

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة احمد بن يحيى الونشريسي بتيسمسيلت

Université Ahmed Ben Yahia El Wancharissi de Tissemsilt



كلية العلوم وتكنولوجيا

Faculté des sciences et technologies

Département : Sciences de la Matière

Mémoire de Master

Présenté par : Mesbah inasse

THÈME

Étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux de type (Breeding pyrochlore)

Soutenue publiquement le 30/06/2026 devant le jury composé de :

Mr BOUCHAREF mohamed	Professeur Univ de Tissemsilt	Président
Mr BOUIADJRA bachir oussama	MCB de l' USTHB d'Alger	Encadreur
Mr BOUMIA lakhdar	Prof Univ de Tissemsilt	Co-encadreur
Mr HADJ ZOUBIR miloud	MCB Univ de Tissemsilt	Examineur

إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين

إلى رغم كل مامررت به ،إلى نفسي التي ظلت صامدة...هذا الإهداء لكي ليس فخرا بانجاز يرى،

بل عرفانا بصبر طويل، وعهدا إنني مهما تكررت المحن سأواصل

إلى من علمني أن النجاح لا يأتي إلا بالصبر وبالإصرار، إلى من لا يفصل اسمي عن اسمه، إلى مصدر

الدعم والعطاء،إلى داعمي الأول وسندي وقوتي بعد الله إلى فخري واعتزازي...أبي الغالي

إلى من جعل الله الجنة تحت أقدامها إلى من كانت النور حين أظلمت دروبي، والدافع في كل لحظة ضعفي ،واليد التي أبدا لم تخذلني

إلى أُمي الغالية حفظها الله وأطال في عمرها...هذا النجاح وكل مايليه هو لكي

إلى ضلعي الثابت وسندي الذي لا يميل، واليد التي تمتد لي قبل أن اطلب... إلى أخي العزيز

إلى من تقاسموا معي لحظات التعب والسهر،إلى من وجودهم كان نعمة لا تقدر...إلى أخواتي الأعزاء

إلى من معهن كانت الأيام أسهل ،والضحكات أجمل...إلى صديقات الوفيات

إلى من كانوا دائما إلى جانبي بدعمهم وتشجيعهم وكلماتهم التي كانت تدفعني للأمام كلما شعرت بالتعب،

إلى باقي عائلتي ...شكراً لأنكم كنتم القوة التي لا تُرى ولكن تُحس

اهدي هذا العمل، لا كخاتمة بل كبداية لما هو أجمل وأفضل بإذن الله

Remerciements

En premier lieu, je tiens tout d'abord à remercier الله le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'achever ce modeste travail.

Mes sincères remerciements s'adressent à mes encadrateurs, M. BOUMIA LAKHDAR et M. BACHIR BOUADJRA OUSSAMA, pour leur accompagnement, leur patience, leurs encouragements et leurs conseils avisés qui ont grandement contribué à l'aboutissement de ce mémoire.

J'exprime également ma profonde gratitude à Monsieur BOUNCHAREF MOHAMED, qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et d'accepter la présidence du jury de soutenance.

Que Monsieur HADJ ZOUBIR MELLOU, trouvent ici toute ma reconnaissance pour avoir accepté de porter un regard critique sur cet humble travail de recherche.

Merci également à ma famille qui m'a soutenu pendant toutes ces années, sans oublier mes amis, mes collègues et tous les enseignants du département

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$ appartenant à la famille des matériaux de type *Breathing Pyrochlore*. Les calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide du code VASP et de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE).

L'optimisation structurale a permis de déterminer les paramètres d'équilibre du matériau et de confirmer sa stabilité structurale. Afin d'identifier l'état magnétique fondamental, plusieurs configurations magnétiques ont été examinées, notamment l'état ferromagnétique (FM) ainsi que les états antiferromagnétiques A-AFM, C-AFM et G-AFM. La comparaison des énergies totales a permis de mettre en évidence la configuration la plus stable du système.

Les propriétés électroniques ont été analysées à travers les densités d'états électroniques (DOS), mettant en évidence la contribution dominante des orbitales du chrome aux états situés à proximité du niveau de Fermi. Les résultats obtenus montrent une forte corrélation entre la structure cristalline, l'ordre magnétique et les propriétés électroniques du composé.

Cette étude contribue à une meilleure compréhension des mécanismes physiques gouvernant les matériaux de type *Breathing Pyrochlore* et fournit des informations utiles pour de futures investigations théoriques et expérimentales.

Mots-clés : DFT, VASP, $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$, *Breathing Pyrochlore*, propriétés électroniques, propriétés magnétiques, densité d'états.

Abstract

In this work, the structural, electronic, and magnetic properties of the breathing pyrochlore compound $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$ were investigated using first-principles calculations based on Density Functional Theory (DFT). The calculations were performed using the VASP code within the Generalized Gradient Approximation (GGA-PBE).

Structural optimization was carried out to determine the equilibrium parameters and to confirm the structural stability of the compound. Several magnetic configurations, including the ferromagnetic (FM), A-type antiferromagnetic (A-AFM), C-type antiferromagnetic (C-AFM), and G-type antiferromagnetic (G-AFM) states, were considered in order to identify the magnetic ground state. The comparison of total energies allowed the determination of the most stable magnetic configuration.

The electronic properties were analyzed through the electronic density of states (DOS), revealing the significant contribution of Cr orbitals near the Fermi level. The obtained results highlight the strong relationship between crystal structure, magnetic ordering, and electronic behavior in $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$.

This study provides a better understanding of the physical mechanisms governing breathing pyrochlore materials and may serve as a reference for future theoretical and experimental investigations.

Keywords: Density Functional Theory, VASP, $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$, Breathing Pyrochlore, electronic properties, magnetic properties, density of states.

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abbreviations

Introduction générale.....1

Chapitre I: Etat de l'art.....3

I.1 Introduction 4

I.1.1 Contexte et motivation.....4

I.1.2. Les réseaux pyrochlores et le concept de "breathing" 6

I.1.3. Les composés $AA'B_4X_8$: spinelles ordonnés.....8

I.1.4. Problématique et objectifs.....9

I. 2. Contexte théorique et revue bibliographique.....10

I. 2.1. Structure cristalline des spinelles et breathing pyrochlore.....10

I 2.1.1. Structure spinelle générale.....10

I. 2.1.2. Définition du breathing pyrochlore.....11

I. 2.1.3. Composés expérimentaux représentatifs.....12

I. 2.2. Propriétés électroniques et magnétiques.....13

I. 2.2.1. Frustration magnétique et levée partielle.....13

I. 2.2.2. États magnétiques exotiques.....14

I. 2.2.3. Interactions d'échange.....14

Conclusion.....17

Références.....	18
-----------------	----

ChapitreII : Cadre théorique.....19

II.1 Introduction.....	20
------------------------	----

II.2 Problème à plusieurs corps.....	21
--------------------------------------	----

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	23
---	----

II.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	24
---	----

II.4.1 Théorème de Hohenberg et Kohn.....	25
---	----

II.4.2 les équations de Kohn et Sham.....	26
---	----

II.4.3 Les Fonctionnelles d'échange_corrélation	27
---	----

II.4.3.1L'approximation de la densité locale (LDA)	29
--	----

II. 4.3.2 L'approximation du gradient generalize (GGA)	30
--	----

II.4.3.3 L'approximation GGA+U (Correction de Hubbard)	31
--	----

II.4.3.4 La Méthode des pseudo-potentiels.....	33
--	----

II.5 Le code VASP.....	36
------------------------	----

Conclusion	38
------------------	----

Références.....	39
-----------------	----

Chapitre III: Résultats et Discussions.....42

III .1 Introduction.....	43
--------------------------	----

III .2 Structure cristalline optimisée de CuAlCr ₄ S ₈	43
--	----

III .3 Distorsions structurales et effet du « breathing ratio »	45
III .4 Stabilité énergétique des configurations magnétiques.....	46
III .5 Étude comparative des ordres magnétiques colinéaires classiques.....	48
III .6 Émergence et stabilité de la configuration BP-AFM.....	49
III .7 Analyse détaillée des moments magnétiques.....	4
III .8 Propriétés électroniques et structure de bandes.....	51
III .9 Analyse approfondie des densités d'états (DOS et PDOS)	55
III .10 Interactions d'échange et frustration magnétique.....	56
Conclusion	63
Références.....	64
Conclusion générale	65
Conclusion générale.....	66

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Paramètres structuraux de quelques breathing pyrochlores $AA'B_4X_8$	12
Tableau III.1	Paramètres structuraux des différents configuration magnétiques du composé $CuAlCr_4S_8$	44
Tableau III.2	;Energie totale et moment magnétiques des différents configuration magnétique du composé $CuAlCr_4S_8$	48

Liste des abbreviations

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)
GGA	Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation)
LDA	Approximation de densité Locale (Local Density Approximation)
SCF	Self Consistent Field
FM	Ferromagnétique
AFM	Antiferromagnétique
DOS	Densité d'états (Density of States)
Eg	Band gap
EF	Niveau de Fermi

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I: Etat de l'art		
1	Représentation schématique de la densité d'états (DOS) associée aux orbitales.	6
2	Schéma conceptuel des petits et grands tétraèdres des atomes de Cr^{3+} au sein de la structure pyrochlore respirante.	7
3	Structure cristalline de type breathing pyrochlore étudiée dans ce travail ($\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$).	12
Chapitre II : Cadre théorique		
1	représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous-électrons et du potentiel de cœur par une pseudo-fonction d'onde et un pseudo-potentiel, respectivement.	31
Chapitre III: Résultats et Discussions		
1	Structure cristalline relaxée de $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$	46
2	Représentation schématique des structures antiferromagnétiques colinéaires de type A, C et G sur un réseau cubique.	47
3	Allignement magnétique pour BP-Antiferromagnétique.	50
4	Structure de bandes électroniques du composé $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$ calculée dans la configuration A-Antiferromagnétique (A-AFM)	52
5	Structure de bandes électroniques du composé $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$ calculée dans la configuration BP-Antiferromagnétique (BP-AFM).	53
6	Structure de bandes électroniques du composé $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$ calculée dans la configuration C-Antiferromagnétique (C-AFM).	54
7	Structure de bandes électroniques du composé $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$ calculée dans la configuration ferromagnétique (FM)	55
8	DOS et P-DOS du FM- $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$	58

9	DOS et P-DOS du DOS of A_AFM- CuAlCr ₄ S ₈	59
10	DOS et P-DOS du DOS of C_AFM- CuAlCr ₄ S ₈	60
11	DOS et P-DOS duDOS of G_AFM- CuAlCr ₄ S ₈	61
12	DOS et P-DOS du BP_AFM- CuAlCr ₄ S ₈	62

A horizontal red ribbon with rounded ends and a slight 3D effect, featuring a vertical strip on the left side.

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, l'étude des matériaux magnétiques fortement corrélés a suscité un intérêt croissant en physique de la matière condensée. Cet intérêt est motivé par la richesse des phénomènes physiques qu'ils présentent ainsi que par leurs nombreuses applications potentielles dans les domaines de l'électronique, du stockage de l'information et de la spintronique. Parmi ces matériaux, les composés à structure pyrochlore occupent une place particulière en raison de leur géométrie cristalline complexe et des propriétés magnétiques originales qui en découlent.

Les matériaux de type *Breathing Pyrochlore* constituent une classe particulière des pyrochlores dans laquelle le réseau est formé d'une alternance de tétraèdres de tailles différentes. Cette particularité structurale induit des interactions magnétiques inégales entre les ions magnétiques et favorise l'apparition de comportements physiques complexes tels que la frustration magnétique, les transitions de phase ou encore des états magnétiques exotiques. Ces caractéristiques font de ces matériaux un sujet de recherche particulièrement attractif, aussi bien sur le plan fondamental que pour leurs perspectives technologiques.

Parmi les composés appartenant à cette famille, le sulfure $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$ a récemment retenu l'attention de la communauté scientifique. La présence des ions Cr dans sa structure confère au matériau des propriétés magnétiques intéressantes résultant des interactions entre les moments magnétiques localisés. La compréhension de ces propriétés nécessite une étude approfondie de sa structure électronique et de ses différents états magnétiques possibles.

L'évolution des méthodes de calcul quantique a permis d'étudier les propriétés des matériaux avec une grande précision sans recourir systématiquement aux investigations expérimentales. Dans ce contexte, la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) constitue aujourd'hui l'un des outils les plus performants pour l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des solides. Elle permet notamment de déterminer les

configurations magnétiques les plus stables, d'analyser les densités d'états électroniques et de mieux comprendre les mécanismes physiques à l'origine des propriétés observées.

Le présent travail est consacré à l'étude *ab initio* des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$. Les calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité à l'aide du code VASP. Une attention particulière est portée à l'analyse des différentes configurations magnétiques, notamment l'état ferromagnétique (FM) ainsi que plusieurs arrangements antiferromagnétiques (A-AFM, C-AFM et G-AFM), afin d'identifier l'état fondamental du système et de comprendre l'influence de l'ordre magnétique sur sa structure électronique.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres. Le premier chapitre présente les notions théoriques relatives à la théorie de la fonctionnelle de la densité, au magnétisme et aux matériaux de type pyrochlore. Le deuxième chapitre est consacré à la méthodologie de calcul et aux détails numériques utilisés dans cette étude. Enfin, le troisième chapitre expose les résultats obtenus ainsi que leur analyse concernant les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$.

Chapitre I

Etat de l'art

I.1.Introduction

I.1.1Contexte et motivation

Les matériaux à corrélations électroniques fortes constituent une classe de systèmes dans lesquels les interactions coulombiennes entre les électrons sont suffisamment importantes pour influencer fortement leurs propriétés physiques macroscopiques. Contrairement aux matériaux conventionnels, où les électrons peuvent être décrits comme des particules indépendantes, les interactions électron-électron dans ces systèmes conduisent à des comportements collectifs complexes. Ces corrélations peuvent donner lieu à une grande variété de phénomènes physiques remarquables, tels que les transitions métal-isolant de Mott, le magnétisme non conventionnel, la supraconductivité non conventionnelle et les états de liquide de spin [1–3]. Ces systèmes constituent un exemple typique de complexité, où les lois régissant le comportement collectif diffèrent qualitativement de celles décrivant les constituants individuels [2]. Leur étude représente ainsi un enjeu majeur en physique de la matière condensée.

Malgré la connaissance des principes fondamentaux de la mécanique quantique et de la mécanique statistique, la résolution exacte du problème quantique à N corps pour un nombre macroscopique de particules (de l'ordre de 10^{23}) demeure hors de portée, ce qui rend nécessaire le développement d'approches théoriques et numériques adaptées.

Parmi les manifestations les plus emblématiques des corrélations électroniques fortes figurent les isolants de Mott. Ces matériaux présentent un comportement isolant qui ne peut être expliqué par la théorie conventionnelle des bandes et nécessitent l'introduction de modèles spécifiques, tels que le modèle de Hubbard [3]. Dans un isolant de bande, le caractère isolant résulte exclusivement de la structure électronique décrite par la théorie des bandes, fondée sur une approximation à un électron [4]. En revanche, dans un isolant de Mott, la théorie des bandes peut prédire un état métallique alors que le matériau demeure isolant en raison des fortes interactions électron-électron.

La transition de Mott constitue ainsi un problème quantique à plusieurs corps qui échappe à l'approximation à un électron [5]. Afin de traiter la complexité inhérente aux systèmes quantiques corrélés, il est courant d'introduire des Hamiltoniens modèles capables de capturer la physique essentielle du phénomène. Le modèle de Hubbard à une bande représente l'outil théorique fondamental pour décrire la transition métal–isolant de Mott [6,7]. Ce modèle admet des solutions exactes dans certains cas limites, notamment en une dimension et dans la limite de dimension infinie [8]. Cette dernière correspond à la limite d'un nombre de coordonnée infini dans l'espace réel [9].

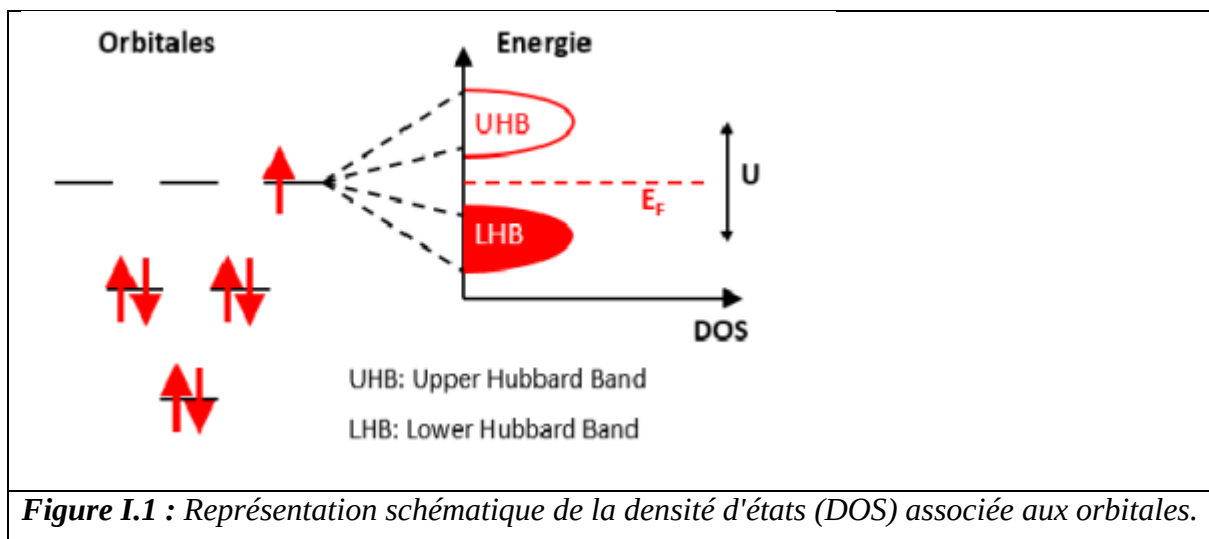


Figure I.1 : Représentation schématique de la densité d'états (DOS) associée aux orbitales.

