

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Abdelhamid Ben Badis - Mostaganem  
Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique



## **Mémoire De Fin d'Etude**

**Domaine : Science De La Matière**

**Filière : Physique**

**Spécialité : Physique Des Matériaux**

**Elaboré par**

**BENAOUAD Ahlam**

*Etude Des Propriétés Electroniques Et Optiques Du Matériaux De  
Groupe Spinelle (Galaxite)*

**Encadré par**

**MESKINE Saïd**

Année universitaire

**2017 - 2018**





# **Dédicaces**

Je dédie ce travail :

A mes parents

A mes frères et ma sœur :

Mohamed brahim, Abdelrahmen, Abdelmadjid

Djamel El Ddine et Nour El Imene

A mes cousins

A toutes mes amis

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

A tous ceux qui m'ont aidé

# **Remerciements**

Tout d'abord, je remercie ALLAH qui m'a donné la force et la patience pour effectuer ce modeste travail.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Monsieur BOUKORTT Abdelkader directeur du laboratoire d'élaboration et caractérisation physico-mécanique et métallurgique des matériaux (ECP3M) à la faculté des sciences et technologies, Université Mostaganem, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je remercie mon encadreur monsieur MESKINE Saïd maître de conférences à l'université de Mostaganem, pour m'avoir constamment guidé tout au long de mon projet et pour les précieux conseils qu'il m'a donnés, je le remercie pour sa disponibilité et ses conseils constructifs.

J'exprime ma gratitude et mes remerciements aux membres de jury d'avoir accepté de juger mon travail.

Sans oublier tous les enseignants, qui ont croisé mon chemin durant ma formation au département de physique de la faculté des sciences exactes et informatique

## Liste des figures

Figure N°	Titre de la figure	Page
Figure 1	Représentation des sites dans la structure spinelle	5
Figure 2	Une représentation d'une structure spinelle	6
Figure 3	Représentation de l'enchaînement des octaèdres $AO_6$	7
Figure 4	Représentation des tétraèdres dans la structure spinelle $AB_2O_4$	7
Figure 5	Représentation simplifiée du diagramme de bande	12
Figure 6	Cation de métal de transition dans un domaine octaédrique	13
Figure 7	Cation de métal de transition dans un domaine tétraédrique	14
Figure 8	Dégénérescence des orbitales $d$ du cation en symétrie tétraédrique et octaédrique	14
Figure 9	Partitionnement de la cellule unitaire en sphères atomiques (I) et une région interstitielle (II).	20
Figure 10	Représentation de la Galaxite normale ( $MnAl_2O_4$ ).	27
Figure 11	Représentation de la Galaxite inverse ( $Al_2MnO_4$ )	27
Figure 12	Courbe d'optimisation du volume de $MnAl_2O_4$	29
Figure 13	Courbe d'optimisation du volume d' $Al_2MnO_4$	29
Figure 14	Comparaison de la variation de l'énergie en fonction du volume de la Galaxite normale et inverse	30
Figure 15	Première zone de Brillouin de la structure CFC et les points de haute symétrie	31
Figure 16	Structure de bandes et densité d'états de la Galaxite normale ( $MnAl_2O_4$ )	32
Figure 17	Structure de bandes et densité d'états de la Galaxite inverse ( $Al_2MnO_4$ )	33
Figure 18	Densité d'états partielle du $MnAl_2O_4$	34
Figure 19	Densité d'états partielle de l' $Al_2MnO_4$	35
Figure 20	Densité de charge pour les deux composés dans le cadre de l'approximation $GGA+U$ .	36
Figure 21	Densité de charge résolue en spin pour les deux composés dans le cadre de l'approximation $GGA+U$	37
Figure 22	Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du $MnAl_2O_4$ dans le cadre de l'approximation $GGA+U$	
Figure 23	réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de l' $Al_2MnO_4$ dans le cadre de l'approximation $GGA+U$	40
Figure 24	Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde de la Galaxite normale et inverse	41
Figure 25	Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde de la Galaxite normale et inverse	42

## **Liste des tableaux**

Tableau N°	Titre du tableau	Page
Tableau 1	Les trois catégories de spinelles	3
Tableau 2	des exemples de cations forment des spinelles	4
Tableau 3	Coordonnées possible avec les structures spinelles	8
Tableau 4	Valeurs de $a$ et $u$ pour quelques spinelles connus	8

Tableau 5	des exemples de spinelle normal, inverse et mixtes	10
Tableau 6	Distances interatomiques dans le spinelle $AB_2O_4$	11
Tableau 7	Les données d'entrée pour la Galaxite	26
Tableau 8	Paramétrés d'équilibre après minimisation de l'énergie	30
Tableau 9	Gaps obtenus en utilisant GGA et GGA+ $U$	34
Tableau 10	Moment magnétique des atomes et le moment total ( $\mu_B$ )	37
Tableau 11	Constantes diélectrique statique et haute fréquences ainsi que le gap optique	39
Tableau 12	Indice de réfraction statique de la Galaxite	42

## **Liste des abréviations**

Abréviation	Expression Complète	Page
Td	site tétraédrique	5
Oh	site octaédrique	5
CFC	Cubique a Face Centré	10
OMT	Oxydes de Métaux de Transition	12
BV	la Bande de Valence	12
BC	la Bande de Conduction	12
DFT	Density Functional Theory	16
GGA	Generalized Gradient Approximation	19
FP-LAPW	Potential Linearized Augmented Plane Wave	20

LDA	Local Density Approximation	22
ZB	Zone de Brillouin	22
SCF	Cycle Self-Consistent	22
R <sub>MT</sub>	Rayon Muffin Tim	25

## **Table des matières**

### [Introduction générale](#) 1

### Chapitre 1 Généralités sur les spinelles et méthode de calcul 3

#### 1.1 Introduction 3

#### 1.2 Historique 4

#### 1.3 Stœchiométrie 4

#### 1.4 Structure spinelle 4

##### 1.4.1 Le paramètre de maille 8

##### 1.4.2 Le paramètre d'inversion 9

###### 1.4.2.1 Les spinelles normaux ou directs 9

###### 1.4.2.2 Les spinelles inverses ou indirects 9

###### 1.4.2.3 Les spinelles mixtes 10

##### 1.4.3 Le paramètre interne 10

#### 1.5 Propriétés des spinelles 11

##### [1.5.1 Propriétés optiques](#) 11

##### [1.5.2 Propriétés électroniques](#) 11

1.5.3	Propriétés magnétique	<u>12</u>
1.5.4	Propriétés optoélectroniques	12
1.6	la théorie de champ cristallin	<u>13</u>
1.7	Les domaines d'applications	15
1.8	Méthode de calcul	<u>16</u>
1.8.1	Introduction	<u>16</u>
1.8.2	Equation de Schodinger	<u>16</u>
1.8.3	L'approximation de Born-Oppenheimer	<u>17</u>
1.8.4	L'approximation de Hartree - Fock	<u>17</u>
1.8.5	La théorie de la fonctionnelle de la densité	<u>18</u>
1.8.5.1	Théorème de Hohenberg et Kohn	<u>18</u>
1.8.5.2	Equation de Kohn et Sham	<u>19</u>
1.8.5.3	Potentiel d'échange corrélation	<u>19</u>
1.8.5.4	L'approximation du gradient généralisé	<u>20</u>
1.8.5.5	La méthode FP-LAPW	<u>20</u>
1.8.5.6	discription de code wien2k	<u>21</u>
1.8.5.6.1	procédure de calcul	<u>21</u>
1.9	Conclusion	<u>24</u>
Chapitre 2	Résultats et discussions	<u>25</u>
2.1	Introduction	<u>25</u>
2.2	Détails de calcul	<u>25</u>
2.3	Propriétés structurales	<u>27</u>
2.3.1	Optimisation de paramètre interne	<u>28</u>
2.3.2	Optimisation du volume	<u>28</u>
2.4	Propriétés électroniques	<u>31</u>
2.4.1	Structure de bandes et densité d'états	<u>31</u>
2.5	Densité de charge et propriétés magnétiques	<u>35</u>
2.5.1	Densité de charge électronique	<u>35</u>
2.5.2	Propriétés magnétiques	<u>36</u>
2.6	Propriétés optiques	<u>38</u>
2.6.1	Fonction diélectrique	<u>38</u>
2.6.1.1	Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique	<u>38</u>
2.6.2	Coefficient d'absorption	<u>41</u>
2.6.3	Indice de réfraction	<u>41</u>
2.7	conclusion générale	<u>43</u>

## Bibliographies

- [1] M. Gunawardene, M. S. Rupasinge, The Elahera Gem Field in Central Sri Lanka, *Gems & Gemology*, summer, pp.80-95 (1986).
- [2] J. E. Shigley, C. M. Stockton, Cobalt-blue gem spinels, *Gems & Gemology*, spring, pp. 34-41 (1984).
- [3] K. Schmetzer, E. Gubelin, Alexandrite-like spinel from Sri Lanka, *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, vol 9, pp.428-432 (1980).
- [4] P. Maddison, Cobalt colored color-change spinel, *Gems & Gemology*, Gem Trade Lab Notes, Fall, pp.226-227 (1990).
- [5] C. O'Neill, A. Navrotsky, simple spinels *American Mineralogist*, vol 68, pp 181-194 (1983).
- [6]















# Introduction générale

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de les appeler «expériences numériques ». D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec l'expérience permet de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques, elles permettent d'étudier des systèmes comprenant plusieurs atomes.

Un grand nombre de minéraux et de matériaux qui sont intensivement étudiés dans de nombreux domaines adoptent la structure du spinelle. Les spinelles sont un grand groupe de composés inorganiques existant dans la nature ils attirent également de grandes attentions car cette structure compacte possède de nombreuses propriétés énormes qui pourraient s'appliquer dans divers domaines industriels, Les développements passés se sont focalisés sur les céramiques polycristallines translucides pour l'industrie de l'éclairage. Aujourd'hui, les domaines d'applications visés pour ces matériaux sont beaucoup plus vastes.

La structure cristallographique des spinelles de formule générale  $AB_2O_4$  possède des cations occupant des sites tétraédriques A et octaédriques B. Il existe environ 300 composés à structure spinelles possédant des ions de métal de transition ont souvent des propriétés magnétiques intéressantes.

Les matériaux structurés spinelle les plus intéressants dans le domaine magnétique et électrique habituellement comprennent le fer, le manganèse et le cobalt, car ces éléments peuvent être à l'origine de nombreux phénomènes importants.

Parmi les spinelles d'aluminate de métaux de transition, la Galaxite ( $MnAl_2O_4$ ) est très importante dans nombreuses applications telles que la catalyse réfractaire, optoélectronique et l'oxydation, Dans cette étude, nous utilisant le calcul du premier principe de la DFT implantés dans le code de simulation Wien2k pour étudier les différentes propriétés de la Galaxite.

Ce mémoire, en plus d'une introduction et d'une conclusion générale est constitué de deux chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation de matériau utilisé et les propriétés de ces composants ainsi que la théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT), Après on fait une description générale du code de simulation WIEN2K avec les étapes principales pour faire un calcul des propriétés.

Dans le deuxième chapitre nous présentons et nous discutons nos résultats de calcul concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques du spinelle ( $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ), tels que l'indice de réfraction, la fonction diélectrique et le coefficient d'absorption pour pousser d'avantage notre investigation afin de déterminer de nouveaux paramètres de notre matériau, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

Enfin, nous présentons une conclusion générale de ce travail à la fin du mémoire.

# Chapitre 1

## Généralités sur les spinelles et méthode de calcul

### 1.1 Introduction

Les spinelles de formule générale  $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$  ou A désigne un cation divalent et B un cation trivalent, tirent leur nom du minéral ( $MgAl_2O_4$ ). Il existe à ce jour une centaine de composés synthétique ayant une structure spinelle  $AB_2X_4$ , la plupart étant des oxydes ( $X=O$ ), mais il ya d'autre famille de spinelles telles que les sulfures ou les séléniures ( $X=S, Se$ ).

$A^{2+}$  : cation divalent comme Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn

$B^{3+}$  : cation trivalent comme Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Fe, Co, Ni

X : O, S, Se

Les trois catégories de spinelles sont définies par la nature du cation ( $B^{3+}$ ). Il existe la série de spinelle alumineux ( $Al^{3+}$ ), des ferrifères ( $Fe^{3+}$ ) et des chromites ( $Cr^{3+}$ ), ces catégories sont indiquées dans le Tableau 1.

