of the optical band gap in spinel ferrites: CoFe_2O_4 versus NiFe_2O_4 *Appl. Phys. Lett.* **103** 082406
- [82] Himcinschi C, Vrejoiu I, Salvan G, Fronk M, Talkenberger A, Zahn D R, Rafaja D and Kortus J 2013 Optical and magneto-optical study of nickel and cobalt ferrite epitaxial thin films and submicron structures *J. Appl. Phys.* **113** 084101
- [83] Bouferrache K, Charifi Z, Baaziz H, Alsaad A M and Telfah A 2020 Electronic structure, magnetic and optic properties of spinel compound NiFe_2O_4 *Semicond. Sci. Technol.* **35** 095013
- [84] Shan W, Walukiewicz W, Ager J W III, Haller E E, Geisz J F, Friedman D J, Olson J M and Kurtz S R 1999 Band anticrossing in GaInNAs alloys *Phys. Rev. Lett.* **82** 1221
- [85] Penn D R 1962 Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors *Phys. Rev.* **128** 2093

Abstract

We reported an ab initio study on the structural, electronic, magnetic and optical properties of the compounds XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$). Parameters of Hubbard are calculated for both X and Fe atoms. By using GGA approximations and taking into consideration four types of possible atomic arrangements, we identify the most stable structural-magnetic configuration of the system. The inverse spinel XFe_2O_4 ($X=1$) compound is found to exhibit a ferrimagnetic structure. The ground state structural lattice parameters and the interatomic distances of spinel XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) compounds are computed. We found inverse spinel is the most stable structure of the XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) compounds. The optical behavior of XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) compounds is characterized by calculating the real and imaginary part of the dielectric function, the absorption coefficients, the refractive index, the optical conductivity and the energy loss. The variation of both magnetic and structural properties has been studied $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}(Co_yFe_{2-y})_{Oct}O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$ compounds. The magnetic moment also decreases linearly with y 7.00 μB to 3.00 μB . It is noted that the cell parameters seem to be sensible to the degree of order. The obtained electronic structure (GGA+U) shows that the compounds are magnetic semiconductors or half metals ($y=0.25$) and a gapless semiconductor for ($y=0.5, 0.625$ and $y=0.75$). Additionally, the dielectric function, reflectivity and absorption coefficients as a function of the wavelength of the incident light are calculated and interpreted. It is interesting that the reflectivity and absorption coefficients show a strong variation with the inversion parameter.

Keywords: spinel, Hubbard, ferrites, high spin configuration, magnetic structure, optical properties

Résumé

Nous avons rapporté une étude ab initio sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$). Les paramètres de Hubbard sont calculés pour les atomes de X et de Fe. En utilisant les approximations GGA et en prenant en considération quatre types d'arrangements atomiques possibles, nous identifions la configuration structurale-magnétique la plus stable du système. Le composé XFe_2O_4 ($X=1$) de spinelle inverse présente une structure ferrimagnétique. Les paramètres de réseau structural de l'état fondamental et les distances interatomiques des composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) de spinelle sont calculés. Nous avons trouvé que la spinelle inverse est la structure la plus stable des composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$). Le comportement optique des composés XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) est caractérisé en calculant la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, les coefficients d'absorption, l'indice de réfraction, la conductivité optique et la perte d'énergie. La variation des propriétés magnétiques et structurales a été étudiée des composés

$(Co_{1-y}Fe_y)(Co_yFe_{2-y})O_4$ avec $0 \leq y \leq 1$. Le moment magnétique diminue également de façon linéaire avec y , 7,00 μB à 3,00 μB . On note que les paramètres de la cellule semblent être sensibles au degré d'ordre. La structure électronique obtenue (GGA+U) montre que les composés sont des semi-conducteurs magnétiques ou des demi-métaux ($y=0.25$) et un semi-conducteur sans gap pour ($y=0.5$, 0.625 et $y=0.75$). De plus, la fonction diélectrique, la réflectivité et les coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente sont calculés et interprétés. Il est intéressant de noter que les coefficients de réflectivité et d'absorption montrent une forte variation avec le paramètre d'inversion.

Mots-clés : spinelle, Hubbard, ferrites, configuration de spin élevée, structure magnétique, propriétés optiques

ملخص:

باستخدام طرق المبادئ الأولية (ab initio) قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والالكترونية، المغناطيسية والضوئية للمركبات XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$)، قمنا بحساب معاملات Hubbard لكل من ذرات الحديد والكوبالت والنيكل. باستخدام التقريب GGA مع مراعاة أربعة أنواع من الترتيبات المغناطيسية الممكنة، حددنا المركب المغناطيسي الأكثر استقرارًا للنظام. حيث وجدنا أن مركب السبينال العكسي XFe_2O_4 ذو طبيعة فريمغناطيسية. تم حساب معامل الشبكة للحالة الأساسية وكذلك المسافات بين الذرية للمركبات السبينالية XFe_2O_4 وجدنا أن المركب العكسي هو الأكثر استقرارًا للمركبات XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$). تطرقنا لدراسة الخصائص الضوئية من ثابت العزل الكهربائي، معامل الامتصاص وطيف الانعكاس للمركبات XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$) بحساب الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة العزل (السماحية)، ومعامل الامتصاص، ومعامل الانكسار، ومعامل الناقلية الضوئية ومعامل فقدان الطاقة. تمت دراسة الخواص المغناطيسية والبنيوية للمركبات O_4 $(Co_{1-y}Fe_y)_{Tet}$ $(Co_yFe_{2-y})_{Oct}$ بحيث $0 \leq y \leq 1$. وجدنا تناقص العزم المغناطيسي بشكل خطي مع معامل توزيع الكاتيونات من $7.00 \mu B$ إلى $3.00 \mu B$ ويلاحظ أن ثابت الشبكة حساس جدا لمعامل توزيع الكاتيونات. الدراسة الإلكترونية التي تم الحصول عليها بينت ان المركبات عبارة عن أنصاف نواقل مغناطيسية أو نصف معدن عند ($y = 0.25$) أو أنصاف نواقل بمجال معدوم لـ ($y = 0.5$ و 0.625 و $y = 0.75$) بالإضافة إلى ذلك تم حساب وتفسير دالة العزل (السماحية) ومعاملات الانعكاس والامتصاص كدالة لطول موجة الضوء الساقط. وجدنا أن معاملات الانعكاس والامتصاص تتغير بشكل كبير مع تغير معامل توزيع الكاتيونات

كلمات مفتاحية : سبينال، معامل Hubbard، فيريت، السبين (العزل) العالي، التركيب المغناطيسي، الخواص الضوئية