C'est dans ce cadre théorique que s'inscrit l'étude du composé $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$. Dans ce matériau, les ions Cr^{3+} possèdent des électrons d fortement corrélés qui interagissent intensément, jouant un rôle déterminant dans l'émergence des propriétés magnétiques et de la frustration du réseau, pouvant conduire à des états exotiques tels que les « spin liquids » ou « spin ices ».

I. 1.2 Les réseaux pyrochlores et le concept de "breathing"

Le réseau pyrochlore est défini par un arrangement tridimensionnel de tétraèdres partageant leurs sommets. Selon Lacorre [10], cette structure cristalline figure parmi les

plus sujettes à la frustration magnétique. Plusieurs familles de composés expérimentaux cristallisent avec cette géométrie. Une variante structurale plus récente, désignée sous le nom de *breathing pyrochlore* (pyrochlore respirant), se distingue par une alternance périodique de tétraèdres de tailles inégales.

Cette brisure de symétrie induit une différenciation des distances interatomiques et, par conséquent, modifie la topologie des interactions magnétiques, offrant un terrain fertile pour l'observation d'états magnétiques exotiques (tels que les liquides ou glaces de spin). La structure de type *breathing pyrochlore* induit ainsi une frustration géométrique complexe des moments magnétiques portés par les ions de transition.

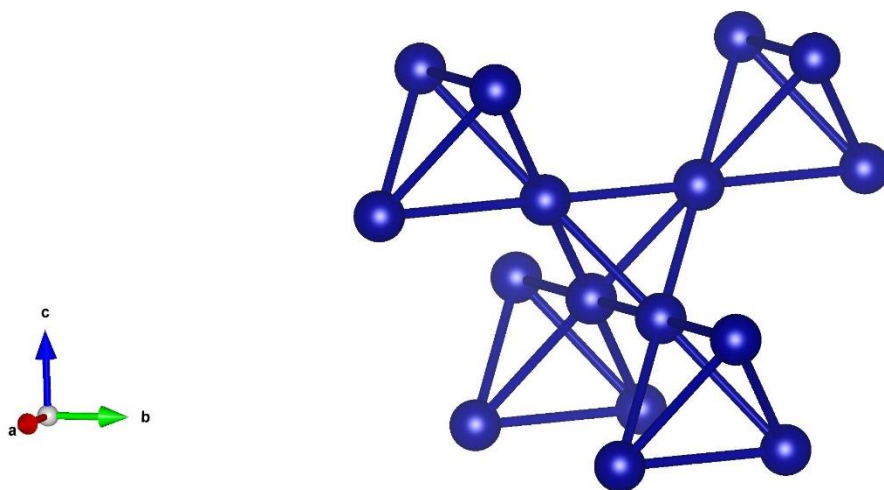


Figure I.2: Schéma conceptuel des petits et grands tétraèdres des atomes de Cr^{3+} au sein de la structure pyrochlore respirante.

Les deux limites extrêmes présentent des comportements distincts : pour $B_f = 0$, le système se réduit à des tétraèdres isolés conduisant à un état singulet tétramérique, tandis que pour $B_f=1$

il retrouve la symétrie du réseau pyrochlore uniforme fortement frustré, associé à un état liquide de spins [11]. L'état liquide de spins correspond à un état magnétique désordonné à longue portée, dans lequel les corrélations magnétiques persistent sans ordre magnétique classique même à basse température. En revanche, la nature des phases magnétiques dans le régime encore partiellement à élucider.

Les spinelles ordonnés sur le site A de formule LiACr_4O_8 (groupe d'espace $\bar{F}43m$) constituent des réalisations expérimentales pertinentes du réseau pyrochlore respirant, avec $B_f \approx 0.6$ pour $A = \text{Ga}$ et $B_f \approx 0.1$ pour $A = \text{In}$ [26]. Ces composés dérivent des spinelles chromés ACr_2O_4 largement étudiés. L'ordonnement sur le site A résulte de la différence marquée de valence entre Li^+ et $\text{Ga}^{3+}/\text{In}^{3+}$. À l'instar des pyrochlores uniformes de type ACr_2O_4 , ces matériaux présentent une transition magnétostructurale induite par le couplage spin-réseau, observée à 15.5 K pour $A = \text{Ga}$ et à 16 K pour $A = \text{In}$ [12]. Par ailleurs, la susceptibilité magnétique de $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ montre un comportement analogue à celui observé dans ZnCr_2O_4 .

L'étude théorique *ab initio* de ces systèmes de type *breathing pyrochlore*, et tout particulièrement du $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$, est donc absolument essentielle afin de déterminer les constantes d'échange effectives, d'évaluer le paramètre de respiration et de comprendre l'origine microscopique de l'état magnétique fondamental en fonction du rapport J'/J .

I.1.3. Les composés $\text{AA}'\text{B}_4\text{X}_8$: spinelles ordonnés

Les spinelles désignent de manière générale les minéraux appartenant à la famille des oxydes complexes, de formule générale AB_2O_4 , où A représente un ion divalent (par exemple Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) et B un ion trivalent (par exemple Al^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{3+}) [13]. La structure cristalline des spinelles est cubique [14].

Pour le cas des spins plus élevés, les spinelles à base de chrome ordonnés sur le site A, de formule $\text{AA}'\text{Cr}_4\text{X}_8$, où les ions Cr^{3+} possèdent un spin $3/2$ et forment un réseau de type **breathing pyrochlore**,

constituent un système idéal pour étudier un **Hamiltonien effectif de spins** avec différentes combinaisons de constantes d'échange J et J' [15]. La différence de rayon ionique entre les cations A^+ et A^{3+} entraîne un **ordre cristallographique**, similaire à celui du type zinc-blende, qui module la pression chimique et, par conséquent, induit une **alternance des liaisons dans le réseau pyrochlore de Cr**.

Cette conception matérielle a été initialement proposée par **Joubert et Durif en 1966** [16], qui ont préparé deux oxydes, **LiGaCr₄O₈** et **LiInCr₄O₈**, et ont observé l'absence d'un centre d'inversion dans leurs structures cristallines, témoignant de l'ordre des atomes Li et Ga/In. Par la suite, **Pinch et al.** ont synthétisé des thiospinelles de type Cr, **AA'Cr₄S₈**, avec diverses combinaisons de cations A et A' : A = Li, Cu, Ag ; A' = Al, Ga, In [17]. Parmi ces composés, l'**ordre sur le site Aa** a été confirmé pour **LiGaCr₄S₈**, **LiInCr₄S₈**, **CuAlCr₄S₈** et **CuInCr₄S₈**. Des raffinements structuraux ainsi que des mesures détaillées des propriétés physiques de ces matériaux ont été activement réalisés au cours de la dernière décennie [18], stimulés par le regain d'intérêt de **Okamoto et al. en 2013** [19].

I.1.4. Problématique et objectifs

Les matériaux de type *breathing pyrochlore* suscitent un intérêt scientifique croissant en raison de l'interaction complexe entre la structure cristalline, les corrélations électroniques et les propriétés magnétiques. Dans ces systèmes, l'alternance de tétraèdres de tailles différentes entraîne une modulation des interactions d'échange magnétiques, ce qui peut conduire à des états magnétiques exotiques et à des comportements électroniques particuliers.

Dans ce contexte, il devient essentiel de comprendre comment la structure cristalline influence les propriétés électroniques et magnétiques de ces matériaux. Plus précisément, la présence du **ratio de respiration (Br)**, caractérisant la différence de taille entre les tétraèdres du réseau pyrochlore, peut modifier les interactions magnétiques entre les ions de transition et affecter la structure électronique du système.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier, via la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les relations intimes liant la structure cristalline aux propriétés fondamentales du composé $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$.

Les objectifs spécifiques de cette étude s'articulent autour des axes suivants :

- **Optimisation structurale** : Détermination rigoureuse des paramètres de maille de l'état fondamental, des distances interatomiques Cr-Cr (d et d'), ainsi que l'évaluation du ratio de respiration $\text{Br} = d'/d$.
- **Structure électronique et magnétisme** : Analyse détaillée des structures de bandes, du gap électronique, et du profil de la densité d'états (DOS). Détermination des moments magnétiques locaux et extraction des constantes d'échange par l'évaluation de différentes configurations de spin.

I.2. Contexte théorique et revue bibliographique

I.2.1. Structure cristalline des spinelles et breathing pyrochlore

I.2.1.1. Structure spinelle générale

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [20] ; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [21]. 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 .

Les composés du groupe des spinelles présentent une grande diversité de compositions chimiques et une symétrie élevée (groupe d'espace $Fd3m$) [22]. Leur formule chimique courante est AB_2X_4 , où A et B désignent respectivement les cations à coordination tétraédrique et octaédrique, et X l'anion. Ces composés ternaires présentent une grande variété de propriétés physiques, dépendant de leur composition. Ils constituent donc un modèle idéal pour étudier l'interaction entre la structure, la composition chimique et la réponse à des champs externes tels que la chaleur, la pression, le magnétisme, etc.

I.2.1.2. Définition du breathing pyrochlore

Les matériaux présentant un réseau Breathing pyrochlore lattice ont récemment suscité un intérêt croissant en tant que systèmes modèles pour l'étude des phénomènes associés au magnétisme frustré [23]. Parmi les propriétés les plus remarquables explorées dans ces composés figure notamment la possibilité d'une stabilisation accrue de l'état de glace de spin quantique [24].

Le réseau breathing pyrochlore se distingue par une structure tridimensionnelle formée de tétraèdres partageant leurs sommets, dans laquelle les tétraèdres alternent périodiquement entre des tailles différentes, donnant lieu à des tétraèdres de grande taille et de petite taille. Cette organisation structurale conduit à l'apparition de deux types de distances entre premiers voisins : des liaisons courtes de longueur d et des liaisons plus longues de longueur d' .

Le ratio de respiration (breathing ratio) **Br est défini comme le rapport des distances B–B dans les grands et petits tétraèdres : $Br = d' / d$**

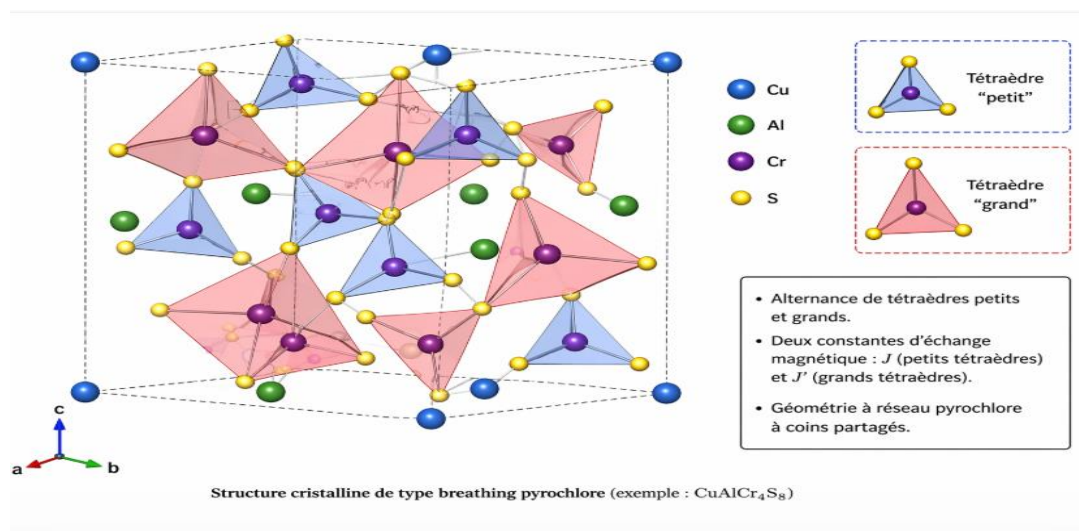


Figure I.3 : Structure cristalline de type breathing pyrochlore étudiée dans ce travail ($\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$).

La différence entre ces distances interatomiques entraîne naturellement une séparation des échelles d'énergie associées aux interactions magnétiques. En modulant l'intensité relative de ces interactions, le système peut évoluer d'un ensemble de tétraèdres faiblement couplés, voire presque indépendants, vers un réseau pyrochlore fortement connecté. Les composés breathing pyrochlore identifiés expérimentalement se situent généralement à la frontière entre ces deux régimes : certains présentent des interactions magnétiques presque équivalentes entre tétraèdres [25], tandis que d'autres s'approchent d'un régime où les tétraèdres sont pratiquement découplés.

2.1.3. Composés expérimentaux représentatifs

Table 1: Paramètres structuraux de quelques breathing pyrochlores $\text{AA}'\text{B}_4\text{X}_8$

Composé	a (Å)	Br (d'/d)
$\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$	8.335	1.035
$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$	8.515	1.049
$\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$	9.823	1.082
$\text{CuGaCr}_4\text{S}_8$	9.929	1.08

I.2.2. Propriétés électroniques et magnétiques

I.2.2.1. Frustration magnétique et levée partielle

La frustration magnétique et les interactions concurrentes constituent des notions essentielles en physique de la matière condensée moderne, car elles offrent la possibilité d'observer des états exotiques de la matière caractérisés par des excitations de basse énergie inhabituelles ainsi que par des phénomènes de criticité quantique [26]. Parmi les systèmes présentant ce type de comportement, les oxydes spinelles de formule générale $\mathbf{AB}_2\mathbf{O}_4$ représentent une classe de matériaux particulièrement intéressante. Dans ces composés, les ions magnétiques occupant les sites octaédriques $\mathbf{B}$ s'organisent en un réseau tridimensionnel de tétraèdres partageant leurs sommets, connu sous le nom de **Pyrochlore lattice** [27] .

Les antiferromagnétiques de type pyrochlore présentent une grande variété de phénomènes émergents, tels que des excitations d'énergie nulle, des transitions de phase induites par un champ magnétique ainsi que différentes phases magnétiques ordonnées [28] . Ces propriétés sont étroitement liées à la dégénérescence macroscopique des états fondamentaux classiques. Cette dégénérescence peut être levée par différents mécanismes, notamment les fluctuations thermiques et quantiques, le couplage spin-réseau ainsi que les interactions d'échange [29]. Par ailleurs, l'ordre magnétique dans ces systèmes peut également être modulé par l'introduction de distorsions structurales alternées dans le réseau cristallin.

Dans le cadre du **Heisenberg model** appliqué au réseau **Pyrochlore lattice**, une interaction d'échange antiferromagnétique entre premiers voisins engendre une frustration magnétique importante. Ce réseau est formé d'une structure tridimensionnelle constituée de tétraèdres partageant leurs sommets. Chaque tétraèdre peut être vu comme un ensemble de quatre triangles, dont la géométrie particulière est à l'origine de cette frustration. En raison de cette forte frustration, le système peut rester dans un état désordonné même à des températures très basses, donnant lieu à un état connu sous le nom de **Spin liquid** classique [30].

Le système **breathing pyrochlore**, constitué d'une alternance de tétraèdres petits (S) et grands (L), combine à la fois l'alternance des liaisons et la frustration magnétique au sein d'un même matériau,[31]. Le Hamiltonien des spins s'écrit :

$$H=J \sum_{ij \in S} S_i \cdot S_j + J' \sum_{ij \in L} S_i \cdot S_j$$

Où J et J' représentent respectivement les interactions d'échange entre voisins premiers pour les tétraèdres S et L. La phase magnétique du réseau breathing pyrochlore est déterminée par le **paramètre de respiration** $B_f=J'/J$. Les extrêmes de ce paramètre correspondent à un tétraèdre isolé ($B_f=0$) et à un pyrochlore uniforme ($B_f=1$), dont les états fondamentaux sont respectivement le **singlet tétramère** et le **liquide de spins**[32]. Cependant, les phases magnétiques correspondant aux valeurs intermédiaires $0 < B_f < 1$ restent encore largement méconnues.

I.2.2.2. États magnétiques exotiques

Des modèles de Heisenberg antiferromagnétiques sur le réseau pyrochlore, incluant des interactions entre premiers voisins et entre voisins plus éloignés, ont également été largement étudiés. Le cas particulier où deux interactions d'échange différentes coexistent entre premiers voisins, connu sous le nom de « pyrochlore respirant », a été examiné [33].

Dans ce système, en plus de l'état de liquide de spin, il est possible d'observer un état analogue à l'antiferromagnétisme de type I [34], similaire à celui obtenu dans le modèle antiferromagnétique à plus proches voisins sur le réseau CFC, surtout lorsque des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques coexistent.

I.2.2.3. Interactions d'échange

Dans les matériaux quantiques, l'ordre magnétique est principalement gouverné par les interactions d'échange, qui trouvent leur origine dans le principe d'exclusion de Pauli ainsi que dans la répulsion coulombienne entre électrons. Ces interactions constituent le mécanisme

fondamental à l'origine des transitions vers un ordre magnétique à longue portée, notamment aux températures critiques telles que les températures de Curie ou de Néel, ainsi que des corrélations magnétiques à courte portée dans les matériaux [35].

En négligeant le terme constant indépendant du spin, le système peut être décrit par le modèle de Heisenberg pour les spins magnétiques.

$$\hat{H} = \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j, \quad (\text{I.1})$$

Dans ce cadre, seuls les termes dépendant du spin dans l'hamiltonien sont conservés, ce qui permet de représenter l'énergie totale comme la somme des interactions entre spins localisés. Le signe de la constante d'échange J détermine le type d'ordre magnétique : $J < 0$ correspond à un état antiferromagnétique de type singulet, tandis que $J > 0$ favorise un état ferromagnétique de type triplet. Les valeurs de J sont généralement considérées pour les plus proches voisins, car leur intensité décroît avec la distance interatomique. En pratique, les interactions des premiers voisins suffisent souvent pour décrire l'ordre magnétique, et il est rare de dépasser quelques coordinations proches dans les modèles.