Tableau 1 – Les trois catégories de spinelles

Spinelles alumineux	Spinelles ferrifères	Spinelles chromites
Spinelle ( $MgAl_2O_4$ )	Magnétite ( $FeFe_2O_4$ )	Chromite ( $FeCr_2O_4$ )
Hercynite ( $FeAl_2O_4$ )	Magnésioferrite ( $MgFe_2O_4$ )	Magnésiochromite ( $MgCr_2O_4$ )
Gahnite ( $ZnAl_2O_4$ )	Jacobsite ( $MnFe_2O_4$ )	Manganochromite ( $MnCr_2O_4$ )
Galaxite ( $MnAl_2O_4$ )	Franklinite ( $ZnFe_2O_4$ )	Zincochromite ( $ZnCr_2O_4$ )

## 1.2 Historique

Son nom vient du latin « SPINA » signifiant épine, en allusion à ses cristaux pointus à arêtes très nettes, Les premiers spinelles provenaient principalement du Sri Lanka [1,2], Certains rares spinelles du Sri Lanka peuvent avoir un changement de couleur allant du bleu violacé au pourpre [3,4].

Aujourd'hui, des nouveaux spinelles bleus sont découverts au Myanmar, dans la vallée de Mogok produisant des rubis d'une couleur exceptionnelle. D'autres pays sont aussi connus pour leurs spinelles comme la Tanzanie (vallée de l'Umba), le Pakistan (vallée de Hunza), Afghanistan, Brésil, Thaïlande, Pakistan «etc.».

## 1.3 Stœchiométrie

Une majorité de spinelles d'oxyde simples ont la stœchiométrie  $AB_2O_4$ , avec les cations A et B qui doivent avoir les charges formelles requis par la condition pour la neutralité électrique [5]:

$$Q_A + 2Q_B + 4Q_O = 0 \quad (1.1)$$

Où  $Q_A$  et  $Q_B$  sont les charges des cations A et B,  $Q_O$  pour les anions O (-2 pour l'oxyde spinelle), Le tableau 2 représente quelques cations qui définissent des spinelles.

Si

A = 2 et B = 3 (définissant un 2-3 spinelle)

A = 4 et B = 2 (définissant un 4-2 spinelle)

**Tableau 2 – des exemples de cations forment des spinelles**

Valence	+2	+3	+4
Eléments	Mg Mn	Al Ga	Ge Sn

## 1.4 Structure spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa [6] une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs, désigne au départ la structure cristalline du minéral de formule brute  $MgAl_2O_4$  et par analogie les composés de formule générale  $AB_2O_4$ .

Dans les oxydes de structure spinelle les anions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à face centrées, définissant les sites tétraédrique et octaédriques, les sites tétraédriques (Td) de symétrie  $43m$  sont occupés totalement par les cations A et les sites octaédriques (Oh) de symétrie  $3m$  par les cations B.

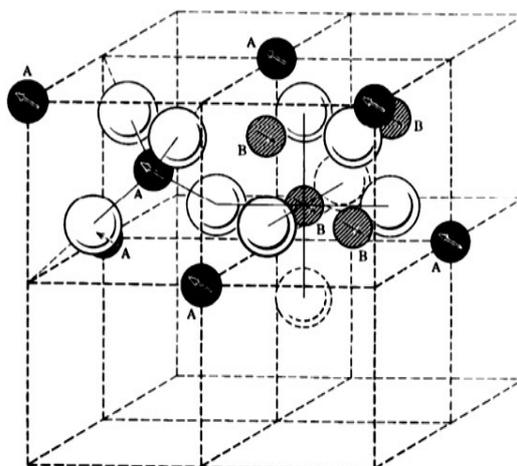
La structure spinelle qui est de symétrie cubique appartient au groupe d'espace  $Fd3m$  (N°227 dans la tables internationales), la maille élémentaire contient 32 ions  $O^{2-}$  formant 64 sites Td et 32 sites Oh seuls 8 sites Td et 16 Oh sont occupé [7, 8, 9].

On note par «  $a$  » le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure on divise la maille de paramètre  $a$  en 8 cubes appelés « octants » d'arêtes  $\frac{a}{2}$ , La Figure 1 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents.

Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arrête  $\frac{a}{4}$ .

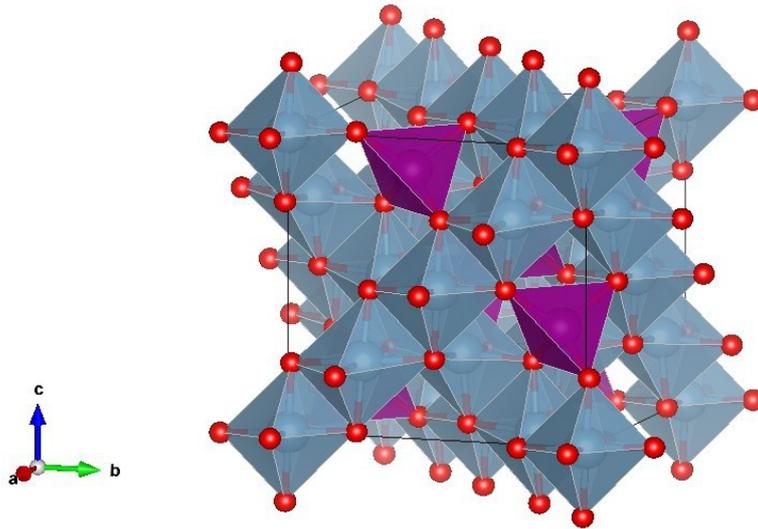
Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées translattés l'un par rapport à l'autre de  $\frac{a\sqrt{3}}{4}$  le long de la direction  $[111]$ .

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'arrête  $\frac{a}{4}$  [9].



**Figure 1 – Représentation des sites dans la structure spinelle.**

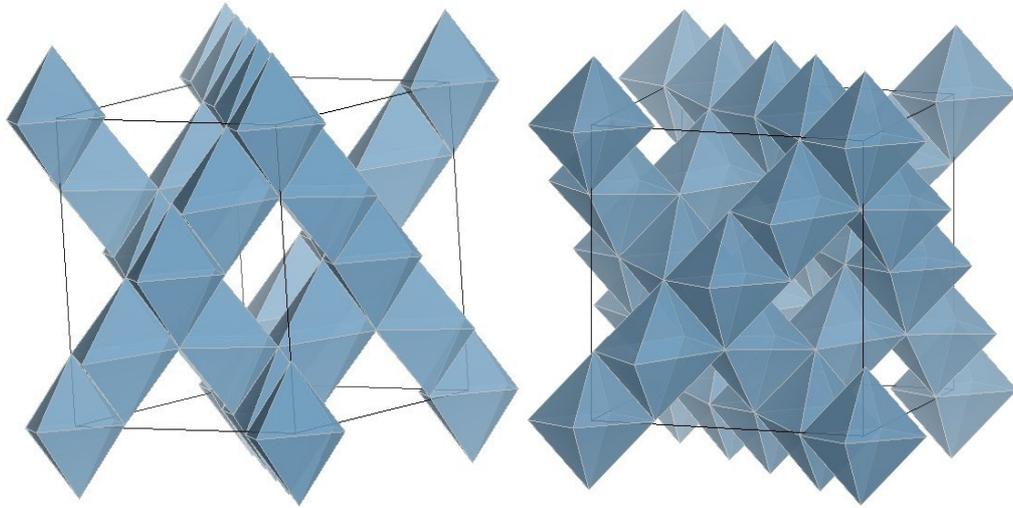
Sur la Figure 2 on peut voir une représentation d'une structure spinelle, telle que Les sites tétraédriques sont représentés en violet, les sites octaédriques en bleu et les atomes d'oxygène en rouge, La maille élémentaire est représentée en trait plein noir.



**Figure 2 – Une représentation d'une structure spinelle.**

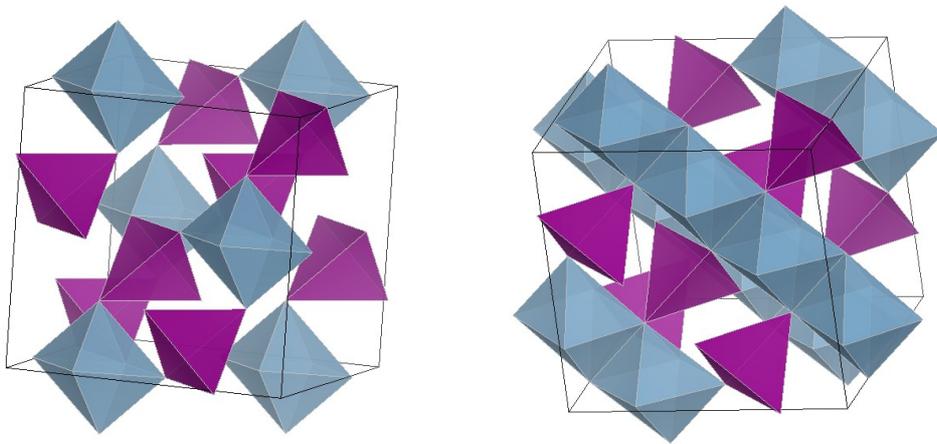
Les liaisons A-O sont dirigées dans les directions  $[111]$ , tandis que les liaisons B-O sont dirigées dans les directions  $[001]$  [9].

La structure spinelle est construite à l'aide d'octaèdres  $BO_6$  et de tétraèdres  $AO_4$ , la Figure 3 représente seulement les octaèdres vue sous deux angles différents afin de mieux visualiser l'enchaînement de ces derniers [9,10]. On constate alors que Les octaèdres sont liés entre eux par des arêtes et forment des chaînes, Chaque octaèdre est relié à six autres octaèdres par six côtés et chaque tétraèdre est relié à douze octaèdres par ses quatre sommets [11].



**Figure 3 – Représentation de l'enchaînement des octaèdres BO<sub>6</sub>.**

Par contre les tétraèdres sont isolés les uns des autres comme l'illustre la Figure 4 (A). La maille élémentaire du réseau spinelle peut alors se résumer à un ensemble de trois octaèdres et d'un tétraèdre ayant un atome d'oxygène en commun comme indique dans la Figure 4 (B).



(A)

(B)

**Figure 4 – Représentation des tétraèdres dans la structure spinelle AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

L'emplacement détaillé des positions octaédriques et tétraédriques occupées ainsi que les positions de l'oxygène dans la cellule unitaire sont indiqués dans le tableau 3.

**Tableau 3 – Coordonnées possible avec les structures spinelles [12]**

Groupe d'espace Fd3m (N° 227)	Système de coordonnées : origine au centre (3m)	Sites tétraédriques occupés, 8 positions	$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} ; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}.$
		Sites octaédriques occupés, 16 positions	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}.$
		Site anionique, 32 positions d'oxygènes	$u, u, u; \bar{u}, \bar{u}, \bar{u};$  $u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u; \frac{1}{4} - u, u, \frac{1}{4} - u;$  $\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, u;$  $\bar{u}, \frac{3}{4} + u, \frac{3}{4} + u;$ $\frac{3}{4} + u, \bar{u}, \frac{3}{4} + u; \frac{3}{4} + u, \frac{3}{4} + u, \bar{u}.$
	Système de coordonnées : origine au centre (43m)	Sites tétraédriques occupés, 8 positions	$0, 0, 0 ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}.$
		Sites octaédriques occupés, 16 positions	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8};$ $\frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}.$
		Sites anionique, 32 positions d'oxygènes	$u, u, u; u, \bar{u}, \bar{u}; \bar{u}, u, \bar{u}; \bar{u}, \bar{u}, u;$  $\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u;$

			$\frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u;$  $\frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u;$  $\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u.$
--	--	--	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Trois paramètres servent à décrire la structure d'équilibre des spinelles, à savoir le paramètre d'inversion  $\lambda$ , le paramètre de maille  $a$  qui est défini par empilement cubique à faces centrées des anions d'oxygène et le paramètre  $u$  qui représente leurs positions.

### 1.4.1 Le paramètre de maille

Les valeurs du paramètre de maille pour la majorité des matériaux de groupe spinelle se situe entre 8.00 Å et 8.85 Å, le Tableau 4 en dessous donne quelque valeur de  $a$  et  $u$ .

**Tableau 4 – Valeurs de  $a$  et  $u$  pour quelques spinelles connus [13-14]**

Spinnelle	$a$ (Å)	$u$
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.3690	0.250
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.0743	0.3889
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.328	0.387

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

$$a_{\text{cal}} = \left[ \frac{(8 \times \text{tet bond})}{3\sqrt{3}} \right] + \left[ \frac{(8 \times \text{oct bond})}{3} \right] \quad (1.2)$$

Cette expression explique 96.7% des variations de paramètre de maille de 149 oxydes spinelles [15], ou « tet bond » et « oct bond » sont les cations distribution en site tétraédrique et octaédrique respectivement.

### 1.4.2 Le paramètre d'inversion

Le mode de répartition des cations pour les spinelles  $AB_2O_4$  dans les sites Td et Oh permet de définir deux types de spinelles, Les différents cations peuvent échanger leur site d'occupation. Par exemple, un cation divalent peut occuper un site normalement dédié à un cation trivalent et inversement. Pour quantifier ceci, on utilise ce qu'on appelle le paramètre d'inversion (appelé aussi taux d'inversion), noté  $\lambda$  et prend valeurs comprises entre 0 et 0,5. Il représente la proportion de cations présents en sites tétraédriques et octaédriques.

Si on note entre parenthèses les ions des sites tétraédriques et entre crochets celle des sites octaédriques, on peut écrire la formule chimique sous la forme [9]:



On peut classer les spinelles en trois grandes familles en fonction de leur paramètre d'inversion, D'autres valeurs intermédiaires sont trouvées dans les cas réels.

### 1.4.2.1 Les spinelles normaux ou directs

Pour lesquels le paramètre d'inversion est nul tous les ions divalents se placent en sites tétraédriques et les ions trivalents en sites octaédriques.

### 1.4.2.2 Les spinelles inverses ou indirects

Pour lesquels le paramètre d'inversion  $\lambda=0.5$ , où les ions divalents sont en sites octaédriques tandis que les ions trivalents sont répartis de manière équitable entre A et B en sites tétraédriques.

### 1.4.2.3 Les spinelles mixtes

Pour lesquels les cations A et B se répartissent dans les sites octaédriques et tétraédriques, Un paramètre d'inversion  $\lambda=0.33$  correspond à une distribution aléatoire des cations sur les deux sites cristallographiques [16,17].

Nous donnons dans le Tableau 5 quelques spinelles normaux, inverses et mixtes.

**Tableau 5 – des exemples de spinelles normaux, inverses et mixtes**

Spinelles normal	Spinelles mixtes	Spinelles inverse
(Mn)[Al <sub>2</sub> ]O <sub>4</sub>	(Co <sub>0.21</sub> Fe <sub>0.79</sub> )[Co <sub>0.79</sub> Fe <sub>1.21</sub> ]O <sub>4</sub>	(Fe <sub>2</sub> )[CuFe <sub>2</sub> ]O <sub>4</sub>
(Mg)[Cr <sub>2</sub> ]O <sub>4</sub>	(Mg <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> )[Mg <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.9</sub> ]O <sub>4</sub>	(Fe <sub>2</sub> )[NiFe <sub>2</sub> ]O <sub>4</sub>

O'Neill et Navrotsky [18,19] ont démontré que pour les spinelles la température influe sur le paramètre d'inversion.

### 1.4.3 Le paramètre interne

Généralement les atomes d'oxygène ne sont pas situés en position exact du réseau CFC leurs positions détaillées sont déterminées par un paramètre interne noté  $u$  sert donc également à quantifier la distorsion du réseau, qui reflète des ajustements de la structure pour adapter les différences dans les sites Td et Oh, Que ce soit avec une symétrie en 43m ou en 3m, le premier atome d'oxygène a pour coordonnées  $(u, u, u)$  [9]. Par contre, la valeur théorique de  $u$  change en fonction de symétrie : elle sera de 0.25 pour une symétrie en 3m et 0.375 pour une symétrie en 43m pour un arrangement idéal d'un empilement cubique d'atomes d'oxygènes.

La position idéale n'est jamais presque réalisée, les valeurs de  $u$  pour la majorité des spinelles connus se situe entre 0.375 et 0.395 pour une symétrie en 43m, et entre 0.25 et 0.26 pour une symétrie en 3m [20].

Les distances interatomiques sont données en fonction du paramètre de maille  $a$  et du paramètre  $u$  comme indique dans le Tableau 6 [19, 21,22].

**Tableau 6 – Distances interatomiques dans les spinelles AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [15].**

Td — O	$a[3(u - (1/8))]^{\frac{1}{2}}$
Oh — O	$a[(3u^2 - 2u + (3/8))]^{\frac{1}{2}}$
Td— Td	$\frac{a\sqrt{3}}{4}$
Oh — Oh	$\frac{a\sqrt{2}}{4}$

Oh — Td	$\frac{\alpha\sqrt{11}}{8}$
---------	-----------------------------

## 1.5 Propriétés des spinelles

### 1.5.1 Propriétés optiques

Les spinelles sont des matériaux transparents à la fois dans le domaine du visible et du moyen infrarouge (0.2 – 6  $\mu\text{m}$ ) [23], En plus d'être optiquement isotropes ils ont un indice de réfraction se situant entre 1,712 et 1,736 alors que, les Gahnites possèdent un indice de réfraction plus élevé proche de 1,780.

Les spinelles sont allochromatiques, c'est-à-dire colorés par des ions métalliques (éléments de transition), en petites quantités, qui vont faire varier la couleur suivant leur concentration dans le spinelle [24].

- $\text{Cr}^{3+}$  (en coordination octaédrique) : rouge, rose.
- $\text{Fe}^{3+}$  (en coordination octaédrique) : vert.
- $\text{Fe}^{2+}$  (en coordination tétraédrique) : bleu, violet.

### 1.5.2 Propriétés électroniques

La conduction électronique des spinelles est réalisée par le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques équivalents. Ainsi du point de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les cations situés dans les sites octaédriques [25].

En effet, la distance séparant deux sites octaédriques est plus faible que celle séparant deux sites tétraédriques ou deux sites de nature différente. Les distances intersites dans les spinelles sont données dans le Tableau 6.

### 1.5.3 Propriétés magnétiques

Dans les spinelles, le ferrimagnétisme peut être observé en dessous d'une température critique si les sites Td et Oh sont occupés par des cations métalliques possédant un moment magnétique. Les propriétés magnétiques de ces matériaux dépendent

du type de cation et de leur répartition parmi les sites. Le ferrimagnétisme dans les ferrites, a été largement abordé dans les études de Néel [26].

Dans le cadre de la théorie développée par L. Néel [26], le ferrimagnétisme des spinelles est essentiellement dû à des interactions spin-spin entre les ions métalliques des sites Oh et les ions des sites Td (interactions AB). Les interactions AA ou BB sont négligeables par rapport aux interactions AB, Ainsi à 0 K, les moments des cations dans les sites A et B sont antiparallèles.

### 1.5.4 Propriétés optoélectroniques

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle (OMT), comme la plupart des oxydes de métaux de transition, sont directement reliées à leurs structures de bandes.

De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales  $2p^6$ ) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation  $3d$  vides, suivant la valeur de la bande interdite comme indique dans la Figure 5 [27].

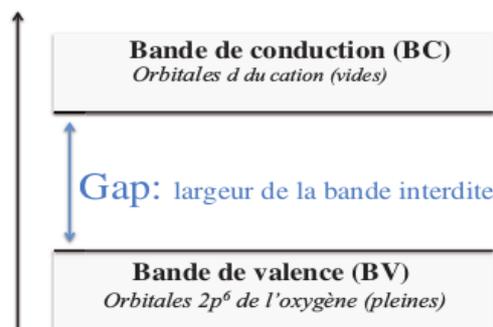


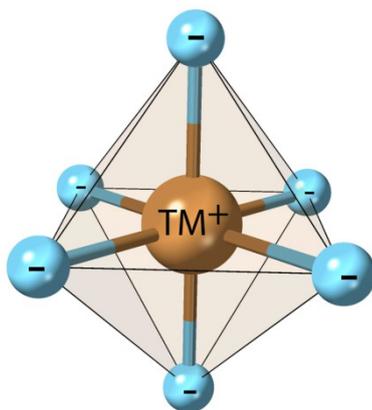
Figure 5 – Représentation simplifiée du diagramme de bande.

### 1.6 La théorie du champ cristallin

L'application de la théorie du champ cristallin à la compréhension de la préférence de site occupé par des cations a été suggérée la première fois par Romeijn (1953) [15,28]. C'est une théorie qui décrit la structure électronique des complexes de métaux de transition, Ce modèle permet d'expliquer leurs propriétés magnétiques.

Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales  $3d$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  et  $dz^2$ ,  $dx^2-y^2$ ) sont dégénérés mais, sous l'effet d'un champ électrique les orbitales sont déstabilisées.

Si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique comme illustré dans la Figure 6 les six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales  $d$  du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales  $d$  ne sont donc plus équivalents vis-à-vis des six ligands: il y a levée de dégénérescence.

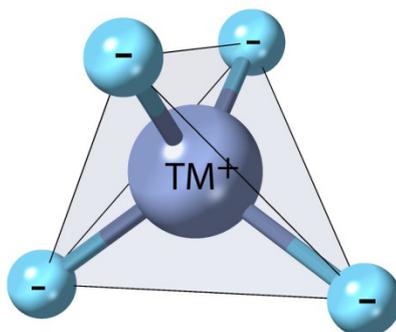


**Figure 6 – Cation de métal de transition dans un domaine octaédrique**

Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  sont stabilisées : elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée, elles sont appelées  $t_{2g}$ .

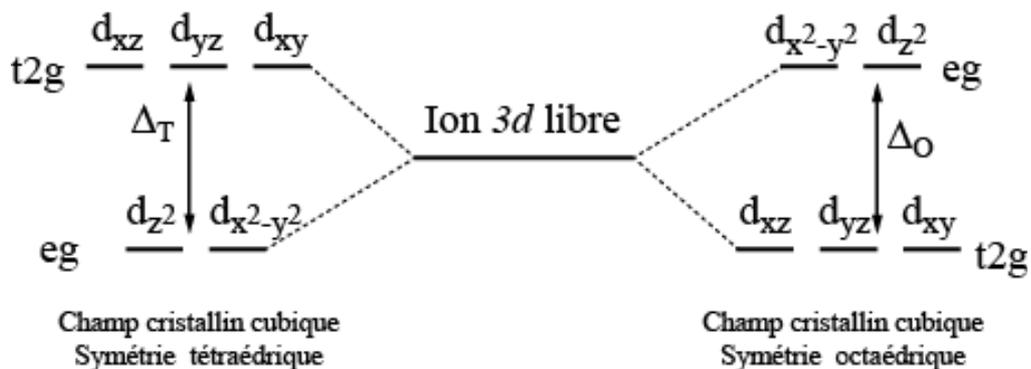
Les orbitales  $dz^2$  et  $dx^2-y^2$  sont déstabilisées : elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée, elles sont appelées  $e_g$  (Figure 8).

Si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement tétraédrique comme illustré dans la Figure 7 les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales  $d$  du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$ ) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces ( $dz^2$  et  $dx^2-y^2$ ).



**Figure 7 – Cation de métal de transition dans un domaine tétraédrique**

Les orbitales déstabilisées sont donc  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  appelées orbitales  $t_{2g}$ , et les orbitales stabilisées sont  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  appelées orbitales  $e_g$  (Figure 8).



**Figure 8 – Dégénérescence des orbitales  $d$  du cation en symétrie tétraédrique et octaédrique**

## 1.7 Les domaines d'applications

Aujourd'hui, les domaines d'applications visés pour ces matériaux sont beaucoup plus vastes et ne concerne plus uniquement l'industrie de l'éclairage. Ces applications peuvent se classer en plusieurs parties distinctes.

- L'application première des céramiques polycristallines transparentes concerne le domaine du militaire. Les applications sont nombreuses : dômes de missiles, blindage transparent, fenêtres de caméras, fenêtres de visée «etc.». Des propriétés mécaniques particulières sont recherchées (résistance à l'abrasion, résistance à l'impact). En effet, si on prend l'exemple d'un dôme, il constitue la pièce la plus importante d'un missile. Il sert à protéger les détecteurs traquant les cibles à traiter. Outre la transparence aux radiations électromagnétiques dans le domaine désiré (majoritairement infrarouge moyen et lointain).