La forme la plus simple d'interaction magnétique est l'échange direct, dans lequel les orbitales des ions magnétiques voisins interagissent directement. Cependant, dans la majorité des matériaux réels, des mécanismes plus complexes interviennent, impliquant des atomes intermédiaires non magnétiques, ce qui conduit à l'échange indirect, appelé superéchange. Dans ce cas, les électrons sont délocalisés via l'atome intermédiaire, ce qui modifie les interactions magnétiques. Le matériau MnTe illustre ce type de comportement, où des couches alternées de Mn (atome magnétique) et de Te (atome non magnétique) sont observées.

Le superéchange est décrit par les règles de Goodenough-Kanamori, qui permettent de déterminer la nature ferromagnétique ou antiferromagnétique de l'interaction. Ce mécanisme résulte de la compétition entre un terme potentiel lié à la répulsion électronique, favorisant un ordre ferromagnétique, et un terme cinétique dominant, favorisant un ordre antiferromagnétique. La présence d'un atome non magnétique intermédiaire favorise la délocalisation des électrons.

valence, ce qui réduit l'énergie cinétique du système [36]. Ainsi, l'angle de liaison entre les ions magnétiques et l'atome intermédiaire constitue un paramètre déterminant dans les règles de Goodenough-Kanamori pour prédire l'ordre magnétique .

Conclusion

En conclusion, ce chapitre a permis de mettre en évidence les principales caractéristiques structurales, électroniques et magnétiques des matériaux de type breathing pyrochlore $AA'B_4X_8$. L'étude bibliographique a montré que la géométrie particulière de ces composés, basée sur l'alternance de petits et de grands tétraèdres, joue un rôle essentiel dans l'apparition de phénomènes physiques complexes tels que la frustration magnétique, les interactions d'échange compétitives et les états magnétiques exotiques.

Nous avons également présenté l'influence du ratio de respiration, de la configuration électronique des ions Cr^{3+} ainsi que de la nature des anions sur les propriétés électroniques et magnétiques de ces matériaux. Les composés breathing pyrochlore apparaissent ainsi comme des systèmes fortement corrélés dont les propriétés dépendent étroitement de la structure cristalline et du couplage spin-réseau.

Enfin, cette étude théorique constitue une base essentielle pour la suite de notre travail consacré aux calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces méthodes permettront d'analyser de manière détaillée les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé $CuAlCr_4S_8$, ainsi que de mieux comprendre les mécanismes physiques gouvernant le comportement des matériaux breathing pyrochlore.

Références

- [1] Quantum Theory of Many-Particle Systems, Alexander L. Fetter and John Dirk Walecka, McGraw-Hill, 1963
- [2] Electronic Structure and the Properties of Solids, Walter A. Harrison, Dover Publications, 1979.
- [3] The Physics of Correlated Insulators, Metals, and Superconductors, Eva Pavarini et al., Forschungszentrum Jülich, 2017
- [4] T. Vicsek, Nature 418, 131 (2002)
- [5] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. ii. the degenerate band case. Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 277(1369) :237–259, 1964.
- [6] N. F. MOTT. “Metal-Insulator Transition.” Rev. Mod. Phys. 40 (1968): 677–683.
- [7] Neil W Ashcroft, and N David Mermin. 2022. Solid state physics, Cengage Learning.
- [8] Nevill F Mott. “The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals.” Proceedings of the Physical Society. Section A 62, no. 7 (1949): 416.
- [9] Jose Gonz ´ alez, Miguel A Mart ´ ´ın-Delgado, German Sierra,, and ´ Angeles H Vozmediano. “The Mott Transition and the Hubbard Model.” . Quantum Electron Liquids and High-T c Superconductivity (1995): 151–173.
- [10] P. Lacorre, “...”, J. Phys. C: Solid State Phys., vol. 20, pp. L775–L781, 1987.
- [11] B. Canals and C. Lacroix, Phys. Rev. Lett. 80, 2933 (1998); B. Canals and C. Lacroix, Phys. Rev. B 61, 1149 (2000).
- [12] Y. Okamoto, G. J. Nilsen, J. P. Attfield, and Z. Hiroi, Phys. Rev. Lett. 110, 097203 (2013).

[13] R. Kumar , R. Jasrotia , Himanshi , J. Ahmed , AV Nidhi , SM Alshehri , LWY Liu , SA Patil , R. Aggarwal , SK Godara , PB Barman , RR Singh Nouvelle approche hybride non aqueuse pour le développement de nanoparticules de ferrite Ni-Zn dopées au cobalt en vue d'applications pratiques : études de distribution des cations, magnétiques et antibactériennes

Inorg. Chem. Commun. , 157 (2023) , Article 111355

[14] S. Ghatak , M. Sinha , AK Meikap et *al.*

Comportement de transport électrique de la ferrite de magnésium-zinc non stœchiométrique

Mater. Res. Bull. , 45 (2010) , pp. 954 - 960

[15] P. Ghosh, Y. Iqbal, T. Müller, R. Thomale, J. Reuther, M. J. P. Gingras, and H. O. Jeschke, Breathing chromium spinels: A showcase for a variety of pyrochlore Heisenberg Hamiltonians, *npj Quantum Mater.* 4, 63 (2019).

[16] J.-C. Joubert and A. Durif, Étude de quelques composés spinelles nouveaux possédant un ordre des cations du type 1/1 sur les sites tétraédriques, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* 89, 26 (1966).

[17] L. Clark, G. J. Nilsen, E. Kermarrec, G. Ehlers, K. S. Knight, A. Harrison, J. P. Attfield, and B. D. Gaulin, From Spin Glass to Quantum Spin Liquid Ground States in Molybdate Pyrochlores, *Phys. Rev. Lett.* 113, 117201 (2014).

[18] G. J. Nilsen, Y. Okamoto, T. Masuda, J. Rodriguez-Carvajal, H. Mutka, T. Hansen, and Z. Hiroi, Complex magnetostructural order in the frustrated spinel $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$, *Phys. Rev. B* 91, 174435 (2015).

[19] Y. Okamoto, G. J. Nilsen, J. P. Attfield, and Z. Hiroi, Breathing pyrochlore lattice realized in A-site ordered spinel oxides $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ and $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$, *Phys. Rev. Lett.* 110, 097203 (2013).

[20] R. Valenzuela—Magnetic Ceramics—Instituto de Investigaciones en Materiales, National University of Mexico, (1993).

[21] H. D. Megaw—Crystal Structures: A Working Approach—Ed. Saunders Company (1973).

[22] R. J. Hill, J. R. Craig, G. V. Gibbs *Phys. Chem. Min.* 4 317 (1979)

[23] Okamoto Y, Nilsen G J, Attfield J P and Hiroi Z 2013 *Phys. Rev. Lett.* 110 097203

- [24] Savary L, Wang X, Kee H-Y, Kim Y B, Yu Y and Chen G 2016 Phys. Rev. B 94 075146
- [25] Pokharel G et al 2018 Phys. Rev. B 97 134117
- [26] See, for example, H. T. Diep, Magnetic Systems with Competing Interactions (Singapore: World Scientific, 1994).
- [27] See for review, S.-H. Lee, H. Takagi, D. Louca, M. Matsuda, S. Ji, H. Ueda, Y. Ueda, T. Katsufuji, J.-H. Chung, S. Park, S.-W. Cheong, and C. Broholm, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 011004 (2010).
- [28] S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras: Science 294, 1495 (2001).
- [29] J. Villain, Z. Phys. B:Condens. Matter 33, 31 (1979).
- [30] R. Moessner et JT Chalker, Phys. Rev. Lett. **80** , 2929 (1998).
- [31] Y. Okamoto, G. J. Nilsen, J. P. Attfield, and Z. Hiroi, Phys. Rev. Lett. 110, 097203 (2013).
- [32] B. Canals and C. Lacroix, Phys. Rev. Lett. 80, 2933 (1998); B. Canals and C. Lacroix, Phys. Rev. B 61, 1149 (2000).
- [33] O. Benton et N. Shannon, J. Phys. Soc. Jpn. **84** , 104710 (2015).
- [34] MV Gvozdkova et ME Zhitomirsky, JETP Lett. **81** , 236 (2005).
- [35] R. Skomski, in Handbook of Magnetism and Magnetic Materials, J. M. D. Coey and S. S. Parkin, eds., (Springer International Publishing, Cham, 2021), pp. 53–102.
- [36] S. Blundell, Magnetism in condensed matter (OUP Oxford, 2001).

Chapitre II

Cadre théorique

II.1 Introduction

L'étude des propriétés physiques des matériaux consiste essentiellement à décrire le comportement d'un ensemble de noyaux et d'électrons en interaction, et à comprendre comment l'organisation des atomes ainsi que leurs interactions déterminent les propriétés spécifiques du système. Les lois fondamentales de la mécanique quantique, de l'électromagnétisme et de la physique statistique permettent d'établir un cadre théorique reliant la structure à l'échelle atomique aux propriétés macroscopiques des matériaux.

Au cours des dernières années, les méthodes dites **ab initio** ou « premiers principes » ont pris une place de plus en plus importante dans les sciences physiques. Ces méthodes se caractérisent par le fait qu'elles ne reposent sur aucun paramètre empirique issu de l'expérience et permettent d'étudier les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière.

Grâce aux simulations quantiques, il est aujourd'hui possible de prédire des propriétés de plus en plus complexes et de proposer de nouveaux matériaux présentant des caractéristiques optimisées. Ces simulations constituent également un complément précieux aux expériences, car elles permettent d'observer et d'analyser le comportement de la matière à différentes échelles. Par ailleurs, la modélisation offre la possibilité de comparer les résultats théoriques aux données expérimentales disponibles, ce qui contribue à valider la pertinence des approches théoriques utilisées.

Ce chapitre est consacré à la présentation de la théorie de l'état fondamental ainsi qu'au formalisme qui a conduit au développement des méthodes **ab initio**, notamment le théorème de **Hohenberg–Kohn** et les équations de **Kohn–Sham**.

Afin d'étudier l'état fondamental d'un solide périodique, il est nécessaire d'introduire différentes approximations. Celles-ci peuvent être de nature **physique**, comme l'approximation de **Born–Oppenheimer** et l'expression approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation, ou de nature **numérique**, telles que l'échantillonnage de la **zone de Brillouin** et le choix de l'**énergie de coupure**.

II.2.Problème à plusieurs corps

Tout système moléculaire ou cristallin peut être considéré comme un ensemble constitué de Ne électrons et de Ni noyaux. Sa description quantique complète repose sur l'équation de Schrödinger exacte, appelée également équation à plusieurs corps. Cependant, la résolution directe de cette équation est extrêmement complexe. Pour cette raison, on introduit généralement différentes approximations afin de simplifier le problème et le rendre traitable. Ainsi, l'étude de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à déterminer les solutions de l'équation de Schrödinger. Dans le cas d'un système stationnaire, cette équation devient indépendante du temps et peut alors être écrite sous la forme simplifiée donnée par l'équation (II.1) :

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

Dans laquelle

- $\hat{H}$ = représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps ;
- La fonction d'onde $\psi(\{\vec{re}\}, \{\vec{Ri}\}, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées électroniques et nucléaires, indépendante du temps.
- E représente l'énergie du système décrit par $\psi(\{\vec{re}\}, \{\vec{Ri}\})$
- $\{\vec{re}\}$ et $\{\vec{Ri}\}$ représentent les jeux de coordonnées électroniques et nucléaires respectivement.

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien $\hat{H}$ associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N Noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique $\hat{T}$, et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes $\hat{V}$:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{II.2})$$

L'hamiltonien non-relativiste total (i.e. traitement non-relativiste de l'énergie cinétique) peut ainsi s'exprimer plus précisément sous la forme suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_i + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei} + \hat{V}_{ii} \quad (\text{II.3})$$

Dans laquelle les termes $\hat{T}_i$ et $\hat{V}_{ii}$ sont les opérateurs respectivement d'énergie cinétique et d'énergie potentielle des noyaux (interaction coulombienne répulsive noyau-noyau) ; $\hat{T}_e$ et $\hat{V}_{ee}$ sont les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie potentielle des électrons (interaction coulombienne répulsive électron-électron) et $\hat{V}_{ei}$ est l'opérateur énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux (interaction coulombienne attractive électron-noyau).

D'où les termes $\hat{T}_i, \hat{T}_e, \hat{V}_{ee}, \hat{V}_{ii}$ et $\hat{V}_{ei}$ correspondent respectivement aux termes suivants :

$$\hat{T}_i = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{Ni} \frac{\Delta \mathbf{R}_k}{M_i} \quad (\text{II.4})$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{Ne} \frac{\Delta \mathbf{r}_j}{m_e} \quad (\text{II.5})$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{Ne} \sum_{k=j+1}^{Ne} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} \quad (\text{II.6})$$

$$\hat{V}_{ii} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{Ni} \sum_{k'=k+1}^{Ni} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|} \quad (\text{II.7})$$

$$\hat{V}_{ei} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{Ni} \sum_{j=1}^{Ne} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{II.8})$$

Où Z_k représente le nombre atomique de l'atome k et e le module de la charge de l'électron.

Pour un système possédant Ni atomes et Ne électrons, le problème à traiter est un problème à $(Ni+Ne)$ particules en interactions électromagnétique. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de $\sim 10^{25}$ électrons de valence qui sont en interaction mutuelle et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\sim 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont mutuellement en interaction aussi. On se retrouve alors avec l'obligation de résoudre une équation de Schrödinger avec une fonction d'onde à plus de $\sim 10^{23}$ variables simultanées. La complexité de ce problème

serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans simplification supplémentaire. Dans la suite de ce chapitre nous allons montrer les trois niveaux principaux de simplification :

- 1- L'approximation d'approximation) ; de Born-Oppenheimer (premier niveau
- 2- L'approximation de Hartree-Fock ou formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » (deuxième niveau d'approximation) ;
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

II.3.Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born et Oppenheimer [1] est faite dans le but de simplifier l'équation (II.1) et repose sur le fait que la masse des noyaux est nettement supérieure à celle des électrons ($m_p = 1836 m_e$), menant à une vitesse de déplacement nettement inférieure à celle des électrons. Ainsi, les termes liés à l'énergie cinétique des noyaux et aux interactions noyaux-noyaux peuvent être négligés. En considérant les noyaux comme étant immobiles ($\vec{v}_i = 0$ et $\vec{v}_i = \text{constante}$), il suffit donc de résoudre :

$$\widehat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.9})$$

D'où

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ei} \quad (\text{II.10})$$

C'est-à-dire :

$$\widehat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{\Delta \vec{r}_j}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{k=j+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \quad (\text{II.11})$$

Dans la plupart des systèmes, cette approximation correspond à une simplification raisonnable dépendante du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique m_e/M_i , qui est inférieur à 10^{-4} . Cet ordre de grandeur est plus faible que l'ordre d'erreurs commises habituellement à partir des autres approximations utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Bien que l'expression de l'hamiltonien du système quantique obtenue est déjà plus simple que l'expression initiale, mais l'équation de Schrödinger reste encore beaucoup trop complexe à résoudre (restant à résoudre demeure un problème à N corps). Il est par conséquent nécessaire de passer à des approximations supplémentaires afin de résoudre l'équation de Schrödinger pour les systèmes réels.

II.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

En 1927, Thomas [2] et Fermi [3] ont introduit l'idée fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), selon laquelle l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique. L'utilisation de cette densité comme variable principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Toutefois, cette approche n'a reçu une justification rigoureuse qu'avec la démonstration des théorèmes de Hohenberg et Kohn [4] ainsi que la formulation de Kohn et Sham [5].

Cette théorie apporte une simplification conceptuelle importante du problème quantique à plusieurs corps, puisqu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3N$ (où N est le nombre d'électrons du système) à ceux d'une fonction scalaire dépendant uniquement des trois coordonnées spatiales. Dans le cas des systèmes magnétiques, où deux populations de spins (up et down) sont considérées, ce nombre peut atteindre au maximum six coordonnées spatiales.

Ainsi, la DFT permet de transformer le problème complexe à plusieurs corps en un problème effectif à un seul corps évoluant dans un potentiel effectif qui tient compte de l'ensemble des interactions électroniques. Elle constitue aujourd'hui une base théorique essentielle pour le calcul de la structure électronique des matériaux. Son principe fondamental repose sur le fait que les

propriétés exactes de l'état fondamental d'un système peuvent être décrites comme des fonctionnelles de la densité électronique. Toutefois, certaines difficultés subsistent dans l'établissement des relations entre la densité électronique et l'énergie totale, notamment parce que la forme exacte de la fonctionnelle associée aux effets de corrélation à plusieurs corps demeure inconnue.

II.4.1. Théorème de Hohenberg et Kohn

La densité de charge de l'état fondamental est une fonction à une variable liée à la fonction d'onde par la relation suivante :

$$n(\vec{r}) = N \int dr_2 \dots dr_N |\psi(r_1, r_2, \dots r_N)|^2 \quad (\text{II.12})$$

La formulation de l'équation de Schrödinger en termes de densité électronique $n(r)$ découle directement des deux théorèmes fondamentaux établis par Hohenberg et Kohn [4], présentés ci-dessous.

1. Dans tout système de particules en interaction placées dans un potentiel extérieur V_{ext} , ce potentiel est fixé à une constante près de la densité de particules de l'état fondamental $n_0(r)$.
2. Il est possible de définir une fonctionnelle universelle $E[n(\vec{r})]$ qui permet de déduire l'énergie d'un système à partir de sa densité (r). De plus, l'énergie exacte de l'état fondamental est le minimum global de $E[n(\vec{r})]$, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale $n_0(r)$.

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de $E[n(\vec{r})]$, sachant que les densités par rapport auxquelles on minimise doivent vérifier la contrainte de conservation du nombre totale de particules.

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad \text{et} \quad n(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II.13})$$

L'étude présentée dans cette section met en évidence que la connaissance de la fonctionnelle $F_{HK}[n(r)]$ serait suffisante pour déterminer l'énergie totale d'un système ainsi que l'ensemble de ses

propriétés à l'état fondamental. Toutefois, la forme exacte de cette fonctionnelle reste encore inconnue. Par conséquent, il devient nécessaire d'introduire certaines approximations. C'est dans ce contexte que les équations de Kohn-Sham [5] ont été développées, afin de fournir un cadre théorique permettant d'exploiter de manière pratique les théorèmes de Hohenberg et Kohn [4].

II.4.2. les équations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [5] ont proposé une méthode pratique permettant d'appliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans cette approche, un seul terme demeure inconnu, à savoir celui correspondant à l'échange et à la corrélation, qui doit être traité à l'aide d'une approximation. Cette méthode repose sur deux approximations principales qui permettent de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie applicable et exploitable sur le plan pratique.

1. Le système réel étudié est remplacé par un système fictif de fermions non interactifs possédant la même densité électronique $n(r)$ que le système réel. Cette représentation permet de considérer les interactions électron-électron comme des corrections ajoutées aux autres contributions de l'énergie.
2. Afin de décrire plus précisément l'énergie cinétique des électrons, des orbitales monoélectroniques sont introduites. Cette approche permet d'obtenir une description plus exacte que celle fournie par la théorie de Thomas–Fermi.

$$H_{KS}\psi_i = [T_s(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})]\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (\text{II.14})$$

Dans laquelle (r) représente l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ϵ_i l'énergie correspondante à l'état ψ_i . $V_H(r)$ est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons, et $V_X(r)$ est le potentiel d'échange-corrélation. Ils sont exprimés ci dessous en fonction de la densité électronique :

$$T_s[n(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2me} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* (\vec{r}) \Delta \psi_i (\vec{r}) d(\vec{r}) \quad (\text{II.15})$$

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (\text{II.16})$$

$$V_{xc}(r) = \int \frac{\partial \text{EXC}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \quad (\text{II.17})$$

La notion d'échange et de corrélation entre deux électrons représente que les fonctions d'ondes respectives sont indépendantes, ce qui par conséquence explique le principe d'exclusion de Pauli (deux particules à spin demi-entier identique ne peuvent pas occuper le même état quantique).

II.4.3. Les Fonctionnelles d'échange_corrélation

Dans la méthode de Kohn–Sham, tous les termes sont connus, à l'exception du potentiel d'échange-corrélation (V_{xc}) (équation II.17). La forme de ce potentiel est particulièrement importante, car elle intègre les effets liés aux interactions de nombreux électrons. Pour garantir la précision des calculs DFT, il est donc nécessaire de recourir à des approximations. P. Ziesche et ses collaborateurs ont réalisé un travail significatif visant à déterminer des expressions plus précises de ce potentiel [7].

II.4.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Historiquement, la première fonctionnelle développée repose sur l'approximation de la densité locale (LDA) [4][5]. Cette approche considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement homogène, défini en chaque point r , et supposé faiblement sensible aux variations de densité dans son voisinage. Ainsi, en (r) auquel correspond une densité (r) , il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité

(r). L'énergie d'échange et de corrélation total E_{xc} s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule ϵ_{xc} de la manière suivante :

$$E_{xc} LDA[n(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.18})$$

Dans la pratique, l'approximation de la densité locale (LDA) fournit généralement des résultats relativement précis à première vue. Cette méthode consiste à diviser le matériau en petits volumes où la densité électronique est supposée constante, ce qui permet de calculer l'énergie d'échange-corrélation. La LDA est donc particulièrement efficace pour les systèmes dont la densité électronique varie peu ou de manière progressive.

Cependant, ses performances diminuent lorsque la densité électronique présente des variations importantes. Par exemple, certaines propriétés comme l'énergie de cohésion sont souvent surestimées, tandis que les paramètres de maille ou les longueurs de liaison sont généralement sous-estimés. Pour mieux prendre en compte ces variations locales de la densité $n(r)$, des méthodes plus sophistiquées ont été développées, telles que l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.4.3.2 L'approximation du gradient generalize (GGA)

Une première amélioration visant à mieux traiter l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[n(r)]$ dépendante non seulement de la densité électronique locale, mais également des densités dans les volumes voisins. Ainsi, l'énergie d'échange-corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique $n(r)$ et de son gradient $|\nabla n(r)|$. C'est cette dépendance au gradient qui a donné naissance à l'**approximation du gradient généralisé (GGA)** [8][9][10][11].

Grâce à cette amélioration, la fonctionnelle $E_{xc}[n(r)]$ prend en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Cependant, les fonctionnelles GGA restent locales dans le sens où elles

dépendent uniquement de la densité électronique et de ses dérivées premières en un point donné r , et non de l'ensemble d'un volume spatial comme c'est le cas, par exemple, pour l'énergie d'échange de Hartree-Fock. L'introduction de véritables effets non locaux nécessite des catégories de fonctionnelles plus avancées, telles que les **meta-GGA** [12][13] ou les fonctionnelles hybrides [14][15][16]

Dans le formalisme de la GGA, la contribution de $[(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Cette définition de la fonctionnelle de GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$Exc\ GGA[n(\vec{r})] = \int \mathcal{E}_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.19})$$

Où $\mathcal{E}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de la densité non uniforme.

Cette approximation améliore la description de certains systèmes, tels que les composés ioniques, par rapport à la LDA [17]. En effet, bien que les deux approches se basent sur la densité électronique locale, la GGA tient également compte de ses variations locales en introduisant une énergie d'échange-corrélation par particule dépendant du gradient, et éventuellement des dérivées d'ordre supérieur de $n(r)$. Les fonctionnelles GGA fournissent ainsi une meilleure estimation des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés, comparativement aux résultats obtenus avec l'approximation de la densité locale. Cependant, en raison de leur caractère essentiellement local, les GGA ne permettent pas de traiter correctement les systèmes où dominent les interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée.

II.4.3.3 L'approximation GGA+U (Correction de Hubbard)

Malgré les améliorations apportées par l'approximation du gradient généralisé (GGA), les fonctionnelles standards échouent fréquemment à décrire de manière correcte les systèmes à fortes corrélations électroniques. C'est notamment le cas des composés contenant des éléments

de transition ou des terres rares, caractérisés par des couches d ou f partiellement remplies et fortement localisées.

En effet, la GGA présente une erreur d'auto-interaction (self-interaction error) non négligeable qui conduit à une délocalisation artificielle des électrons. Sur le plan physique, cette approximation tend à sous-estimer de façon systématique la largeur des gaps interdits et peut, dans certains cas extrêmes, prédire un état métallique erroné pour un matériau intrinsèquement isolant ou semi-conducteur.

Pour corriger ce défaut sans imposer le coût computationnel prohibitif des fonctionnelles hybrides, la méthode DFT+U (ou GGA+U) a été développée. Cette approche introduit explicitement un terme de répulsion coulombienne intra-site, noté U, inspiré du modèle de Hubbard, afin de pénaliser la double occupation des orbitales fortement localisées. L'énergie totale du système au sein du formalisme GGA+U s'exprime sous la forme suivante :

$$E_{\text{GGA+U}} = E_{\text{GGA}} + E_{\text{Hub}} - E_{\text{dc}} \quad (\text{II.20})$$

Où :

- E_{GGA} représente l'énergie totale calculée par la fonctionnelle GGA standard.
- E_{Hub} correspond à la contribution énergétique de Hubbard qui applique la correction coulombienne locale aux électrons localisés.
- E_{dc} est un terme de double comptage (double-counting correction) introduit pour soustraire l'interaction électron-électron déjà prise en compte de manière moyenne dans le terme E_{GGA} .

Dans la pratique, notamment au sein du code VASP, l'implémentation la plus couramment utilisée est l'approche simplifiée proposée par Dudarev et al. Dans ce formalisme, l'anisotropie de l'échange est négligée et la correction dépend uniquement d'un paramètre effectif unique, noté U_{eff} :

$$U_{\text{eff}} = U - J \quad (\text{II.21})$$

Où U désigne le paramètre de répulsion coulombienne sur site et J représente l'intégrale d'échange de Hund. Cette méthode permet de restaurer la localisation correcte des charges électroniques et d'obtenir des structures de bandes ainsi que des propriétés magnétiques en bien meilleur accord avec les observations expérimentales pour les systèmes fortement corrélés.

II.4.3.4 La Méthode des pseudo-potentiels

Les bases d'ondes planes possèdent une résolution identique dans toutes les régions de l'espace. Ainsi, pour décrire simultanément les cœurs ioniques — c'est-à-dire le noyau entouré de son nuage électronique interne — ainsi que les états électroniques partiellement localisés autour de ces derniers, le nombre de vecteurs G requis devient très élevé. Par conséquent, la résolution des équations de Kohn-Sham nécessite un nombre de vecteurs considérable, ce qui rend le calcul relativement coûteux.

Une manière de surmonter cette difficulté est d'utiliser la méthode des pseudo-potentiels, également appelée approximation du cœur gelé (*frozen-core approximation*). Cette approche repose sur l'idée que seuls les électrons de valence, c'est-à-dire les électrons les plus externes, jouent un rôle déterminant dans les propriétés physiques et chimiques d'un système, tandis que les électrons de cœur sont peu sensibles à l'environnement chimique. Par conséquent, les cœurs ioniques sont supposés rester figés dans leurs configurations atomiques.

Dans cette méthode, seuls les électrons de valence sont traités explicitement dans les calculs. Ils évoluent alors dans un potentiel externe effectif produit par les cœurs ioniques considérés comme inertes, appelé pseudo-potentiel. Celui-ci vise à reproduire l'effet du potentiel réel exercé sur les électrons de valence, sans prendre explicitement en compte les électrons de cœur. Cette simplification permet de réduire considérablement le nombre d'équations à résoudre, ce qui diminue de manière significative le temps de calcul.

Cependant, en mécanique quantique, les fonctions d'onde associées aux différents états électroniques doivent rester orthogonales entre elles. Ainsi, même si les électrons de cœur ne sont pas traités explicitement, leur influence subsiste de manière implicite. Afin de respecter

cette condition d'orthogonalité, les fonctions d'onde des électrons de valence présentent des oscillations rapides dans la région proche du noyau (Figure II.2). Ces oscillations rendent leur représentation par une base d'ondes planes relativement difficile, car elles nécessitent un grand nombre de vecteurs G .

Pour remédier à ce problème, la partie de la fonction d'onde située près du cœur ionique est remplacée par des fonctions d'onde fictives, appelées pseudo-fonctions d'onde. Celles-ci coïncident avec les véritables fonctions d'onde de valence au-delà d'un certain rayon de coupure r_{cr_c} (Figure II.1). Les pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses, ou plus « douces », que les

fonctions d'onde réelles, ce qui permet de les représenter avec un nombre de vecteurs G beaucoup plus faible. Autrement dit, le potentiel fortement répulsif du cœur ionique est remplacé par un pseudo-potentiel plus « doux », facilitant ainsi les calculs numériques (FigII.1).

Le pseudo-potentiel se définit donc comme un potentiel ionique effectif relativement doux qui n'agit que sur les électrons de valence.

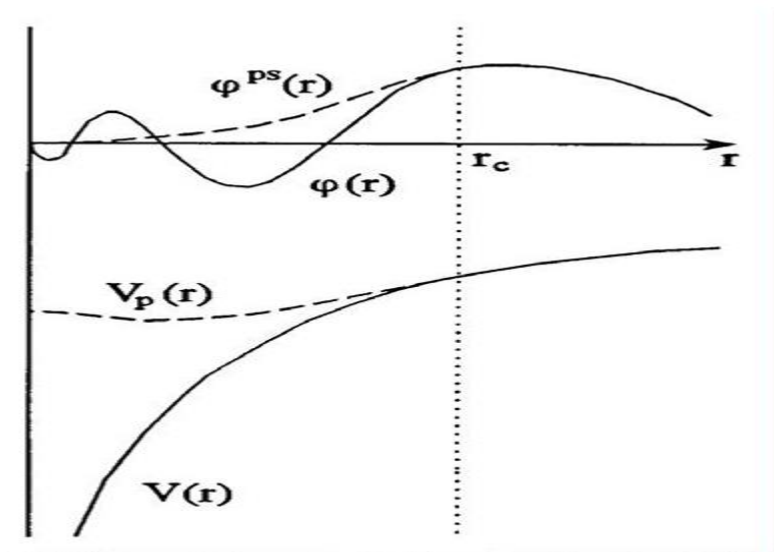


Figure II.1 : représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous-électrons et du potentiel de cœur par une pseudo-fonction d'onde et un pseudo-potentiel, respectivement.

Cette opération conduit à l'élimination des nœuds et des oscillations de la fonction d'onde qui résultent des conditions d'orthonormalisation permettant ainsi de traiter les pseudo-fonctions en utilisant un nombre réduit d'ondes planes comparativement au cas des fonctions d'ondes réelles.

Si le pseudo-potentiel est construit de façon à ce que la charge intégrée dans la région du cœur ionique associée à la pseudo-fonction d'onde soit identique à celle obtenue avec la fonction d'onde réelle, on parle alors de pseudo-potentiel à **norme conservée**.

Ainsi, même si l'approche des pseudo-potentiels simplifie considérablement la description des électrons de valence, l'utilisation de pseudo-potentiels à norme conservée permet de préserver une représentation correcte de cette couche électronique externe. Ces pseudo-potentiels sont élaborés de manière à satisfaire plusieurs conditions garantissant leur **transférabilité**, c'est-à-dire leur capacité à être appliqués pour décrire les propriétés chimiques d'un atome dans différents environnements, par exemple dans l'état massif (*bulk*) ou à la surface d'un matériau.

La construction d'un pseudo-potentiel s'effectue généralement à partir d'un **atome isolé**, en imposant que les valeurs propres d'énergie obtenues avec ce pseudo-potentiel coïncident avec celles calculées pour l'atome réel, dites calculs *all-electron*. L'hypothèse fondamentale consiste alors à supposer que le pseudo-potentiel obtenu pour un atome donné est **transférable**, c'est-à-dire qu'il demeure valable lorsque cet atome se trouve dans différents environnements chimiques.

Cependant, l'élaboration d'un pseudo-potentiel approprié n'est pas toujours simple. Elle nécessite notamment de déterminer un **rayon de coupure** adéquat et d'identifier quels électrons peuvent être considérés comme chimiquement inertes, c'est-à-dire appartenant au cœur ou au semi-cœur. L'objectif est donc de trouver un compromis entre une bonne **transférabilité** du pseudo-potentiel et une **réduction du temps de calcul**, rendue possible grâce à l'utilisation d'une énergie de coupure $E_{\text{cut}}^{\text{E}_{\text{cut}}}$ plus faible.

En pratique, tout nouveau pseudo-potentiel doit être **testé dans des environnements bien connus**, afin de vérifier qu'il reproduit correctement les propriétés physiques attendues.

Par ailleurs, comme les pseudo-potentiels à norme conservée ne nécessitent pas de données expérimentales préalables pour un élément chimique donné, ils peuvent être construits de manière théorique pour pratiquement **tous les éléments du tableau périodique**.

Plusieurs types de pseudo-potentiels ont été développés [20]. Certaines approches utilisent des pseudo-potentiels **qui ne conservent pas la norme**, ce qui offre davantage de flexibilité lors de leur construction. Toutefois, l'absence de conservation de la norme introduit certaines contraintes techniques supplémentaires au moment de leur implémentation dans les calculs.

Ces pseudo-potentiels se caractérisent par l'utilisation de **pseudo-fonctions d'onde particulièrement lisses** dans la région du cœur ionique. Un exemple bien connu est celui des pseudo-potentiels proposés par **Vanderbilt** [21], appelés également **pseudo-potentiels ultrasoft (USPP)**.

II.5 Le code VASP

Le code de calcul **VASP** a été développé par **Georg Kresse, Jürgen Hafner** ainsi que leurs collaborateurs à l'Université de Vienne (Autriche) [22–24]. À l'origine, ce programme reposait uniquement sur l'utilisation des **pseudo-potentiels ultrasoft (USPP)** [21]. Par la suite, le formalisme de la méthode des **ondes planes augmentées projetées (PAW)** a été introduit [24,25], permettant ainsi aux utilisateurs d'exploiter et de combiner ces deux approches dans les calculs.

Dans le code **VASP** (*Vienna Ab-initio Simulation Package*), la procédure de calcul repose sur la résolution itérative des équations de **Kohn–Sham**, réalisée à travers un processus de **minimisation de l'énergie totale** et de **mixage des densités de charge** optimisées [26].

Cette procédure comprend également le calcul des **forces de Hellmann–Feynman** agissant sur les atomes ainsi que des **contraintes appliquées à la maille unitaire** [22,23]. L'énergie totale du système est alors optimisée en fonction des positions atomiques à l'intérieur de la maille unitaire ou d'un **super-réseau**.

Dans VASP, tout calcul s'appuie sur **quatre fichiers d'entrée principaux**

- INCAR : ce fichier contient tous les paramètres relatifs au calcul. L'utilisateur doit ajuster chaque paramètre (énergie de coupure, précision, ordre magnétique, méthode d'intégration, relaxation, etc...).
- KPOINTS : ce fichier indique la grille de points k fixée et comme la première zone de Brillouin sera échantillonnée (ex. centrée autour du point Gamma).
- POSCAR : contient les paramètres de maille et positions atomiques du système étudié.
- POTCAR : regroupe les pseudo-potentiels et chaque type d'atome présent dans le système.
- Une fois le calcul terminé, VASP génère de nombreux fichiers de sortie. Parmi ceux-ci, le fichier principal est l'OUTCAR, il s'agit d'un résumé complet de calcul. On y retrouve toutes les informations stockées dans les quatre fichiers de départ (fichiers d'entrés), auxquelles s'ajoutent le déroulement du calcul étape par étape. La quantité de données à extraire de ce fichier est également reclassée dans des différents fichiers de sortie, selon la nature de l'information fournie.
- OSZICAR : affiche les énergies totales à l'issue de chaque SCF électronique et ionique.
- CONTCAR : fournit les positions atomiques après relaxation du système.
- DOSCAR : regroupe les densités d'états électroniques totales. La décomposition de ces DOS par type d'orbitale est quant à elle listée dans le PROCAR.
- IBZKPT : liste les coordonnées des points k générés, d'après le maillage imposé par l'utilisateur.
- CHGCAR : permet de tracer les densités de charge électronique.
- WAVECAR : contient la totalité des fonctions d'onde générées lors du calcul.