Un dôme de missile doit pouvoir résister aux conditions les plus extrêmes : environnements particuliers (impacts de sable, eau ou glace), chocs thermiques échauffement du dôme du fait du frottement dans l'air.

- Les spinelles transparents peuvent également être utilisés pour la joaillerie et l'horlogerie de luxe, dans ce cas seule la transparence dans le domaine de longueurs d'ondes du visible est requise.

- Les ferrites sont intensément employées dans les dispositifs à micro-ondes, les têtes d'enregistrement magnétique «etc.».

- On a maintenant découvert que certains oxydes spinelles de métaux de transition à base de fer sont utilisables sous forme de couches minces comme matériau sensible pour des dispositifs de détection de l'infrarouge et de le convertir en chaleur avec un bon rendement [29].

- La famille  $AB_2O_4$  est l'une des familles les plus intéressants de composés cristallins qui peuvent trouver des applications en tant que catalyseur, ou capteurs de gaz non polluant [30-31].

## **1.7 Méthode de calcul**

## 1.7.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre de particules, telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation «etc.».

Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger, Les méthodes *ab initio* qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante, elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans cette partie nous exposerons les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées.

## 1.7.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides [32] :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1.4)$$

Où : E est l'énergie totale du système,  $\Psi$  sa fonction d'onde (fonction propre) et  $\hat{H}$  son Hamiltonien.

Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système constitué d'un ensemble de particules (électrons et noyaux). L'Hamiltonien du système composé des électrons et des noyaux est écrit sous la forme:

$$\hat{H} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (1.5)$$

Dans cette Equation (1.5), le premier terme désignant l'opérateur énergie cinétique des électrons, le deuxième celui des noyaux et les trois derniers représentant les interactions respectives (électron – électron), (électron –noyau), (noyau – noyau) [33].

Malheureusement, la résolution de l'équation de Schrödinger suivante pour un tel système est extrêmement difficile. Nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer.

### 1.7.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

Considérant les noyaux comme étant fixes par rapport aux électrons à cause de leur masse largement supérieure (la masse du proton est 1836 supérieures à celle de l'électron), on réécrit l'équation (1.5) [34] comme suit :

$$H = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (1.6)$$

Même si cette approximation simplifie grandement l'équation (1.5), l'équation (1.6) ne peut toujours pas être résolue de manière exacte, il faut donc appliquer d'autres simplifications. Deux méthodes existent, la première basée sur la fonction d'onde  $\Psi$  appelée méthode de Hartree-Fock et la seconde utilisant la densité électronique  $\rho$  nommée DFT pour théorie de la fonctionnelle densité. Cette dernière est la plus utilisée dans les méthodes *ab-initio*.

### 1.7.4 Approximation de Hartree et Hartree-Fock [35]

L'approche développée par Hartree consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif  $V_{\text{HARTREE}}$  agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons et à écrire la fonction d'onde comme le produit de fonctions d'onde monoélectroniques.

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (1.7)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres. Ceci a deux conséquences importantes :

- La fonction d'onde d'Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli
- D'où une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on échange deux électrons.

En 1930 Fock à montré que les solutions de l'Hamiltonien ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques.

L'antisymétrisation de la fonction d'onde nécessite le changement de signe de la fonction d'onde lorsqu'on inter change deux électrons. Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, cela n'est pas le cas dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde.

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \dots & \Psi_{N_e}(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \dots & \dots & \Psi_{N_e}(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(r_{N_e}) & \Psi_2(r_{N_e}) & \dots & \dots & \Psi_{N_e}(r_{N_e}) \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

## 1.7.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques des solides.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 [32,33]. C'est une théorie développée sur la base des deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et allant au-delà de la HFA (approximation de Hartree Fock), Contrairement à la méthode de Hartree-Fock où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde  $\Psi$ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$ .

Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger, Le principe de la DFT consiste à reformuler un problème quantique à N corps en un problème monocorps.

### 1.7.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn [36]

L'approche développée par Hohenberg et Kohn est de reformuler la DFT proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation

est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [36].

Tout d'abord Dans le cas d'un système d'électrons en interaction avec un potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  ce même potentiel est déterminé par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(\mathbf{r})$ . Le second théorème indique quant à lui que la fonctionnelle de l'énergie en fonction de la densité électronique est minimisée pour une densité électronique correspondant à celle de l'état fondamental. On peut ainsi écrire l'énergie comme une fonctionnelle de la densité :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] + \int V_{\text{en}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.9)$$

$T[\rho]$  est l'énergie cinétique et  $V_{\text{ee}}[\rho]$  l'interaction électron-électron.

### 1.7.5.2 Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham ont émis l'idée de transformer le système décrivant  $N$  électrons interagissant entre eux en un système fictif de  $N$  électrons indépendants de même densité électronique. Ce qui revient à passer d'un problème contenant une fonction d'onde de  $N$  électrons à  $N$  fonctions d'ondes monoélectroniques, Le système d'équations qui en découle est le suivant :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{H}} + V_{\text{en}} + V_{\text{xc}} \right] \Psi = E \Psi \quad (1.10)$$

Où  $V_{\text{H}}$  est le potentiel de Hartree correspondant à l'interaction coulombienne,  $V_{\text{xc}}$  est le potentiel d'échange et corrélation, c'est maintenant le seul inconnu dans le système d'équations de Kohn-Sham.

### 1.7.5.3 Potentiel d'échange et corrélation

La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multicorps. Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation du gradient généralisé (GGA).

### 1.7.5.4 Approximation du gradient généralisé [37]

L'approximation du gradient généralisé (GGA Generalized Gradient Approximation) définit une fonctionnelle d'échange et de corrélation qui dépend du gradient local de densité électronique.

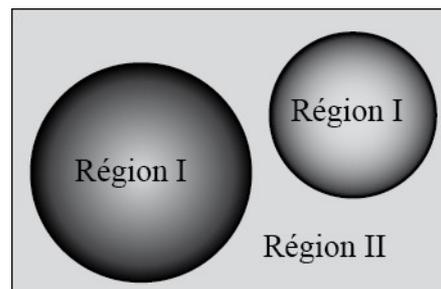
Pour les systèmes magnétiques l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par des expressions de densités électroniques dépendent de la polarisation de spin.

### 1.7.5.5 La méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) développée par l'équipe de Schwarz [38], est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire.

La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas de rayon  $R_{mt}$  ( $mt = \text{muffin tin}$ ).

La région II est la région interstitielle entre les sphères. Elle est décrite par une expansion d'ondes planes.



**Figure 9 – Partitionnement de la cellule unitaire en sphères atomiques (I) et une région interstitielle (II).**

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de (cut-off)  $R_{mt} * K_{max}$  qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes, Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2k.

## 1.7.5.6 Description du code Wien2k

Le code de simulation Wien2K élaborés par Blaha P et al [39], est basé sur la méthode FP-LAPW et théorie de la fonctionnelle de la densité.

Il existe Plusieurs versions du code appelées selon l'année de leur partionsWien93, Wien95 et Wien97, Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides. Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculés avec ce code parmi lesquelles:

- Les bandes d'énergie et la densité des états
- La densité d'électrons, la densité spins
- L'énergie totale, les optimisations de structure
- Les propriétés optiques

### 1.7.5.6.1 Procédure de calcul

#### Initialisation du calcul

La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.

Cette étape consiste à construire la configuration spatiale (géométrique), les opérations de symétrie, les densités de départ «etc.», On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas et on définit la structure dans cas.struct. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne `init_lapw`, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

#### NN

Le NN est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique, Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé cas.outputnn.

#### SGROUP

Le SGROUP détermine le groupe spatial (spacegroup) de la structure qui est définie Dans le fichier cas.struct, et rend en sortie le fichier cas.struct-sgroup.

## **SYMMETRY**

Le SYMMETRY est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier cas.struct , et détermine le groupe ponctuel des Différents emplacements atomiques.

## **LSTART**

Le LSTAR produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit la méthode 5 (LDA), 13 (GGA, of Perdew-Burke-Ernzerhof 96) 11 (GGA of Perdew et al.2008) « etc.»).

De plus ce sous-programme demande L'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale  $-6,0$  Ry [28].

## **KGEN**

Le KGEN génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.

## **DSTART**

Le DSTART produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou self-consistent) par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme.

## **LSTART**

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution.

## **Optimisation**

Une fois que l'initialisation est terminée, la structure doit être optimisé afin d'obtenir un paramètre de maille qui minimise l'énergie, par la commande x optimize. On choisit le paramètre à optimiser dans notre cas c'est le volume, puis les valeurs en pourcentage pour la compression et la dilatation.

## **Calcul auto-cohérent (SCF)**

La deuxième étape est le calcul SCF. Cette étape est constituée des sous-programmes sous forme cyclique, qui peut être invoqué par la commande de ligne `run_lapw`, est constitué de cinq sous-programmes.

### **LAPW0 (POTENTIELS)**

LAPW0 est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb  $V_C$  et du potentiel d'échange et corrélation  $V_{xc}$ , il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0 divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement [28].

### **LAPW1 (BANDES)**

LAPW1 (BANDES) est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier `cas.vector`), cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.

### **LAPW2 (RHO)**

LAPW2 (RHO) utilise le fichier `cas.vector`, il calcule l'énergie de Fermi, les densités de valence à partir des vecteurs propres.

### **LCORE**

LCORE Calcul les états du cœur et les densités [28].

### **MIXER**

MIXER est un sous-programme dans lequel il effectue le Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence, Le fichier `cas.scf` est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).

## **Détermination des propriétés**

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

#### **TETRA**

Calcule la densité d'état totale et partielle.

#### **SPAGHETTI**

Calcule la structure de bandes.

#### **KRAM**

Calcule les propriétés optiques.

## **1.8 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons fait une présentation générale des structures spinelles, les différentes propriétés, et leurs domaines d'applications, ainsi que la théorie du champ cristallin qui explique les propriétés magnétiques manifestées par les complexes des éléments  $3d$ , en accord avec leurs géométries.

Nous avons décrit aussi les différentes approches théoriques pour la résolution de l'équation de Schrödinger nommés les méthodes *ab-initio* basée sur la théorie de la densité fonctionnelle, on peut dire que cette théorie est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à  $N$  corps en interaction à celui de  $N$  corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif.

Une étude théorique profonde sera consacrée aux propriétés physiques du système étudié à savoir les propriétés magnétiques, optiques et électroniques dans le chapitre qui suit.

# Chapitre 2

## Résultats et discussions

### 2.1 Introduction

L'étude des propriétés (macroscopiques) fondamentales des matériaux solides se base sur les propriétés microscopiques à savoir le type de la structure, paramètres de maille, nature des atomes, l'énergie de gap. Le but de notre travail est d'examiner les propriétés électroniques, structurales et optiques de spinelle  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  (la Galaxite) dans ses deux états de structure normale et inverse, Ce matériau est principalement intéressant pour ses applications.

Les calculs ont été effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique Wien2K utilisant la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total FP-LAPW, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA et GGA+ $U$ , adoptée pour l'énergie d'échange et corrélation.

### 2.2 Détails de calcul

Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode FP-LAPW, implémenté dans le code Wien2K. Pour approximer le terme d'échange et de corrélation, on utilisera la GGA et la GGA+ $U$  avec polarisation du spin.

Dans l'approximation GGA+ $U$ , le potentiel GGA est augmenté d'un terme d'Hubbard pour décrire les fortes interactions coulombiennes entre les électrons de la couche  $3d$ . Le paramètre  $U$  a été fixé à 4 eV pour les états  $3d$  du Mn.

Avec un paramètre de coupure  $R_{\text{MT}} K_{\text{MAX}} = 7$  qui détermine la taille de la base dans la région interstitielle où  $k_{\text{MAX}}$  est la valeur de coupure pour les ondes plane et  $R_{\text{MT}}$  est le plus petit rayon muffin tin, Dans notre calcul les valeurs de  $R_{\text{MT}}$  que nous avons utilisé représentent un bon choix, Ce choix est basé sur deux critères :

- Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère Muffin tin.
- Eviter le chevauchement des sphères Muffin tin.

La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est  $G_{\max} = 14$ , le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.0001 Ry et une différence de charge était moins que  $0,001e$  entre les étapes comme critère de convergence.

Nous avons choisi l'énergie de  $-6$  Ry comme une énergie de séparation entre les états de cœur et de valences. Le nombre de points k considéré dans la zone de Brillouin dans nos matériaux est de 500 points.

Les paramètres de  $R_{\text{MT}}$  donnés en unités atomiques (*u.a*) et les positions des atomes, ainsi que les structures cristallines pour les deux types utilisés dans nos calculs sont illustrés dans le Tableau 1 et les Figures 1, 2 respectivement.

**Tableau 1- Les données d'entrée pour la Galaxite.**

$a = 8.290 \text{ \AA}$								
		Atomes	positions			$R_{\text{MT}}$	$R_{\text{MT}} * k_{\text{MAX}}$	$G_{\max}$
			x	y	z			
Types de structures	Normal	Mn	0.0000	0.0000	0.0000	2.00	7	14
		Al	0.6250	0.6250	0.6250	1.80		
		O	0.3873	0.3873	0.3873	1.60		
	Inverse	Mn	0.5000	0.5000	0.5000	2.00		
		Al	0.1250	0.1250	0.1250	1.80		
		O	0.2550	0.2550	0.2550	1.60		

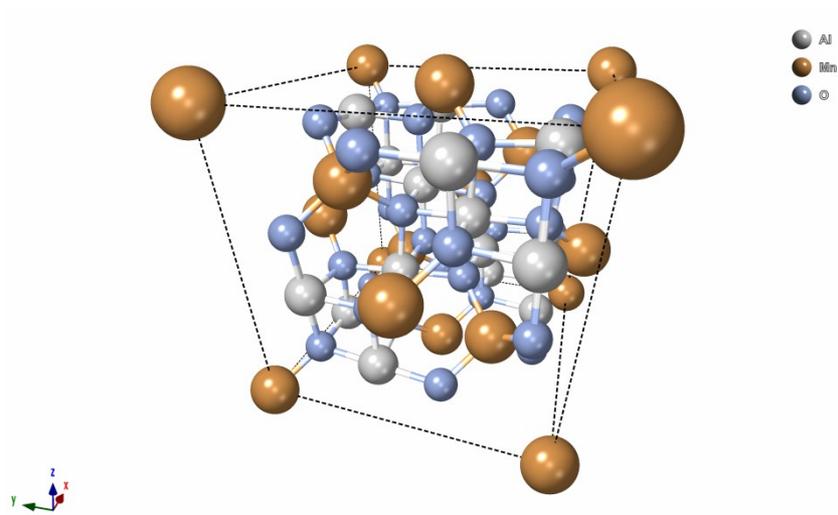


Figure 1 – Représentation de la Galaxite normale ( $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ).

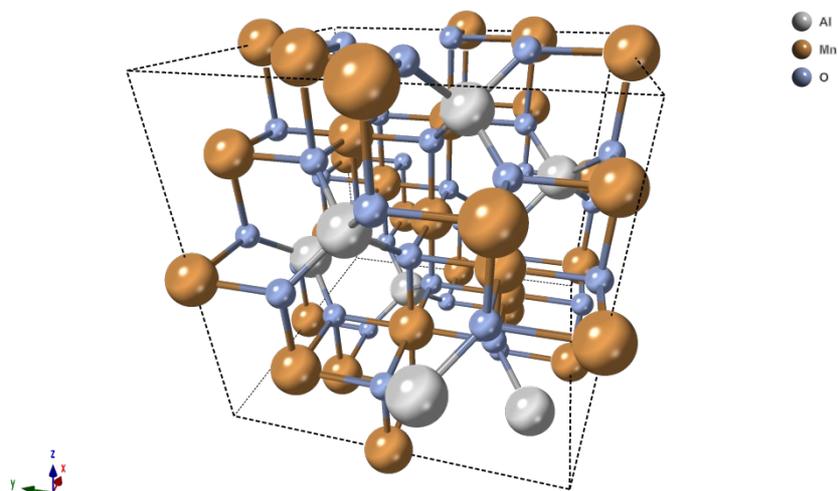


Figure 2 – Représentation de la Galaxite inverse ( $\text{Al}_2\text{MnO}_4$ ).

## 2.3 Propriétés structurales

La détermination des propriétés d'équilibre constitue la première étape et la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent des paramètres cristallins optimisés. À savoir le paramètre du réseau à l'équilibre  $a_0$  et la position exact des atomes d'oxygène  $u$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'$ .

Nous avons utilisé dans ce travail l'approximation de gradient généralisé corrigée (GGA+ $U$ ).

### 2.3.1 Optimisation de paramètre interne

Avant d'optimiser le paramètre interne, une optimisation primaire du volume s'impose afin d'approcher le paramètre de maille qui minimise le mieux l'énergie totale. Après cette étape la position exacte des atomes d'oxygène  $u$  qui reflète les ajustements de la structure pour adapter le réseau CFC est optimisé. Les valeurs sont présentées dans le Tableau 2 après une deuxième optimisation du volume.

### 2.3.2 Optimisation du volume

Elle consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre  $a_0$  qui correspond au minimum de la courbe de variation de l'énergie totale, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ . Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [40] donnée par:

$$E(V) = E_0 + \left(\frac{B_0 V}{B'_0}\right) \left[ \frac{1}{B'_0 - 1} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (2.1)$$

$E$  est l'énergie totale de l'état fondamental d'une structure cristalline donnée.  $B_0, B'_0$  sont respectivement, le module de compression qui mesure la rigidité du cristal ainsi que sa dérivée par rapport à la pression,  $V_0$  est le volume d'équilibre à l'état fondamental.

$$\text{Avec} \quad V(P) = V_0 \left[ 1 + \frac{PB'_0}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B'_0}} \quad (2.2)$$

Le module de rigidité est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (2.3)$$

Les figures 3,4 représentent les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour la Galaxite dans les deux cas normale et inverse. Le paramètre de maille à l'équilibre correspond au minimum de la courbe de variation de l'énergie totale.

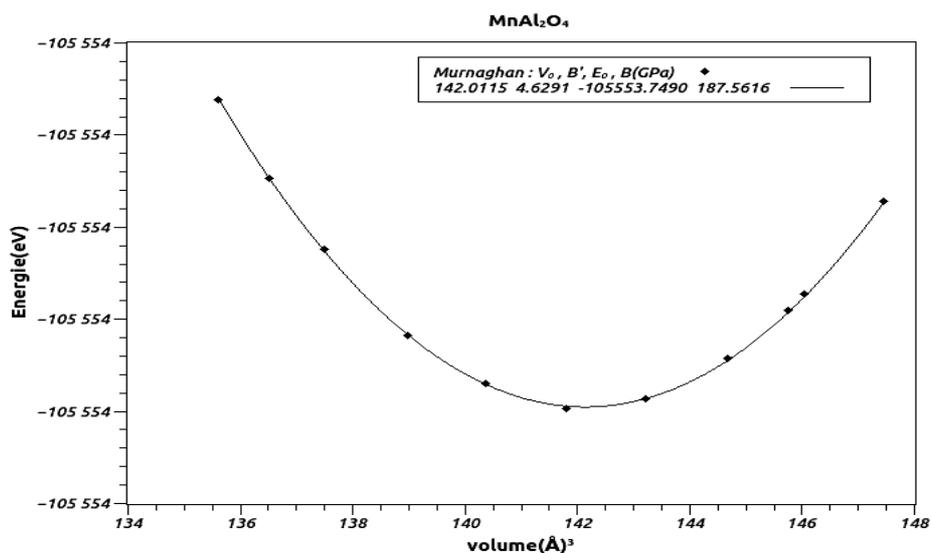


Figure 3 – Courbe d’optimisation du volume de MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

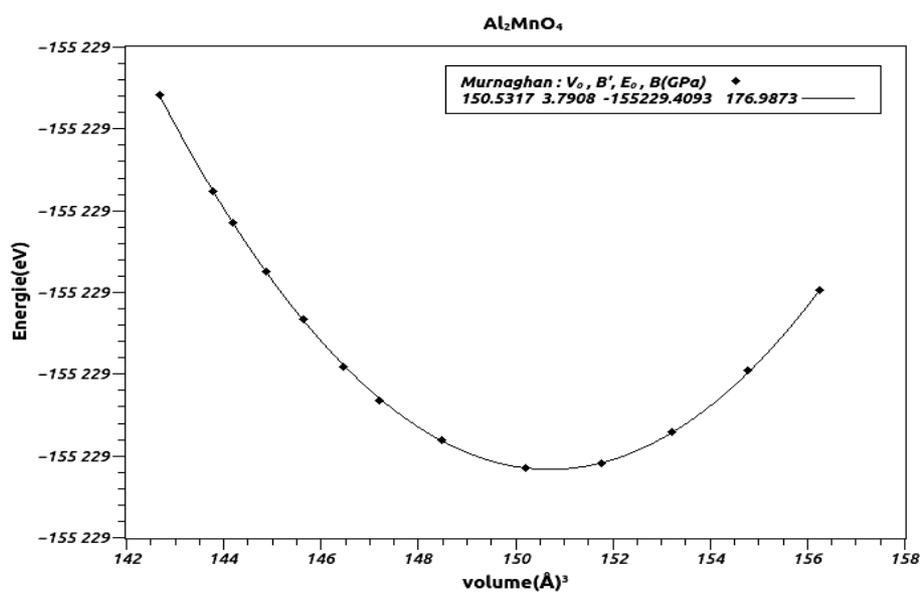


Figure 4 – Courbe d’optimisation du volume d’Al<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>

Dans le Tableau 2, nous avons reporté nos valeurs calculées du paramètre de maille à l’équilibre  $a_0$  et le module de compression  $B_0$ , de la dérivée de celui-ci par rapport à la pression  $B'$ .

Nous comparons nos valeurs optimisées aux résultats expérimentaux, on remarque que nos paramètres d’équilibre calculés sont en bon accord avec ceux trouvés expérimentalement.

**Tableau 2 - Paramètres d'équilibre après minimisation de l'énergie.**

Galaxite						
	Normal ( $MnAl_2O_4$ )			Inverse ( $Al_2MnO_4$ )		
	Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Exp	Autres calculs
$a$ (Å)	8.2819	8.2070 [41]	--	8.4443	8.2097 [42] ; 8.2104 [45]	8.2835 [44]
$u$	0.3910	0.3907 [41]	--	0.2501	0.2659[42] ; 0.2658 [43]	0.2663 [44]
$B$ (GPa)	187.5616	--	--	176.9873	--	181.45 [44]
$B'$	4.6291	--	--	3.7908	--	5.00 [44]

Si on compare les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction du volume pour la Galaxite dans les deux types (normale et inverse) comme indique dans la Figure 5 nous remarquons que le type inverse a une variation minimal par rapport au cas normale ce n'est pas le cas dans la nature, c'est à cause probablement à la température (Wien2k fonctionne à  $T = 0$  K), vue que les matériaux du groupe spinelle sont fortement influencés par cette dernière.

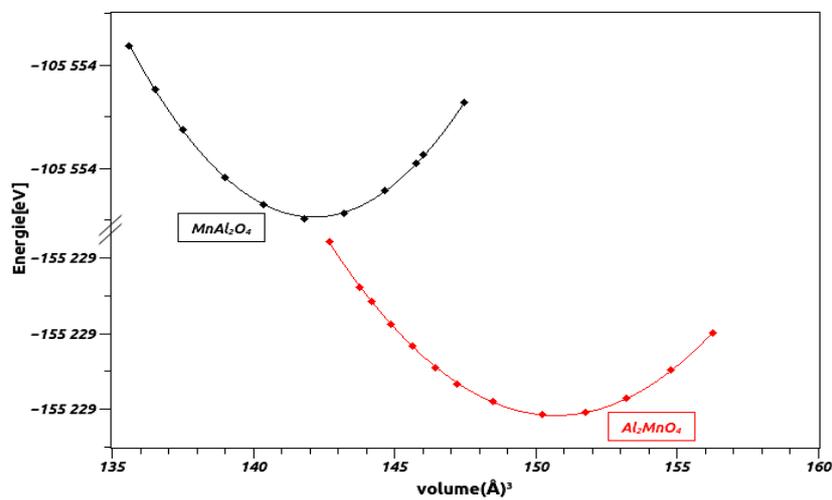


Figure 5 – Comparaison de la variation de l'énergie en fonction du volume de la Galaxite normale et inverse.