Conclusion

La **théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)** s'est imposée comme une méthode rapide et fiable pour la simulation des propriétés électroniques et structurales des matériaux, couvrant l'ensemble des éléments du tableau périodique, depuis les molécules isolées jusqu'aux cristaux solides [27].

Dans ce chapitre, nous avons présenté les fondements de la théorie DFT en mettant l'accent sur les aspects les plus pertinents pour notre travail.

Aujourd'hui, la DFT constitue un outil puissant qui a connu un grand succès dans de nombreuses applications en physique et en science des matériaux. Dans ce cadre, plusieurs techniques de calcul de la structure électronique ont été développées au cours des dernières décennies. Parmi elles, les **méthodes *ab initio*** occupent une place centrale et sont devenues un outil fondamental pour l'étude des propriétés électroniques et structurales des systèmes complexes, ainsi qu'un moyen efficace pour la prédiction de nouveaux matériaux [28].

Les études *ab initio* réalisées sur un grand nombre de matériaux ont fourni des résultats fiables, souvent en excellent accord avec les données expérimentales.

Références

- [1] M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Phys., vol. 87, p. 457, 1927.
- [2] L. H. Thomas, «The calculation of atomic fields,» Proc. Cambridge Philos. Soc., vol. 23, p. 542, 1927.
- [3] E. Fermi, Z. Phys, vol. 48, p. 73, 1928.
- [4] P. Hohenberg et W. Kohn, «inhomogeneous Electron Gas,» Phys. Rev., vol. 136, p. B864, 1964.
- [5] W. Kohn et L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects,» Phys. Rev., vol. 140(4A), p. A1133, 1965.
- [6] D. J. Singh, «Planewaves, pseudopotentials and the LAPW-method,» Norwell:Kluwer Academic, 1994.
- [7] P. Ziesche, S. Kurth et J. P. Perdew, «Density functional from LDA to GGA,» Comp. Mat. Sci., vol. 11, p. 122, 1998.
- [8] D. C. Langreth et M. J. Mehl, «Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties,» Phys. Rev. B, vol. 33, p. 8800, 1983.
- [9] J. P. Perdew et Y. Wang, «Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy : Generalized gradient approximation,» Phys. Rev. B, vol. 33, p. 8800, 1986.
- [10] J. P. Perdew et Y. Wang, «Erratum : Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas,» Phys. Rev. B, vol. 34, p. 7406, 1986.
- [11] A. D. Becke, «Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,» Phys. Rev. A, vol. 38, p. 3098, 1988.

[12] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan et P. Blaha, «Erratum : Accurate Density Functional with Correct Formal Properties : A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation,» Phys. Rev. Lett., vol. 82, p. 5179, 1999.

[13] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan et P. Blaha, «Accurate Density Functional with Correct Formal Properties : A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation,» Phys. Rev. Lett., vol. 82, p. 2544, 1999.

[14] A. D. Becke, «in Modern Electronic Structure Theory, D. R. Yarkony, Ed. World Scientific : Singapore,» 1995.

[15] A. D. Becke, «new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories,» J. Chem. Phys, vol. 98, p. 1372, 1993.

[16] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr, «Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,» Phys. Rev. B, vol. 37, p. 785, 1988.

[17] R. Neumann, R. H. Nobes et N. C. Handy, «Exchange functionals and potentials,» Mol. Phys. , vol. 87, p. 1, 1996.

[18] J. Hubbard, «Electron correlations in narrow energy bands,» Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci., vol. 276, n° 1365, pp. 238-257, 1963.

[19] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, «Special points for Brillouin-zone integrations,» Phys. Rev. B, vol. 13, p. 5188, 1976.

[20] «Pseudopotential methods in condensed matter applications,» Computer Physics Report, vol. 9, p. 115, 1989.

[21] D. Vanderbilt, «Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,» Phys. Rev. B, vol. 41, p. 7892, 1990.

[22] G. Kresse et J. Hafner, «Ab initio molecular dynamics for liquid metals,» Phys. Rev. B, vol. 47(1), pp. 558-561, 1993.

[23] G. Kresse et J. Hafner, «Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal amorphous-semiconductor transition in germanium,» Phys. Rev. B, vol. 49(20), pp. 14251-14269, 1994.

[24] G. Kresse et J. Hafner, «VASP Guide» Technische Universität Wien, 2003.

[25] G. Kresse et D. Joubert, «From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,» Phys. Rev. B, vol. 59(3), pp. 1758-1775, 1999.

[26] G. Kresse et J. Furthmüller, «Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set,» Phys. Rev. B, vol. 54, p. 11169, 1996.

[27] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58, (1980), 1200.

[28] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, (1981) 5048.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1.Introduction

Dans ce troisième chapitre, nous présentons, analysons et discutons de manière approfondie l'ensemble des résultats numériques et graphiques issus de nos calculs ab-initio fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce travail est spécifiquement dédié à l'étude des corrélations complexes entre la structure cristalline, l'arrangement magnétique et les propriétés électroniques au sein du composé pyrochlore respirant $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$. Ce composé constitue un système modèle idéal pour explorer plusieurs problématiques majeures de la physique de la matière condensée contemporaine, notamment la frustration géométrique, les instabilités structurales de réseau et le couplage magnéto-élastique. Dans un premier temps, nous nous intéressons aux aspects structuraux du réseau pyrochlore. Nous comparons ensuite les énergies des différentes configurations magnétiques afin de définir l'état fondamental, ce qui nous permet enfin d'interpréter les propriétés électroniques à travers les densités d'états totales et partielles. Tout au long de cette discussion, nous mettrons en évidence l'effet du paramètre de respiration (« breathing ratio »). Nous verrons comment cette distorsion de la maille lève la frustration géométrique et permet de stabiliser l'état magnétique du composé.

Chaque section de ce chapitre est conçue pour apporter une analyse théorique complète, en confrontant systématiquement nos résultats aux modèles physiques de la littérature et aux observations expérimentales disponibles. Le but de ce travail est de déterminer la configuration magnétique la plus stable du composé, d'expliquer l'origine de son gap électronique et de comprendre ses couplages d'échange

III.2. Structure cristalline optimisée de $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$

La première étape indispensable à toute caractérisation précise des propriétés physiques par des méthodes quantiques consiste en une optimisation complète de la géométrie cristalline du système. Le composé $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$ cristallise dans une symétrie cubique décrite rigoureusement par le groupe d'espace non-centrosymétrique F-43m (numéro 216). En général, les pyrochlores réguliers cristallisent dans le groupe de haute symétrie Fd-3m. Cependant, dans le cas de notre composé, nous observons une brisure de symétrie qui rend la structure non-centrosymétrique (voir Figure 1). Dans un pyrochlore idéal, le sous-réseau formé par les cations magnétiques est constitué de tétraèdres partageant leurs sommets de manière strictement identique dans tout l'espace. Dans notre composé $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$, les sites tétraédriques sont occupés en alternance par du Cuivre (Cu) et de l'Aluminium (Al). Comme ces deux atomes n'ont pas la même taille, cela crée une asymétrie dans le cristal qui influence directement le magnétisme des atomes de Chrome (Cr).

Afin d'obtenir une configuration d'équilibre de haute précision, nous avons procédé à une relaxation simultanée du volume de la maille, des paramètres de réseau et des positions atomiques internes en minimisant les forces inter ioniques et le tenseur des contraintes. Les calculs ont été menés dans le cadre de la formulation GGA+U, introduisant une correction de Hubbard de $U = 3.7$ eV sur les orbitales d du Chrome pour pallier les insuffisances notoires de la DFT standard face aux électrons fortement corrélés. Les caractéristiques structurales ainsi optimisées pour les différentes configurations magnétiques sont répertoriées dans le tableau III.1 ci-dessous.

Pour l'état fondamental du système (la configuration BP-AFM), le paramètre de maille d'équilibre calculé s'élève à $a = 9.94$ Å. En effectuant une confrontation directe avec les données structurales mesurées par diffraction de neutrons et de rayons X rapportées dans la littérature.

, nous constatons que la déviation relative reste confinée en deçà de 1%, ce qui valide de manière incontestable la robustesse de notre protocole numérique et la fiabilité du choix des pseudopotentiels à ondes planes augmentées par projecteur (PAW).

Tableau 1 : Paramètres structuraux des différents configuration magnétiques du composé CuAlCr₄S₈

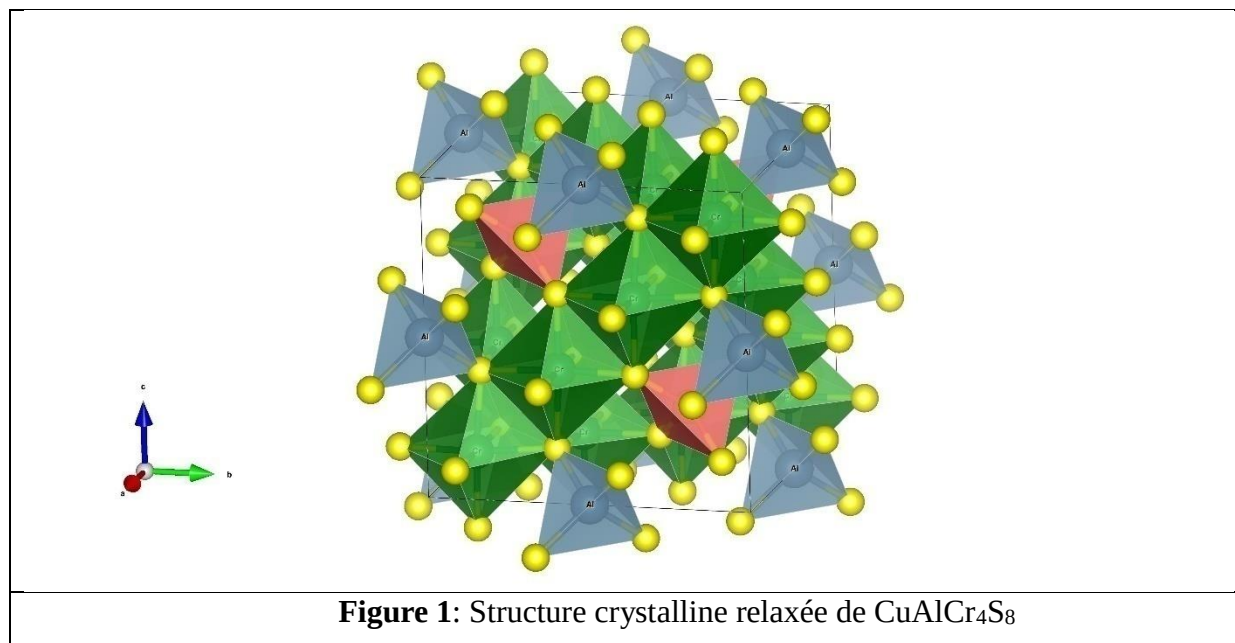
Configuration magnétique	Paramètre de maille (Å)	Distance Cr–Cr (Petit tétraèdre) (Å)	Distance Cr–Cr (Grand tétraèdre) (Å)	Volume des tétraèdres (Å ³)	Breathing Ratio (Br)
FM	9.95	3.42	3.62	4.71 / 5.61	1.05
A-AFM	9.93	3.44	3.58	4.80 / 5.45	1.04
C-AFM	9.93	3.34	3.64	4.45 / 5.77	1.09
G-AFM	9.93	3.35	3.65	4.46 / 5.76	1.09
BP-AFM	9.94	3.36	3.66	4.47 / 5.77	1.09

III.3. Distorsions structurales et effet du « breathing ratio »

L'analyse de la structure du $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$ montre l'existence d'une respiration structurale, un phénomène qui dicte directement les propriétés physiques de ce composé. Dans ce système, les sommets des tétraèdres occupés par les ions Cr^{3+} ne se situent plus à des distances mutuelles uniformes. Le réseau cristallin s'organise en une alternance tridimensionnelle de petits tétraèdres (contractés) et de grands tétraèdres (dilatés) (voir Figure 2). Ce degré de distorsion est quantifié de façon formelle par le paramètre de respiration, ou « breathing ratio » (Br), défini comme le rapport entre les distances intercationiques Cr-Cr régnant au sein des grands et des petits tétraèdres respectivement.

Comme le montre le tableau III.1, les distances interatomiques varient considérablement en fonction de la configuration magnétique. Dans la configuration d'état fondamental BP-AFM, la distance abrégée Cr-Cr au sein des petits tétraèdres est évaluée à 3.36 Å, tandis que la distance étendue séparant les ions Chrome dans les grands tétraèdres atteint 3.66 Å. Les volumes spatiaux de ces deux sous-structures tétraédriques s'ajustent corrélativement à des valeurs respectives de 4.47 Å³ et 5.77 Å³. Le calcul du breathing ratio nous fournit ainsi une valeur de $\text{Br} = 1.09$. Cette importante différence de volume confirme que la structure du cristal subit une forte déformation asymétrique.

D'un point de vue physique, cette asymétrie de liaison a des répercussions immédiates sur le champ cristallin local entourant chaque ion de Chrome. Les octaèdres de coordination formé par les anions Soufre (CrS_6) subissent une distorsion trigonale induite par le déplacement des cations. Ce changement géométrique modifie le recouvrement des orbitales électroniques, ce qui affecte directement les interactions de super-échange. Le réseau de spins ne peut plus être modélisé par une unique constante de couplage à de proches voisins, mais exige l'introduction d'un modèle d'échange alterné, ce qui permet de réduire fortement la frustration géométrique présente dans un pyrochlore classique.

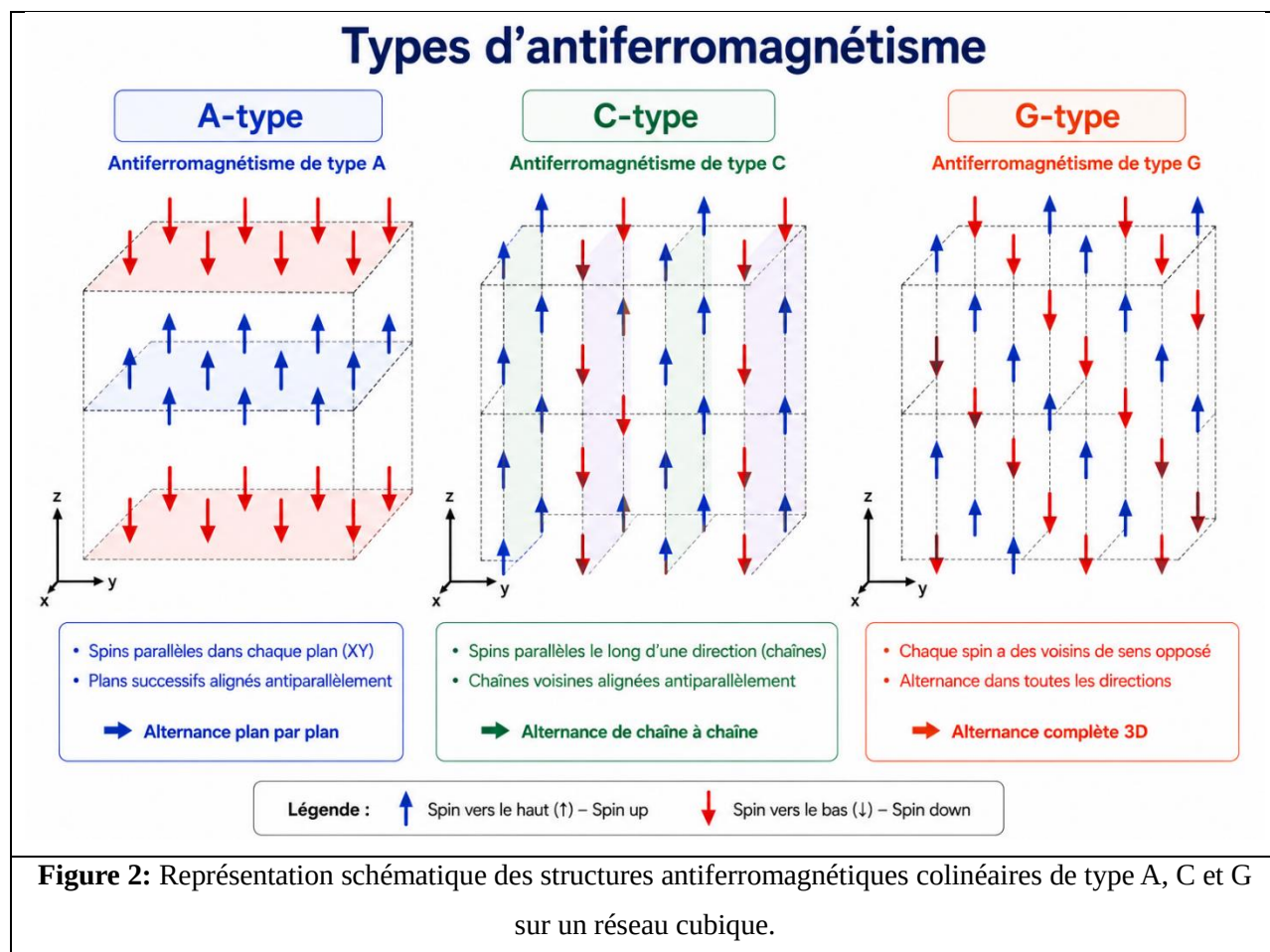


III.4. Stabilité énergétique des configurations magnétiques

La détermination rigoureuse de l'état fondamental magnétique du $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$ requiert une étude comparative fine de l'énergie totale du système pour une variété d'arrangements de spins. Nous avons ainsi simulé l'état ferromagnétique colinéaire (FM), caractérisé par une orientation parallèle de tous les moments magnétiques du Chrome, ainsi que quatre configurations antiferromagnétiques distinctes (A-AFM, C-AFM, G-AFM, et l'ordre spécifique BP-AFM). Ces configurations se distinguent par l'arrangement spatial et l'orientation des spins selon les axes cristallographiques de la maille :

- **La configuration A-AFM :** Les moments magnétiques sont couplés de manière ferromagnétique au sein des plans cristallographiques ab . L'interaction entre ces plans successifs le long de l'axe c est en revanche de nature antiferromagnétique.
- **La configuration C-AFM :** Cet arrangement présente des chaînes unidimensionnelles au sein desquelles les spins sont alignés parallèlement le long de l'axe c . Le couplage entre deux chaînes adjacentes dans le plan ab est quant à lui antiferromagnétique.
- **La configuration G-AFM :** Elle correspond à un ordre antiferromagnétique tridimensionnel complet. Chaque moment magnétique est couplé de manière antiparallèle avec l'ensemble de ses plus proches voisins dans les trois directions cristallographiques a , b et c .