## 2.4 Propriétés électroniques

Pour atteindre une bonne compréhension du comportement électronique et par la suite le comportement optique, nous avons analysé la structure électronique de la Galaxite à travers le calcul de la structure de bandes électroniques et la densité d'états totale et partielle.

Le calcul des propriétés électroniques sont effectués en utilisant les paramètres de calcul optimisés ( $a$  et  $u$ ).

### 2.4.1 Structure de bandes et densité d'états

La structure de bandes est essentielle pour l'étude des propriétés électroniques des solides. Une des informations importantes fournie par la structure de bandes est la largeur de la bande interdite (gap), valeur de l'énergie séparant le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence, ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs et isolants (dans le cadre de la théorie des bandes). Bien que nos calculs du gap soient effectués à  $T = 0K$ .

Nous avons calculé la structure de bandes d'énergie du composé normal et inverse le long des lignes de haute symétrie  $\Gamma \rightarrow X \rightarrow W \rightarrow K \rightarrow \Gamma \rightarrow L \rightarrow U \rightarrow W \rightarrow L \rightarrow K$  dans la première zone de Brillouin comme il est représenté sur la Figure 6, en utilisant l'approximation GGA avec la correction d'Hubbard [45].

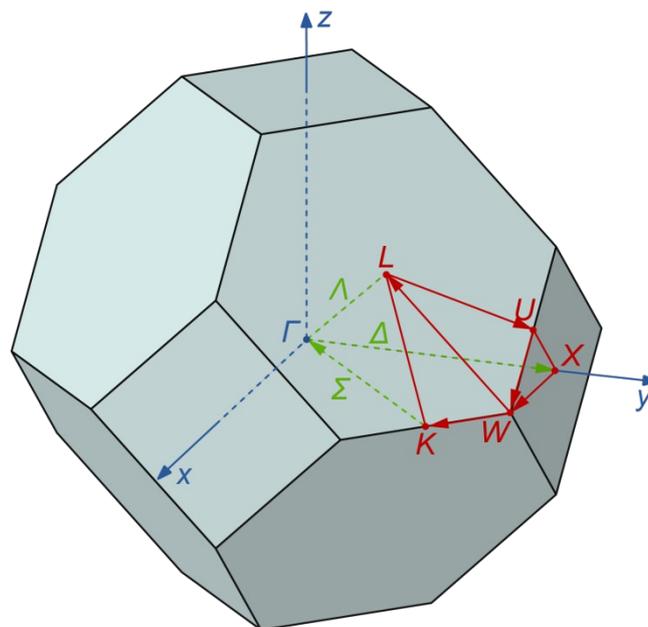


Figure 6 - Première zone de Brillouin de la structure CFC et les points de haute symétrie.

La structure de bandes ainsi que la densité d'états totale des composés  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  sont représentées sur les deux Figures 7 et 8, dans la gamme d'énergie  $-6 \text{ eV} + 6 \text{ eV}$  pour les deux orientations de spin (up et down).

D'après ces figures, nous remarquons que le composé  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  (Galaxite normale) pour les deux orientations de spin (up et down) possèdent un gap mais, la bande interdite présente un caractère direct (direction  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) dans l'orientation de spin up alors que, le caractère est indirect (direction  $X \rightarrow \Gamma$ ) dans l'orientation de spin down (Figures 7), les valeurs du gap sont présentées sur le Tableau 3.

Le composé  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  (Galaxite inverse) présente un tout autre comportement alors, qu'il est isolant avec un gap direct (direction  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) d'une valeur de  $4.067 \text{ eV}$  pour l'orientation de spin down. Le composé donne un comportement métallique pour l'orientation de spin up.

Dans cette situation on peut dire que le comportement global de la Galaxite inverse est un comportement demi-métallique, un phénomène très fréquent chez les oxydes de type spinelle inverse [46,47].

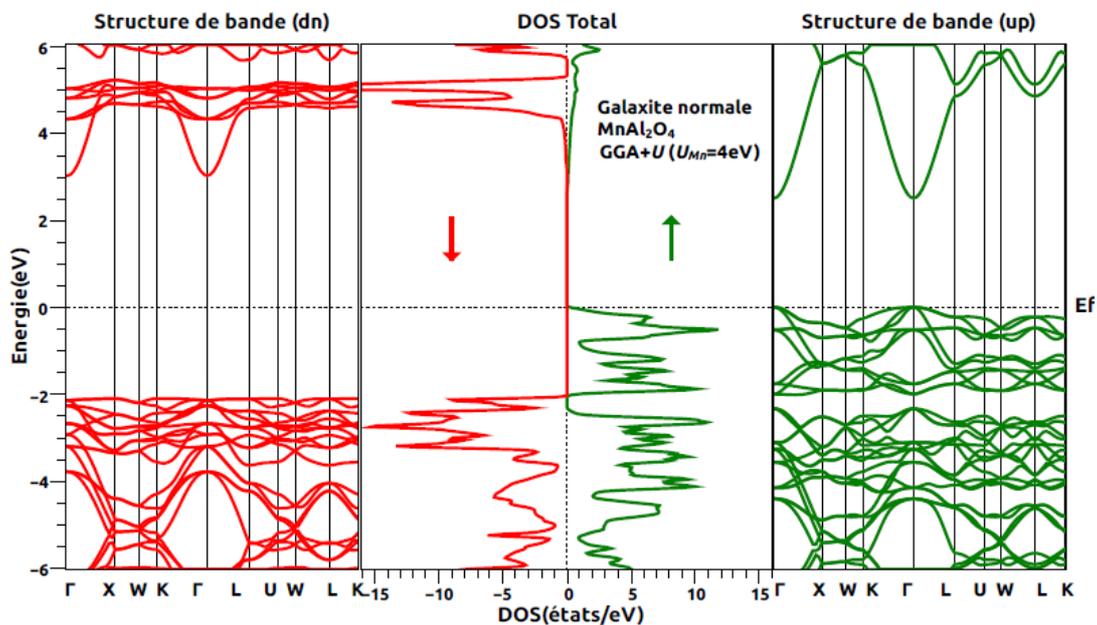


Figure 7 - Structure de bandes et densité d'états de la Galaxite normale ( $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ).

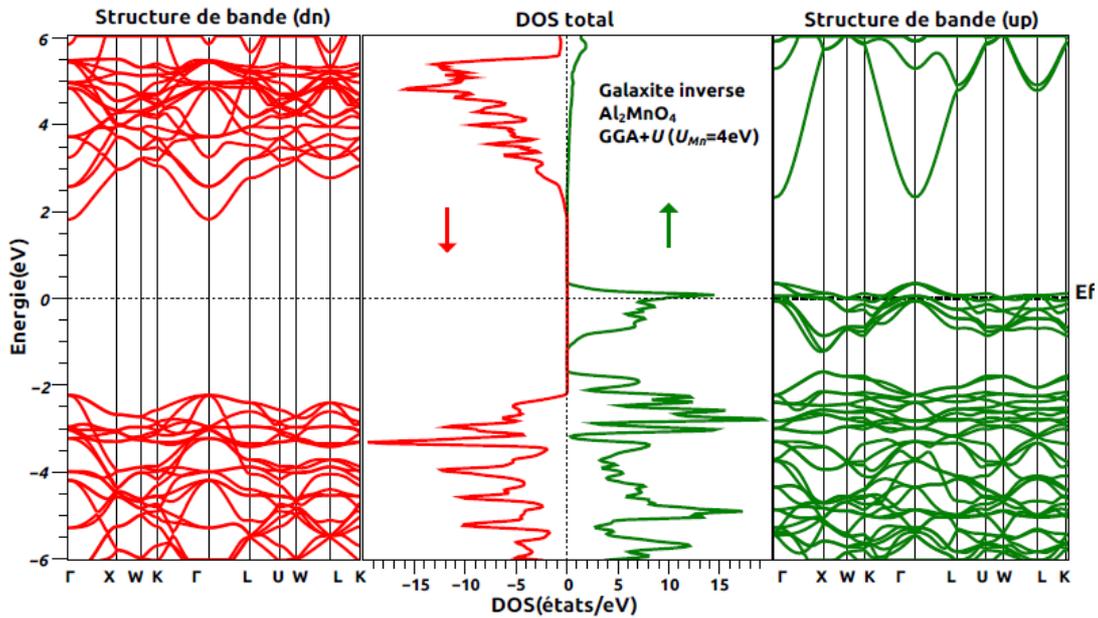


Figure 8 - Structure de bandes et densité d'états de la Galaxite inverse ( $\text{Al}_2\text{MnO}_4$ ).

La densité d'états partiels de la Galaxite normale et inverse obtenus par l'approximation GGA+U sont présentées dans les Figures 9 et 10, Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. Les résultats de calcul montrent que l'allure globale des spectres est presque identique aux autres résultats obtenus avec différentes méthodes de calcul [44].

L'analyse de la densité partielle montre que la bande de valence en dessous du niveau de Fermi (-6 eV à 0 eV) est essentiellement constituée par les états  $2p$  de l'atome O avec une faible contribution des états  $s$  et  $p$  des atomes Mn et Al de spin minoritaire (spin down) et par les états  $3d$  d'atome Mn et  $2p$  de l'atome O de spin majoritaire (spin up).

La bande de conduction située entre 0 eV et 6 eV est formé par une mixture des états  $s$ ,  $p$  des atomes Mn, Al et O de spin majoritaire, tandis que le spin minoritaire est principalement dominé par les états  $3d$  de l'atome Mn.

Dans le cas inverse, les états  $3d$  du Mn de spin majoritaire sont situés principalement dans le gap entre la bande de valence et la bande de conduction constituée, En raison du champ cristallin octaédrique : les cinq orbitales  $d$  se répartissent en trois niveaux notés

$$d_{x^2-y^2} + d_{xy}, dz^2 \text{ et } d_{xy} + d_{yz}$$

Dans le cas normal, les états  $3d$  de l'ion de manganeuse  $\text{Mn}^{2+}$  subissent une levée de dégénérescence due au champ cristallin de symétrie tétraédrique : les cinq orbitales  $d$  se

répartissent en deux niveaux notés *eg* et *t2g*. Pour la structure normale les états *3d* de spin majoritaire sont pleinement occupés, mais les états *3d* de spin minoritaire sont partiellement occupés [47].

Les valeurs des énergies des bandes interdites (gap) sont listées dans le tableau 3. La GGA+*U* améliore de façon significative la valeur de la largeur de bande interdite.

**Tableau 3 - Gaps obtenus en utilisant GGA et GGA+*U*.**

GGA		GGA+ <i>U</i>	
Energie (eV)	Largeur (eV)	Energie (eV)	Largeur (eV)

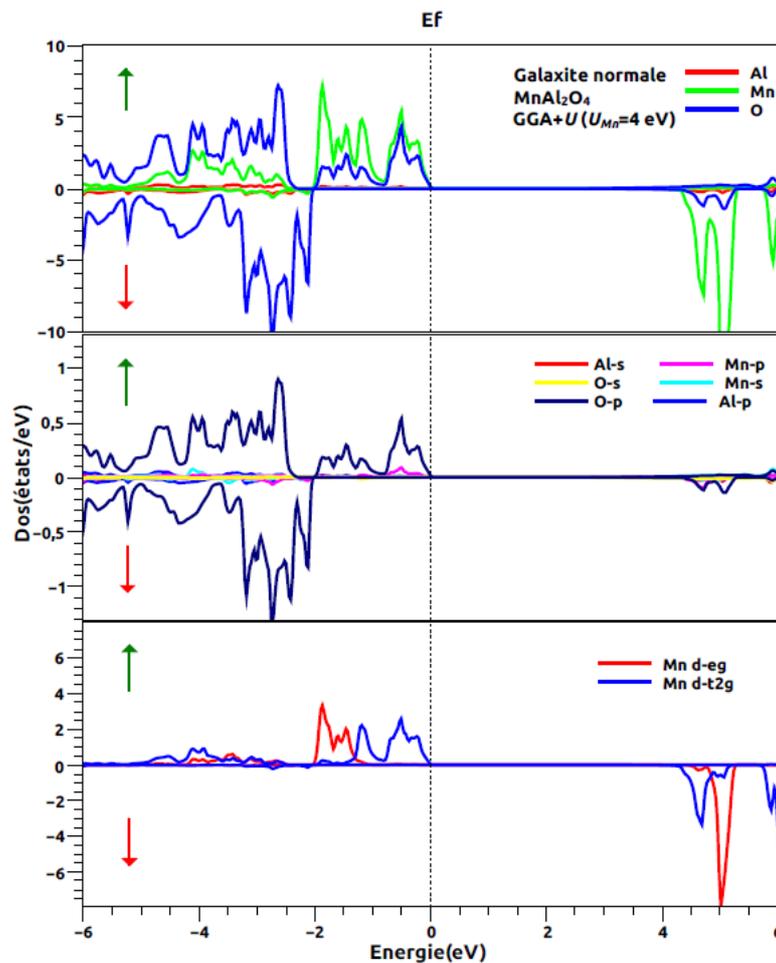


Figure 9 – Densité d'états partielle du  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$