L'étude comparative des énergies de ces structures colinéaires permet d'évaluer la stabilité relative de la configuration non colinéaire spécifique au réseau respirant, désignée sous le nom de BP-AFM (« Breathing Pyrochlore Antiferromagnetic »).



Les énergies totales optimisées (E_0) calculées pour chaque état électronique stable, ainsi que les moments magnétiques globaux et locaux associés, sont rassemblés au sein du tableau III.2.

Tableau 2 ;Energie totale et moment magnétiques des différents configuration magnétique du composé CuAlCr₄S₈

Configuration magnétique	Énergie totale (E ₀) (eV)	Moment magnétique total (μB)	Moment magnétique local sur Cr (μB)
FM	-357,36268	44.39	2.897
A-AFM	-357,62473	0	±2.84
C-AFM	-357,4171	0	±2.73
G-AFM	-357,41697	0	±2.73
BP-AFM	-357,73635	0	±2.73

L'observation des données énergétiques met en évidence que l'état ferromagnétique présente la contrainte énergétique la plus défavorable, avec une énergie totale d'équilibre s'élevant à -357.36268 eV. À l'inverse, l'ensemble des structures antiferromagnétiques manifestent une baisse significative de l'énergie totale, s'étendant de -357.41697 eV jusqu'à -357.73635 eV. Ce résultat confirme que les interactions magnétiques dominantes dans le CuAlCr₄S₈ sont antiferromagnétiques. Physiquement, comme les orbitales *d* du Chrome sont partiellement remplies, l'alignement parallèle des spins est énergétiquement défavorable à cause de la répulsion coulombienne et du principe d'exclusion de Pauli.

III.5. Étude comparative des ordres magnétiques colinéaires classiques

Une analyse approfondie des états antiferromagnétiques colinéaires conventionnels (A-AFM, C-AFM, G-AFM) permet de mieux saisir la complexité des couplages au sein du réseau de spins

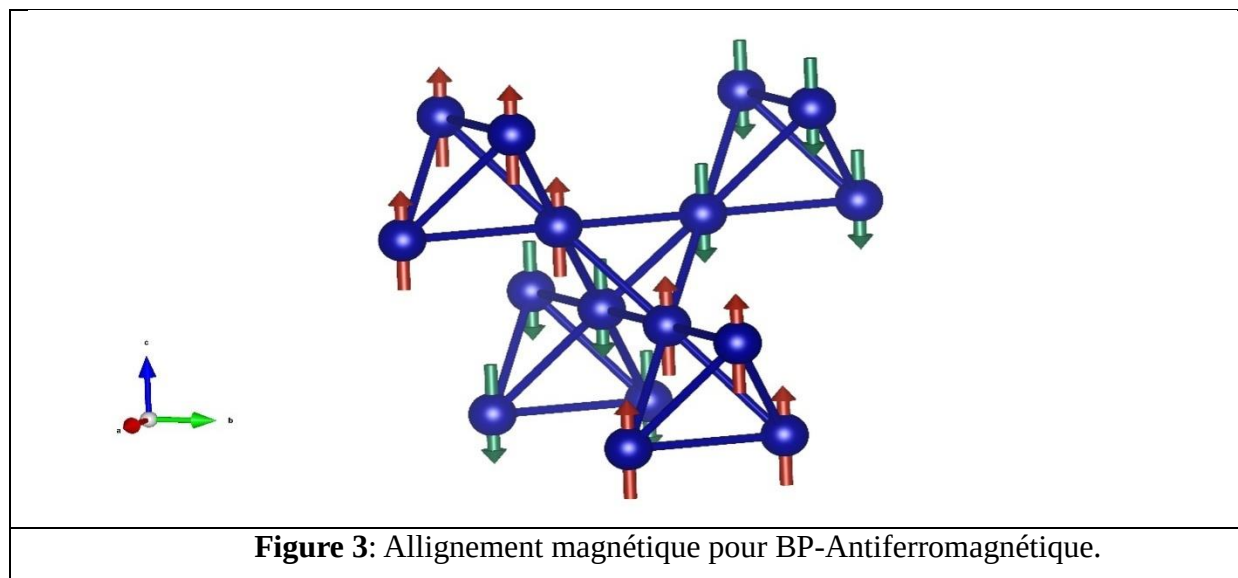
frustré. L'état G-AFM, où chaque ion de Chrome voit ses plus proches voisins alignés de manière strictement antiparallèle dans les trois directions de l'espace, possède l'énergie de -357.41697 eV. Cette valeur est quasi-dégénérée avec celle de l'ordre C-AFM (-357.4171 eV). En revanche, la configuration A-AFM se distingue par une stabilisation énergétique notable, affichant une énergie de -357.62473 eV, soit un gain d'environ 207 meV par cellule par rapport aux deux autres phases colinéaires.

Cette stabilisation de la phase A-AFM par rapport aux ordres C et G s'explique par la géométrie bidimensionnelle de son empilement, favorisant un couplage ferromagnétique intra-plan associé à une alternance antiferromagnétique inter-plan. Cependant, un examen des paramètres de maille optimisés correspondants (consignés dans le tableau III.1) révèle une distorsion structurale incomplète dans les

phases A, C et G. Pour la phase A-AFM, le breathing ratio n'atteint que $Br = 1.04$, tandis que pour les phases C et G, il grimpe à $Br = 1.09$ au prix d'une forte asymétrie des liaisons interatomiques.

III.6. Émergence et stabilité de la configuration BP-AFM

L'étape la plus importante de notre étude énergétique est l'analyse de la configuration BP-AFM (« Breathing Pyrochlore Antiferromagnetic »). Suggérée par des études récentes sur des composés similaires (à base d'In ou Ga), cette configuration s'écarte de l'ordre magnétique classique pour s'adapter parfaitement à la déformation du réseau respirant. Dans cet arrangement hybride, l'alignement des spins est intimement corrélé à la géométrie locale des sous-unités : les ions Chrome subissent un couplage strictement antiferromagnétique (spins antiparallèles) au sein des petits tétraèdres contractés, tandis qu'ils adoptent un alignement ferromagnétique (spins parallèles) au sein des grands tétraèdres dilatés (voir Figure 2).



Les résultats de nos calculs ab-initio (tableau III.2) démontrent de manière univoque que la configuration BP-AFM constitue l'état fondamental thermodynamique absolu du $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$, avec une énergie totale minimale de -357.73635 eV. Elle surpasse la configuration A-AFM de près de 112 meV par motif formulaire. L'origine microscopique de cette stabilité exceptionnelle s'explique par une parfaite

harmonisation entre le réseau de spins et la distorsion cristalline, illustrant un couplage magnéto-structural d'une grande efficacité.

Dans les petits tétraèdres, la courte distance Cr-Cr ($3.36 \text{ \AA}$) entraîne un fort recouvrement des orbitales d. Cela favorise un mécanisme d'échange direct fortement antiferromagnétique, en accord avec le principe de Pauli. À l'inverse, au sein des grands tétraèdres, l'augmentation de la distance Cr-Cr à $3.66 \text{ \AA}$ rend le mécanisme d'échange direct négligeable. Le couplage est alors gouverné par le super-échange indirect via les orbitales p du ligand Soufre (chemin Cr-S-Cr). Compte tenu des angles de liaison Cr-S-Cr qui sont proches de 90° , le mécanisme de super-échange favorise un couplage ferromagnétique. Cet arrangement BP-AFM respecte simultanément ces deux mécanismes d'échange (AFM et FM), conduisant à la configuration la plus favorable énergétiquement.

III.7. Analyse détaillée des moments magnétiques

L'analyse des moments magnétiques locaux et totaux constitue un outil essentiel pour caractériser la distribution spatiale de la densité de spin et évaluer le degré de covalence des liaisons chimiques. D'après les résultats du tableau III.2, le moment magnétique total des configurations antiferromagnétiques (A, C, G et BP-AFM) est nul. Ce résultat confirme une compensation spatiale parfaite des spins à l'échelle de la maille cristalline. Pour l'état fondamental BP-AFM, l'intégration de la densité de spin dans la sphère de Wigner-Seitz donne un moment magnétique local de 2.73 μ B pour le Chrome (Cr).

D'un point de vue électronique, le cation Cr^{3+} possède une configuration de type $3d^3$. Selon la première règle de Hund, l'alignement de ces trois électrons célibataires donne théoriquement un moment magnétique de 3.0 μ B. L'écart observé entre cette valeur idéale et notre résultat DFT

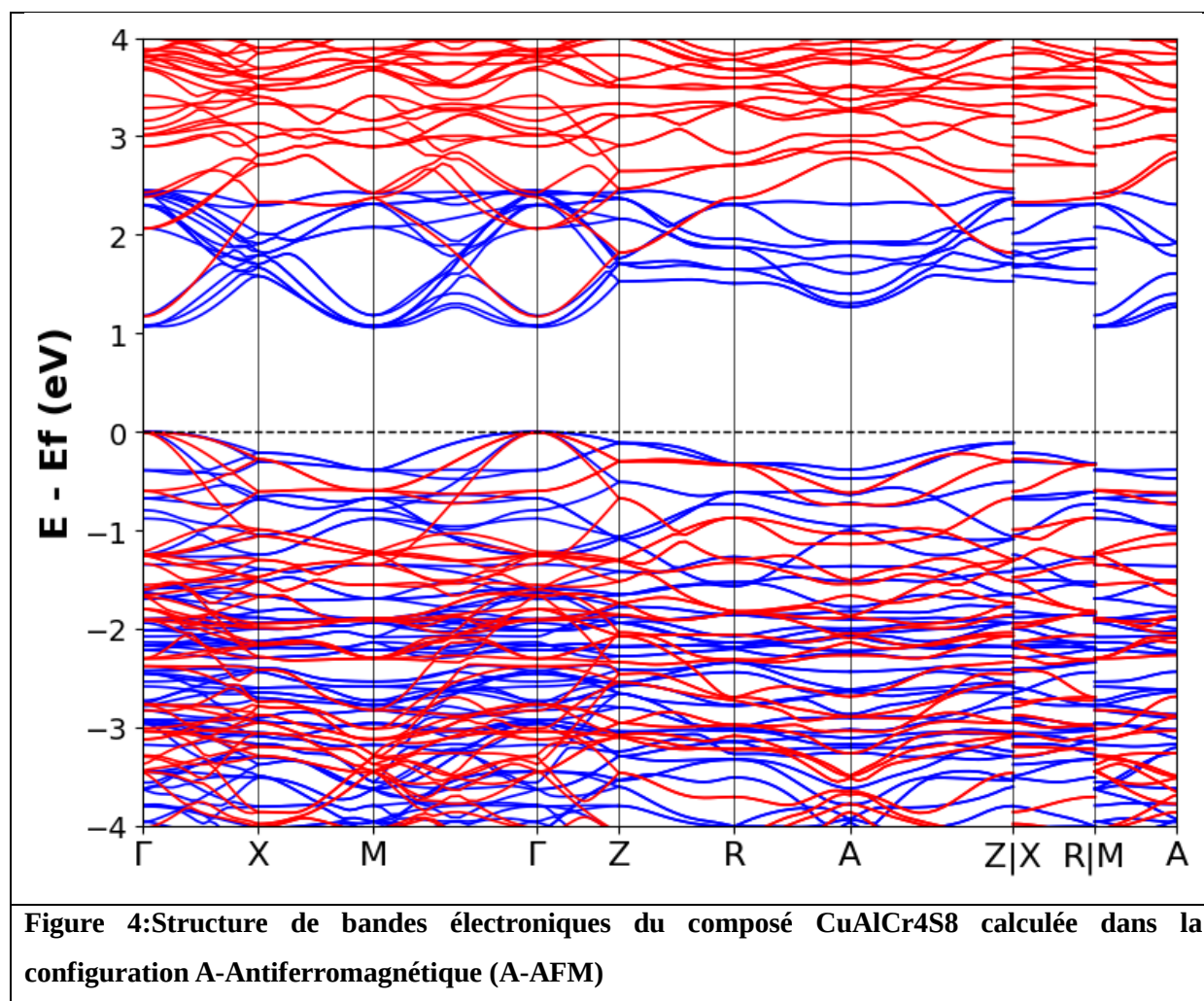
(2.73 μ B) s'explique par la nature des interactions au sein du réseau. Cette réduction traduit une forte hybridation entre les orbitales 3d du Chrome et les orbitales 3p des atomes de Soufre voisins. Par conséquent, une partie de la densité de spin se délocalise vers les ligands de Soufre, ce qui diminue le moment localisé sur le site métallique. Cette forte covalence et ce transfert de charge partiel sont des éléments déterminants pour assurer les mécanismes de super-échange et stabiliser l'ordre magnétique du composé.

III.8. Propriétés électroniques et structure de bandes

La compréhension de la structure électronique du $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$ est indispensable pour appréhender ses propriétés de transport. L'analyse de la structure de bandes, calculée le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin, indique que le composé adopte un comportement semi-conducteur.

Comme le montrent les structures de bandes (Figures 3 à 6), la transition électronique s'effectue directement entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, situés tous deux au point Gamma. Pour l'état fondamental BP-AFM, la largeur de ce gap direct est de 1.05 eV. Ce résultat est obtenu grâce à l'intégration du terme de correction de Hubbard ($U = 3.7$ eV) au sein de l'approximation GGA+U. En effet, les approximations standards (LDA ou GGA)

ont tendance à sous-estimer fortement le gap en raison d'une mauvaise description de la localisation des orbitales d. La valeur de 1.05 eV confirme que le matériau présente un état semi-conducteur bien défini et stable, ouvrant des perspectives intéressantes pour des applications en spintronique ou en thermoélectricité.



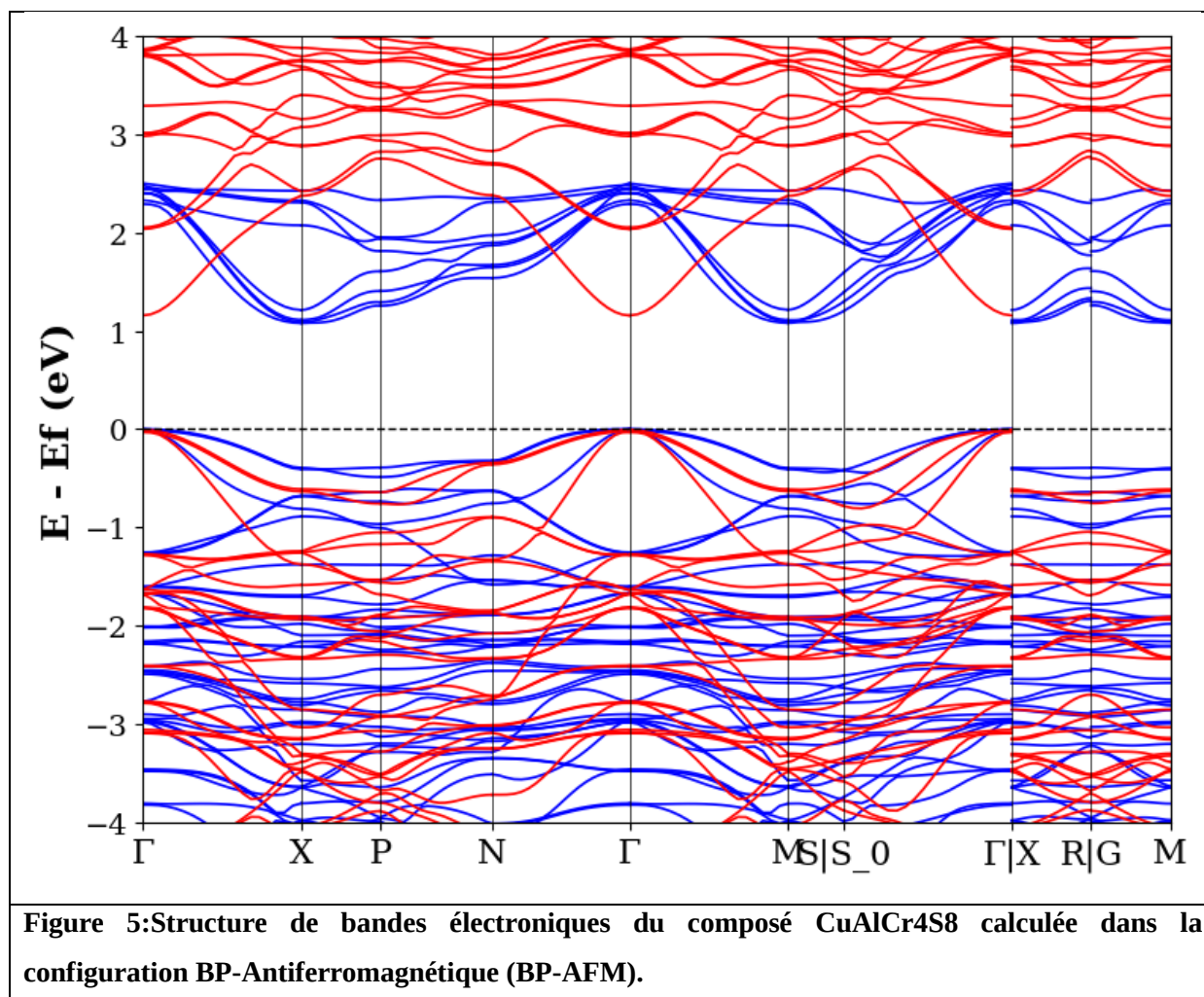
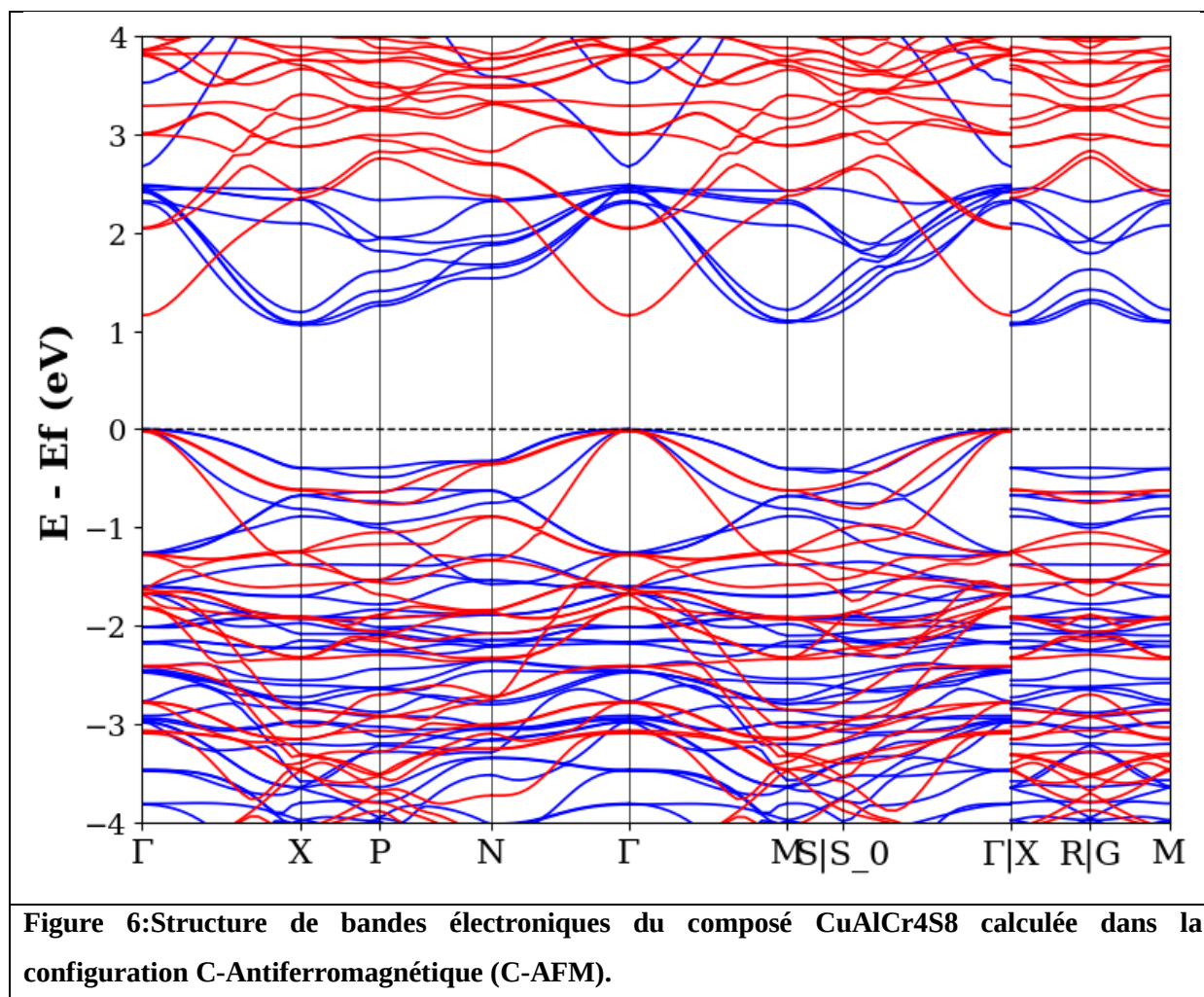
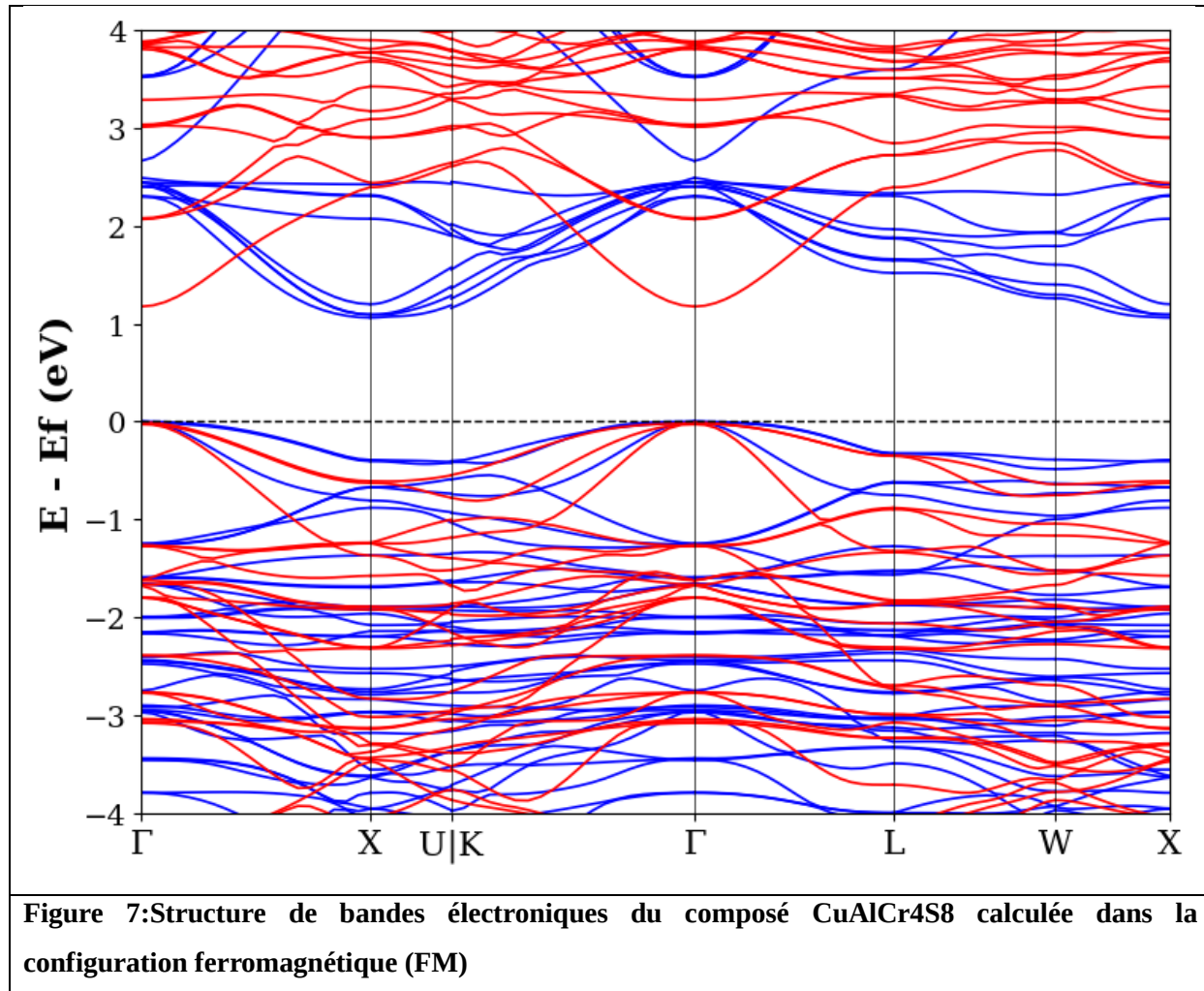


Figure 5: Structure de bandes électroniques du composé CuAlCr₄S₈ calculée dans la configuration BP-Antiferromagnétique (BP-AFM).





III.9. Analyse approfondie des densités d'états (DOS et PDOS)

Afin d'étudier la répartition des niveaux d'énergie et la nature des liaisons chimiques du CuAlCr₄S₈, nous avons analysé les densités d'états totales (DOS) et partielles projetées (PDOS). Les spectres résolus en spin pour les différentes configurations magnétiques sont présentés dans les figures 3 à 7. Les résultats extraits de ces figures mettent en évidence que la valeur du gap énergétique dépend directement de l'ordre magnétique (allant de 0.81 eV pour le G-AFM jusqu'à 1.32 eV pour le A-AFM, avec 1.05 eV pour le BP-AFM).

L'analyse de ces courbes permet de diviser la structure électronique en trois grandes régions énergétiques :

- **La bande de valence profonde (en dessous de -6 eV) :** Cette région présente des états très localisés. On y observe notamment une contribution bien définie des orbitales 3s et 3p de l'Aluminium (Al), visibles sous forme de petits pics (par exemple autour de -6 eV), hybridés avec les orbitales p du Soufre. La présence de l'Aluminium, bien que minoritaire en termes de densité, participe à la stabilité de la charge de l'édifice cristallin.
- **La bande de valence supérieure (-6 eV jusqu'au niveau de Fermi à 0 eV) :** C'est la zone physiquement la plus active. On y observe une forte hybridation entre les états du Cuivre, du Chrome et du Soufre. Les orbitales 3d du Chrome dominent largement cette région, avec des pics d'intensité majeurs situés entre -1 eV et -3 eV. Cette distribution dicte directement le comportement magnétique du matériau.
- **La bande de conduction (au-delà du gap) :** À partir de +1.05 eV (dans le cas du BP-AFM), la bande de conduction est majoritairement formée par les états 3d inoccupés du Chrome, qui s'hybrident avec les orbitales du Soufre.

III.10. Interactions d'échange et frustration magnétique

Pour quantifier l'intensité des interactions magnétiques au sein du $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$, la constante d'échange magnétique globale (J) a été évaluée en associant les énergies totales calculées en DFT à un Hamiltonien de spin de Heisenberg :

$$H = -\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (\text{III.1})$$

En utilisant la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et l'état fondamental antiferromagnétique, le calcul donne une intégrale d'échange de $J = -5.997 \text{ meV}$. Le signe négatif confirme que le couplage dominant entre les ions Cr^{3+} est de nature antiferromagnétique. Toutefois, la valeur absolue de cette constante reste modérée. Cette caractéristique s'explique par la frustration géométrique inhérente au réseau pyrochlore.

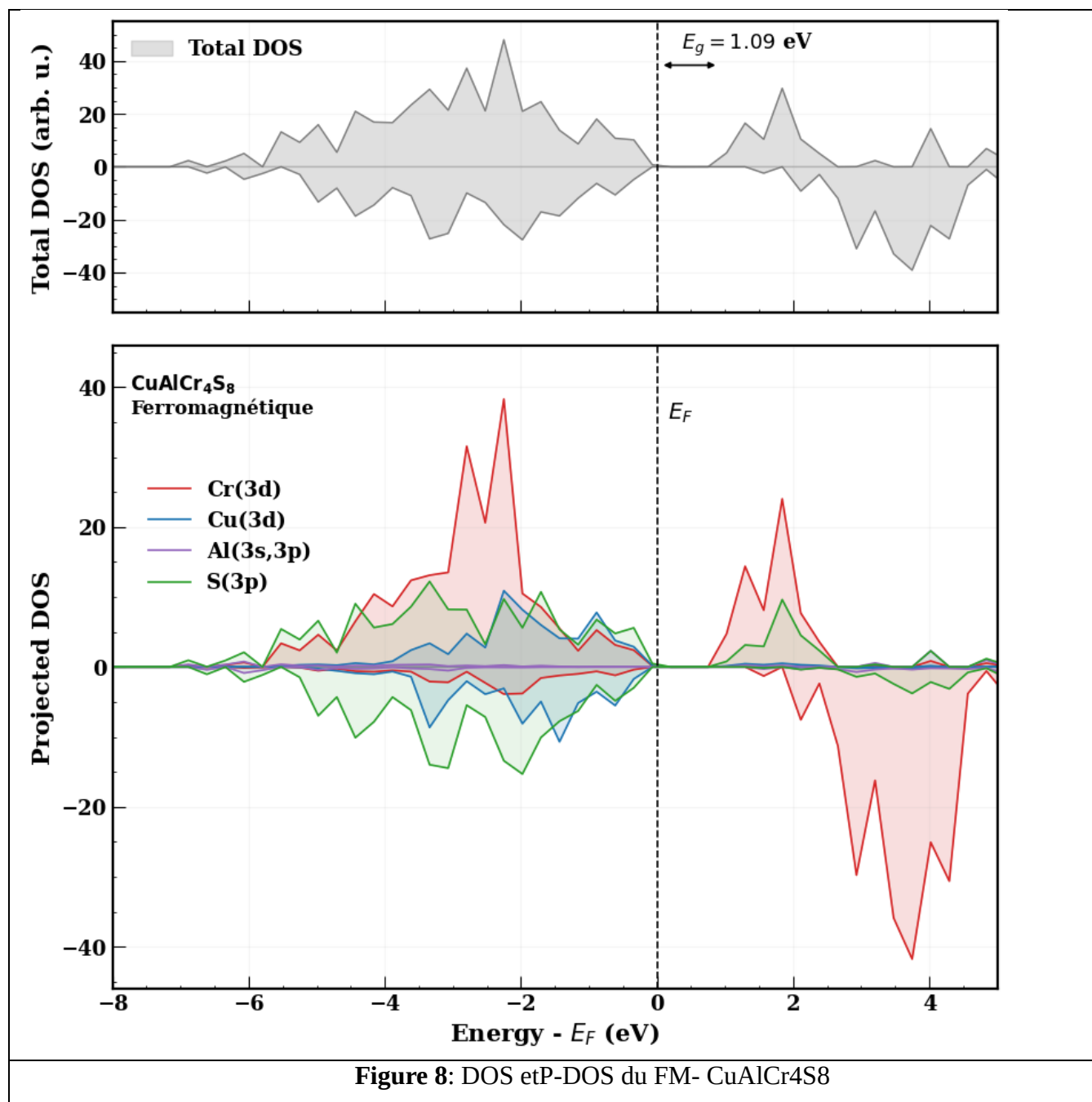
En appliquant l'approximation du champ moyen, cette intégrale d'échange permet d'estimer une température de Néel théorique de $T_N = 93$ K, température en dessous de laquelle le matériau adopte l'ordre à longue distance BP-AFM.

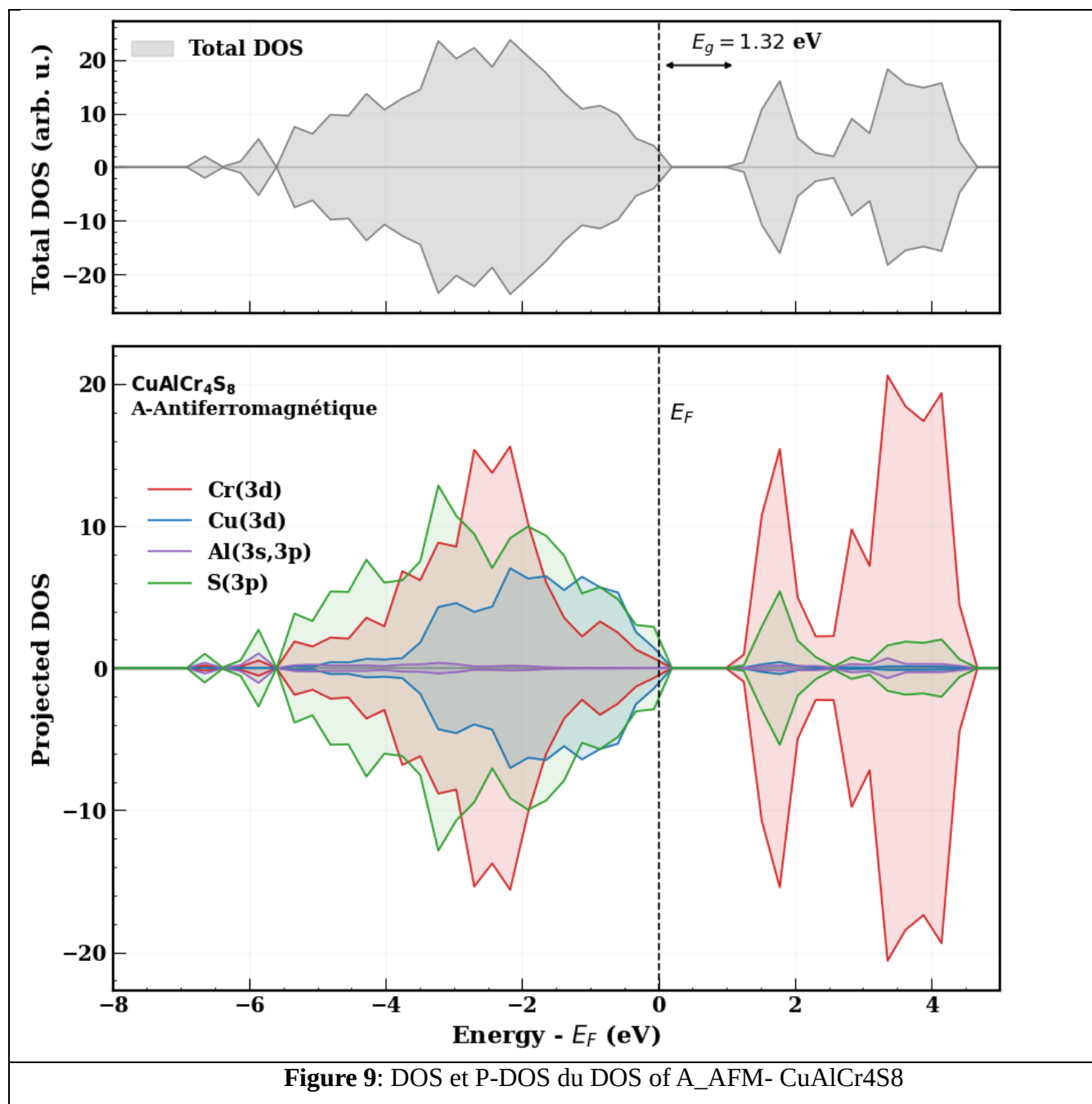
La synthèse de ces résultats ab-initio démontre un fort couplage entre la structure atomique et les propriétés magnétiques du $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$. La déformation du réseau (breathing ratio de 1.09) constitue le mécanisme principal permettant au système de minimiser son énergie face à la frustration géométrique. La configuration BP-AFM accommode parfaitement cette déformation structurale : elle favorise un couplage antiferromagnétique direct entre les ions Chrome proches dans les petits tétraèdres, et un alignement ferromagnétique dans les grands tétraèdres dominés par le super-échange indirect.