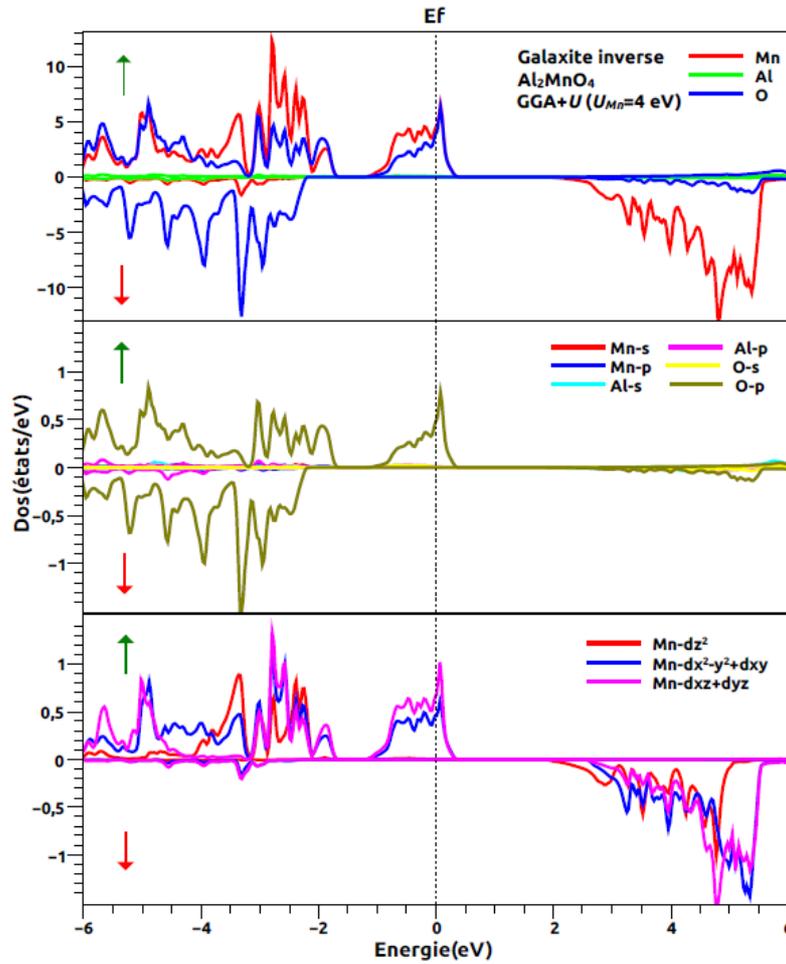


Figure 10 – Densité d'états partielle de l' $\text{Al}_2\text{MnO}_4$

## 2.5 Densité de charge et propriétés magnétiques

### 2.5.1 Densité de charge électronique

Pour connaître la nature et le caractère des liaisons entre les atomes, nous avons calculé la densité de charge dans le plan (110) qui est le seul plan qui contient les trois types d'atomes.

La Figure 11 (a) représente la densité de charge de l' $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ . Elle indique qu'il existe une liaison entre Mn et O à caractère covalent et une distribution de charge entre Al et O, qui signifie que la liaison est de caractère ionique entre Al et O.

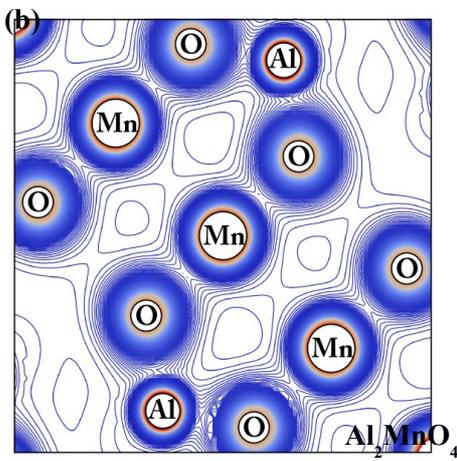


Figure 11 – Densité de charge pour les deux composés dans le cadre de l'approximation GGA+ $U$ .

La Figure 11 (b) représente les contours des densités de charge électronique de l' $\text{Al}_2\text{MnO}_4$ . Elle indique une forte densité de charge dans la région d'extension de Mn à O et Al à O. Dans ce cas le caractère covalent est présent pour tous les atomes Mn—O, Al—O, avec une densité de charge dans la zone interstitielle.

## 2.5.2 Propriétés magnétiques

Les spinelles à base de métaux de transitions ont une large gamme de comportements, à partir du comportement métallique ou demi-métallique au comportement semi-conducteur. Leurs propriétés magnétiques sont particulièrement d'intérêt en raison de leurs orbitales  $3d$  non remplies.

Le moment magnétique total obtenu pour la  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  est de  $29.4997 \mu_B$  et  $10.0019 \mu_B$  dans les approximations GGA, GGA+ $U$  respectivement, il est proche de la valeur de  $10 \mu_B$  obtenue par d'autres travaux [48]. Le moment magnétique est localisé principalement au niveau de l'atome de Manganèse (Figure 12) avec une valeur  $4.5469 \mu_B$  pour GGA est plus petit que celui obtenu par la GGA+ $U$  de  $4.3399 \mu_B$ , alors que les atomes d'Aluminium possèdent des moments magnétiques négligeable de  $0.0075 \mu_B$  dans l'approximation GGA+ $U$ , l'Oxygène possède un moment de  $0.0344 \mu_B$ , avec un moment interstitiel. Ces résultats sont résumés dans le Tableau 4, nous remarquons que l'approximation GGA surestime les valeurs de moment magnétique, tandis que le moment magnétique des atomes et le moment total pour l' $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  sont presque identiques dans les deux approximations.

Tableau 4 - Moment magnétique

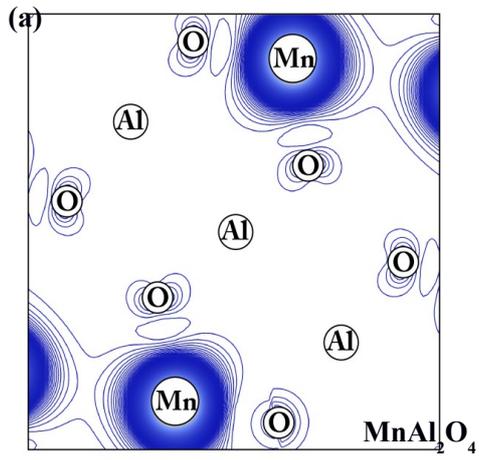
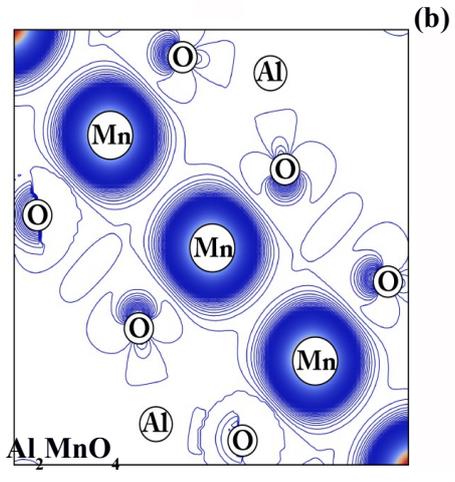


Figure 12 – Densité de charge résolue en spin pour les deux composés dans le cadre de l'approximation GGA+U.

### 2.6 Propriétés optiques

Pour évaluer les propriétés optiques, nous avons n a utilisé un nombre élevé de points k dans la zone de Brillouin est représentée par 1000 points. Nous avons calculé les variations,

entre 0 et 35 eV, de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique, et la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique, coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  et l'indice de réfraction  $n(\omega)$  de galaxite normale et inverse.

## 2.6.1 Fonction diélectrique

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe, qui représente la réponse d'un système à un champ électromagnétique externe. La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer les différentes fonctions optiques telles que l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption et permet donc de prévoir le comportement de l'onde à l'intérieur du matériau. La fonction diélectrique complexe peut être exprimée comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2.4)$$

Où  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont respectivement la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. La partie imaginaire de la fonction diélectrique représente l'absorption optique dans le milieu. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour la structure de la Galaxite dans les deux cas normale et inverse sont illustrés sur les Figures 13, 14.

### 2.6.1.1 Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique

Nous constatons que les propriétés optiques de la Galaxite obtenus par l'approximation GGA et GGA+ $U$  sont similaires avec de petites différences dans les détails.

Nous remarquons aussi que dans les deux structures de la Galaxite, les propriétés optiques sont clairement polarisées en spin dans le domaine d'énergie de 2eV jusqu'au 13eV ce qui fait de ces matériaux sont des bons candidats pour une éventuelle application dans le domaine magnéto-optique.

A partir de la partie réelle de la fonction diélectrique, nous avons pu tirer les valeurs de la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  pour les deux types de structure (normale et inverse). Les résultats sont portés dans le Tableau 5. Il est clair que cette constante est légèrement différente dans le cadre de la GGA+ $U$  pour la Galaxite avec l'orientation de spin minoritaire :  $\sim 2.4$  et  $2.8$  pour la Galaxite normale et inverse respectivement. A notre connaissance, aucune autre valeur, théorique ou expérimentale, de  $\varepsilon_1(0)$  de la Galaxite

n'existe dans la littérature. La constante diélectrique à haute fréquence  $\epsilon_1(\infty)$  ne varie pas pour les deux structures et pour les deux orientations de spin, elle conserve une valeur de  $\sim 0.8$ .

La partie réelle de la fonction diélectrique prend une valeur maximale pour une énergie de 5.61 eV (GGA+U) dans le cas de l' $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  dans l'état de spin minoritaire et 5.48eV (GGA+U) pour l'état de spin majoritaire, les pics d'intensité élevée pour  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  et pour les états de spin minoritaire correspond à l'énergie 4.30 eV (GGA+U), pour les spin majoritaires un pic infiniment intense est présent à 0 eV ce qui confirme le comportement métallique avec cette orientation pour la Galaxite inverse.

**Tableau 5 - Constantes diélectrique statique et haute fréquences ainsi que le gap optique.**

	$\text{MnAl}_2\text{O}_4$				$\text{Al}_2\text{MnO}_4$			
	GGA		GGA+U		GGA		GGA+U	
	up	dn	Up	dn	up	dn	up	dn
$\epsilon_1(\infty)$	0.79	0.79	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
$\epsilon_1(0)$	2.295	2.27	2.30	2.40	--	2.80	--	2.68
Eg	1.63	4.53	1.77	4.87	--	3.22	--	3.50

La partie réelle de la fonction diélectrique suit une diminution entre 11 et 18 eV pour  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  et entre 5 et 6 eV pour  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  puis s'annule aux énergies 18.79 eV pour  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  et 8.33 eV pour  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  (GGA+U). On remarque que la partie réelle est exclusivement positive dans le domaine d'étude pour les deux cas de la Galaxite.

Nous présentons sur les Figures 13, 14 les variations de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique. Les pics de la courbe de variation de  $\epsilon_2(\omega)$  correspondent aux maximums d'absorption résultant des transitions électroniques inter bandes (de la bande valence vers la bande de conduction).

Pour la Galaxite normale et dans le cadre de la GGA+U nous avons noté l'existence de deux pics important très proches l'un de l'autre, situés à 6.32 eV et 6.75 eV pour les spins minoritaires, et deux pics qu'on estime comme important situés 9.30 eV 13.11. La densité d'états totale ainsi que la densité partielle nous renseigne que ces pics présents des transitions inter bande des états de valence combinés  $2p$  de l'oxygène et  $3d$  du manganèse vers les états de condition  $3d$  du manganèse. Il faut remarquer que tous ces pics sont des transitions profondes.