Ce troisième chapitre a été consacré à la caractérisation ab-initio des propriétés structurales, magnétiques et électroniques du pyrochlore respirant $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$ par des calculs DFT+U.

Nos résultats confirment l'existence d'une forte distorsion de respiration (breathing ratio de 1.09), divisant le réseau en petits tétraèdres (distance Cr-Cr de 3.36 Å) et grands tétraèdres (3.66 Å). L'étude énergétique prouve que la configuration non colinéaire BP-AFM constitue l'état fondamental du système, avec l'énergie totale la plus basse (-357.73635 eV).

L'analyse de la structure électronique a révélé que ce composé est un semi-conducteur à gap direct de 1.05 eV. L'étude détaillée des densités d'états (DOS/PDOS) met en évidence une forte hybridation p-d entre les orbitales du Chrome et du Soufre, avec une contribution structurale des orbitales de l'Aluminium dans les bandes profondes. Enfin, l'évaluation de l'intégrale d'échange ($J = -5.997$ meV) confirme le caractère frustré des interactions de spin, ce qui fait de ce matériau un excellent candidat pour l'étude expérimentale des comportements magnétiques complexes à basse température.





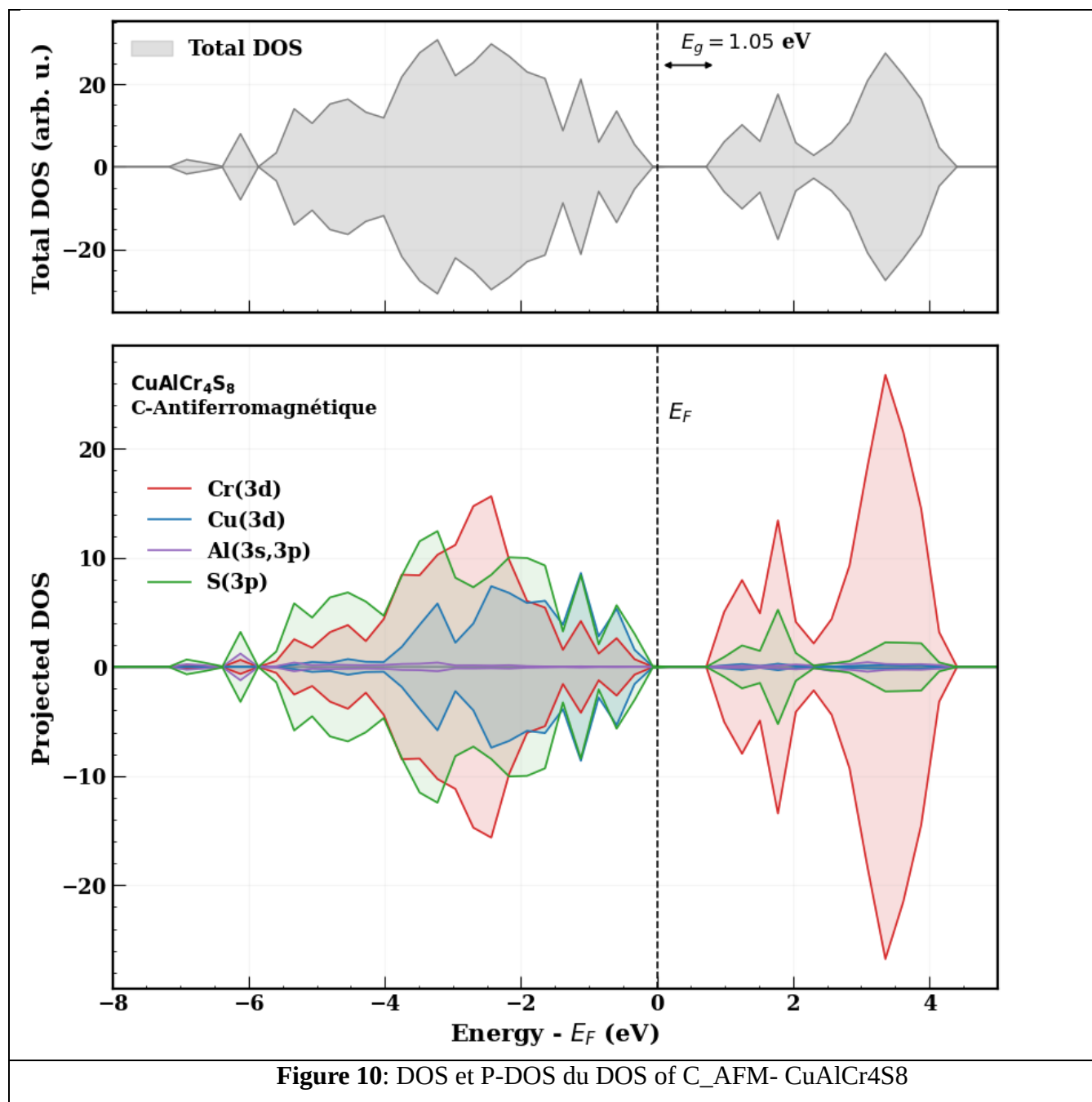
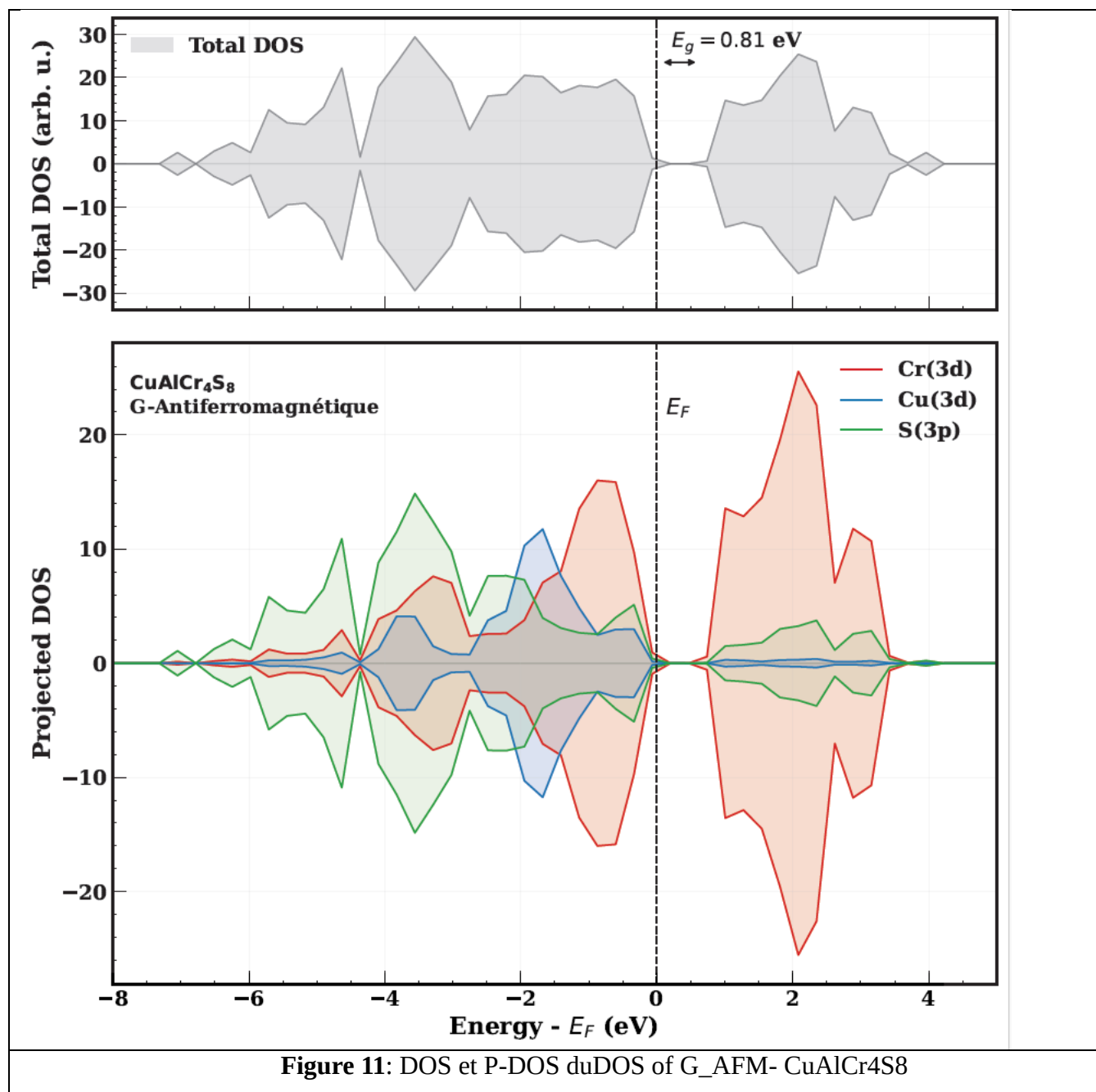


Figure 10: DOS et P-DOS du DOS of C_AFM- CuAlCr4S8



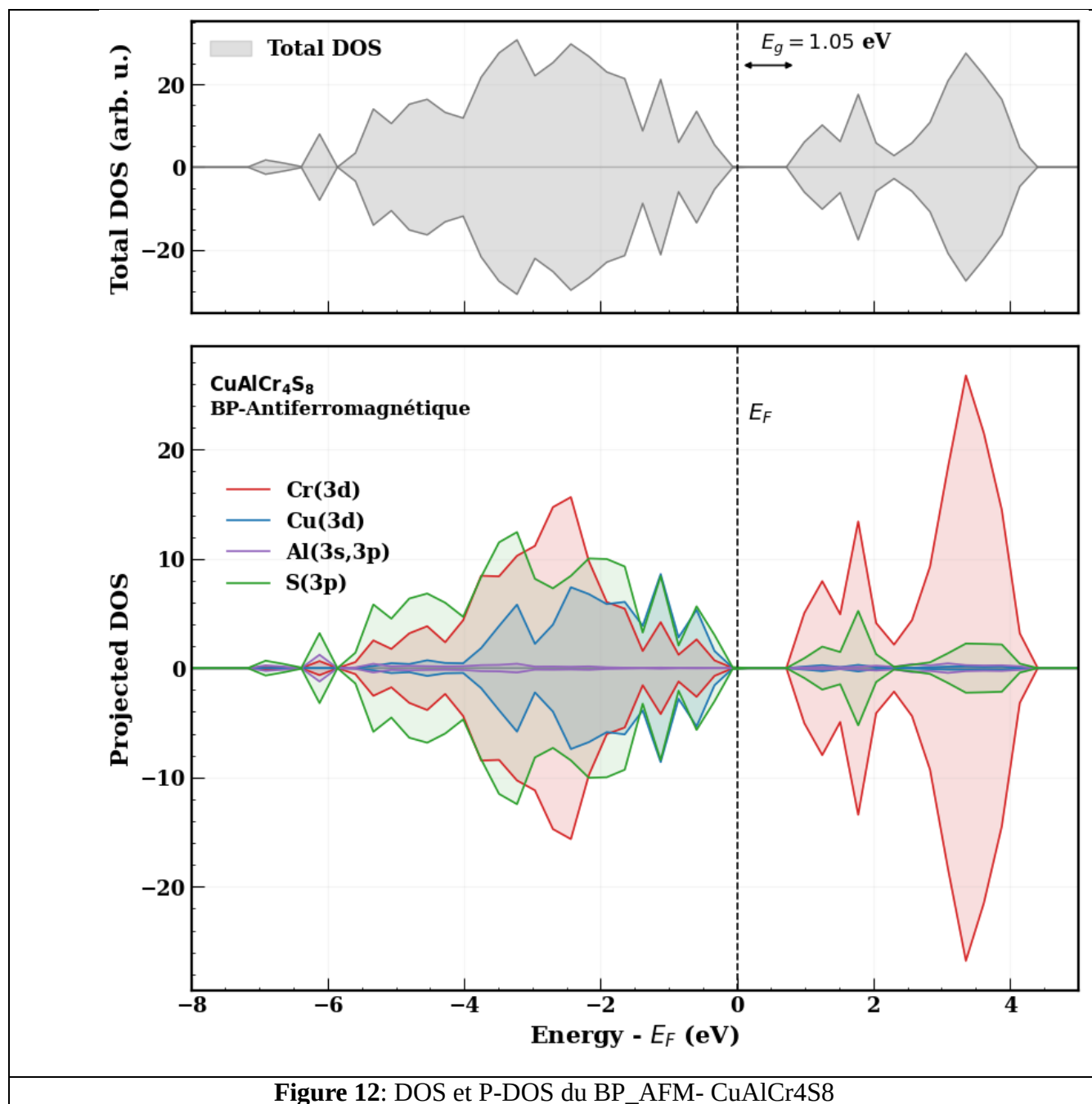


Figure 12: DOS et P-DOS du BP_AFM- CuAlCr4S8

Conclusion

Au terme de ce chapitre, une étude détaillée des propriétés structurales, magnétiques et électroniques du composé $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$ a été réalisée à l'aide des calculs ab initio basés sur l'approche DFT+U. Les résultats obtenus ont confirmé la stabilité de la structure de type breathing pyrochlore et mis en évidence une distorsion structurale caractérisée par un breathing ratio de 1.09, traduisant l'alternance de petits et de grands tétraèdres de Cr.

L'analyse énergétique des différentes configurations magnétiques a montré que la configuration BP-AFM possède l'énergie totale la plus faible, ce qui permet de l'identifier comme l'état fondamental du système. Cette stabilité résulte de l'interaction étroite entre la déformation structurale du réseau et les mécanismes d'échange magnétique présents dans le composé.

L'étude des propriétés électroniques a révélé un comportement semi-conducteur avec un gap direct d'environ 1.05 eV au point Γ . L'analyse des densités d'états a également mis en évidence une contribution prédominante des orbitales 3d du chrome et des orbitales 3p du soufre, soulignant l'importance de leur hybridation dans l'origine des propriétés électroniques et magnétiques observées.

Enfin, la valeur négative de la constante d'échange magnétique confirme le caractère essentiellement antiferromagnétique des interactions entre les ions Cr^{3+} . L'ensemble de ces résultats met en évidence le fort couplage entre la structure cristalline, l'ordre magnétique et les propriétés électroniques de $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$, et contribue à une meilleure compréhension du comportement physique des matériaux de type breathing pyrochlore.

Références

S. Sharma, M. Pocrnic, B. N. Rhtik, C. R. Wiebe, J. Beare, J. Gautreau, J. P. Clancy, J. P. C. Ruff, M. Pula, et Q. Chen. "*Synthesis and physical and magnetic properties of $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$: A Cr-based breathing pyrochlore.*" **Physical Review B**, vol. 106, no. 2, p. 024407, Juillet 2022. DOI : 10.1103/PhysRevB.106.024407)(

Masaki. Gen, et al. "*Spin–Lattice-Coupled Helical Magnetic Order in Breathing Pyrochlore Magnets, $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$ and $\text{CuGaCr}_4\text{S}_8$.*" **Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)**, vol. 93, p. 104602, Septembre 2024. DOI : 10.7566/JPSJ.93.104602)

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$ appartenant à la famille des matériaux de type *Breathing Pyrochlore*. Cette étude a été réalisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide du code de calcul VASP, qui constitue aujourd'hui un outil performant pour la compréhension des propriétés fondamentales des matériaux.

Dans un premier temps, l'optimisation structurale a permis de déterminer les paramètres géométriques du composé et de confirmer la stabilité de sa structure cristalline. Les résultats obtenus montrent un bon accord avec les données disponibles dans la littérature, ce qui valide l'approche de calcul adoptée.

Par la suite, différentes configurations magnétiques ont été examinées afin d'identifier l'état fondamental du système. La comparaison des énergies totales associées aux états ferromagnétique (FM) et antiferromagnétiques (A-AFM, C-AFM et G-AFM) a permis de mettre en évidence la configuration la plus stable énergétiquement. Cette analyse confirme l'importance des interactions d'échange entre les ions Cr dans la détermination de l'ordre magnétique du matériau.

L'étude des propriétés électroniques à travers les structures de bandes et les densités d'états (DOS) a permis de mieux comprendre la contribution des différents atomes et orbitales électroniques aux propriétés du composé. Les résultats montrent que les états électroniques situés au voisinage du niveau de Fermi sont principalement influencés par les orbitales des atomes de chrome, soulignant ainsi leur rôle essentiel dans le comportement électronique et magnétique du matériau.

De manière générale, les résultats obtenus mettent en évidence la forte relation entre la structure cristalline, les interactions magnétiques et les propriétés électroniques de $\text{CuAlCr}_4\text{S}_8$. Cette étude contribue ainsi à une meilleure compréhension des matériaux de type *Breathing Pyrochlore*,

connus pour la richesse de leurs phénomènes physiques et leur potentiel dans le développement de nouveaux matériaux fonctionnels.

Comme perspective, il serait intéressant d'approfondir cette étude en prenant en compte les effets de corrélation électronique plus avancés, tels que l'approche DFT+U, ainsi que l'influence de la pression, de la température ou du dopage chimique sur les propriétés du matériau. De telles investigations pourraient fournir des informations complémentaires sur les mécanismes physiques gouvernant le comportement de ce composé et ouvrir la voie à d'éventuelles applications dans les domaines du magnétisme et de la spintronique.