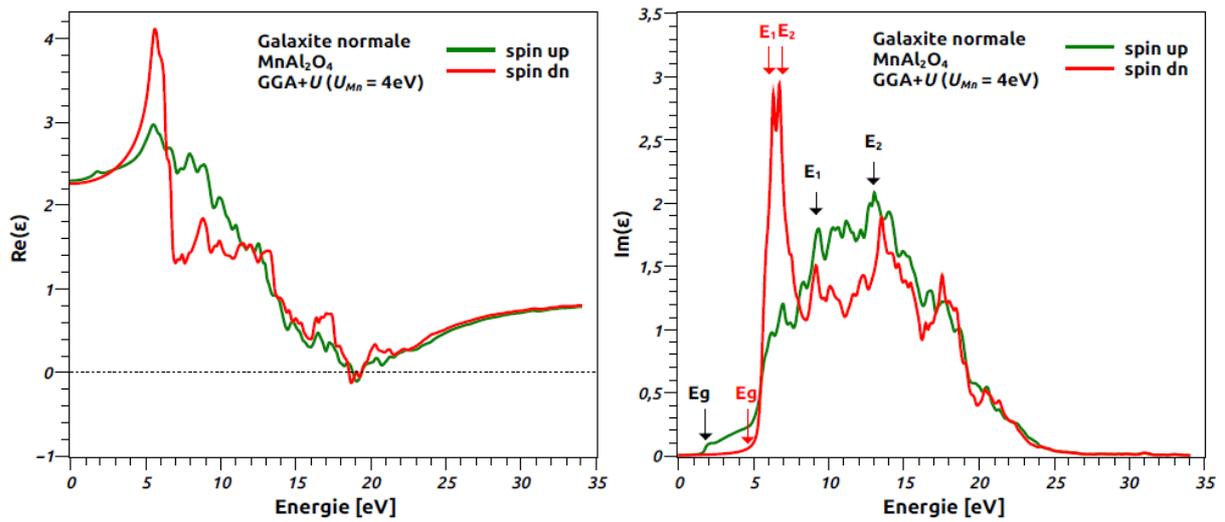


Figure 13 – Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  dans le cadre de l'approximation  $\text{GGA}+U$ .

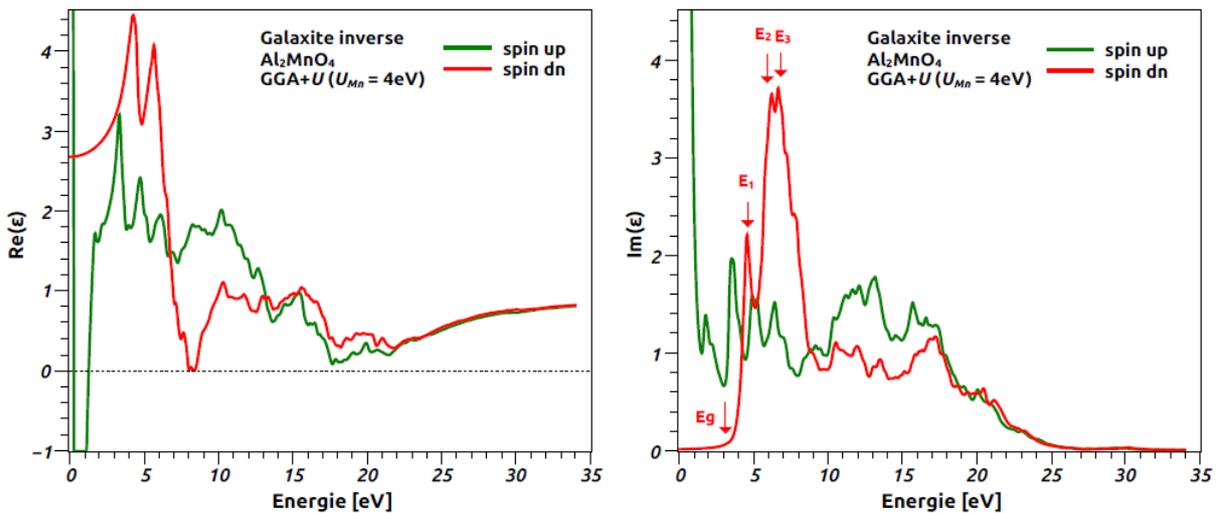


Figure 14 – Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de l' $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  dans le cadre de l'approximation  $\text{GGA}+U$ .

## 2.6.2 Coefficient d'absorption

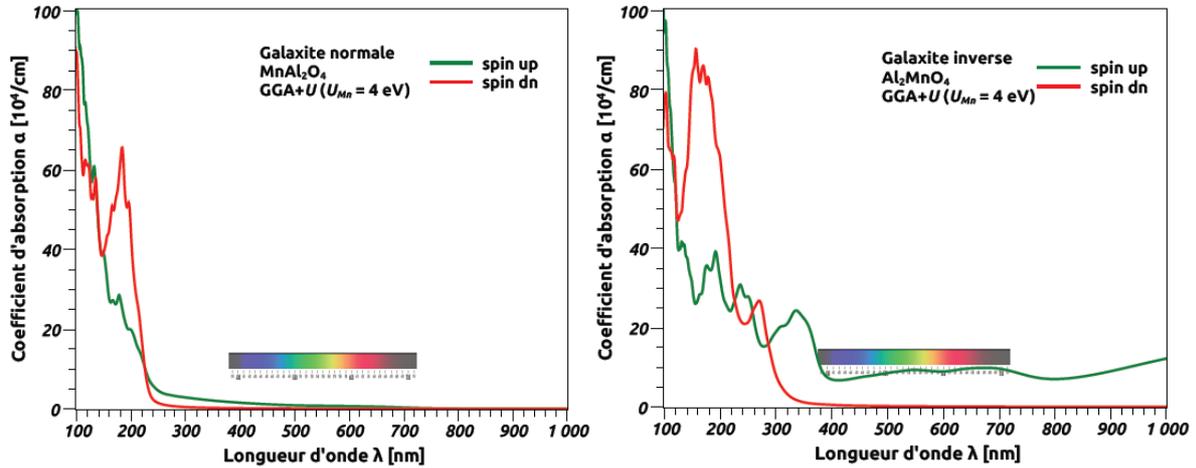
Nos courbes calculées du coefficient d'absorption  $\alpha$  sont présentées sur la Figure 15 pour  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$ .

Avec nos calculs, le coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$  de  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  s'annule à 335.76 nm et 712.09 nm pour le spin dn et up respectivement dans les deux approximations et 566.41 nm pour  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  le cas de spin dn dans les deux approximations. Cela signifie que le matériau est transparent dans cette gamme de longueur d'onde.

Il est clair que la Galaxite n'est pas sensible aux longueurs d'ondes dans le domaine du visible alors qu'elle présente une forte absorption dans la région de l'UV et des RX [45].

Figure 15 – Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde de la Galaxite normale et inverse.

### 2.6.3 Indice de réfraction



L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe :

$$n(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (2.5)$$

Où  $n(\omega)$  est l'indice de réfraction et  $k(\omega)$  est le coefficient d'extinction.

Notre valeur calculée de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  pour  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  dans l'approximation GGA est égale à 1.28 (dn) et 1.36 (up), 0.98 (dn), 1.06 (up) pour GGA+U  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  0.72 (dn), 0.97 (up) pour GGA, 0.72 (dn) et 0.98 (up) pour GGA+U.

Nous avons porté dans le Tableau 7 nos valeurs calculées de l'indice de réfraction statique  $n(\lambda)$  et nous les comparons avec d'autres résultats disponibles dans la littérature.

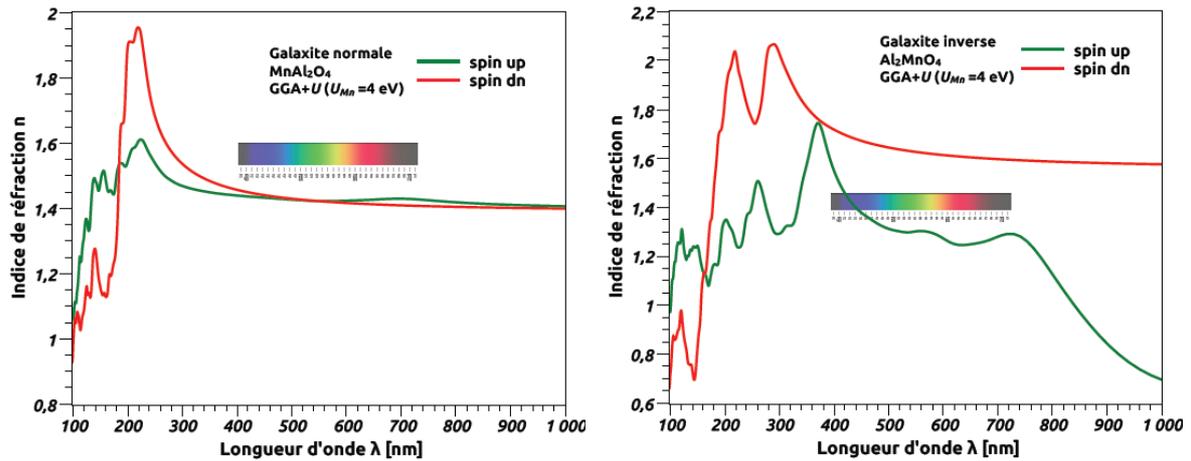


Figure 16 – Indice de réfraction en fonction de la longueur d’onde de la Galaxite normale et inverse.

**Tableau 7 – Indice de réfraction statique de la Galaxite.**

	MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				Al <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>			
	GGA		GGA+U		GGA		GGA+U	
	up	dn	up	dn	up	dn	up	dn
$n(\lambda)$	1.38	1.28	1.06	0.97	0.97	0.71	0.98	0.72

On remarque que l’indice de réfraction reste constant sur tout le domaine du visible à l’exception avec spin majoritaire dans la Galaxite inverse vu qu’elle présente un caractère métallique. L’indice de réfraction est de 1.6 pour la Galaxite inverse et 1.4 pour la Galaxite normale.

# Conclusion Générale

Dans ce mémoire nous avons étudié structuralement, électroniquement et optiquement la Galaxite dans les deux cas normale et inverse en utilisant le calcul des premiers principes de DFT implantés dans le code de simulation Wien2k.

Nous avons calculé les propriétés structurales de Galaxite qui ont été considérée comme une étape initiale pour calculer les différentes propriétés (électroniques, optiques, ...)

Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. Ils sont également en bon accord avec les résultats obtenus par des calculs utilisant la GGA+*U*. Ces propriétés sont utilisées dans le calcul SCF pour déterminer les propriétés électroniques et optiques.

Notre étude nous a permis de constater que le Manganèse dans la Galaxite préfère les sites octaédriques (Galaxite inverse) à basse température, un résultat confirmé par l'optimisation structurale. Alors que la symétrie tétraédrique est adoptée à haute température (Galaxite normale). L'étude de la densité d'état et la structure de bandes nous a révélé que la Galaxite inverse se comporte comme un demi-métalle.

La polarisation en spin des propriétés optique rend ce type de spinelle très intéressant dans le domaine des dispositifs magnéto-optique, et sont transparent dans la gamme de longueur d'onde du visible.

# Résumé

Dans ce travail, on propose d'étudier un matériaux du groupe spinelle de formule  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  (Galaxite), nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et optiques de la Galaxite en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation GGA+ $U$ . Les résultats de notre étude sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. Les résultats de notre étude des propriétés montrent que  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  possèdent des paramètres de maille et paramètres interne ( $a=8.2819\text{\AA}$  et  $u=0.3910$ ), ( $a=8.4443\text{\AA}$  et  $u=0.2501$ ) dans les deux cas normale et inverse respectivement.

La Galaxite inverse  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  est beaucoup plus stable que la Galaxite normale à basse température avec un paramètre de maille plus grand. Aussi le composé inverse de la Galaxite présente un caractère demi métallique.

Les liaisons A–O (A = Mn, Al) sont covalentes et Al–O ionique dans le cas inverse. Nos calculs des propriétés optiques donnent un indice de réfraction dans le visible compris entre (1.4 et 1.6). Les deux composés sont transparents dans le domaine du visible.

**Mots clés :** spinelle, Galaxite, FP-LAPW, GGA+ $U$ , propriétés structurales, électroniques et optiques.